

文章编号: 1004-0609(2006)11-1829-09

电参数对镁合金阳极氧化膜性能影响的研究进展^①

张荣发^{1, 2}, 李明升¹, 龙小丽³, 何向明¹, 单大勇², 韩恩厚²

(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. 中国科学院金属研究所 材料环境腐蚀试验研究中心, 沈阳 110016;

3. 江西科技师范学院 物理系, 南昌 330013)

摘 要: 阳极氧化是提高镁合金耐蚀性的一种有效方法, 选择的电参数对氧化膜性能影响很大。介绍了电参数如频率、占空比、电流密度、终电压等的概念, 推导了占空比与电流密度的关系, 并综述了电参数对阳极氧化膜性能影响的研究进展。随着电子技术在氧化电源上的广泛应用, 氧化设备的发展趋势为更加智能化以及频率越来越高。

关键词: 镁合金; 阳极氧化; 电参数; 性能

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

Research progress in effects of electric parameters on properties of anodic coatings on magnesium alloys

ZHANG Rong-fa^{1, 2}, LI Ming-sheng¹, LONG Xiao-li³,

HE Xiang-ming¹, SHAN Da-yong², HAN En-hou²

(1. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering,

Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2. Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research,

Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

3. Department of Physics, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Anodizing is an effective method to improve the corrosion resistance of magnesium alloys, and the selected electric parameters have great effects on the properties of anodic coatings. Concepts of some electric parameters such as frequency, duty cycle, current density and final voltage were introduced and the relation between duty cycle and current density was deduced. In addition, the research progress about the effects of electric parameters on coating properties was reviewed. With the wide use of electric technology on anodizing power supply, the development trend of anodizing equipment is the intelligence and higher and higher frequency.

Key words: magnesium alloys; anodization; electric parameters; property

镁合金具有密度小, 比强度、比刚度高, 电磁屏蔽性、减震性好以及优良的切削加工和抛光性能, 在航空、汽车和 3C 产品领域具有很大的应用潜力^[1-4]。但是其耐蚀性较差, 制约了镁合金的广泛应用。镁合金常用的防护方法有电镀/化学镀、

化学转化膜、有机物涂层、阳极氧化以及在阳极氧化基础之上发展起来的微弧氧化。阳极氧化虽然设备投资大, 但其得到的氧化样品耐蚀性不仅比前 3 种方法好, 而且溶液的使用寿命长, 尤其是可以使用环保型绿色电解液, 是商业上最广泛使用的镁合

① 收稿日期: 2006-04-26; 修订日期: 2006-08-15

通讯作者: 张荣发, 教授; 电话: 0791-3801423; E-mail: rfzhang10@163.com

金表面处理技术^[5], 本文作者对此表面处理方法已进行了综述^[6]。

影响镁合金阳极氧化成膜效果的因素包括: 电解液的组成及其浓度、电参数(电压、电流)类型、幅值及其控制方式、溶液温度、pH 值及处理时间等^[7]。在镁合金阳极氧化过程中, 设备的输出电参数非常重要。首先, 它影响氧化膜的成分。研究表明, 电解液中的阴离子进入氧化膜中从而影响膜的性能, 而电参数通过改变阴离子在溶液中的传质过程从而对氧化膜的成分产生影响。能进入氧化膜中的阴离子, 必须首先通过传质到达阳极/电解液界面。电镀时, 阴离子向阳极迁移有 3 种方式^[8]: 从溶液本体向电极界面的扩散, 浓差和温差等引起的溶液对流以及电迁移。类似地, 阳极氧化时, 溶液中的阴离子也存在以上 3 种方式。溶液中的阴离子到达阳极/电解液界面后, 相互竞争按照镁离子和阴离子的浓度乘积是否大于难溶电解质的溶度积即溶度积规则, 先后在镁合金表面生成化合物。由于各种阴离子的浓度不同, 即在溶液中的移动速度不同, 电参数通过改变阴离子的传质过程从而影响阴离子在阳极/电解液表面的浓度, 最终影响氧化膜成分。

其次, 电参数与氧化膜表面形貌和结构有关。镁合金的等离子体氧化分为 3 个阶段^[9]: 传统的阳极氧化(traditional anodizing)、微弧氧化(micro-arc anodizing)和弧光氧化(arcing)。在氧化的初期, 电压升高的速度很快, 试样表面生成很薄一层绝缘膜, 同时有气体析出, 这是第一阶段, 即普通阳极氧化阶段。当电压超过某一临界值时, 样品表面出现密集、细小的火花, 这是第二阶段, 即微弧氧化阶段。在此阶段, 当使用脉冲电流的正半周时, 由于微等离子体的作用, 形成瞬间高温高压($p \approx 10^2$ GPa, $T \approx 2 \times 10^4$ K)^[10], 使氧化膜呈熔融状, 此时裹在氧化膜中的气体向外喷发。同时, 在高温作用下, 氧化膜的结构发生变化, 由非晶态向晶态转变; 在脉冲电流的断开时间或负半周时, 等离子体弧消失, 熔融的放电通道排出物在电解液的“冷淬”作用下快速凝固, 在材料表面形成多孔结构。调节电参数, 不仅可以改变脉冲能量, 也就是改变样品的表面温度, 从而使氧化膜的结构发生变化, 而且可以改变“喷发”和“冷淬”时间, 从而改变氧化膜的表面形貌。

