

# 电流密度对AZ91D镁合金阳极氧化膜表面形貌及 粘接性能的影响\*

蒋奎胜 唐聿明 赵旭辉 左禹

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘要** 采用恒电流方式在 AZ91D 镁合金表面制备多孔阳极氧化膜。通过电压-时间曲线研究了电流密度对氧化行为的影响。采用 SEM、单板拉剪试验研究了电流密度对氧化膜表面形貌及拉伸强度的影响。结果表明, 电流密度不影响击穿电压及临界电压的大小。随着电流密度增加, 电压达到击穿电压及临界电压的时间缩短, 氧化膜孔隙率及拉伸强度均先增加后减小, 当电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时拉伸强度最大, 可达到  $22.40 \text{ MPa}$ 。

**关键词** 金属材料, 镁合金, 阳极氧化, 电流密度, 表面形貌, 粘接性能

**分类号** TG146

**文章编号** 1005-3093(2010)03-0305-06

## Influences of the Current Density on Surface Morphology and Adhesion of Anodic Films of AZ91D Magnesium Alloy

JIANG Kuisheng TANG Yuming ZHAO Xuhui ZUO Yu\*\*

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemistry & Technology, Beijing 100029)

\* Supported by the Key Project of Science and Technology, Ministry of Education, No.108129. Manuscript received October 22, 2009; in revised form March 16, 2010.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)64434908, E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn

**ABSTRACT** Porous anodic films on AZ91D magnesium alloy were prepared at constant current densities. Effects of the current density on anodizing process were studied according to voltage-time response. The morphologies and adhesive properties of the anodic films were studied. The results showed that the current density had no effect on the value of breakdown voltage and critical voltage, but the anodizing time to reach breakdown voltage and critical voltage decreased as the current density increased. The porosity and the adhesive bonding strength of the anodic films increased first and then decreased as the current density increased. The films formed at the current density of  $10 \text{ mA/cm}^2$  and exhibited the highest adhesive bonding strength, approaching to  $22.40 \text{ MPa}$ .

**KEY WORDS** metallic materials, magnesium alloy, anodizing, current density, morphology, adhesion

镁及其合金有很高的比强度和比弹性模量, 并有良好的电磁屏蔽性能和加工性能, 广泛应用于电子、汽车制造及航空等领域。但镁较活泼, 耐蚀性差<sup>[1]</sup>。目前提高镁合金耐蚀性的表面处理有电镀、化学镀、化学转化、气相沉积、有机涂层、阳极氧化等<sup>[2]</sup>。

有机涂层有良好的耐酸耐碱性能, 是提高镁合金耐蚀性的一种有效的处理方法<sup>[3]</sup>。但由于镁的高化

学活性, 镁合金表面很容易形成一层疏松且保护性差的氧化膜, 不利于涂层和基体间的结合。因此在镁合金粘接前, 或在镁合金防护性涂或镀前, 必须对其进行适当的表面预处理, 否则将极大影响镁合金粘接件的粘接强度以及保护性镀层或涂层的结合强度。通过合适的表面预处理调整表面的微观状态与结构是提高镁合金表面粘接性能的关键。阳极氧化是镁合金常用的处理方法之一, 对此已有很多研究, 但大多集中在如何改善其耐蚀性方面, 而关于如何影响镁合金粘接性能的研究很少。

镁合金阳极氧化膜为多孔膜层<sup>[4,5]</sup>, 多孔结构大大增加了膜层与镀层、涂层及粘接剂等的实际结合

\* 教育部科学技术研究重点资助项目 108129。

2009 年 10 月 22 日收到初稿; 2010 年 3 月 16 日收到修改稿。

本文联系人: 左禹, 教授

面积,同时多孔结构有利于增强膜层与胶黏剂或涂层间的机械互锁作用<sup>[6-9]</sup>,从而大大提高其结合强度。因此阳极氧化膜的微观结构直接影响镁合金表面的粘接性能。镁合金阳极氧化膜的性能受多种因素的影响,包括电流密度、电解液成分、氧化时间、电解液温度等<sup>[10]</sup>。其中电流密度决定了氧化过程中的电场作用,从而影响阴离子的迁移过程,因此对氧化膜的生长过程、氧化膜成分、表面形貌及相组成有显著影响。本文重点研究电流密度对阳极氧化行为、氧化膜表面形貌及粘接强度的影响,旨在镁合金表面制备利于粘接的多孔膜层,以提高镁合金的粘接性能及与有机涂层的结合力。

