

镁合金阳极氧化膜封孔处理的研究进展

Research Progress in Sealing Treatment of Anodic Coatings Formed on Magnesium Alloys

张荣发¹, 王方圆², 胡长员¹,

李文魁¹, 向军淮¹, 多树旺¹, 李明升¹, 何向明¹

(1 江西科技师范学院 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013; 2 浙江金华职业技术学院, 浙江 金华 321007)

ZHANG Rong-fa¹, WANG Fang-yuan², HU Chang-yuan¹,

LI Wen-kui¹, XIANG Jun-huai¹, DUO Shu-wang¹, LI Ming-sheng¹, HE Xiang-ming¹

(1 Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi

Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2 Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321007, Zhejiang, China)

摘要: 封孔是进一步提高镁合金阳极氧化膜耐蚀性的有效方法, 主要方法有沸水、铬酸盐、硅酸盐、磷酸盐、溶胶-凝胶以及有机物封孔, 本文对以上几种方法进行了全面综述。鉴于镁合金阳极氧化膜封孔技术目前还不成熟, 需加强这方面研究以满足镁合金阳极氧化工业应用。

关键词: 镁合金; 氧化膜; 耐蚀性; 封孔

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0082-05

Abstract: Sealing is an effective method to further improve the corrosion resistance of anodic coatings formed on magnesium alloys. The main sealing methods include boiling water, chromate, silicate, phosphate, sol-gel and organic coating. Several sealing methods as above were reviewed comprehensively. In view of sealing technology underdeveloped on anodic coatings of magnesium alloys at present, the authors propose the research on the area should be reinforced in order to meet the industry application of anodizing on magnesium alloys.

Key words: magnesium alloys; anodic coating; corrosion resistance; sealing

镁是地壳中含量高, 分布广泛的元素之一, 可以说取之不尽, 用之不竭^[1]。镁合金由于密度小和比强度高, 在航空、汽车和电子这些对减轻质量非常关键的工业具有很大应用潜力^[2]。但是镁合金耐蚀性和耐磨性差, 使用前须进行表面处理。阳极氧化以及在此基础上发展起来的微弧氧化不仅能弥补镁合金以上缺陷, 而且阳极氧化膜具有与基体金属结合力强、电绝缘性好、光学性能优良等优点, 同时具有多孔结构, 能够按照要求进行着色/封孔处理, 为进一步涂覆有机涂层如油漆等提供优良底层, 是一种常用的表面处理技术。从表面形貌来看, 通过阳极氧化工艺得到的氧化膜表面存在许多微孔(图1), 孔的直径以及孔与孔之间的距离与所使用电解液的组成和浓度^[3]、电参数^[4]等密切相关。从截面来看, 氧化膜分为紧密层和疏松层两层结构^[5,6], 紧密层在陶瓷层内部, 与基体结合紧密; 而疏松层存在孔隙(图2)。紧密层和疏松层都能提高