最后, 电参数与电流效率有关。使用恰当的电流波形, 可以提高效率, 减少能量消耗^[11], 这在能源日益匮乏的今天非常重要。

阳极氧化所用电源有直流(DC)、交流(AC)和脉冲之分, 早期主要使用直流, 然后采用直流上叠加交流或脉冲电流^[12]; 按对输出的控制又有恒压和恒流之别。

1 恒流氧化和恒压氧化的比较

相对于恒流氧化^[4, 9, 13~27], 恒压氧化研究得较少^[13, 28~31]。恒流氧化就是保证氧化电流恒定, 随着氧化进行, 工作电压不断升高, 直到设定值; 恒压氧化就是将恒定电压施加到阳极, 开始电流很大, 在大电流密度下阳极氧化膜迅速生长。使用恒压氧化时, 由于阳极氧化物是非常好的电阻, 随着它厚度的增加, 电流密度不断下降, 生成的氧化物越来越不耐磨; 而恒流氧化可保证膜层性质均匀, 并且省时^[32]。张永君^[33]将恒压阳极氧化研究结果与恒流阳极氧化研究结果进行比较, 发现恒压技术存在以下缺陷: 1) 膜层生长速度十分缓慢; 2) 成膜过程非均匀进行, 难以进行数学计算和时间控制; 3) 在成膜初期大幅值的电流波动对设备造成很大的冲击。相比之下, 恒流氧化技术不存在这些缺陷, 因此表现出其优越性。本文作者在此介绍恒流阳极氧化。

2 直流氧化和脉冲电流氧化的对比

对于恒流氧化, 阳极氧化输出的电流波形有直流(DC)、交流(AC)(见图 1)和脉冲 3 种, 而脉冲又包括正(单)脉冲和双脉冲两种方式, 见图 2。

关于直流电流和脉冲电流对氧化膜的影响, 人们有不同的看法。有人认为保持镁表面附近恰当的阴离子与阳离子比例非常重要, 这是得到足够稳定和致密的保护性氧化膜的唯一条件。使用直流阳极氧化, 势必造成阳极区附近阴离子特别是 OH^- 的富集(OH^- 的移动速度很快), 从而导致氧化膜中稳定性较差的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成; 而使用一定频率的交流电流或脉冲电流可以在阳极区附近得到恰当的各种阴离子比例, 从而形成各种镁的化合物如磷酸镁、氟化镁等, 因此使用脉冲电流比直流电流优越^[34~36]; 也有人认为各种电参数对氧化膜形成过程没有显著影响^[37]。

从理论上说, 采用双脉冲(即同时含有脉冲电流的正半周和负半周), 可以使氧化膜更均匀, 孔隙率更低, 本文作者在北京某公司生产的氧化电源

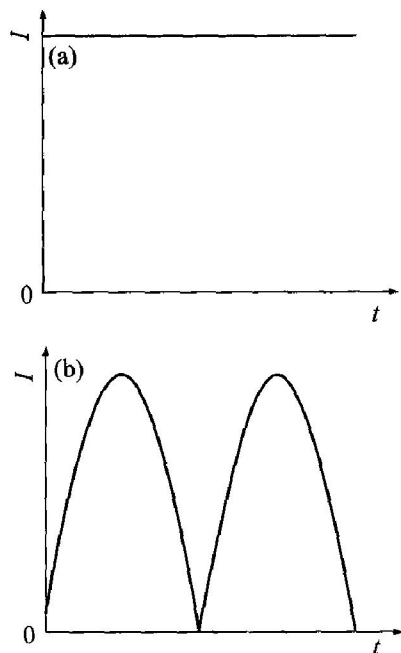


图 1 直流(a)和交流(b)波形示意图

Fig. 1 Sketch diagrams of direct current (a) and alternating current (b)

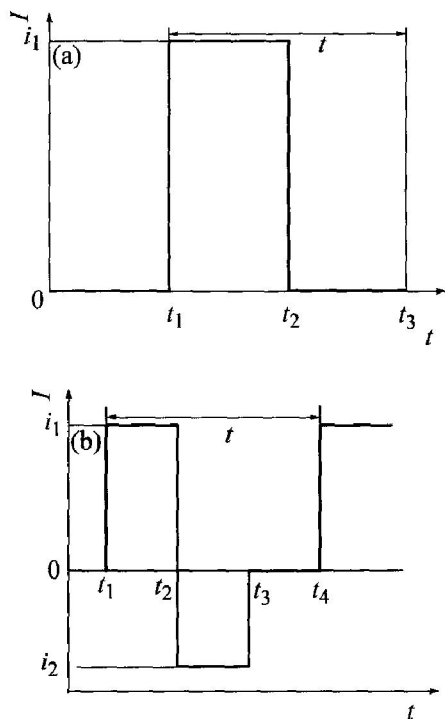


图 2 正(单)脉冲电流(a)和双脉冲电流(b)波形示意图

Fig. 2 Sketch diagrams of positive (unipolar) pulse current (a) and bipolar pulse current (b) 上确实得到了这种结果。这是因为: 当外加电压大于击穿电压后, 火花放电使试样表面局部温度很高, 对于直流氧化, 此时试样上一直有火花形成, 产生的热量无法及时被电解液带走, 放电区的温度迅速升高, 熔融态的氧化物向外喷发后形成较大气

