

适合着色的镁合金多孔氧化膜的工艺研究

陈昌华, 刘晓烈, 孙立喜, 潘辉, 冯崇敬
(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

[摘要] 采用 $L_9(3^4)$ 正交试验, 研究了一种无铬、无氟、无磷的适合着色的镁合金环保型阳极氧化工艺, 测定了阳极氧化过程中槽电压随时间的变化曲线, 并采用 SEM 和 XRD 分析了氧化膜的表面形貌、结构和成分。结果表明: 阳极氧化膜主要由 MgO 、 Mg_2AlO_4 、 $MgSiO_3$ 和 Al_2O_3 组成, 膜层为白色, 光滑均匀, 为不规则多孔结构, 其孔径约 $1 \sim 3 \mu m$ 。这种多孔膜具有良好的着色效果, 并且能对涂层起很好的锚着作用, 提高了涂层与基底的结合力。

[关键词] 镁合金; 环保型; 阳极氧化; 多孔氧化膜

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0061-03

The Study on the Process of Porous Oxide Film for Coloring on Magnesium Alloy

CHEN Chang-hua, LIU Xiao-lie, SHUN Li-xi, PAN Hui, FENG Chong-jing

(College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

[Abstract] The anodizing process of environment-friendly for coloring of die-casting magnesium alloy was studied by orthogonal layout, which has no chromium, fluoride and phosphate. The variations curve of bath voltage with treated time was determined, and the surface micrograph, structure and composition of the anodizing films were analyzed by SEM and XRD. Results show that the anodized film is mainly consisted of MgO , Mg_2AlO_4 , $MgSiO_3$ and Al_2O_3 . The anodized film is white, slippery, even, and the film is irregular porous structure, whose aperture is about $1 \sim 3 \mu m$. This film has favorable coloring effect to obtain manifold colors, and has good adhesion action to coat that can improve combining power between coat and floor.

[Key words] Magnesium alloy; Environment-friendly; Anodizing; Porous oxide films

0 引言

镁合金具有高的比强度、比刚度以及优良的电磁屏蔽性、减震性和切削加工等性能^[1-2], 已被广泛应用于汽车、航天航空、电子、通讯等领域, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”^[3-4]。但是, 镁合金的耐蚀性较差, 这主要是由于其表面在空气中形成的氧化膜(MgO)的致密系数比为 0.79, 小于 1, 不能形成保护基体的致密氧化膜, 同时由于镁的电位很负, 约为 $-2.36V$, 与大多数金属接触时, 形成电偶电池, 使得镁作为阳极而加速了腐蚀; 其次, 镁或镁合金中的一些杂质元素形成阴极相, 也加速了镁的腐蚀。所以, 镁合金材料在使用前需要进行适当的表面处理以提高其对环境的适应性^[5]。

阳极氧化是镁及其合金最常用的一种表面防护处理方法, 在提高耐蚀耐磨性的同时, 还能利用阳极氧化膜的多孔结构进行着色处理, 满足装饰性要求。传统的镁阳极氧化工艺多采用含铬、含氟或含磷的电解液^[6-10], 如 DOW17 和 HAE 工艺, 对环境及人类健康造成危害, 并且形成的氧化膜均有颜色, 不易再进

行着色处理。为解决上述问题, 开发适合着色的环保型电解液已成为镁合金阳极氧化技术发展的重要研究内容。本文针对这一问题, 开发了一种不含铬、氟、磷等元素的适合于着色的环保型镁合金阳极氧化工艺, 在镁合金表面制备了一层光滑、均匀、白色的多孔状氧化膜, 并对膜的微观结构和成分进行了研究。

1 试验方法

1.1 试样的制备

所用试验材料为压铸镁合金 AZ91D, 其化学组成(质量分数)为: 8.5% ~ 9.5% Al、0.50% ~ 0.90% Zn、0.17% ~ 0.27% Mn、Cu ≤ 0.010%、Ni ≤ 0.001%、Si ≤ 0.02%、Fe ≤ 0.004%, Mg 为余量。试样采用环氧树脂密封, 只暴露 $10mm \times 20mm$ 的工作面, 经金相砂纸逐级打磨光亮, 表面用自来水漂洗、丙酮擦洗后置于干燥器中待用。

1.2 阳极氧化

阳极氧化采用直流稳压稳流电源进行。阳极氧化溶液的组分为: A(Na_2SiO_3)、B(NaOH)、C(有机胺)和 D(过氧化物)。利用 $L_9(3^4)$ 正交试验确定氧化溶液的最佳配方, 表 1 为正交试验所取各因素及水平。正交试验所采用的电流密度为 $15mA/cm^2$, 氧化时间为 20min, 温度为室温。