基体耐蚀性, 但是所起作用大小与氧化膜孔的大小有关^[7]。

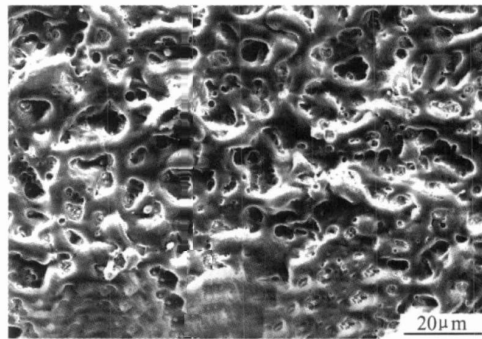


图1 氧化膜表面形貌

Fig. 1 The microstructure of anodic coatings

氧化膜的多孔结构虽为进一步涂覆有机涂层构成优良基底, 但也为膜层下基体腐蚀的发生埋下隐患。在腐蚀环境中腐蚀液可以穿过微孔渗入到基体造成其

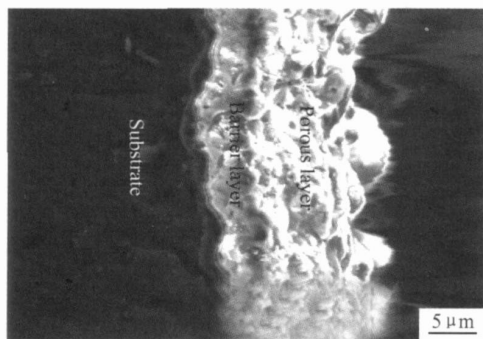


图2 氧化膜截面形貌

Fig. 2 The cross-section of anodic coatings

腐蚀,导致涂层使用寿命大大降低,氧化膜如果不进行后处理,盐雾试验一般不超过100h。因此,为提高氧化样品的耐蚀、防污染和电绝缘性能,同时使制品外观持久不变,须采用恰当的封闭技术将微孔闭合。镁合金氧化膜封孔技术一般是借鉴铝合金氧化膜封孔技术,而铝合金氧化膜封孔方法按照原理来分主要有水合反应、无机物填充和有机物填充三大类。虽然封孔处理能提高镁合金氧化膜耐蚀性,但有关它的研究不

如对阳极氧化电解液和电参数那样引起大家的重视,有关镁合金氧化膜封孔工艺的文献不多,本文对此技术进行了综述。

1 氧化膜腐蚀机理

关于镁合金氧化膜在侵蚀溶液中的腐蚀过程,一些人采用电化学方法对此进行了研究^[7-9]。Xia et al^[7]将它分为三个阶段:在第一阶段也就是在浸泡初期,水和电解液从氧化膜多孔层的小孔中渗入,到达紧密层和多孔层界面,紧密层发生腐蚀,厚度变薄。在第二阶段,氧化膜中的MgO和水反应在氧化膜小孔的内表面生成密度更小的Mg(OH)₂并部分堵塞氧化膜小孔,从而使氧化膜耐蚀性提高。小孔内部Mg(OH)₂的生成可改变氧化膜的机械应力,引起某些区域裂纹的产生。随着浸泡时间延长,第三阶段氧化膜的耐蚀性降低,可能是紧密层上出现了小孔或微裂纹。腐蚀过程示意图见图3。

采用封孔处理也就是将氧化膜中的微孔堵塞后,

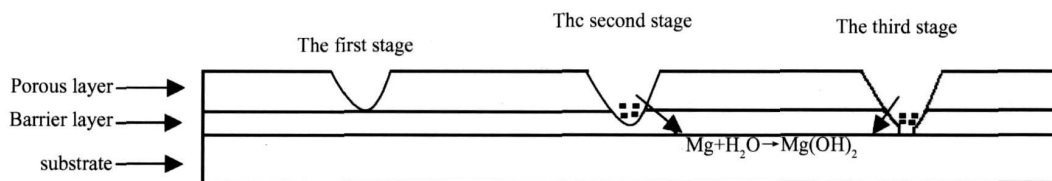


图3 氧化膜腐蚀示意图

Fig. 3 The schematic diagram of corrosion for anodic coatings

一方面可以消除电解液在多孔处的富集,另一方面封孔层可阻止腐蚀电解液在氧化膜和基体之间的传输,因而可提高氧化膜耐蚀性^[9]。

2 封孔剂分类

2.1 沸水

沸水封孔是铝合金氧化膜常用的封孔方法,工艺为在接近沸水的纯水中,通过氧化铝的水合反应,将非晶态氧化铝转化成为勃姆体的水合氧化铝,即 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (AlOOH)。反应式为:



由于水合氧化铝比原阳极氧化膜的分子体积大了30%,体积膨胀使得阳极氧化膜的微孔填充封孔,阳极氧化膜的抗污染性和耐腐蚀性随之提高^[10]。王周成等^[11]采用该方法对AZ91D镁合金氧化膜进行封孔,工艺为将微弧氧化后的样品置于沸水中煮10min。表面形貌表明水合封孔能有效地对孔洞起到填充作用,

降低氧化膜的孔隙率,从而显著提高镁合金的耐蚀性。王周成等^[11]认为水合封孔原理是利用表面的金属元素同沸水反应形成金属的氢氧化物或氧化物沉淀,沉积在孔洞中从而将孔洞填充起来,但没有解释封孔后生成了何种氢氧化物或氧化物沉淀。