孔; 对于双脉冲, 在电流的负半周时, 试样由阳极变为阴极, 溶液中的 H^+ 向试样迁移并在其上析出, 这能带走试样表面的热量, 可以使氧化物/电解液表面更好地冷却, 因而膜的孔隙率更少, 并且形貌更均匀^[15]。

但是在另一家公司生产的微弧氧化电源上, 本文作者^[38]也研究了双脉冲对氧化样品耐蚀性的影响。实验时只要采用双脉冲, 不管负电流密度设定得如何小, 当正电压到达一定值时, 样品表面的火花尺寸明显比同样电参数下的单脉冲大, 数量少, 导致氧化膜的孔隙率更大, 氧化样品的耐蚀性变差, 这与其他研究者的结果一致^[39]。产生这种现象的原因, 可能是火花数量与形态的转变与负向脉冲加载过程在电解质与基体之间的交界面产生大量离散气泡有联系^[39]。

对于脉冲电流, 它具有几个电参数, 下面分别进行介绍。

3 电参数的介绍

电参数有频率、电流密度、占空比(duty cycle)和终电压(final voltage)等。因为电流有正电流和负电流之分, 因此工艺参数具体又可分为: 频率、正电流密度、负电流密度、正电压、负电压、正占空比和负占空比。

对于含有正、负脉冲的波形, 如果是理想的方波脉冲, 可用 6 个参量来界定: 频率、正脉冲电流 i_1 , 正脉冲持续时间 $t_2 - t_1$, 负脉冲电流 i_2 , 负脉冲持续时间 $t_3 - t_2$ 和断开时间 $t_4 - t_3$ (见图 2(b))。

频率是单位时间脉冲震荡的次数, 即一个脉冲所用时间的倒数:

$$f = \frac{1}{t} \tag{1}$$

式中 f 为频率(Hz), t 为单个脉冲的持续时间(s):

$$t = (t_2 - t_1) + (t_3 - t_2) + (t_4 - t_3) \tag{2}$$

电流密度是主要的电源控制参数之一, 它是施加在样品单位面积上的电流值。

正平均电流 i_{m1} 和负平均电流 i_{m2} 分别为^[8]

$$i_{m1} = \frac{(t_2 - t_1) \cdot i_1}{t} \tag{3}$$

$$i_{m2} = \frac{(t_3 - t_2) \cdot i_2}{t} \tag{4}$$

正(负)占空比就是一个脉冲周期内正(负)电流工作时间与一个脉冲时间的比值, 即

$$\phi_1 = \frac{t_2 - t_1}{t} \quad (5)$$

$$\phi_2 = \frac{t_3 - t_2}{t} \quad (6)$$

式中 ϕ_1 和 ϕ_2 分别为正脉冲占空比和负脉冲占空比。

将式(5)和(6)代入式(3)和(4), 得到

$$i_{m1} = i_1 \cdot \phi_1 \quad (7)$$

$$i_{m2} = i_2 \cdot \phi_2 \quad (8)$$

从式(7)和(8)可知, 当平均电流 i_{m1} 或 i_{m2} 一定, 也就是恒流氧化时, 占空比越大脉冲电流越小。

实际上, 由于设备的原因, 图 2(b) 中的正脉冲电流 i_1 和负脉冲电流 i_2 不可能是恒定不变的, 而是波动的, 只是平均电流恒定。这类波形可以用以下 8 个参量来界定: 频率, 最大正脉冲电流 i_{p1} , 正脉冲的瞬时电流值 i_1 , 正脉冲持续时间 $t_2 - t_1$, 最大负脉冲电流 i_{p2} , 负脉冲的瞬时电流值 i_2 , 负脉冲持续时间 $t_3 - t_2$ 和断开时间 $t_4 - t_3$ (见图 3)。

