doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.04.010

# 电镀 Al-Mn 合金及后续阳极氧化对镁合金 防护性能的影响

## 张吉阜<sup>1</sup>, 严川伟<sup>2</sup>, 王福会<sup>2</sup>, 刘 敏<sup>1</sup>, 邓畅光<sup>1</sup>

(1.广州有色金属研究院,广州 510650; 2.中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点试验室,沈阳 110016)

**摘** 要:为提高镁合金的耐腐蚀性能,采用无机熔盐电镀技术在镁合金表面电镀铝锰合金,其后在草酸溶液中对铝锰合金镀层进行阳极氧化处理,以制备耐蚀性优良的阳极氧化膜。采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等对阳极氧化膜的微结构进行表征,采用电化学测试方法对阳极氧化膜的耐腐蚀性能进行评价。结果表明,Al-Mn 合金镀层在草酸溶液中形成的阳极氧化膜主要由稳态的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和亚稳态的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>所组成,并含有少量的 MnO<sub>2</sub> 及 Al(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,该阳极氧化膜具有很强的绝缘特性,其腐蚀电流密度较 Al-Mn 合金镀层下降了约 3 个数量级,较基体镁合金下降了约 6 个数量级,极大地提高了镁合金的耐腐蚀性。

关键词:镁合金;铝锰合金镀层;阳极氧化;耐腐蚀性

中图分类号: TG174.441 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2012)04-0062-06

#### Influence of Al-Mn Alloy Plating and Post Anodizing on Corrosion Resistance of Mg Alloy

ZHANG Ji-fu<sup>1</sup>, YAN Chuan-wei<sup>2</sup>, WANG Fu-hui<sup>2</sup>, LIU Min<sup>1</sup>, DENG Chang-guang<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650; 2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016)

**Abstract**: To improve the corrosion resistance properties of Mg alloys, Al–Mn alloy coating was pre-plated on magnesium alloy through molten salt electroplating, the Al–Mn alloy plating was then anodized in oxalic acid solution to prepare an anode film on magnesium with much more corrosion resistance. The microstructure, composition and phase constituents of the oxidation film was investigated by scanning electron microscopy (SEM), X–ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X–ray diffraction (XRD), while the corrosion behaviors of the anode film was tested by electrochemical measurements. Results show that the oxidation film formed on Al–Mn alloy plating in oxalic acid solution is mainly composed of  $\alpha$ –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with a small amount of MnO<sub>2</sub> and Al(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. This kind of oxidation film considerably shows good insulativity and enhanced the corrosion resistance of magnesium alloy, reducing the corrosion current density of Al–Mn alloy plating and Mg alloy substrate by 3 and 6 orders of magnitude, respectively.

Key words: Mg alloy; Al-Mn alloy plating; anodizing; corrosion resistance

0 引 言

镁合金具有密度小、比强度高、电磁屏蔽性

能好等优点,被誉为21世纪绿色工程材料,在汽车工业、宇航工业及电子工业中具有广泛的应用

收稿日期: 2012-04-28; 修回日期: 2012-06-07

作者简介:张吉阜(1981-),男(汉),湖南郴州人,工程师,博士;研究方向:金属腐蚀与防护

网络出版日期: 2012-07-06 08:55; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120706.0855.004.html 引文格式:张吉阜,严川伟,王福会,等.电镀 Al-Mn 合金及后续阳极氧化对镁合金防护性能的影响 [J].中国表面工程,2012,25 (4):62-67. 价值,然而镁的高化学活性及易腐蚀的特点,极 大限制了镁合金应用<sup>[1]</sup>。

电镀铝是一种在金属表面制备高质量铝涂 层的简易方法,涂层的厚度及质量可由电镀时 间、电流密度及电解液成分加以控制和优化。采 用较低共晶温度的氯化物熔盐体系,在镁合金表 面电镀铝锰合金镀层,所获得的铝锰合金镀层表 现出了优异的耐蚀性及装饰性<sup>[2]</sup>。而对铝锰合 金镀层进行电化学阳极氧化后可形成化学稳定 性更好的氧化膜层,可大大提高材料表面的耐磨 性与耐蚀性<sup>[3-5]</sup>。