## 1 实验方法

### 1.1 阳极氧化膜的制备

实验材料为 AZ91D 镁合金,试样尺寸为 40 mm × 20 mm × 3 mm,其主要成分为: 8.5%~9.5% Al, 0.7%~0.9% Zn, 余量为 Mg。氧化处理前依次用 240~1000# 砂纸打磨、碱洗除油 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 g/L、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 25 g/L、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 50 g/L, 温度 80 °C, 时间 5 min)、氢氟酸活化 (HF 20%、NaF 5 g/L, 80 °C, 时间 30 s)。

阳极氧化电源为 Tradex 公司的 MPS706 直流稳压电源。采用恒流氧化,镁合金试样和不锈钢板分别作为阳极和阴极。电解液成分为: 80~120 g/L KOH+70~150 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+70~100 g/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>+50 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+0.5 g/L KF。电流密度 5 mA/cm<sup>2</sup>~15 mA/cm<sup>2</sup>,氧化过程中电解液温度控制在 30 °C 以下,氧化时间为电压达到临界电压的时间。

### 1.2 氧化膜表面形貌及孔隙率、孔深的测定

利用扫描电镜 (SEM, LEO-450) 观察氧化膜的表面形貌。

借鉴镁合金微弧氧化膜表面孔隙率的测试方法<sup>[11]</sup>测定试样表面孔隙率,具体方法如下:采用 Mat lab 软件编程对扫描电镜照片进行二值化处理,编程时,设定阈值,对大于阈值的数进行赋值,使其等于 255,即纯白色,便可以计算出白色像素点的比例,从而可以得到照片的孔隙率。孔隙率即氧化膜表面孔洞面积占整个取样面积的百分比。每种工艺取三个试样,对每个试样不同区域的 SEM 照片进行处理,将得到的孔隙率取平均值。

采用 Mat lab 软件编程统计扫描电镜照片中灰度为 0~100 的像素点的个数,得到灰度分布图。灰度值越小表明试样表面的孔越深,从而可以得到不同工艺条件下制得的阳极氧化膜表面孔洞的相对深度。

### 1.3 氧化膜粘接强度测试

氧化膜试样单板拉剪试验根据国标 GB7124-86

进行。拉伸试样尺寸为: 40 mm×20 mm×3 mm,涂胶面积为 20 mm×15 mm;采用北京航空材料研究院生产的 SY-40 双组分胶粘剂粘接试样;采用 AMETEK 公司的 LR-30 万能材料试验机进行测试,拉伸应变速率为 2 mm/min。每种工艺处理的试片重复实验 5 次,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流密度对氧化行为的影响

由图 1 可以看出,不同氧化电流密度下的电压-时间曲线均有两个拐点,分别为击穿电压和临界电压,根据这两个拐点可以把电压-时间曲线划分为三部分,分别对应阳极氧化过程的三个阶段。第一阶段,电压随氧化时间线性增大,这是因为在此阶段离子电流密度起主要作用,随着膜的持续增长,膜电阻增加,电压增大以维持恒定的电流密度<sup>[12]</sup>。在此阶段,镁合金先溶解,失去金属光泽,随后表面形成一薄层氧化膜,当电压达到这层薄氧化膜的击穿电压时氧化膜被击穿,产生电火花,进入第二阶段。第二阶段,电压随氧化时间增加,但增加的速率明显减慢,在此阶段电流密度为电子电流密度和离子电流密度之和,电子电流密度与膜生长无关,所以与第一阶段相比维持相同的电流密度所需的电压降低<sup>[12]</sup>。电压在增加的过程中有较大的波动,说明氧化膜的生长和溶解同时进行。观察试样表面可以发现,白色火花在试样表面游动,火花分布均匀,寿命较短。产生电火花的原因是镁合金表面氧化膜被击穿,所以火花总出现在膜层最薄最易击穿的位置,火花分布均匀说明膜层厚度比较均匀。一段时间后电压基本稳定,达到临界电压,进入第三阶段。第三阶段,膜厚增加缓慢,电子电流密度起主要作用<sup>[12]</sup>,因此电压基本保持不变,在 2~3 V 范围内波动,火花由白色变为橘黄色,火花变大,能量增加,寿命延长,密度减小,在试样表面不均匀分布,