[收稿日期] 2007-11-23

[基金项目] 四川省科技厅应用基础研究项目(02GY029-012)

[作者简介] 陈昌华(1982-), 男, 四川宜宾人, 硕士, 研究方向为镁合金表面处理。

表1 正交试验的因素和水平表
Table 1 List of factors and levels for orthogonal experiment

水平	因素/(g·L ⁻¹)			
	A(Na ₂ SiO ₃)	B(NaOH)	C(有机胺)	D(过氧化物)
1	10	10	5	4
2	15	20	10	6
3	20	30	15	8

1.3 膜层性能检测

膜层硬度采用 HVS-1000 型显微硬度计测量。用高锰酸钾和硝酸的混合溶液点滴检验膜层的耐蚀性,点滴溶液的配方为: 0.05g KMnO₄、5mL HNO₃、95mL H₂O。

根据 GB/T 9286-1998 标准,附着力试验是在阳极氧化后的试样表面涂覆一层漆料,待漆料干燥后用刀片划破漆膜层,划出 100 个 1mm² 的格子,再压粘胶带,然后将胶带揭起,以未掉漆膜层格子数所占的百分比评定附着力。

采用 X 射线衍射法(XRD)测定阳极氧化膜层的相成分,用 S-530 型扫描电镜(SEM)观察膜层的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

表2 为正交试验结果,以耐点滴试验时间和显微硬度作为快速评价膜层性能的标准。表中 I_j 、 II_j 、 III_j 分别表示 j_1 、 j_2 、 j_3 水平下所对应的指标之和,其中 j 表示不同因素所在列, j_i ($i=1,2,3$) 表示 j 因素的第 i 水平。 R 为极差,表示各水平平均指标的最大值与最小值之间的差值, R 越大,该因素对试验指标的影响越大,该因素越重要。

表2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果
Table 2 Results of $L_9(3^4)$ orthogonal experiment

试验号	因素				试验指标	
	A	B	C	D	点滴时间/s	硬度 HV
1	1	1	1	1	29.74	355
2	1	2	2	2	38.44	341
3	1	3	3	3	44.42	305
4	2	1	2	3	35.77	398
5	2	2	3	1	53.50	434
6	2	3	1	2	42.67	424
7	3	1	3	2	37.00	377
8	3	2	1	3	42.34	453
9	3	3	2	1	44.26	408
点滴时间	I_j	37.533	34.170	38.250	42.500	
	II_j	43.980	44.760	39.490	39.370	
	III_j	41.200	43.783	44.973	40.843	
	R_j	6.444	10.59	6.723	3.094	
硬度	I_j	333.67	376.67	410.67	399.00	
	II_j	418.67	409.33	391.00	391.00	
	III_j	412.67	379.00	372.00	385.33	
	R_j	85.00	32.66	38.67	13.67	

由表2 可知,根据点滴试验时间的极差大小确定各个因素对膜层耐蚀性影响的显著性大小顺序为: $B > C > A > D$ 。最佳方案为: A2、B2、C3、D1。

根据显微硬度的极差大小确定各个因素对膜层硬度影响的显著性大小顺序为: $A > C > B > D$ 。最佳方案为: A2、B2、C1、D1。

综合考虑膜层耐蚀性和硬度,除有机胺以外,其它参数的最佳水平相同。由于有机胺具有抑制火花放电的作用,当有机胺浓度较低时(取 C1 水平),阳极氧化过程中火花放电现象在金属表面大面积同时剧烈发生,所得膜层也因此变得粗糙而不均匀。当有机胺浓度较高时(取 C3 水平),有机胺的抑弧效果非常明显,火花放电分布比较均匀,得到白色、均匀、光滑的多孔膜层。因此,有机胺的浓度取 C3 水平为宜,本试验的最佳方案为: A2、B2、C3、D1。即阳极氧化电解液的最佳配方为: 15g/L Na₂SiO₃、20g/L NaOH、15g/L 有机胺、4g/L 过氧化物。

2.2 成膜现象研究

槽电压是反应正常成膜的主要标志之一^[9]。图1 所示是 AZ91D 镁合金在阳极氧化过程中槽电压与阳极氧化处理时间的关系图(阳极氧化工艺的条件是优化配方,溶液温度为室温,电流密度为 15mA/cm²)。