铝的阳极氧化工艺存在硫酸阳极氧化<sup>[6]</sup>、草酸阳极氧化<sup>[7-8]</sup>、铬酸阳极氧化<sup>[9]</sup>等类型,其中草酸电解液与硫酸电解液相比对铝及氧化膜的溶解性小,而与铬酸溶液相比则显得更为环保。此外草酸阳极氧化膜具有孔隙率低,膜层耐蚀性、耐磨性和电绝缘好等特性。文中基于镁合金表面电镀铝锰合金的工作基础,采用草酸溶液对 Al-Mn合金镀层进行阳极氧化处理,研究镀层的氧化成膜机理及后续阳极化处理对材料防护性能的影响.

#### 1 试验方法及过程

#### 1.1 基材及预处理

试验采用变形镁合金 AZ31B(2.5%~3.5% Al, 0.6%~1.4% Zn, 0.2%~1.0% Mn, 余量 Mg),切割成 15 mm×15 mm×7 mm 试片,经过 切割、打磨和除油后备用。为提高镀层与基体的 结合力,首先对 AZ31B 镁合金进行预镀锌处理。

#### 1.2 电镀铝锰合金

在熔融盐体系中对镁合金进行电镀铝锰合金 镀层<sup>[10]</sup>,其中熔盐电解液配比为 AlCl<sub>3</sub>: NaCl: KCl: MnCl<sub>2</sub> = 77:11:11:1(重量比), 阴极电 流密度为 40 mA/cm<sup>2</sup>, 电镀时间为 30 min。制备 的 Al-Mn 合金镀层厚约 20  $\mu$ m, 锰的质量分数约 为 22%。

## 1.3 分析测试

以 XL-30FEG(PHILIPS) 扫描电子显微镜 及 EDAX 能谱分析仪对镀层的表面形貌、截面形 貌及元素成分进行分析,以 Bruker AXS D8 X 射 线衍射仪对镀层的相成分进行分析。采用了 X 射线光电子能谱表面分析方法(XPS, ESCALAB 250, VG 公司) 对试样处理过程中表面元素的成 分及化学状态进行分析。选用质量分数为 3.5% NaCl 溶液为腐蚀介质,采用三电极体系,以铂片 为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试样 品为工作电极,对试样进行动电位极化曲线测 量,扫描速率为 0.5 mV/s。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 氧化成膜过程

图1显示了在草酸溶液中分别对纯铝片及 铝锰合金镀层进行阳极氧化处理时阳极电压随 时间的变化关系。对于纯铝的氧化过程,阳极电 压首先经历了一个迅速上升的过程,这通常对应 于阳极氧化膜致密层的形成过程,而当电压上升 到氧化膜的击穿电压时,阳极电压出现下降现 象,此时阳极氧化膜开始发生局部击穿现象,其 外层开始出现多孔状膜层的生长,而阳极电流为 氧化膜的漏电电流,最后阳极电压维持在一个稳 定值(39 V)而不再发生变化,此时氧化膜致密内 层的生长与多孔外层的溶解相互达到平衡,其致 密内层厚度基本保持不变,而多孔外层厚度不断 增加<sup>[11]</sup>。铝锰合金镀层在阳极氧化时,开始阶段 也出现了电压的迅速上升,出现了致密内层的快 速生长,随后阳极电压逐渐下降,出现了膜层的 击穿与漏电现象,多孔状外层膜开始形成。值得 注意的是,Al-Mn 合金镀层阳极氧化时的阳极电 压大约在 89 V 左右,远大于相同条件下纯铝的 阳极电压 39 V,说明 Al-Mn 合金镀层阳极氧化 膜比纯铝阳极氧化膜的绝缘性更强。



图 1 氧化过程中阳极电压随时间的变化关系

Fig. 1 The change of anode voltage as a function of time during the anodic oxidation treatment

#### 2.2 表面形貌

纯铝在草酸溶液中氧化后表面呈无色透明状,而 Al-Mn 合金镀层氧化后表面呈紫红色,具有一定的装饰性。

图 2(a)为 Al-Mn 合金镀层阳极氧化膜的截 面形貌。可以看出氧化膜完整的覆盖在 Al-Mn 合金表面,但是厚度不均匀,一般镀层表面凸起 部分氧化膜厚一些,凹下部分氧化膜薄一些,这 可能是由于突起部分电流密度过于集中,氧化膜 快速生长所致。在草酸溶液中氧化 10 min 后,氧 化膜的厚度为 2~4 μm。图 2(b)的表面形貌可 以看出,氧化膜呈多孔状,孔径大小约为 0.1 μm, 氧化孔分布均匀。



