

镁合金表面保护膜的研究

朱绒霞

(空军工程大学理学院,西安 710051)

文摘 介绍了镁合金表面形成保护膜的化学转化、阳极氧化、微弧氧化、电镀和化学镀这些表面处理方法的研究情况。通过对这些方法中化学处理溶液的性质、工艺特点以及膜层性能进行分析,指出了各方法存在的问题以及今后研究的方向。

关键词 化学转化,阳极氧化,微弧氧化

Study on Protective Film of Magnesium Alloy

Zhu Rongxia

(The Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051)

Abstract Some kinds of technologies, such as chemical conversion, anode oxidation, micro-arc oxidation, electroplating and chemical plating, about surface treatment for magnesium alloys are introduced. By analyzing the solution for chemical treatment, technological character and film property, the existing problem and the studying direction of each technology for the future are indicated.

Key words Chemical conversion, Anode oxidation, Micro-arc oxidation

1 前言

镁的化学活性很高,在自然环境中其表面可以形成一层氧化膜(MgO),这层氧化膜的PB [V_{MgO}/V_{Mg}]为0.81,不能形成有效的稳定保护膜^[1]。特别是在潮湿的空气、含硫气氛和海洋大气中,镁合金零部件均会遭受严重的化学和电化学腐蚀^[2]。然而,由于镁合金具有轻质、高强、高阻尼性、抗振、抗电磁干扰、高电负性和易于回收等一些非常明显的性能优势,成为本世纪最重要的商用轻质材料之一^[3],将被广泛应用于汽车制造、航空航天、3C产品等领域^[4-5]。在实际应用中镁合金必须进行适当的表面处理,增强其表面保护性能。

最常用的表面处理方法有:化学转化、阳极氧化、微弧氧化、电镀和化学镀,这些表面处理方法都能使镁合金表面形成保护膜。本文较详细地综述了以上各种表面处理方法的研究情况,为进一步开发镁合金表面处理方法提供借鉴。

2 表面处理方法

2.1 化学转化

化学转化膜是在化学处理液中,使金属表面形成氧化膜的方法。目前技术较成熟的化学转化膜是铬化学转化处理,即以铬酐酸和重铬酸盐为主要成分的水溶液进行化学处理获得保护膜。Sharma^[6]研究了Mg-Li合金的铬酸盐化学转化膜,通过超声波清洗、碱洗、酸洗、化学抛光、铬酸盐转化处理、封孔、热处理,能得到厚度为8~11 μm的铬酸盐膜。美国Dow公司^[7]成功的开发出一系列镁合金铬化学转化膜处理工艺,在镁合金的表面形成耐蚀性的保护膜。虽然含铬转化膜具有较好的防腐效果,但铬酸盐处理液中的Cr⁶⁺离子毒性大,不利于环境的保护。

近年来,无铬化学转化膜处理工艺相继出现,如磷酸盐膜、磷酸-高锰酸钾膜、多聚磷酸盐膜、稀土转化膜等^[8-10],都具有较好的防护效果。周婉秋

收稿日期:2004-04-12;修回日期:2005-07-12

作者简介:朱绒霞,1965年出生,副教授,主要从事材料的腐蚀与防护的研究工作

等^[11]采用磷酸盐和锰酸盐体系通过化学除油 酸洗 活化 化学处理 封闭,在 AZ31D 镁合金表面形成保护性化学转化膜,这种转化膜在 5%的氯化钠溶液中具有一定的自愈合能力。曾爱平等^[7]研制了以食用有机酸为主的镁合金化学转化膜处理液,可以根据需要来控制化学转化膜的厚度。AHC^[12]公司开发了不含任何毒素的无铬转化液,所得膜的效果与铬转化膜相当,且处理液易于回收,有利于环境的保护。

自然形成的镁氧化膜的 pH 值为 10.5 左右,进一步进行涂装的难度较大。而化学转化膜提供了比自然形成的镁氧化膜更好的保护效果,更重要的是表面膜从碱性转化为中性,为进一步的涂装提供了良好的基础。

2.2 阳极氧化

阳极氧化是把金属在电解过程中作为阳极,使其表面氧化形成氧化膜。早期的阳极氧化处理是利用含铬的有毒化合物的处理液,如 Dow17 和 Cr-22 工艺进行的镁阳极氧化处理。后来逐渐发展了处理液以高锰酸钾、可溶性硅酸盐、硼酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氢氧化物和氟化物为主的无毒阳极氧化(例如 HAE^[13])。在镁合金阳极氧化过程中,由于处理液的成分强烈影响阳极氧化膜的结构和组成,所以镁合金阳极工艺根据氧化处理液的成分分为酸性氧化液和碱性氧化液两种,以 Dow17 氧化液和 HAE 氧化液这两种处理液最具代表性^[14]。