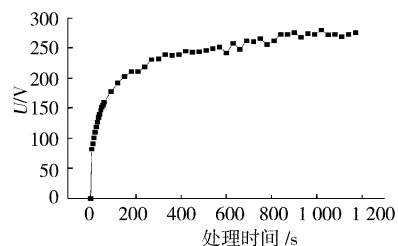


图1 氧化电流密度为 15mA/cm² 时槽电压随时间的变化
Figure 1 Variations of bath voltage with treated time at current density of 15mA/cm²

由图1 可知,阳极氧化反应开始后,电压从 0V 开始线性上升,最初速率超过 100V/s,大约 30s 后,电压达到 130V 左右,会产生明显的火花放电现象。火花放电现象一旦发生,电极表面即能观察到移动的“火花”。开始时,火花体积小,数目多,寿命短(一闪即逝),在整个电极表面的分布比较均匀。随着阳极氧化的进行,火花体积逐渐增大,数目逐渐减少,寿命明显延长。这是由于在火花出现的位置,电流高度集中,即电流密度剧增,因此阳极氧化膜在电击穿的部位迅速生长,但是刚开始所生成的阳极氧化膜厚度不可能十分均匀,于是在恒电流的作用下膜层最薄弱部位被击穿,出现火花放电现象。由于膜层的生长将使该部位的耐击穿能力迅速增强,随着槽电压的进一步提高,原来次薄弱部位的膜层就变成了最薄弱部位的膜层,电火花将优先出现在此部位。如此往复,在试验中就观察到电火花总是处于不断的移动中。

火花放电后,试样表面开始有大量气体析出。镁合金阳极氧化过程中,阳极表面及其临近区域析出的气体除包括 O₂ 和水蒸汽外,可能还含有 H₂,H₂ 的产生可以归因于镁阳极氧化过程中 1 价镁离子 Mg⁺ 的生成^[11]。Mg⁺ 是一种强还原剂,在其生成之后迅速与水发生如式(1)的反应:



由于大量的气体溢出,在阳极氧化膜上形成了气体通道,是导致阳极氧化膜多孔的原因之一^[11]。

在阳极氧化膜生长过程中,槽电压随阳极氧化时间的变化大致可以划分为 3 个阶段:

1) 火花放电前的线性快速升高阶段,持续约 30s,电压从 0V 持续升高至 130V 左右;

2) 火花放电现象发生后,电压持续升高至 240V,持续时间约 10min,并在 240~270V 的范围内波动;

3) 电压缓慢上升阶段。

火花放电现象一旦发生后,在上述阳极氧化的第 2 阶段、第 3 阶段,槽电压将出现一些波动。这种现象可能是由于火花放电导致膜层结构和性能发生改变的结果^[12]。而槽电压的波动说明了 AZ91D 镁合金阳极氧化膜的生长包含了 3 个过程:

1) 已有膜层(旧氧化膜)的破坏,包括膜层的介电击穿、物理熔融以及化学溶解等等;

2) 修复被破坏的旧氧化膜;

3) 新氧化膜的形成。

这 3 个过程同时发生,但是第 2、第 3 两个过程占据主导地位^[12]。随着火花扫过的面积不断扩大,多孔膜层在基体镁合金表面的覆盖区域不断扩大,因而膜层电压随着时间的延长缓慢升高,直至多孔的膜层完全覆盖镁合金的表面,最终在 AZ91D 镁合金表面形成了多孔阳极氧化膜。

2.3 多孔氧化膜的附着力测试结果

经附着力试验后,试样表面没有漆膜剥落的现象发生,在胶带揭起后也没有出现漆膜的剥离,未掉漆膜层格子数所占的比例为 100%,表明漆膜与多孔氧化膜有很好的结合力,并且由于漆膜本身具有很强的内聚力,从而对基体及多孔氧化膜起到很好的保护作用。

由于膜层表面存在不规则分布的孔隙,这种多孔膜能对涂层起到很好的锚着作用,大幅度地提高了涂层与基底的结合力,说明多孔氧化膜具有良好的着色效果,可作为着色处理的优良基底。

2.4 多孔氧化膜的成分

图 2 为多孔氧化膜的 XRD 衍射图。XRD 测试结果表明氧化膜的主要成分为 MgO 、 Mg_2AlO_4 、 MgSiO_3 和 Al_2O_3 。其中膜层中的 Al 元素主要来自于基体,且随着有机胺浓度的增加,Al 含量增加。这与文献[13]报道有机胺的加入可使氧化膜层的 Al 含量增加相吻合。同时,文献[14]报道含 Al 阳极膜能与染料发生化学反应将其牢牢固定,着色效果好且不易脱色,这与本工艺开发的多孔氧化膜具有良好的着色效果相吻合。