水合封孔虽简单有效,使用方便,但封孔温度高、能耗大,而且水合封孔不能使氧化膜中直径较大的孔洞完全填充,因而其效果不是很理想;另外,对于铝合金氧化膜,封孔效果很大程度上取决于维持高水质和控制pH值。由于与铝氧化膜性质不同,镁合金氧化膜封孔时沸水有何影响以及水合封孔机理怎样都有待进一步研究。

2.2 铬酸盐

铬酸盐封孔在铝合金氧化膜上使用较早,一直认为可以提供很好的防腐蚀作用,尤其对于压铸铝合金和青铜的铝合金^[10]。这种方法也用于镁合金氧化膜的封孔上,如著名的HAE工艺就采用它封孔,根据膜的不同特性,封孔工艺也不同,见表1,2。

表 1 HAE 轻膜的封孔工艺条件^[12]

Table 1 Sealing conditions of light coating by HAE

Post treatment	Rate 1		Rate 2	
	Material	Concentration/(g·L ⁻¹)	Material	Concentration/(g·L ⁻¹)
NH ₄ HF ₂ - NaCr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	-	-	NH ₄ HF ₂	81
	-	-	NaCr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	20
	-	-	Temperature	Room temperature
	-	-	Time/min	1
Washed with water	Washed with hot water followed by cold water after coating formation			No

表 2 HAE 重膜的封孔工艺条件^[12]

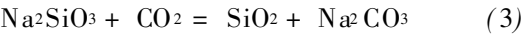
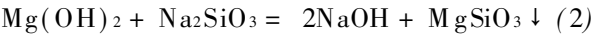
Table 2 Sealing conditions of heavy coating by HAE

Post treatment	Rate 1		Rate 3		Rate 4		Rate 5	
	Material	Concentration/(g·L ⁻¹)	Material	Concentration/(g·L ⁻¹)	Material	Concentration/(g·L ⁻¹)	Material	Concentration/(g·L ⁻¹)
NH ₄ HF ₂ - NaCr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	-	-	NH ₄ HF ₂	81	NH ₄ HF ₂	81	NH ₄ HF ₂	81
	-	-	NaCr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	20	NaCr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	20	NaCr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	20
Process conditions	-	-	Temperature	Room temperature	Temperature	Room temperature	Temperature	Room temperature
	-	-	Time/min	1	Time/min	1	Time/min	1
	-	-	Washed with water	No	Washed with water	No	Washed with water	No
Aging	-	-	-	-	Temperature/℃	85	Temperature/℃	85
	-	-	-	-	Relative humidity	(85±5)%	Relative humidity	(85±5)%
	-	-	-	-	Time/h	6-12h	Time/h	3-4h

铬酸盐封孔技术简单易行、耐蚀性较好, 但具有致命缺点, 即六价铬毒性大且致癌, 因此现在很少采用。

2 3 硅酸盐

硅酸盐封孔也叫水玻璃封孔, 是一种用得较多的封孔工艺, 如 Cr-22 工艺就采用它封孔, 工艺为^[13]: 10% (体积分数) 的水玻璃, 溶液温度控制在 85℃- 沸腾, 处理时间 2min, 工件不清洗后就干燥, 封孔处理可大大提高氧化工件的耐蚀性。专利^[14, 15] 认为封孔原理是氧化膜如 Mg(OH)₂ 与 Na₂SiO₃ 反应生成 MgSiO₃ 沉淀, 另外空气中的 CO₂ 会与试样上残留的水玻璃发生反应, 生成 SiO₂ 从而封住孔隙。反应式为:



硅酸盐封孔最大优点是工艺及所用试剂简单(只有一种试剂), 且硅酸盐对人类和环境无危害, 符合绿色环保要求。

2 4 磷酸盐

美国专利^[16, 17] 介绍了在碱金属的磷酸二氢盐溶

液中封孔方法, 工艺为: 12% KH₂PO₄ 溶液 (pH = 4.2), 溶液温度 60℃, 处理时间 5min, 但没有介绍封孔后的效果以及解释封孔原理。作者推测是氧化膜与磷酸二氢盐反应形成金属氢氧化物或者磷酸盐沉淀。这种封孔方法缺点是磷酸盐会对水资源有一定影响, 没有硅酸盐环保。

