[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201606071

www.whxb.pku.edu.cn

黑色微弧氧化膜的制备及其表征

白晶莹^{1,*} 李思振¹ 郑大江³ 张立功¹ 冯立¹崔庆新¹ 王景润¹ 姜文武¹ 林昌健^{2,*}¹北京卫星制造厂, 中国空间技术研究院, 北京 100190; ²厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;³厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用二次微弧氧化法, 通过在磷酸盐体系的电解液中添加柠檬酸铁, 在AZ40M镁合金基底表面成功制备了黑色的微弧氧化膜层。并利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)分别对黑色膜层的形貌和成分组成进行了表征, 探讨了黑色微弧氧化膜层的形成过程及机理。结果显示, 黑色膜层的主要成分为氧化镁, 同时伴随着一定量的铁氧化物, 包括四氧化三铁、氧化亚铁和单质铁。因此镁基底表面黑色膜层的形成可归因于柠檬酸铁中的铁离子在成膜过程中参与反应形成了黑色的四氧化三铁、氧化亚铁和单质铁混合物, 并均匀地沉积在氧化膜中。

关键词: 微弧氧化; 磷酸盐; 镁合金; 形成机理; 黑色氧化膜

中图分类号: O646; TG146

Preparation and Characterization of Black Micro-Arc Oxidation Films

BAI Jing-Ying^{1,*} LI Si-Zhen¹ ZHENG Da-Jiang³ ZHANG Li-Gong¹ FENG Li¹CUI Qing-Xin¹ WANG Jing-Run¹ JIANG Wen-Wu¹ LIN Chang-Jian^{2,*}¹Beijing Spacecrafts, China Academy of Space Technology, Beijing 100190, P. R. China;²College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China;³College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Black micro-arc oxide film layers were prepared on AZ40M magnesium alloy substrates by two-step micro-arc oxidation in a phosphate electrolyte with ferric citrate. The morphologies and compositions of these films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to provide details regarding the film formation mechanism. The results showed that the main component of the oxide films was magnesium oxide, with various iron compounds also being present, including ferroferric oxide, ferrous oxide, and metallic iron. These results indicate that the formation of black film can be attributed to the precipitation of these species during the oxidation of iron ions by ferric citrate in the electrolyte.

Key Words: Micro-arc oxidation; Phosphate; Magnesium alloy; Formation mechanism; Black oxidation film

1 引言

镁合金因其密度低, 具有良好的导电导热特性等, 已广泛应用于汽车、电子、通讯、国防及

航空航天等领域¹。但由于金属镁的化学性质很活泼, 在应用环境中的耐蚀性较差, 因此必须对其表面进行防腐处理²⁻⁵, 目前对镁合金表面处理的

Received: April 5, 2016; Revised: June 7, 2016; Published online: June 7, 2016.

*Corresponding authors. BAI Jing-Ying, Email: baijy1213@163.com. LIN Chang-Jian, Email: cjlin@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189354.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21321062).

国家自然科学基金(21321062)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

技术主要有化学转化^{6,7}、金属镀层^{6,8}、阳极氧化⁹⁻¹¹、物理气相沉积^{12,13}和微弧氧化¹⁴⁻¹⁸等。除了提高耐蚀性,在某些应用场合还需要考虑对镁合金表面膜层进行着色,常见的着色方法有喷涂着色、阳极氧化着色和金属镀层等,但此类着色方法得到的有色膜层往往与基底的结合力较弱,在使用过程中容易脱落。微弧氧化技术是继阳极氧化技术发展起来的一种新型表面处理技术,通过调节微弧氧化的电解液成分、氧化电压和氧化时间等可得到不同性能的表面膜层,而在电解液中添加有色金属盐则可以使膜层显现出不同的颜色,且制备的膜层和基底的结合力较好¹⁹⁻²¹。而目前对镁合金微弧氧化的研究主要集中在优化各种制备工艺,提高镁合金的耐蚀性方面^{14,16,22,23},而对于氧化过程的着色机理和制备研究较少,特别是黑色氧化陶瓷膜的制备,至今鲜见文献报道,且现有的氧化着色添加剂都以金属酸根为主^{24,25},使得可制备的颜色较为受限。而黑色膜层是材料应用中最为广泛的一种,本工作主要利用铁离子作为微弧氧化的着色添加剂,在镁合金表面制备完全黑色的氧化膜,并探讨微弧氧化制备黑色氧化膜的电解液配方、氧化工艺及黑色膜层的形成机理,为镁合金微弧氧化表面着色技术及原理提供参考。