2.5 多孔氧化膜的表面形貌

图 3 为多孔氧化膜的 SEM 表面微观形貌。如图 3 所示:本工艺获得的阳极氧化膜均匀、光滑,表面有气体通道形成的孔洞,它们在表面不规则分布,膜孔直径约为 1~3 μm 。

阳极氧化膜层的 SEM 测试结果表明,氧化膜是多孔状的,与成膜现象的分析结果一致。多孔氧化膜的形成主要有 2 个原因:一是气体通道的作用,在 2.2 中已作说明;二是电场强度和电解液的溶解作用,因为氧化膜的形成过程同时伴随着膜的增厚和膜的溶解过程,在阳极氧化的初始阶段,镁与溶液中的电解质发生反应,在镁合金表面形成凹凸不平的表面,此时,电流密

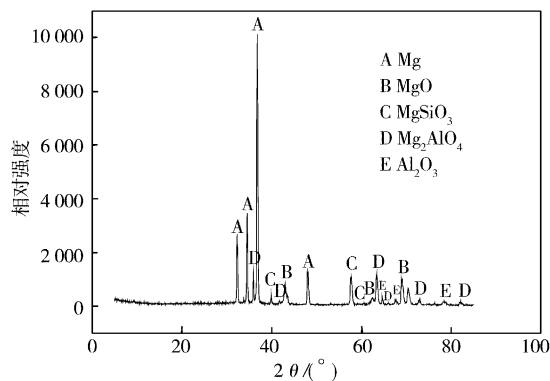


图 2 阳极氧化膜的 XRD 衍射图

Figure 2 XRD of oxide coatings

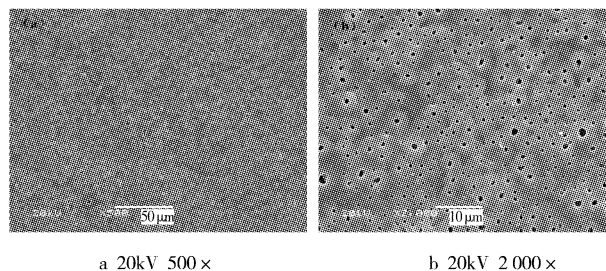


图 3 阳极氧化膜的 SEM 表面形貌

Figure 3 Surface morphologies of oxide coatings

度变得不均匀,凹部的电流密度大,凸部的电流密度小。在电流密度大的凹部,由于电场强度和电解液的溶解作用而产生细孔。当达到一定时间后,孔的数量不再变化,而孔却越来越深,最后形成细小的针孔。随着时间的增加,针孔的数量越来越少,氧化膜的厚度越来越大^[15]。

3 结 论

1) 由正交试验法确定镁合金环保型阳极氧化电解液最佳配方为:15g/L Na_2SiO_3 、20g/L NaOH 、15g/L 有机胺、4g/L 过氧化物。

2) 本工艺可在 AZ91D 镁合金表面形成白色的、均匀光滑的不规则多孔状膜层,孔径约 1~3 μm ,可作为着色处理的优良基底。

3) 多孔氧化膜的成分主要由 MgO 、 MgSiO_3 、 Mg_2AlO_4 和 Al_2O_3 组成,由于 Al 元素的存在,使得氧化膜具有较好的着色效果。

[参 考 文 献]

- [1] 张高会,张平则,潘俊德,等. 镁及镁合金的研究现状与进展[J]. 世界科技研究与发展,2003,25(1):72-78
- [2] 叶久新,陈明安,周健,等. 镁合金及其成型技术在工业中的应用[J]. 湖南大学学报,2002,29(3):112-116
- [3] 吴秀铭. 中国镁工业的现状与展望[J]. 产业论坛,2002,11:20-22
- [4] 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):5-6

(下转第 87 页)

准确、最科学的方法之一。

[参 考 文 献]

- [1] Sun Y, Bell T, Zheng S. Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation [J]. Thin Solid Films, 1995, 258: 198-204
- [2] Jonsson B, Hogmark S. Hardness measurements of thin films [J].