2 5 溶胶-凝胶

上面几种封孔方法利用氧化膜与溶液中的封孔剂发生化学反应生成新的物质从而封住氧化膜孔隙, 是化学封孔方法, 而溶胶-凝胶法为物理封孔方法^[18]。该方法先采用溶胶-凝胶方法制得溶胶, 然后采用浸渍-提拉法对镁合金氧化涂层进行封孔处理, 最后在烘箱中加热制得封孔涂层^[19- 21]。

李澄等^[23] 较早将这种工艺应用于铝合金氧化膜封孔上。通过氧化膜的表面和截面形貌观察以及成分分析表明, 溶胶可浸入微弧氧化膜的微孔, 并填满孔洞, 形成有效封孔并且溶胶层作为阻挡层来提高镁合金氧化试样的耐蚀性。已报道用于镁合金氧化膜上封

孔的溶胶有 Al_2O_3 ^[19] 和 SiO_2 ^[18, 20-22]。溶胶-凝胶封孔处理不仅可使镁合金微弧氧化试样的耐蚀性提高, 而且还可显著提高镁合金微弧氧化试样在 400℃ 下的抗氧化性能, 对镁合金基体有很好的保护作用^[20]。

溶胶-凝胶方法优点是溶胶纯度高, 晶相转化温度低, 微观结构较易控制; 缺点是处理工艺多, 而且由于氧化膜孔径尺寸有限, 较大颗粒的溶胶不易进入膜孔, 因此效果没有用有机涂层封孔效果好^[21]。

2.6 有机物

有机物是常用的镁合金阳极氧化膜封孔试剂, 人们在这方面的研究也较多。在镁合金表面涂覆有机层, 不仅可以提高其耐蚀性, 尤其是对镁合金的电偶腐蚀有良好的抑制作用^[24], 而且可以达到美观的效果。有机涂层处理方法有液态涂料刷涂、喷涂、浸渍或电泳涂装等。有机物涂层的种类有多种, 可分为石蜡系列、热可塑性树脂系列如乙烯树脂、热硬化性树脂系列如环氧树脂、氟树脂系列如聚四氟乙烯树脂、有机高分子系列如硅树脂等。有机物涂层是物理封孔方法, 因此在选择有机封孔剂时, 一方面要选择与氧化膜浸润程度大的试剂, 这样它们能深入地渗透到氧化膜孔洞里面, 另一方面考虑到表面现象的作用, 涂层的表面张力应该比较小, 这样有利于涂层在氧化膜表面的铺展和涂层通过毛细作用进入氧化膜的孔洞内部, 故在选择有机涂覆层时应尽量选择表面活性强的涂层^[25]。

袁兵等^[26]将微弧氧化后的试件分别进行浸石蜡、喷涂银粉漆、电泳等表面处理, 并与阳极电泳试件一起进行中性盐雾试验, 结果为微弧氧化陶瓷层与电泳漆膜相结合的防护体系耐蚀性能最好, 这与微弧氧化膜改善了镁合金表面的显微结构从而与有机涂层有良好的吸附和嵌合作用的特点有关。蒋百灵等^[27]比较了在磷酸盐与硅酸盐复合体系电解液中微弧氧化处理的样品用石蜡、丙烯酸和沸水三种溶液封孔的效果, 结果为石蜡> 沸水> 丙烯酸。石蜡封孔效果最好是因为融化的石蜡被吸附到膜层表面, 充入微孔, 使受腐蚀的有效接触面积大大减小, 提高了膜层的耐蚀性。在对氧化膜进行封孔处理时, 应该同时考虑封孔层的厚度以及氧化样品的耐蚀性, 如果封孔层厚度太厚, 虽然可以使下面的镁基体得到很好的保护, 但是氧化膜的刚性、耐磨、耐热这些基本性能丧失。为此, 段洪萍等^[9]采用多次沉浸加低压的方法, 在镁合金氧化膜表面制得复合有机涂层从而提高氧化膜的耐蚀性。