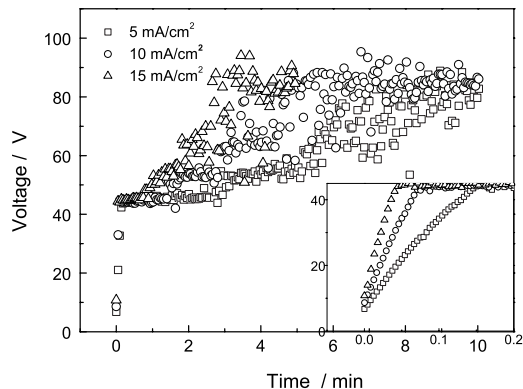


图 1 不同电流密度下电压-时间曲线

Fig.1 Variations in electrolytic voltage with oxidation time at different current densities

所以此阶段膜层不均匀生长,造成团聚形貌。团聚形貌不利于提高氧化膜与胶黏剂的粘接强度,故制备试样时控制氧化时间为电压达到临界电压的时间。

由图 1 可以看出,不同电流密度下击穿电压和临界电压相同,但随着电流密度增加,第一阶段和第二阶段电压-时间曲线的斜率增加。

Ikonopisov<sup>[13]</sup> 提出了一个电解液/氧化膜界面电子击穿的模型,根据这个模型,氧化膜击穿电压和电解液电导率之间的关系符合以下关系式:

$$U_B = a_B + b_B \log(1/k) \quad (1)$$

其中  $a_B$ 、 $b_B$  为常数,  $U_B$  为击穿电压,  $k$  为电解液电导率。

由式 (1) 可以看出,击穿电压只与电解液电导率有关,随着电解液电导率的增加而下降,不受电流密度的影响。

## 2.2 电流密度对氧化膜表面形貌的影响

由图 2 可以看出,不同电流密度下制备的膜层均为多孔膜层,但孔的形状、大小、深度有差别。当  $i=5 \text{ mA/cm}^2$  时,多数孔为圆形或椭圆形,少数孔为长条形,孔的直径差别比较大,约为  $1-10 \mu\text{m}$ 。而  $i=10 \text{ mA/cm}^2$  时长条状孔的数目明显增多,长条状孔的长度为  $10-30 \mu\text{m}$ ,圆形孔的直径较小,约  $2 \mu\text{m}$ 。当电流密度为  $i=15 \text{ mA/cm}^2$ ,孔径较小,约  $1-2 \mu\text{m}$ ,少数孔为长条形。当  $i=5 \text{ mA/cm}^2$  和  $i=10 \text{ mA/cm}^2$  时孔洞周围有明显的微裂纹,而  $i=15 \text{ mA/cm}^2$  时没有观察到这种裂纹。由图 3 可以看出,曲线 1 较曲线 2 右移,说明  $i=5 \text{ mA/cm}^2$  时得到的氧化膜表面孔洞较浅,而  $i=10 \text{ mA/cm}^2$  时氧化膜表面孔洞较深。曲线 2 与曲线 3 的分布规律相似,但曲线 3 较曲线 2 下移,说明  $i=10 \text{ mA/cm}^2$  和  $i=15 \text{ mA/cm}^2$  时氧化膜表面孔洞深度相差不大,但  $i=15 \text{ mA/cm}^2$  时氧化膜表面