(上接第 60 页)

[参 考 文 献]

- [1] 罗守福, 胡文彬. 铝合金化学镀镍镀层的性质和工业应用[J]. 材料保护, 1996, 29(9): 9-11

(上接第 63 页)

- [5] Froes F H, Eliezer D, Aghion E J. The science, technology and application of magnesium[J]. Mine Metals and Mater Soc, 1998, 5(9): 30-34
- [6] 宋光龄. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 383-386
- [7] 李青. 镁的表面处理[J]. 腐蚀与防护, 1995, 16(3): 130-135
- [8] 张永君, 严伟川, 曹楚南, 等. 镁及镁合金阳极氧化工艺综述[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 25-29
- [9] 郭洪飞, 安茂忠. 镁及镁合金阳极氧化技术[J]. 轻金属加工, 2003, 31(12): 1-5
- [10] 李瑛, 余刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1-5
- [11] Zhang Y J, Yan C W, Wang F H, et al. Study on the environmentally

(上接第 82 页)

知相关售后服务部门做好相关准备。

至此, 事故调查完毕: “元凶”——盐分(偶然因素), “帮凶”——“高湿、高温”气候, 二者缺一不可。当然, 深层的原因还是工艺管理不严格: 如烘干不规范, 裸手触车, 工作服肮脏、不按时清洗、更换等。看似很小的问题, 却造成了重大质量事故。

3.3 验证——水泡重现试验

为验证上述分析的正确性, 涂装组与相关涂料供应商制定了“水泡重现试验方案”, 方案如下:

- 1) 随机抽取两台样车(有裸手、工作服接触车体的车辆, 面漆后 1~2 天内没有“水泡”出现)。
- 2) 淋雨试验: 露天淋雨台, 白天淋 1h, 曝晒 1h, 午休时曝晒, 夜晚淋雨停止, 样车露天停放。
- 3) 试验时间: 1 周。

试验过程及结果: 2 台车在淋雨的第 2 天均出现“水泡”, 出现部位符合原来的统计部位。且在连续观察过程中发现, 气泡在夜晚或气温较低时会自行消失, 而在第 2 天曝晒数小时后(接近中午时分)则自动重现, 反复的消失、鼓起。

3.4 解决措施

针对种种情况分析, 采取了以下措施进行防治:

首先, 对油漆工的工装如工作服、手套等进行检查, 要求严格按工艺要求进行清洗、更换, 工作时必须保持工作服、手套等

Thin Solid Films, 1984, 114: 257-269

- [3] Weissmantel C, Schürer C. Mechanical properties of hard carbon films [J]. Thin Solid films, 1979, 61: L5-L7
- [4] Burnett P J, Rickerby D S. The mechanical properties of wear-resistant coatings[J]. Thin Solid Films, 1987, 148: 41-65
- [5] Musil J, Kunc F, Zeman H, et al. Relationships between hardness, young's modulus and elastic recover in hard nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 154: 304-313

- [2] 胡文彬, 刘磊, 作亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 134

- [3] 闫洪, 窦明民, 陈越, 等. 化学镀镍基合金的性能优势和应用[J]. 中国表面工程, 2001, 14(4): 11-14

friendly anodizing of AZ91D magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(1): 37-44

- [12] 张永君. 镁及镁合金环保型阳极氧化表面改性技术研究[D]. 北京: 中国科学院金属研究所, 2003. 45-84
- [13] Ding Y R, Guo X W, Ding W J, et al. Effects of organic solution on performance and microstructure of oxide film of magnesium alloy[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 14-16
- [14] Zhang yongjun, Yan Chuanwei, Lou hanyi, et al. Progress on anodizing technology for magnesium and its alloy [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2001, 13(4): 215-216
- [15] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) [J]. Cryst. Res. Technol., 1984, 19(7): 973-979

的干净、整洁。

第二, 在工作中严禁裸手、工作服接触车体, 防止漆膜表面污染。

第三, 调整涂装工艺: 在喷涂完中涂、烘干、腻子找补后, 取消“湿打磨”, 而采用干打磨(带吸尘器), 避免灰尘污染车间, 还可以提高生产节拍、减少工作量, 降低能耗等。

第四, 干打磨后的清洁、擦拭用脱脂棉纱必须保持清洁, 清洗时必须用干净自来水, 清洗后拧干、晾晒, 保持微潮即可。

第五, 敦促涂料供应商进一步改善涂料涂膜的耐水性、耐潮湿性。

4 结 语

漆膜起“水泡”原因多种多样, 需具体问题具体分析, 但最根本的问题还在于加强工艺的管理, 严格按照工艺规定执行, 否则, 一个小的疏漏, 都可能会造成重大质量事故。平时注意积累相关经验, 遇到问题时才能迅速找到解决问题的方向, 然后细加分析, 才能找出其原因。希望本文能举一反三, 有助于大家解决实际生产中出现的漆膜问题。

[参 考 文 献]

- [1] 王锡春. 汽车涂装工艺技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 166-167