有机物涂层种类多, 适应性广, 工艺简单, 成本低廉, 对基体可以起到较好的保护作用, 在镁合金表面处理方法中有很好的商业应用前景。但是由于有机物封孔是利用物理吸附作用使有机物流动填充到孔洞中将

其封闭起来, 涂层与基体的结合不太紧密, 这是制约其发展的一个重要因素。开发新型涂层材料和涂覆工艺是提高有机涂层使用性能的良好途径。

3 发展方向

镁合金阳极氧化膜封孔工艺可进一步提高镁合金耐蚀性, 作者认为以下方面需加强研究:

(1) 由于镁合金阳极氧化膜封孔技术不如铝合金那么成熟, 因此一般是借鉴铝合金氧化膜封孔技术。但是由于铝氧化膜与镁氧化膜性质不同, 两者的封孔原理不尽完全相同, 因此需要加强镁合金氧化膜封孔原理的研究;

(2) 虽然开展了不同镁合金氧化膜封孔工艺的研究, 但没有详细比较各工艺封孔效果以及工艺成本, 为了满足工业应用, 应该开展这方面的工作;

(3) 采用新方法、新工艺开发新的镁合金表面封孔技术, 如在微弧氧化膜上进行化学镀^[28], 不仅可以对氧化膜进行封孔, 而且可以使膜层具有很好的导电性和优良的耐蚀性, 以满足工业上特殊使用需要。

参考文献

- [1] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 等. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 5-7.
- [2] FUNATANI K. Emerging technology in surface modification of light metals[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 264-272.
- [3] LIANG J, GUO B G, TIAN J, et al. Effects of NaAlO_2 on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, (199): 121-126.
- [4] SHI Z, SONG G, ATRENS A. Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2006, 48(8): 1939-1959.
- [5] KHAJELEV O, WEISS D, YAHALOM J. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking[J]. Corrosion Science, 2001, (43): 1295-1307.
- [6] BIRSS V, XIA S, YUE R, et al. Characterization of oxide films formed on Mg-based WE43 alloy using AC/DC anodization in silicate solutions[J]. J Electrochem. Soc, 2004, 151(1): B1-B10.
- [7] XIA S J, YUE R, RATEICK Jr R G, et al. Electrochemical studies of AC/DC anodized Mg alloy in NaCl solution[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(3): B179-B187.
- [8] 郭洪飞, 安茂忠, 徐莘, 等. 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响[J]. 材料工程, 2006, (3): 29-32.
- [9] DUAN H P, DU K Q, YAN C W, et al. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2898-