2 实验部分

2.1 镁合金微弧氧化膜的制备

基体材料为AZ40M镁合金(化学组成(w, 质量分数): Al, 3.0%–4.0%; Zn, 0.20%–0.80%; Mn, 0.15%–0.50%; Si, $\leq 0.10\%$; Fe, $\leq 0.10\%$; Cu, $\leq 0.05\%$; Be, $\leq 0.01\%$; 其他元素, $\leq 0.30\%$; Mg 为余量), 规格为10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm, 清洗除油后, 放入微弧氧化的电解槽设备中, 接好电极, 微弧氧化过程采用恒流模式, 电流密度为2 A $\cdot$ dm⁻², 占空比为20%–30%, 在不同的电解质溶液中氧化不同的时间, 获得不同的微弧氧化膜层, 水洗、干燥, 备用。其中制备白色膜层的微弧氧化溶液组成为: 磷酸钠($\geq 98.0\%$, 15 g $\cdot$ L⁻¹)、氟化钠($\geq 98.0\%$, 3 g $\cdot$ L⁻¹)及氢氧化钾($\geq 85.0\%$, 5.6 g $\cdot$ L⁻¹); 黑色膜层的微弧氧化溶液组成为: 柠檬酸铁(Fe 含量: 16.5%–18.5%, 10 g $\cdot$ L⁻¹)、磷酸钠($\geq 98.0\%$, 20 g $\cdot$ L⁻¹)及氟化钠($\geq 98.0\%$, 5 g $\cdot$ L⁻¹)。

2.2 样品的性能及表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 日本日立公司)观察膜层的微观形貌, X射线能谱仪(EDS, Hitachi S-4800, 日本日立公司)分析膜层的元素组成, X射线衍射(XRD, X'pert PRO, 荷兰帕纳科公司)分析膜层的相结构组成, X射线光电子能谱(XPS, Quantum 2000, 美国 Physical Electronics 公司)分析元素的价态信息。

3 结果与讨论

3.1 镁合金微弧氧化膜的制备

在以磷酸盐为主盐的电解液溶液(磷酸钠、氟化钠和氢氧化钾)中, 微弧氧化得到的氧化镁陶瓷膜层为白色膜层, 见图1(g)内嵌数码图。通过SEM观察可知, 膜层为较均匀的多孔膜层, 孔径大小约为1–2 μ m, 孔隙周围为熔融状的小块固体堆积而成, 侧面显示膜层相对较为致密, 并和基体紧密结合在一起, 难以区分界面, 如图1(a, b, c)所示, 其中图1(a)是小倍数大范围观察, 图1(b)为局部区域的放大显微图, 图1(c)为侧面形貌图。EDS测试结果显示膜层主要由C、O、Mg、P元素组成, 还有少量的F和Na元素, 说明电解质溶液中的离子参与了微弧氧化膜层的生长过程, 尤其是磷酸根和氟离子, 不仅参与了反应还成为了膜层的一部分, 如图1(g)所示。而XRD测试结果显示膜层主要由MgO组成, 还有少量的Mg₃(PO₄)₂, 如图2所示, 镁合金样品中出现的峰都为金属Mg的特征峰, 强度最高的为Mg在32.2°、34.4°和36.6°处的三重特征峰, 分别对应着金属Mg的(100)、(002)和(101)晶面, 而表面制备了白色膜层后, 除了Mg的特征峰, 在42.9°和62.4°处出现了新的峰, 为MgO的特征峰, 对应着其(200)和(220)晶面, 同时在33.0°处可看到一个很小的峰, 对应于Mg₃(PO₄)₂的($\bar{3}$ 11)晶面特征峰, 与EDS结果相吻合。

将制备有白色膜层的镁合金加入添加了柠檬酸铁的电解液进行二次微弧氧化后, 形成的微弧氧化膜层转变为黑色, 见图1(h)的内嵌数码图。SEM观察显示膜层表面有大小不等的孔洞, 直径较大的可达到10 μ m, 整体为致密的熔融物组成的膜层, 且表面存在着明显的裂纹, 主要是由于高压放电引起的熔融物在快速凝固过程中热应力过大造成的, 而侧面SEM显示整个膜层内部呈现多

图1 电解液中添加柠檬酸铁后二次微弧氧化对膜层表面形貌的影响

Fig.1 Effect on surface morphology of two-step micro-arc oxidation film after adding ferric citrate in electrolyte

SEM images of micro-arc oxidation film layer on surface of AZ40M magnesium alloy grown without additive (a, b, c) and with additive (d, e, f) after two-step micro-arc oxidation; EDS of micro-arc oxidation film layer grown without additive, the embedded is digital photograph of white film (g) and with additive after two-step micro-arc oxidation, the embedded is digital photograph of white film (h).