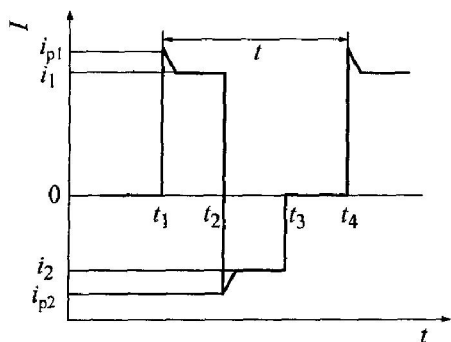


图 3 实际方波电流波形示意图

Fig. 3 Sketch diagram of practical square current waveform

在 $t_2 - t_1$ 时间段, 正脉冲电流是不断变化的, 可以用平均值 $\bar{i}_1$ 衡量其大小, 即

$$\bar{i}_1 = \frac{\int_{t_1}^{t_2} i_1 dt}{t_2 - t_1} \quad (9)$$

而在一个脉冲中, 正平均电流密度 i_{m1} 为

$$i_{m1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} i_1 dt}{t} \quad (10)$$

由式(5)、(9)和(10), 得

$$i_{m1} = \bar{i}_1 \cdot \phi_1 \quad (11)$$

从式(11)可以得出, 对于恒流氧化, 也就是一个脉冲中的电流为固定值, 即 i_{m1} 固定, 此时占空比和正脉冲时间段的平均电流密度 $\bar{i}_1$ 成反比。

同样, 负脉冲时间段的平均电流 $\bar{i}_2$ 和一个脉冲

中的负平均电流 i_{m2} 分别为

$$\bar{i}_2 = \frac{\int_{t_2}^{t_3} i_2 dt}{t_3 - t_2} \quad (12)$$

$$i_{m2} = \frac{\int_{t_2}^{t_3} i_2 dt}{t} \quad (13)$$

由式(6)、(12)和(13), 得

$$i_{m2} = \bar{i}_2 \cdot \phi_2 \quad (14)$$

无论是理想的方波脉冲还是实际的方波脉冲, 在 $t_2 - t_1$ 时间段, 试样进行氧化; 在 $t_3 - t_2$ 时间段, 试样的极性发生改变, 由阳极变成阴极; $t_4 - t_3$ 时间段为断开时间。在 $t_3 - t_2$ 和 $t_4 - t_3$ 时间段, 熔融态的氧化膜发生凝固。

终电压是氧化结束时施加在样品上的电压值。它与阳极氧化所用的电源、电解液的击穿电压以及氧化膜的类型有关。

本文作者使用不同的氧化设备, 在同样的电解液中氧化同样的镁合金, 为了使氧化膜的厚度一致, 使用频率高的氧化电源选定的终电压比频率很低的电源高。

其次, 终电压还与电解液的击穿电压有关。对于依靠火花放电形成氧化膜的工艺, 终电压一般大于击穿电压; 相反, 对于不是依靠火花放电形成氧化膜的工艺, 它一般小于击穿电压。击穿电压 U_B (breakdown or sparking voltages) 是产生火花的声音第一次能清晰地听到时, 通过一台真空管式伏特计记下的电压值^[40]。当工作电压达到击穿电压后, 电压升高速度明显降低, 同时试样上产生火花并有气体析出。火花的产生, 表明电子电流流过了氧化膜并且此时氧气的析出由正常的隧道机制(tunneling mechanism)转化成包括雪崩增殖(avalanche multiplications)在内的一种机制^[41], 氧化膜由非晶态变成晶体。击穿电压与基体材料^[41~42]、电解液的种类和浓度^[42~43]以及电解液的电阻率(ρ)有关^[40, 44], 经验公式为^[40]

$$U_B = a_B + b_B \lg \rho \quad (15)$$

式中 a_B 、 b_B 对一定的金属和电解液组成为常数, 其它的因素如电流密度^[43~44]、溶液温度^[40~41]、电解液的搅拌速度^[42]、是否形成过氧化膜等都不会显著影响它^[42, 45]。但最近有人研究得出击穿电压与电流密度有关, 并且使用的电流密度越大, 击穿电压越低^[9]。

最后, 终电压还与氧化膜的类型有关。对于镁合金阳极氧化的经典工艺 HAE 和 DOW17, 随终电压的不同, 可以得到 3 种性能各异的膜层, 见表 1。

表 1 HAE 和 DOW17 两种方法获得的膜层类型及其性能^[46]

Table 1 Coating types and properties obtained by HAE and DOW17 methods^[46]

Type of coating	Process	Final voltage/ V	Current density/(A · dm ⁻²)	Time/ min	Appearance	Properties
Soft coating	HAE	9	4 (Alternating current)	15 ~ 20	Cream yellow	Thin coating, low hardness,
	DOW17	40	(Alternating current)	1 ~ 2	Colorless	good toughness and bad corrosion resistance
Light coating	HAE	60	1.8 ~ 2.0 (alternating current)	40 ~ 50	Fulvous	High corrosion resistance and
	DOW17	60 ~ 75	(Alternating current)	2.5 ~ 5	Grass green	served as a paint base
Hard coating	HAE	85	1.8 ~ 2.0	60 ~ 75	Dark tan	High hardness, good wear and corrosion resistance, high brittleness