- 2908.
- [10] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 216.
- [11] 王周成, 唐毅, 许杰. AZ91D 镁合金微弧阳极氧化膜及表面处理 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2006, 45(增刊): 292–295.
- [12] 李鑫庆, 陈迪勤, 余静琴. 化学转化膜技术与应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005. 231.
- [13] MCNEILL W. The Cr-22 coating for magnesium [J]. Metal Finishing, 1955, 53(12): 57–59.
- [14] SCHMELING, EDITH L, ROSCHENBLECK, et al. Method of preparing the surfaces of magnesium and magnesium alloys [P]. USA Patent: 4976830, 1990-12-11.
- [15] SCHMELING, EDITH L, ROSCHENBLECK, et al. Method of producing protective coatings that are resistant to corrosion and wear on magnesium and magnesium alloys [P]. USA Patent: 4978432, 1990-12-18.
- [16] BARTAK, DUANE E, LEMIEUX, et al. Hard anodic coating for magnesium alloys [P]. USA Patent: 5470664, 1995-11-28.
- [17] BARTON, FRANCIS T, MACCULLOCH, et al. Anodization of magnesium and magnesium-based alloys [P]. USA Patent: 6280598, 2001-08-28.
- [18] TAN A L K, SOUTAR A M, ANNERGREN I F, et al. Multi-layer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, (198): 478–482.
- [19] SHAN D Y, ZHANG R F, HAN E H. Effects of Al_2O_3 thin film on corrosion resistance of pure Mg and its anodic coating [J]. Materials Science Forum, 2005, 488–489: 865–868.
- [20] 蔡启舟, 王栋, 骆海贺, 等. 镁合金微弧氧化膜的 SiO_2 溶胶封孔处理研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(10): 612–614.
- [21] 刘元刚, 张巍, 高瑾, 等. 镁合金微弧氧化涂装体系的研究 [J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 213–217.
- [22] LIU Y G, ZHANG W, LI J Q. Microarc electrodeposition of ceramic films on double electrodes of AZ91D magnesium alloy by symmetrical AC pulse method [J]. Surface Engineering, 2003, 19(5): 345–350.
- [23] 李澄, 黄明珠, 周一扬. 提高铝及铝合金耐蚀性的无机覆盖膜 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 177–178.
- [24] 王玲, 张巍, 李久青. 镁合金微弧氧化及涂装耐电偶腐蚀的研究 [J]. 材料保护, 2005, (4): 12–14.
- [25] 王天石, 何劼, 夏乐洋, 等. 镁合金微弧氧化膜有机封孔耐腐蚀性能的研究 [J]. 表面技术, 2006, 35(6): 8–10.
- [26] 袁兵, 袁森, 蒋百灵, 等. 镁合金微弧氧化及后续涂装耐盐雾腐蚀的研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(9): 15–17.
- [27] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建. 镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 300–303.
- [28] LIU Z M, GAO W. A novel process of electroless Ni-P plating with plasma electrolytic oxidation pretreatment [J]. Applied Surface Science, 2006, (253): 2988–2991.

收稿日期: 2007-05-09; 修订日期: 2007-08-30

作者简介: 张荣发(1965—), 男, 博士, 教授, 从事镁合金腐蚀与防护的研究, 联系地址: 江西科技师范学院 224 信箱(330013)。E-mail: rfzhang-10@163.com

(上接第 36 页)

3 结论

(1) 7150-T77511 的硬度和拉伸性能随加热温度升高而降低。当加热温度升高至 185°C 时, 材料的 σ_s 已经降低为不合格。要确保热成形不使材料性能显著下降, 零件加热温度不应超过 175°C , 热成形前后硬度变化差值应不大于 2 个 HRB。

(2) 随加热温度的升高, 特别是超过 175°C 后, α 晶粒再结晶, 时效强化相 η 明显减少和长大。

(3) 电导率随加热温度的升高而升高, 当电导率高于 38% IACS (185°C 加热) 时, 材料的 σ_s 已经降低为不合格。确定机械加工产生的可疑软化区的电导率参考值应不大于 38% IACS。

(4) 生产过程中, 机械加工产生的热量应予以严格控制, 应确保零件发热温度不超过 175°C 。

参考文献

- [1] 甘卫平, 范洪涛, 许可勤, 等. Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金研究进

展 [J]. 铝加工, 2003, (3): 6–12

- [2] 张永甲. 飞机抗压结构用铝合金的开发 [J]. 轻合金加工技术, 1998, 21(10): 37–43
- [3] 张君尧. 铝合金材料的新进展 (1) [J]. 轻合金加工技术, 1998, 26(5): 1–6
- [4] 张国昌. 铝合金的低温热成形工艺 [J]. 昌河科技, 2003, (2): 19–22
- [5] 吴继森. 7075 铝合金型材下陷热成形工艺 [J]. 航空制造技术, 2004, (1): 77–82
- [6] 谢燮揆. Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金 RRA 处理 [J]. 轻合金加工技术, 1996, 24(2): 31–32
- [7] 宫波, 赖祖涵. 时效和 RRA 处理对国产 7050 铝合金性能的影响 [J]. 东北工程学报, 1989, 10(5): 483–488

收稿日期: 2007-01-20; 修订日期: 2007-07-21

作者简介: 史春玲(1965—), 女, 高级工程师, 工程硕士学位, 一直从事金属材料及热处理工艺工作, 联系地址: 西安飞机公司技术中心 (710089)。E-mail: scfshichunling@163.com