孔分布,如图1(d, e, f)所示,其中图1(d)是小倍数大范围观察,图1(e)为局部区域的放大显微图,图1(f)为侧面图,膜层与基底界面较为清晰,膜层厚度约为26.9 μm。EDS结果显示膜层主要由C、O、Mg、P、Fe元素组成,还有少量的Al和Na元素,相比于白色膜层,最大的差别在于多了Fe元素的存在,Al为镁合金自身所带,而Na元素则来自电解液溶液,具体元素含量见图1(h)所列。通过EDS测试分析膜层表面不同位置的元素含量发现,孔隙处Fe的原子百分含量相对于致密处要高很多,约增加了十几倍,而在孔隙处Mg和O元素的含量明显偏低,见图3(a),说明孔隙处的部分Fe元素极可能以单质的形式存在。同时在膜层侧面不同致密区域进行EDS元素含量分析发现,Fe元素含量在膜层中梯度分布,膜层表面含量最高,

越靠近镁合金基底,Fe元素含量越低,其原子百分比到达镁合金基底处时接近于0,相关数据见图3(b)。通过对其进行XRD测试发现,Mg的基底峰减弱,MgO的特征峰增强,主要是由于生成的微弧氧化膜层相对较厚,表层以氧化镁为主。相比于白色膜层,黑色膜层的XRD谱图中44.8°处出现了一个微弱的小峰,对应于四氧化三铁的(400)晶面(PDF Reference code: 00-026-1136)。

为了验证Fe元素在膜层中的存在形式,进行了XPS的测试,图4(a)为膜层表面的XPS全谱扫描图,结果显示膜层表面的Mg和O元素的峰信号最强,说明膜层主要由MgO组成,Fe元素信号较弱,说明相对含量比较低,通过对Fe 2p区域进行窄谱扫描,结果显示在表面致密处Fe元素主要以三价和二价氧化物的形式存在,Fe 2p_{1/2}和Fe 2p_{3/2}

图2 AZ40M 镁合金和制备有不同表面膜层镁合金的XRD图

Fig.2 XRD patterns of AZ40M magnesium alloys and different micro-arc oxidation film layer on surface of AZ40M magnesium alloy

的主峰位置分别出现在 723.58 和 710.08 eV 处，与 Fe_3O_4 的特征谱峰位置相对应，且两个峰之间没有出现卫星峰，此为 Fe_3O_4 区别于其他铁氧化物一个明显特征²⁶，如图 4(b) 所示。通过对 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 峰进行分峰拟合，并计算峰面积发现， Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比例为：1/1.97，接近于 1/2，说明膜层表面的铁氧化物主要是 Fe_3O_4 ，如图 4(c) 所示。同时通过离子束溅射到达 500 nm 深度对膜层内部进行了 XPS 全谱

扫描，相比于表面的全谱扫描图，C 元素的特征峰几乎消失，说明表面的 C 元素主要是环境中的污染所致，而 Fe 元素的特征峰则明显增强，如图 4(d) 所示。通过对 $\text{Fe } 2p$ 区域的窄谱扫描可知， $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的主峰位置略有往低能量区偏移，且在约 715.50 eV 处出现一个卫星峰，对应于 FeO 的特征峰²⁶，在 706.58 eV 处出现一个明显的小峰，对应于单质 Fe 的 $2p_{3/2}$ 特征峰²⁷，见图 4(e)。对 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 峰进行分峰拟合，并计算峰面积可知， Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比例约为 0.05/1/0.9，说明膜层内除了 Fe_3O_4 还存在 FeO 和单质铁，见图 4(f)。