(a) Surface morphology (b) Cross-section morphology

图 2 阳极氧化膜微观形貌 Fig. 2 Micrographs of oxidation film

#### 2.3 成分及结构分析

为进一步表征氧化膜中各元素的含量及化 学状态,采用 XPS 对氧化膜进行分析。图 3 的结 合能图谱显示,氧化膜中出现了 O、Al、Mn、Ca、C 等元素,其中 O、Al 和 Mn 元素是氧化膜的组成 元素,Ca 元素可能是由于草酸试剂不纯而出现的 杂质元素,C元素可能是氧化膜中存在少量草酸盐化合物。定量分析表明,氧化膜中Al、Mn和O元素的原子百分比分别为38.8%、1.6%和54.9%。



图 3 Al-Mn 合金镀层氧化膜的 XPS 图谱 Fig. 3 XPS spectra for oxidation film

图 4 为 Al、Mn 和 O 元素的电子结合能图 谱,并采用了计算机软件(XPSPEAK)对其进行 分峰处理。图 4(a)显示,阳极氧化膜中 Al 2p3/2 的特征峰结合能位于 74.8 eV,对应于  $Al_2O_3$  或 Al(OH)<sub>3</sub> 中 Al-O 键的结合能,没有出现单质铝 的特征峰,说明阳极氧化处理后镀层表面铝元素 已完全转变为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al(OH)<sub>3</sub> 的化合态形 式<sup>[12]</sup>。锰元素的结合能图谱经分峰处理后在 642.1 eV和646.8 eV处出现特征峰(图4(b)), 分别对应于 MnO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>4</sub> 中锰元素的价态形 式,其中 MnO<sub>2</sub> 的峰面积比 MnO<sub>4</sub> 大一些。据此 可以推断,阳极氧化处理使 Al-Mn 合金镀层中 的 Mn 元素氧化为 MnO<sub>2</sub>, 而部分 MnO<sub>2</sub> 又可能 进一步被氧化为价态更高的 MnO<sub>4</sub>。图 4(c)中 O 的结合能经分峰处理后在 532.2 eV、531.3 eV 和 529.5 eV 出现特征峰,分别对应于  $Al_2O_3$ 、 Al(OH)<sub>3</sub>和 MnO<sub>2</sub> 中氧元素的结合能状态,进一 步证实了 Al 被氧化成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al(OH)<sub>3</sub>, 而 Mn 被氧化成 MnO<sub>2</sub>。

图 5 为阳极氧化膜的 XRD 衍射图谱。由于 X 射线穿透深度大,图谱中有来自基体镁和底层 锌的强衍射峰。除此之外主要出现了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰<sup>[13]</sup>。其中  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为亚稳 态结构,可能由 Al(OH)<sub>3</sub> 脱水而得;而  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (刚玉)可能是在阳极氧化过程中直接形成的,它 是具有高硬度和高耐蚀特征的稳态相。





Fig. 4 Binding energy spectra of various elements in oxidation film

铝在酸性溶液中进行阳极氧化时,金属铝同 时存在氧化成膜和氧化膜的溶解过程,它们之间 是相互对立而又密切关联的。铝阳极同时发生 形成氧化铝膜和氧化铝溶解两个反应,过程 如下<sup>[14]</sup>:

$$2\mathrm{Al} + 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3} + 6\mathrm{H}^{+} + 6\mathrm{e}^{-} \qquad (1)$$

$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$$
 (2)

其中,(1)为成膜过程,(2)为膜溶解过程。

Al-Mn 合金镀层中锰质量分数为 22% 左 右,Mn 元素以固溶态形式或金属玻璃的方式存 在于镀层当中, Mn 元素在氧化过程将直接转换 为氧化物 MnO<sub>2</sub>:

$$Mn+2H_2O \rightarrow MnO_2+4H^++4e^- \qquad (3)$$

由于阳极氧化中电极表面具有强氧化性,部分 MnO<sub>2</sub> 可被进一步氧化成价态更高的 MnO<sub>4</sub>:

$$MnO_2 + 4OH \rightarrow MnO_4 + 2H_2O + 3e^-$$
 (4)