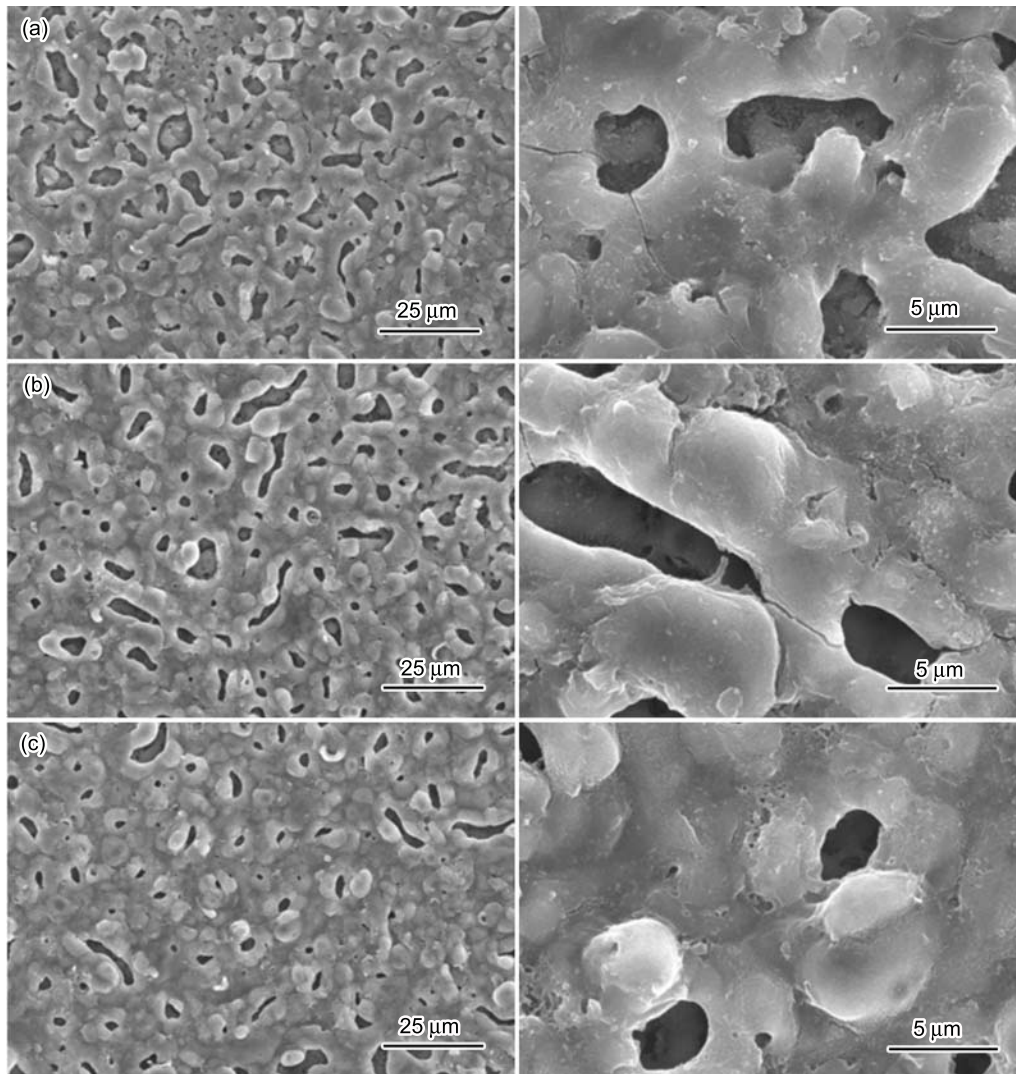


图 2 不同电流密度下阳极氧化膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the oxide coatings formed at different current densities. (a)  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , (b)  $i=10 \text{ mA/cm}^2$ , (c)  $i=15 \text{ mA/cm}^2$