4 电参数的影响

4.1 频率

频率的高低是衡量氧化电源质量好坏的一个重要指标, 近年来阳极氧化电源的质量不断提高, 主要表现在频率越来越高以及计算机控制技术在这方面得到了广泛应用。

关于频率对氧化膜的影响, 目前研究结果基本一致, 即随着频率的增加, 陶瓷层的致密度明显提高^[47], 耐蚀性呈现逐渐增加的趋势^[48], 即高频率对氧化膜的性能有益处。对于恒流氧化, 它是以氧化时间或终电压为实验结束与否的判据, 氧化膜的厚度主要由终电压决定, 与频率关系不大。阳极氧化时, 一旦工作电压大于击穿电压后, 样品表面会产生火花, 使阳极表面局部温度很高。此时频率越高, 一个脉冲的时间越短, 单位时间脉冲震荡的次数越多, 这样一次击穿时的能量就小; 另外脉冲时间短, 在正占空比保持不变的条件下, 每次氧化持续的时间短, 这样一方面电解液有更多的时间冷却试样, 另一方面喷发出的熔融物量少。以上两种作用的结果均使得氧化膜孔的直径减小, 耐蚀性得到提高。但是频率越高, 在恒流控制下其电压也越高。如果频率过高, 随时间的延长会导致超过电源控制的电压范围, 而使电源无法运行^[48]。

4.2 电流密度

电流密度是影响能量大小的主要因素之一, 它与产生火花放电所需的时间和氧化膜的厚度、表面形貌、耐蚀性以及组成密切相关。

随着电流密度的升高, 即微弧氧化反应过程中的驱动力增大, 提供等量的电量所需的时间缩短,

所以电流密度的升高导致了产生火花所需的时间缩短^[49]; 在同样的氧化时间下, 氧化膜的厚度表现出近似线性增加^[4, 48~50]; 陶瓷层表面由于火花放电形成的微孔数量逐渐减少, 微孔孔径逐渐增大; 耐蚀性呈现出先增强后降低的趋势^[48, 49]。电流密度增大, 有利于氧化膜的生长, 达到同样的终电压所需时间缩短。但是电流密度过大, 使得单脉冲放电能量太大, 导致放电通道冷却凝固后留下的微孔孔径增大, 从而使氧化膜的耐蚀性下降。

为了得到性能优异的阳极氧化膜, 一些文献采用分级式电流控制方式^[39, 48, 51~53], 如 Shi 等^[51]研究了电流密度波形对氧化膜性能的影响, 结果表明为了得到耐蚀性更好的氧化膜层, 应该在不同的氧化阶段使用不同的电流密度: 在氧化的第一阶段(电压 0~ 10 V)和第二阶段(电压 10~ 190 V), 使用大的电流密度提高氧化效率, 而在氧化的第三阶段(电压大于 190 V), 使用小的电流密度使氧化膜孔最小化或封孔从而提高氧化膜的耐蚀性。

现在一般在反应前期使用较大的电流密度, 一方面可以使基体表面快速形成氧化膜, 防止基体腐蚀, 另一方面可以缩短氧化时间。这对于大量生产特别是流水作业和自动生产线来说, 尤其重要; 而在反应结束时, 使用较小的电流密度, 这样使单脉冲放电能量小, 从而降低氧化膜的孔隙率以提高氧化样品的耐蚀性。这与电镀开始时使用大的电流密度进行闪镀然后降低电流密度相类似。

电流密度还会影响氧化膜的组成。在 3 mol/L KOH+ 0.6 mol/L KF+ 0.21 mol/L Na₃PO₄ 溶液中, 当电流密度为 5 mA/cm² 时, 氧化膜由 MgO 和 MgAl₂O₄ 两种物质组成, 而当电流密度为 15 mA/cm² 时, 氧化膜仅由单一的 MgAl₂O₄ 组成^[14]。

另外, 电流密度也会影响氧化膜层表面粗糙

度^[50]以及膜层显微硬度^[54]。

4.3 终电压

由于使用恒流氧化,也就是式(3)和(10)中的 i_{m1} 固定,氧化膜的厚度主要与电流密度和氧化时间有关,也就是主要由终电压决定。电流密度越大,氧化时间越长,终电压越高,氧化膜的厚度越厚。

处理电压对微弧氧化膜层的微观组织结构和成分有显著影响,并且随着处理电压的增加,MgO的含量明显增加^[29, 30, 55]。这是因为在低电压时,火花放电小,因而试样表面的温度低,而当施加电压很高时,火花变大,试样表面温度高,满足类似“烧结”的条件,高的热量引起氢氧化物脱水从而在火花区形成致密的氧化物^[56]。

由于微弧氧化膜层的微观组织结构与成分直接影响其耐蚀性,因此终电压与氧化膜的耐蚀性密切相关,但它们之间不存在简单的对应关系^[29, 30, 55, 57~58]。正终电压对氧化膜耐蚀性的影响是两方面的:一方面,终电压越高,氧化膜的厚度越厚;如果氧化膜的孔隙率(由孔的大小和孔与孔之间的距离决定)基本保持不变,则氧化膜的耐蚀性随膜厚的增加而提高;另一方面,终电压越高,试样上产生的火花越大,导致氧化膜孔的直径增大^[24],虽然此时氧化膜的厚度增加了,但陶瓷层的耐蚀性反而下降^[59]。因此,终电压与氧化膜的耐蚀性不成简单的对应关系,需根据所采用的工艺以及氧化样品的使用场合,经过反复实验确定。在生产过程中,采用逐步加压方式可以提高膜的致密性,提高耐腐蚀性能^[60]。