镁合金的阳极氧化膜具有多孔的特点,具有双层结构^[15]:内层为较薄的致密层;外层为较厚的多孔层。外膜层的孔并没有穿透内膜层,外层的孔隙可以吸收油和蜡,使其孔封闭,封闭后的氧化膜能提高膜的耐蚀性。AHC 公司^[14]推出的 MAGOXD-COAT 阳极氧化法可在镁基体上形成一种晶态的氧化陶瓷层,如尖晶石 $MgAl_2O_4$,涂层等量渗入及覆盖在工件原表面,膜厚为 15~25 μm 。与其他膜层相比,耐磨及耐蚀性能好,滑动性、均匀性、粘附力、热性能及电性能优良,在汽车、航空、电气与电子工业使用量越来越多。由于膜层的电绝缘性,可有效阻止镁合金和其他金属接触时产生的接触腐蚀。

2.3 微弧氧化

微弧氧化又称为微等离子阳极氧化或阳极火花沉积,是利用电化学方法,将材料置于电解质溶液中,利用高电压高电流的作用在其表面原位生成陶瓷宇航材料工艺 2005 年 第 5 期

瓷膜层的阳极氧化方法。Zozulin 等^[16]研究了 AZ91D 和 AE41A 镁合金微弧氧化陶瓷膜,得到了比 HAE 和 No17 工艺所得膜层的耐磨、耐蚀性能更好的 MgO 膜。该膜层由内部致密层和外部疏松层构成,疏松层含有许多微小的盲孔,与防护底漆(三聚氰胺聚脂)的结合力比 HAE 和 No17 得到膜的结合力更强。此工艺是在含 KOH 、 K_2SO_3 和 KF 的电解液溶液中,在温度为 10~20、电流密度 5~15 A/dm^2 、电压 340 V 的条件下进行的。

薛文斌等^[17]在浓度为 10 g/L 的 $NaAlO_2$ 溶液中,采用 30 kW 微等离子体氧化装置对 MB15 镁合金进行 2 h 的微弧氧化处理,得到由立方结构的 MgO 和少量的 $MgAl_2O_4$ 尖晶石组成的致密氧化膜,膜厚超过 100 μm ,大大提高了镁合金的耐蚀性。薛文斌等^[18-19]研究的氧化膜层是由表面疏松层和致密层组成,致密层厚度占总膜厚度的 90%,生成的膜除少量孔洞外无明显的裂纹,具有较好的致密性。蒋百灵等^[20-21]在 Na_2SiO_3 体系溶液中,对 MB8 镁合金进行微弧氧化处理,得到的微弧氧化膜主要由 MgO 、 $MgSiO_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 和无定形相组成,且其耐蚀性能远优于化学氧化膜。

微弧氧化工艺流程一般为:除油 去离子水漂洗 微弧氧化 自来水漂洗,比普通的阳极氧化工艺简单。应用微弧氧化技术,根据需要可制备防蚀膜层、耐磨膜层、装饰膜层、电防护膜层、光学膜层、功能性膜层,在许多等领域得到广泛的应用。

2.4 电镀及化学镀

电镀是阴极沉积所需金属元素的工艺,被沉积的金属在工件表面形成结合牢固的致密层。镁合金表面电镀或化学镀比较困难^[22],所以一般采用化学转化镀金属。电镀工艺流程为:脱脂 酸洗 活化 浸 Zn 预镀 Cu 电镀^[23]。这种方法虽能得到具有一定防护作用的镀层,但费时费力。

化学镀是采用金属盐和还原剂在同一镀液中进行氧化还原反应,并在金属表面形成金属镀层,其中应用最广的是化学镀 Ni-P。镁合金的化学镀 Ni-P 主要有浸 Zn 法和直接化学镀两种。浸 Zn 法以 Dow 公司开发的浸 Zn 工艺为标准,其工艺流程为:表面处理 活化 浸 Zn 镀 Cu 化学镀 Ni-P^[24]。但浸 Zn 法存在工艺复杂,镀液中含有 $CuCN$ 、 KCN 、 $NaCN$ 等氰化物,毒性大,后处理麻烦,并且对含 Al 量高的合金不适应等问题。因此,采用直接化

学镀 Ni-P 的方法逐渐受到重视,其工艺简单,镀液中不含氰化物。Shama 等^[25]开发了一种直接化学镀 Ni-P 工艺,成功地应用于卫星通讯装置的镁合金部件上,其工艺流程为:超声波脱脂 碱性除油 水洗 酸洗 氢氟酸活化 水洗 化学镀 Ni-P 水洗 表面活化 热水清洗 空气干燥 热处理,得到的镀层比 Dow 工艺得到的镀层好。AHC 公司开发的直接化学镀 Ni-P 只需酸性浸蚀 活化 化学镀 Ni-P 三个过程,能形成厚度达 100 μm 的镀层,具有较好的抗蚀性,并且热稳定性及导电性能也较好。