孔洞的数目明显较小。

阳极氧化膜中的孔洞是氧气和熔融氧化物从氧化膜表面析出的通道<sup>[14]</sup>，由于圆形的表面张力最小，所以理论上孔洞形状应接近圆形，但实际上氧化膜表面存在长条状孔洞，形成长条状孔洞的可能原因是几个圆形孔洞经反应高温烧结熔化后连通到一起，所以当电流密度由 5 mA/cm<sup>2</sup> 增大为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时，火花能量更大，反应更剧烈，孔洞更容易连通到一起，氧化膜表面长条状孔洞增多，而氧化膜中的裂纹可能是由于熔融氧化物的快速冷却形成的。但当电流密度增大到 15 mA/cm<sup>2</sup> 时氧化膜表面孔洞减少，孔径减小，长条状孔洞也明显减少，可能的原因是电流密度比较大，反应较剧烈，热量不能及时散出，熔融氧化物冷却速度变慢，且熔融物的喷出对裂纹有一定的封闭作用，所以未观察到明显裂纹。

图 4 为直接掰断  $i=10 \text{ mA/cm}^2$  时，在试样截面观察到的阳极氧化膜形貌。由于掰断过程中的应力作用使膜层和基体间产生缝隙。氧化膜中的孔洞有的贯穿整个膜层(图 4A 区域)，有的只是在氧化膜内部存在(图 4B 区域)，而图 2 中多数孔为非贯穿孔，

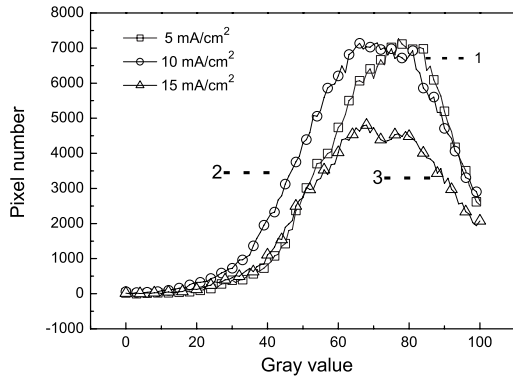


图 3 不同电流密度条件下制备的阳极氧化膜对应的灰度分布图

Fig.3 Gray level distribution of the oxide coatings formed at different current densities

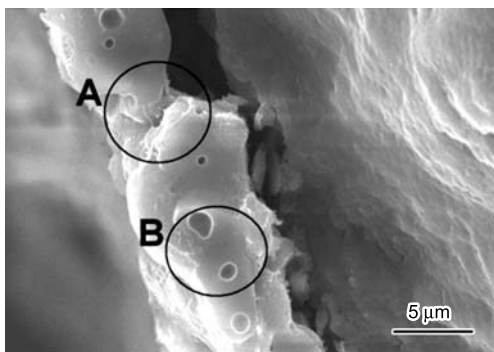


图 4  $i=10 \text{ mA/cm}^2$  条件下制备的阳极氧化膜的截面形貌

Fig.4 Cross-section morphology of the oxide coatings formed at  $10 \text{ mA/cm}^2$

只存在于氧化膜表面，所以镁合金阳极氧化膜中有三种孔洞存在，即贯穿孔、非贯穿孔、存在于膜层内部的孔。

图 5 为不同电流密度条件下制得的阳极氧化膜的扫描电镜照片对应的经 Matlab 处理后的二值图，表 1 为不同电流密度条件下制备的膜层的孔隙率计算结果。

由表 1 可以看出，随着电流密度的增加，膜层孔隙率先增大后减小，当电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时孔隙率最大。这与电镜观察结果相一致：随着电流密度