4.4 占空比

关于占空比对氧化膜性能的影响,目前的研究结果不一致。有的结果表明:在高频下,占空比越大,陶瓷层表面粗糙度越大,越粗糙;占空比越小,陶瓷层表面粗糙度越小,越光滑。而在低频率下,占空比对陶瓷层的表面粗糙度影响不明显^[47]。张先锋等^[48]的研究结果为随占空比的不断升高,陶瓷层的厚度变化不大,腐蚀性呈现下降趋势。

本文作者^[38]研究了占空比对氧化样品耐蚀性的影响,认为当终电压不是很高时,占空比与耐蚀性之间没有一一对应的关系,关键在于它与其他电参数如何匹配。由于实验中使用恒流氧化,也就是 i_{m1} 或 i_{m2} 固定,氧化膜的厚度主要由终电压决定。当电流密度和频率都固定后,正占空比对氧化膜耐蚀性的影响是两方面的:一方面,正占空比越大,

一个脉冲周期内工作的时间就越长,也就是试样氧化的时间越长,这会使氧化膜孔的直径增大,从而对耐蚀性不利;另一方面,由于是恒流氧化,即平均电流 $\bar{i}_{m1}$ 是固定的,根据式(7)或(11),当正占空比越大时,脉冲电流 i_1 或正脉冲时间段的平均电流越小,这对提高氧化样品的耐蚀性有利。在正、反两个方面综合作用下,占空比与氧化膜的耐蚀性不成一一对应关系。

占空比不仅影响氧化膜的耐蚀性,而且与它的表面形貌有关。当终电压很高时,占空比对氧化样品的外观影响很大。本文作者^[38]研究了在频率600 Hz、电流密度20 mA/cm²、终电压480 V时占空比分别为15%、25%和35%对氧化样品外表的影响,随着占空比的增加,氧化膜表面变得越来越疏松。

以上介绍了电参数对氧化膜性能的影响,需要强调的是,由于各研究者所使用的电解液不同,选择电参数时还需与所使用的电解液相匹配。文献[12]介绍了一些经典镁合金阳极氧化工艺参数。

5 发展方向

Mg合金阳极氧化技术经过半个多世纪的发展,取得了许多成果,同时参照其它领域的阳极氧化技术成果,作者认为镁合金阳极氧化电参数的发展趋势为:

1) 随着计算机技术在氧化电源上的应用,氧化设备的发展趋势为频率越来越高和更加智能化,通过微机控制,使多个脉冲波形相互组合,以保证氧化膜不同生长阶段工艺曲线的分段设定^[48, 51~52];

2) 不再局限于传统上的恒流氧化或恒压氧化,可能是两者的组合,如采用先施加较高的电压在阳极表面产生一定的电流,然后调节交流叠加直流电压来保证恒流氧化^[24~25],也可采用在交流上叠加直流^[61],还可采用在氧化的初期使用恒流阳极氧化,一旦达到设定的终电压后,就采用恒压阳极氧化^[56, 62];

3) 为了得到满足需要的氧化膜,必须综合考虑工件的服役条件以及电参数之间的相互制约。最好进行正交实验,以获得最佳工艺参数组合。

REFERENCES

- [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.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, WANG Dian-zuo, et al.