MnO<sub>4</sub> 与阳离子 Al<sup>3+</sup>结合后形成沉淀物 Al (MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:

$$Al^{3+} + 3MnO_4^{-} = Al(MnO_4)_3$$
 (5)

 $Al(MnO_4)_3$ 为深紫色固态,而 Al-Mn合金 氧化膜呈紫红色,据此可以判断阳极氧化膜的外 观颜色是由于氧化膜中存在少量  $Al(MnO_4)_3$ 所致。



图 5 阳极氧化膜的 XRD 衍射图谱 Fig. 5 XRD spectra for oxide film

## 2.4 耐蚀性

采用动电位极化曲线对 Al-Mn 合金镀层草 酸阳极氧化后的腐蚀行为进行测试,结果如图 6 所示。可见 Al-Mn 合金镀层经阳极氧化后自腐 蚀电位由-0.76V<sub>SCE</sub>升高到了-0.43V<sub>SCE</sub>,提高了 约 330 mV。Al-Mn 合金镀层经阳极氧化后腐蚀 电流密度明显下降,由 1.5×10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup> 下降到 2.9×10<sup>-11</sup> A/cm<sup>2</sup>,下降了约 3 个数量级,而较基 体镁合金相比则下降了约 6 个多数量级,无幅度 提高了材料表面的耐蚀性能。此外阳极氧化膜 在阳极极化时表现出了钝化行为,与 Al-Mn 合 金表面自发钝化膜相比,阳极氧化膜在极化过程 中一直处于钝化状态,没有出现膜层的击穿现 象,说明 Al-Mn 合金镀层的阳极氧化膜比自身 表面形成的钝化膜具有更高的绝缘特性,表现出 了更加优异的耐蚀能力。

阳极氧化膜的绝缘性和耐蚀性还可从电化学 阻抗谱中反应出来,如图 7 所示。从 Nyquist 图 (图 7(a))中可以看出,镁合金 AZ31B 的阻抗谱由 一半径较大的高频容抗弧和一半径较小的低频 容抗弧所组成,其中低频端容抗弧半径小,容抗



图 6 动电位极化曲线





图 7 电化学阻抗谱结果

Fig. 7 The results of electrochemical impedance spectroscapy 特征不明显,反映了镁合金表面自发形成的氧化 膜不致密、稳定性差。Nyquist图中Al-Mn合金 镀层同样由两个容抗弧组成,低频端容抗弧不 全,但半径很大。分析可知,低频容抗弧的出现 反映了Al-Mn合金表面处于自发钝化膜的形成 过程。阳极氧化膜的Nyquist只表现为单一容抗 弧,其容抗弧半径远大于Al-Mn合金钝化膜的容 抗弧半径,同时在Bode图中(图7(b))阳极氧化膜 在所有测试频率范围的阻抗模值均大于Al-Mn合 金镀层的阻抗模值,其中|Z|→0为6×10<sup>7</sup> Ω・cm<sup>2</sup>, 比Al-Mn合金高出约2个数量级,而比镁合金 AZ31B高出约4个数量级。综上,阳极氧化膜具 有很强的绝缘特征,比Al-Mn合金表面钝化膜 具有更低的电导率,电极表面的电化学溶解过程 受到极大抑制,表现出非常优异的耐蚀性能。

## 3 结 论

(1) 采用草酸溶液对 Al-Mn 合金镀层实施阳 极氧化后,在其表面制备了阳极氧化膜,阳极氧化 膜主要由稳态的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和亚稳态的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所 组成,并含有少量的 MnO<sub>2</sub> 及 Al(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。

(2) Al-Mn 合金镀层阳极氧化膜具有很强的绝缘特性,其腐蚀电流密度较 Al-Mn 合金镀层下降了约 3 个数量级,较基体镁合金下降了约 6 个数量级,极大地提高了镁合金的耐腐性。