3 结束语

由于环境保护的要求,对致癌物质的控制,各种处理工艺及其废物的排放都要符合环境保护的标准,因此,各种处理方法都应向着不含铬、氰化物等有害物质的方向发展。

微弧氧化技术工艺简单,且电解液为不含铬的碱性溶液,微弧氧化膜层的综合性能好,成为目前研究的热点。

参考文献

- 1 Liu Y, Thompson G E Anodic growth on an Al-21Mg alloy. *Corrosion Science*, 2002; 44: 1133 ~ 1142
- 2 朱绒霞,马康民,徐可为等.沿海某型飞机镁合金零部件腐蚀与表面防护. *轻金属*, 2004; 308(6): 39 ~ 41
- 3 陈晓阳,曾大本.镁合金制件的应用及发展前景. *铸造*, 1999; (11): 53 ~ 55
- 4 刘正,王越,王中光等.镁基轻质材料的研究与应用. *材料研究学报*, 2000; 14(5): 449 ~ 456
- 5 刘长瑞,王伯建,胡裕邦.镁合金材料在电子行业的开发应用前景. *铝镁通讯*, 2001; (2): 53 ~ 55
- 6 Shama A K Chromate conversion coatings for magnesium-lithium alloys *Metal Finishing*, 1989; 67(2): 73 ~ 74
- 7 曾爱平,薛颖,钱宇峰等.镁合金的化学表面处理. *腐蚀与防护*, 2000; 21(2): 55 ~ 56
- 8 郭洪飞,安茂忠,刘荣娟.镁及其合金表面化学转化处理技术. *轻合金加工技术*, 2003; 31(8): 35 ~ 38
- 9 Amy L R, Camel B B, Florian M. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium.

Corrosion Science, 2002; 23(2): 275 ~ 288

- 10 杨宁,龙晋明.稀土钝化-金属防腐蚀表面处理新技术. *稀土*, 2002; 23(2): 55 ~ 62
- 11 周婉秋,单大勇,韩恩厚等.镁合金无铬化学转化膜的耐蚀性能研究. *材料保护*, 2002; 35(2): 12 ~ 14
- 12 倪小平.镁合金及其压铸件的表面处理. *材料保护*, 2001; 34(9): 42
- 13 Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002; 336: 88 ~ 113
- 14 刘正,张奎,曾小勤.镁基轻质合金理论及其应用. *机械工业出版社*, 2002; (9): 155 ~ 163
- 15 张永君,严川伟,楼翰一等.镁及其合金的阳极氧化技术进展. *腐蚀科学与防护技术*, 2001; 13(4): 214 ~ 217
- 16 Alex J, Zozulin, Duane E Bartak Anodized coatings for magnesium alloys *Metal Finishing*, 1994; 92(3): 39 ~ 43
- 17 薛文斌,来永春,邓志威等.镁合金微等离子体氧化膜的特性. *材料科学与工艺*, 1997; 5(2): 89 ~ 92
- 18 薛文斌,邓志威,来永春等. ZM5 镁合金微弧氧化膜的生长规律. *金属热处理学报*, 1998; 19(3): 42 ~ 45
- 19 薛文斌,邓志威,张通知等.铸造镁合金微弧氧化机理. *稀有金属材料与工程*, 1999; 28(6): 353 ~ 356
- 20 蒋百灵,张淑芬.氧化镁陶瓷层的组织结构及耐蚀性能. *西安理工大学学报*, 2000; 16(4): 327 ~ 329
- 21 蒋百灵,张淑芬,吴建国.镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究. *中国腐蚀与防护学报*, 2002; 22(5): 300 ~ 302
- 22 刘新宽,向阳辉,王渠东等. Mg 合金的防蚀处理. *腐蚀科学与防护技术*, 2001; 13(4): 211 ~ 213
- 23 胡文彬,向阳辉,刘新宽等.镁合金化学镀镍预处理过程表面状态的研究. *中国腐蚀与防护学报*, 2001; 21(6): 340 ~ 344
- 24 DeLong H K Plating on magnesium alloys *Metal Finishing Guidebook*, 1978: 83 ~ 175
- 25 Shama A K, Suresh M R, Bhojraj H et al Electroless nickel plating on magnesium alloys *Metal Finishing*, 1998; 96(3): 10 ~ 18
- 26 薛文斌,邓志威,来永春等.有色金属表面微弧氧化技术的评述. *金属热处理*, 2000; (1): 1 ~ 3

(编辑 李洪泉)