- A proposal on acceleration development of metallic magnesium industry in China[J]. *Materials Review*, 2001, 15(4): 5-7.
- [2] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. The science, technology, and applications of magnesium[J]. *JOM*, 1998, 5(9): 30-34.
- [3] Decker R F. The renaissance in magnesium[J]. *Advanced Materials and Processes*, 1998, 154(3): 31-33.
- [4] Sharma A K, Rani R U, Giri K. Studies on anodization of magnesium alloy for thermal control applications[J]. *Metal Finishing*, 1997, 95(3): 43-51.
- [5] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—A critical review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 336: 88-113.
- [6] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚, 等. 镁合金阳极氧化研究进展与展望[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1136-1148.
- ZHANG Rong-fa, SHAN Da-yong, HAN En-hou, et al. Status and prospect of anodization on magnesium and its alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1136-1148.
- [7] 张永君, 严川伟, 王福会, 等. 镁及镁合金环保型阳极氧化电解液及其工艺[J]. *材料保护*, 2002, 35(3): 39-41.
- ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, WANG Fu-hui, et al. Environmental-friendly bath solution and process for anodization of magnesium and its alloys[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(3): 39-41.
- [8] 黄子勋. 实用电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 17.
- HUANG Zixun. *Applied Plating Technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 17.
- [9] Verdier S, Boinet M, Maximovitch S, et al. Formation, structure and compositions of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodizing[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47: 1429-1444.
- [10] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122: 73-93.
- [11] Beauvir J. Oxidizing Electrolytic Method for Obtaining a Ceramic Coating at the Surface of a Metal[P]. US Patent: 6808613, 2004-10-26.
- [12] Kuhn A. Plasma anodizing of magnesium alloys[J]. *Metal Finishing*, 2003, 101(9): 44-50.
- [13] Khaselev O, Yahalom J. The anodic behavior of binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(7): 1149-1160.
- [14] Khaselev O, Weiss D, Yahalom J. Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions under sparking[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(5): 1757-1761.
- [15] Khaselev 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.
- [16] Bonilla F A, Berkani A, Skeldon P, et al. Enrichment of alloying elements in anodized magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44: 1941-1948.
- [17] Bonilla F A, Berkani A, Liu Y, et al. Formation of anodic films on magnesium alloys in an alkaline phosphate electrolyte[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(1): B4-B13.
- [18] Ono S, Asami K, Osaka T, et al. Structure of anodic films formed on magnesium[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(3): L62-L63.
- [19] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. ZM5 镁合金微弧氧化膜的生长规律[J]. *金属热处理学报*, 1998, 19(3): 42-45.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Growth regularity of ceramic film in microarc oxidation on cast magnesium alloy[J]. *Transactions of Metal Heat Treatment*, 1998, 19(3): 42-45.
- [20] 薛文斌, 邓志威, 张通和, 等. 铸造镁合金微弧氧化机理[J]. *稀有金属材料与工程*, 1999, 28(6): 353-356.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, ZHANG Tong-he, et al. Microarc oxidation mechanism of a cast magnesium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1999, 28(6): 353-356.
- [21] 李建中, 邵忠财, 田彦文, 等. 不同含磷电解液在微弧氧化过程中的作用[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2004, 24(4): 222-225.
- LI Jian-zhong, SHAO Zhong-cai, TIAN Yan-wen, et al. The action of the forms of P element on the process of the microarc oxidation[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2004, 24(4): 222-225.
- [22] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coatings for magnesium alloys[J]. *Metal Finishing*, 1994, 92(3): 39-44.
- [23] McNeill W. The Cr-22 coating for magnesium[J]. *Metal Finishing*, 1955, 53(12): 57-59.
- [24] 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.

- [25] Xia S J, Yue R, Rateick R G Jr, et al. Electrochemical studies of AC/DC anodized Mg alloy in NaCl solution[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(3): B179 - B187.
- [26] Mato S, Alcalá G, Skeldon P, et al. High resistivity magnesium-rich layers and current instability in anodizing a Mg/Ta alloy[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1779 - 1792.
- [27] Abulsain M, Berkani A, Bonilla F A, et al. Anodic oxidation of Mg-Cu and Mg-Zn alloys[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 899 - 904.
- [28] Khaselev O, Yahalom J. Constant voltage anodizing of Mg-Al alloys in KOH-Al(OH)₃ solutions[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(1): 190 - 193.
- [29] Mizutani Y, Kim S J, Ichino R, et al. Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169 - 170: 143 - 146.
- [30] Kim S J, Okido M, Mizutani Y, et al. Formation of anodic films on Mg-Al alloys in NaOH solutions at constant potentials [J]. Materials Transactions, 2003, 44(5): 1036 - 1041.
- [31] Fukuda H, Matsumoto Y. Effects of Na₂SiO₃ on anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3 mol/L KOH solution [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 2135 - 2142.
- [32] Grubbs C A. Anodizing by current density-an update [J]. Metal Finishing, 1999, 97(9): 71 - 73.
- [33] 张永君. 镁及镁合金环保型阳极氧化表面改性技术研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2003: 49 - 65.
- ZHANG Yong-jun. Study on Environmentally Friendly Anodizing Surface Modification for Magnesium and Its Alloys[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2003: 49 - 65.
- [34] Schmeling, Edith L, Roschenbleck, et al. Method of Preparing the Surfaces of Magnesium and Magnesium Alloys[P]. US Patent: 4976830, 1990 - 12 - 11.
- [35] Schmeling, Edith L, Roschenbleck, et al. Method of Producing Protective Coatings that are Resistant to Corrosion and Wear on Magnesium and Magnesium Alloys[P]. US Patent: 4978432, 1990 - 12 - 18.
- [36] Bartak, Duane E, Lemieux, et al. Hard Anodic Coating for Magnesium Alloys [P]. US Patent: 5470664, 1995 - 11 - 28.
- [37] Kurze, Peter, Banerjee, et al. Method of Producing Oxide Ceramic Layers on Barrier Layer-Forming Metals and Articles Produced by the Method[P]. US Patent: 5385662, 1995 - 01 - 31.
- [38] 张荣发. 镁合金阳极氧化与电偶腐蚀的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2005: 52 - 79.
- ZHANG Rong-fa. Study of Anodization and Galvanic Corrosion in Magnesium Alloys[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2005: 52 - 79.
- [39] WANG Li-shi, CAI Qi-zhou, WEI Bo-kang, et al. Characterization of oxide films formed on magnesium alloys using bipolar pulse microarc oxidation in phosphate solutions[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 600 - 605.
- [40] Burger F J, Wu J C. Dielectric breakdown in electrolytic capacitors[J]. J Electrochem Soc, 1971, 118(12): 2039 - 2042.
- [41] Vijh A K. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunneling[J]. Corrosion Science, 1971, 11: 411 - 417.
- [42] Wood G C, Pearson C. Short communication of dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metal[J]. Corrosion Science, 1967, 7: 119 - 125.
- [43] Yahalom J, Hoar T P. Galvanostatic anodizing of aluminum[J]. Electrochimica Acta, 1970, 15: 877 - 884.
- [44] Ikonopisov S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films[J]. Electrochimica Acta, 1977, 22: 1077 - 1082.
- [45] Yahalom J, Zahavi J. Experimental evaluation of some electrolytic breakdown hypotheses[J]. Electrochimica Acta, 1971, 16: 603 - 607.
- [46] 张津, 章宗和, 曾荣昌, 等. 镁合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 231.
- ZHANG Jin, ZHANG Zong-he, ZENG Rong-chang, et al. Magnesium Alloys and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 231.
- [47] 郝建民, 陈宏, 张荣军. 电参数对镁合金微弧氧化陶瓷层致密性和电化学阻抗的影响[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(6): 249 - 251.
- HAO Jian-min, CHEN Hong, ZHANG Rong-jun. Effects of electric parameters on density and electrochemical impedance of ceramic layer made by microarc oxidation on magnesium alloy[J]. Corrosion & Protection, 2003, 24(6): 249 - 251.
- [48] 张先锋, 蒋百灵. 能量参数对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 141 - 143.
- ZHANG Xian-feng, JIANG Bai-ling. Effects of energy parameters on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(3): 141 - 143.