## 参考文献

- [1] Andrew Bloycel 著(英),李小英,董阳春译.《轻合金的表面工程》著作简介[J].中国表面工程,2011,24(2):97-101.
- Zhang J F, Yan C W, Wang F H. Electrodeposition of Al-Mn alloy on AZ31B magnesium alloy in molten salts [J].
  Apply Surface science, 2009, 255 (9): 4926-32.
- [3] Salah M, Khaled E, Philippe K. The effect of sulphuric anodisation of aluminium alloys on contact problems [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (9): 2852 -56.
- [4] Sokol V, Vrublevsky I, Parkun V, et al. Investigation of mechanical properties of anodized aluminum using dilatometric measurements [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 375(7): 968-973.
- [5] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化技术的新进展 [J]. 中国表面工程, 1997, 10(1): 14-15.
- [6] 张志强.硫酸阳极氧化工艺条件和材质对铝材光泽度的影响[J].材料保护,1999,32(9):18-19.
- [7] Lopez V, Otero E, Bautista A, et al. Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths [J]. Surface and Coat-

ings Technology, 2000, 124(1): 76-84.

- [8] 曹经倩,史少欣,曾为民.铸铝合金上弱酸阳极氧化[J]. 材料保护,2000,33(7):22-23.
- [9] Moutarlier V, Gigandet M P, Pagetti J, et al. Influence of oxalic acid addition to chromic acid on the anodising of Al 2024 alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182(1): 117-123.
- [10] 张吉阜,张伟,杜克勤,等. AZ31B 镁合金表面电镀铝锰 合金的耐蚀性 [J]. 中国腐蚀与防护学报,2010,30(4): 300-305.
- [11] Abdel S S, Hassan H H, Amin M A. Galvanostatic anodization of pure Al in some aqueous acid solutions. Part I: Growth kinetics, composition and morphological structure of porous and barrier-type anodic alumina films [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(11): 1257-64.
- [12] Chiu L H, Chen C C, Yang C F. Improvement of corrosion

properties in an aluminum-sprayed AZ31 magnesium alloy by a post-hot pressing and anodizing treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191(2/3): 181-187.

- [13] Anicai L, Yakovleva N, Yakovlev A N, et al. Some structural aspects of compact aluminum anodic oxide films used as electrical insulator [J]. UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 2001, 63(3): 67-71.
- [14] 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.

作者地址:广州市天河区长兴路 363 号 510650 广州有色金属研究院新材料研究所 Tel:(020)6108 6656 E-mail:jfzhang123@163.com

•本刊讯•

## 本刊关于参考文献著录的要求

本刊参考文献符合国标 GB/T7714-2005,并参考 CAJ-CDB/T1-1998 技术规范,采用顺序编码著录,依照其在文中出现的先后顺序用阿拉伯数字标出,并将序号至于方括号内,排列于文后。参考文献 应尽量引用国内外正式公开发表的引文且各项信息齐全,作者的英文名采用姓前名后格式,姓用全称 且首字母大写,名用缩写且保留大写的首字母,作者在3名以上只列前3名,后加",等";题名后应标注 文献标识类型;期刊名称(包括英文期刊)采用全称;著录期刊的年、卷、期信息应齐全。具体格式如下:

- ① 期刊:[序号] 作者. 文名[J]. 刊名,出版年,卷(期):起止页码.
- ② 论文集:[序号] 作者.题名[C].编者.文集名,出版地:出版者,出版年,起止页码.
- ③ 学位论文:[序号] 作者. 题名[D]. 保存地:学位授予单位,年份.
- ④ 专著:[序号] 著者名. 书名[M]. 版本. 出版地:出版者,出版年.
- ⑤ 报告:[序号] 作者名. 报告题名[R]. 出版地:出版者,出版年.
- ⑥ 标准:[序号] 标准代号. 标准顺序号一发布年. 标准名称[S].
- ⑦ 专利:[序号] 专利所有者. 专刊题名[P]. 专利国名:专利号. 年一月一日(批准日期).
- ⑧ 报纸:[序号] 作者.题名[N].报纸名,年一月一日(版次).
- ⑨ 电子文献:[序号] 作者名.题名[J/OL]([EB/OL]或[DB/OL]).电子文献出处或可获得的地址,发表或更新日期.