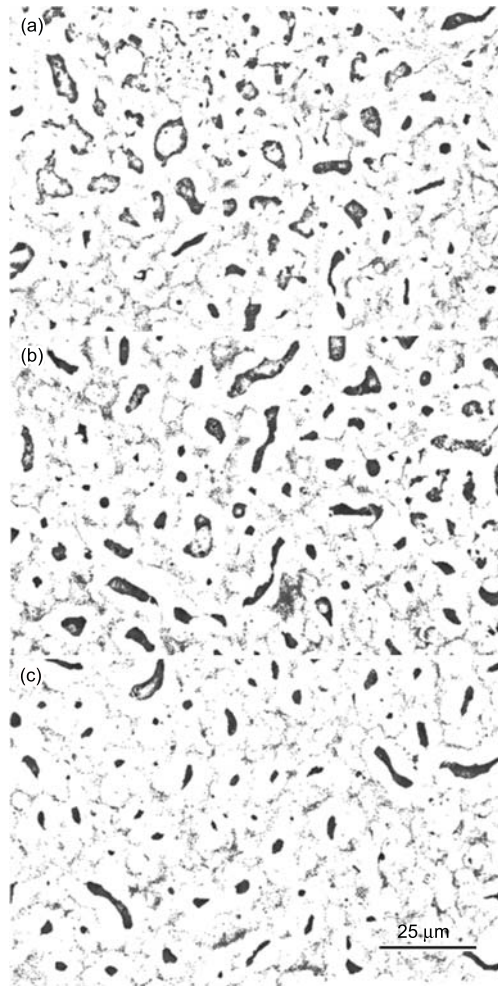


图 5 不同电流密度条件下制备的阳极氧化膜 SEM 图经 Mat lab 处理后的二值图

Fig.5 Two-value photo processed by Mat lab software of oxide coatings formed at different current densities, (a)  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , (b)  $i=10 \text{ mA/cm}^2$ , (c)  $i=15 \text{ mA/cm}^2$

表 1 不同电流密度下制备的阳极氧化膜的孔隙率  
Table 1 Porosity of the oxide coatings formed at different current densities

$i/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	5	10	15
Porosity	0.1230	0.1418	0.0985

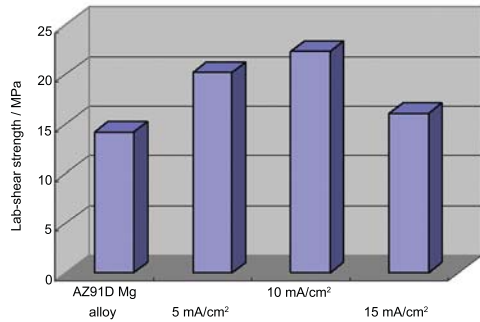


图6 电流密度对粘接件单板拉剪强度的影响

Fig.6 Effect of the current density on the lap-shear strength of the adhesion joints

的增加, 火花能量增加, 膜层更容易被击穿而形成多孔结构, 但当电流密度较大时, 熔融氧化物喷出对孔洞有一定的封闭作用, 所以电流密度太大或太小都不利于形成多孔膜层。

### 2.3 电流密度对氧化膜粘接强度的影响

粘接力产生的原因主要有化学键、机械作用力、分子间力、静电引力。胶接接头由合金基体、氧化膜、底胶和胶粘剂组成, 对镁合金粘接而言, 接头内部存在两个重要的界面: 基体与氧化膜界面、氧化膜与胶粘剂界面, 界面性能是影响接头粘接效果的主要因素。

采用单板拉剪试验测试氧化膜的拉伸强度, 发现胶缝破坏形式均为氧化膜与胶粘剂之间的界面破坏, 说明基体与氧化膜之间、氧化膜内部均有良好的结合力。拉伸试验结果见图 6。由图可以看出, 拉伸强度随电流密度的增加先增大后减小, 当电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时, 拉伸强度最大, 与氧化膜孔隙率的变化一致。

对镁合金粘接件而言, 粘接力主要来源于阳极氧化膜和胶粘剂之间的机械互锁作用。当孔隙率较大、孔较深时, 孔洞与胶粘剂之间的机械互锁作用增强<sup>[15,16]</sup>, 且膜层与胶粘剂的实际粘接面积增大, 有助于提高膜层与胶粘剂间的结合力, 所以电流密度对孔隙率及粘接强度的影响有相同的规律。当电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时, 氧化膜表面孔隙率最大, 孔较深, 所以得到的拉伸强度最大。

## 3 结 论

1. 不同电流密度下的电压 - 时间曲线均有两个拐点, 分别是击穿电压和临界电压。根据这两个拐点可以把电压 - 时间曲线划分为三部分, 分别对应阳极氧化过程的三个阶段。电流密度并不影响击穿电压和临界电压的大小, 但随着电流密度增大, 电压达到击穿电压和临界电压的时间缩短。