- [49] 郭洪飞, 安茂忠, 徐 莘, 等. 电流密度对镁合金微弧氧化过程及氧化陶瓷膜性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1554 - 1557.
- GUO Hong-fei, AN Mao-zhong, XU Shen, et al. Effects of current density on mechanism of micro-arc oxidation and property of ceramic coating formed on magnesium alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(10): 1554 - 1557.
- [50] 梁 军, 郭宝刚, 田 军, 等. 工艺参数对 AZ91C 镁合金生成微弧氧化膜层的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(2): 262 - 265.
- LIAN Jun, GUO Bao-gang, TIAN Jun, et al. Influence of process parameters on microarc oxidation coatings on AZ91C magnesium alloys[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2005, 23(2): 262 - 265.
- [51] 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.
- [52] 蒋百灵, 张先锋. 镁合金微弧氧化陶瓷层的生长过程及其耐蚀性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 97 - 101.
- JIANG Bai-ling, ZHANG Xian-feng. Growth process and corrosion resistance of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(2): 97 - 101.
- [53] Cai Q, Wang L, Wei B, et al. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12 - 13): 3727 - 3733.
- [54] 罗胜联, 戴 磊, 周海梅, 等. 镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2005, 32(3): 15 - 18.
- LUO Sheng-lian, DAI Lei, ZHOU Hai-mei, et al. Research on environmental-friendly anodizing process for magnesium alloys[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2005, 32(3): 15 - 18.
- [55] 姚美意, 周邦新, 王均安. 电压对镁合金微弧氧化膜组织及耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2005, 38(6): 7 - 10.
- YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin, WANG Jun-an. Effect of working voltage on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on MB5 magnesium alloy [J]. Materials Protection, 2005, 38(6): 7 - 10.
- [56] Hsiao H Y, Tsai W T. Characterization of anodic films formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190: 299 - 308.
- [57] Blawert C, Heitmann V, Dietzel W, et al. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 68 - 72.
- [58] 王燕华, 王 佳, 张际标. 镁合金微弧氧化过程中不同电压下获得膜层的性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 267 - 270.
- WANG Yan-hua, WANG Jia, ZHANG Ji-biao. Properties of anodic coatings on AZ91D Mg alloys during micro-arc oxidation process [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(5): 267 - 270.
- [59] 郝建民, 陈 宏, 张荣军, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4), 988 - 991.
- HAO Jian-min, CHEN Hong, ZHANG Rong-jun, et al. Corrosion resistance of magnesium alloy micro-arc oxidization ceramic coating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 988 - 991.
- [60] 龚巍巍, 张 乐, 吴晓玲, 等. 镁合金等离子体微弧氧化过程控制的研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(1): 77 - 80.
- GONG Wei-wei, ZHANG Le, WU Xiao-ling, et al. Controlling process of plasma microarc oxidation on magnesium alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(1): 77 - 80.
- [61] Timoshenko A V, Magurova Y V. Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199: 135 - 140.
- [62] Hsiao H Y, Tsung H C, Tsai W T. Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199: 127 - 134.

(编辑 何学锋)