2. 氧化膜为多孔结构, 包括三种形式的孔: 贯穿孔、非贯穿孔和存在于膜层内部的孔。不同电流密度下得到的氧化膜表面孔洞的深度、孔的形状及孔隙率不同。电流密度为  $5 \text{ mA/cm}^2$  时, 孔较浅, 电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  和  $15 \text{ mA/cm}^2$  时孔较深。孔的形状为圆形或长条形, 长条状孔的比例及膜层孔隙率随着电流密度的增加先增大后减小, 电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时, 孔隙率最大。

3. 氧化膜拉伸强度随电流密度的增加先增大后减小, 电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时, 拉伸强度最大, 达到  $22.40 \text{ MPa}$ 。电流密度对孔隙率及粘接强度的影响有相同的规律, 这主要是因为孔隙率增加, 孔洞与胶黏剂之间的机械互锁作用增强。

## 参 考 文 献

- 1 T.Zhang, C.M.Chen, Y.W.Shao, G.Z.Meng, F.H.Wang, X.G.Li, C.F.Dong, Corrosion of pure magnesium under thin electrolyte layers, *Electrochimica Acta*, **53**(27), 7921(2008)
- 2 J.E.Gray, B.Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys -a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, **336**(1-2), 88(2002)
- 3 S.Sathiyarayanan, S.SyedAzim, G.Venkatachari, Corrosion resistant properties of polyaniline-acrylic coating on magnesium alloy, *Applied Surface Science*, **253**(4), 2113(2006)
- 4 W.P.Li, L.Q.Zhu, Y.H.Li, B.Zhao, Growth characterization of anodic film on AZ91D magnesium alloy in an electrolyte of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and KF, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **13**(5), 450(2006)
- 5 L.J.Zhang, J.J.Fan, Z.Zhang, F.H.Cao, J.Q.Zhang, C.N.Cao, Study on the anodic film formation process of AZ91D magnesium alloy, *Electrochimica Acta*, **52**(17), 5325(2007)
- 6 S.J.Marshall, S.C.Bayne, R.Baier, A.P.Tomsia, G.W.Marshall, A review of adhesion science, *Dental Materials*, **26**(2), e11(2010)
- 7 G.W.Critchlow, K.A.Yendall, D.Bahrani, A.Quinn, F.Andrews, Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **26**(6), 419(2006)
- 8 M.Grujicic, V.Sellappan, M.A.Omar, N.Seyr, A.Obieglo, M.Erdmann, J. Holzleitner, An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components, *Journal of Materials Processing Technology*, **197**(1-3), 363(2008)
- 9 D.E.Packham, Surface energy, surface topography and adhesion, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **23**(6), 437(2003)
- 10 YU Xia, Study on anodizing process and fundamentals of magnesium alloy AZ31, PhD thesis, Central South University, 2006  
(于霞, 镁合金 AZ31 环保型阳极氧化工艺及基础理论研究, 博士学位论文, 中南大学, 2006)

- 11 LI Song, Investigation on preparation, characterization and performances of microarc oxidation coating on magnesium alloy, PhD thesis, Jilin University, 2006  
(李 颂, 镁合金微弧氧化膜的制备、表征及其性能研究, 博士学位论文, 吉林大学, 2006)
- 12 L.M.Chang, Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, Journal of Alloys and Compounds, **468**(1-2), 462(2009)
- 13 S.Ikonopisov, Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, Electrochimica Acta, **22**(10), 1077(1977)
- 14 H.F.Guo, M.Z.An, H.B.Huo, S.Xu, L.J.Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, Applied Surface Science, **252**(22), 7911(2006)
- 15 CHEN Ming'an, ZHANG Xinming, JIANG Zhijun, FU Jiexing, LEI Qiuling, Surface features and adhesion properties of surface pretreated aluminum and its alloys, Chemistry and Adhesion, **23**(6), 262(2001)  
(陈明安, 张新明, 蒋志军, 傅杰兴, 雷秋玲, 铝及铝合金表面处理后的表面特征和粘接特性, 化学与粘合, **23**(6), 262(2001))
- 16 J.S.Zhang, X.H.Zhao, Y.Zuo, J.P.Xiong, The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath, Surface & Coatings Technology, **202**(14), 3149(2008)