3.2 氧化时间对形成微弧氧化膜的影响

为了探究黑色膜层的形成过程，考察了氧化时间对微弧氧化膜层的影响，先在镁合金表面制备一层如图 1 所示的白膜底层，然后放入含有柠檬酸铁添加剂的电解液中二次微弧氧化进行膜层颜色的转化处理和生长。通过观察膜层的表观形貌发现，随着氧化时间的增加，膜层由白变黄最后变成黑色，前 20 s 基本没什么变化，不过 20 s 时开始出现小黑斑点，120 s 后膜层边缘优先黑化，5 min 时已经看不到白斑，但膜层泛黄，10 min 后基本变为黑色，并逐渐加深。

图3 黑色膜层在不同区域的EDS分析数据

Fig.3 EDS data analyses of micro-arc oxidation black film layer in different areas
(a) the surface and (b) cross-section of black film

图4 微弧氧化黑色膜层表面的XPS测试

Fig.4 XPS spectra of black film layer prepared by micro-arc oxidation

on the surface of the film: (a) wide-scan spectrum, (b) Fe 2p, (c) fitted curve of Fe 2p_{3/2};500 nm below the surface: (d) wide-scan spectrum, (e) Fe 2p, (f) fitted curve of Fe 2p_{3/2}

通过SEM观察膜层表面形貌可发现,刚开始时样品表面呈碎片状的氧化膜,与白色膜层的形貌无明显差异,10 s后形貌开始发生变化,出现了大小不一的小孔,孔径在几百纳米左右,此时原来的膜层已被击穿,20 s时微孔数量增加,表面开始出现熔融覆盖物,40 s时微孔继续增加,表面出现大量的致密的熔融物,同时膜层出现裂纹,70 s后开始出现较大的微孔,孔径大小约为1–2 μm ,且膜层表面沉积有大量的颗粒物,120 s后微孔继续增加,分布呈现均匀化,大量的熔融物覆盖于微孔上,5 min后出现更大的微孔,周围沉积有大量的熔融物,10 min后微孔膜开始均匀化,微孔大小从几微米到几十微米不等,13 min时膜层中微孔明显,周围为存在小孔和裂纹的熔融物,16 min时微观形貌与13 min时类似,没有发生明显的变化。图5给出了不同微弧氧化时间制备得到的膜层的表面形貌SEM图,其中图5(A–I)为不同时间氧化得到的样品的大范围低倍率形貌图,图5(a–i)为局部区域放大后的高倍率SEM形貌图,从图中可以显著地看到微弧氧化膜层的生长变化过程。

通过以上膜层微观形貌的变化可大致推断在此条件下镁合金微弧氧化的主要过程:短时间内外加电压达到临界击穿电压,白色膜层较为薄弱

的孔洞处优先被击穿,形成导电小孔,随着电压继续升高,镁合金基底处产生微弧放电,此时放电区域温度极高,此处形成高温熔融物,接触到电解液时瞬间凝固沉积覆盖在膜层表面,由于快速凝固过程中热应力释放不足,膜层表面形成裂纹。此时膜层厚度增加,阻抗增加,外加电压继续升高,在膜层薄弱处再次击穿,形成较大的微孔,伴随着的大量的热能使得镁合金继续发生高温氧化、熔融、凝固和沉积,同时电解液中的离子通过放电通道进入膜层内部和熔融物发生等离子化学反应,反应产物部分进入熔融物中,部分沉积在放电通道的内壁表面。随着氧化时间的增长,膜层不断在薄弱处放电击穿,重新成膜,逐渐形成均匀的多孔膜层。

通过EDS元素分析发现,微弧氧化初期Fe含量随时间的增加而增加,70 s后基本保持不变,只是略有增加,结合SEM微观形貌可知,此时已形成多孔膜层,具体元素含量组成见表1。通过在膜层表面不同区域进行EDS元素分析可知后期微孔处的Fe元素含量远远高于致密熔融膜中,70 s前不同区域差别不明显,但膜层中可以明显发现底膜中F元素的存在,膜层破损处还有一定的Mn元素,为熔融基底喷射外溢的结果,70 s后白色底

图5 在含柠檬酸铁的电解液中二次微弧氧化不同时间制备得到的膜层表面SEM形貌
Fig.5 Surface SEM morphologies of films prepared by two-step micro-arc oxidation with different time in the electrolyte included ferric citrate
 (A, a) 5 s; (B, b) 10 s; (C, c) 20 s; (D, d) 40 s; (E, e) 70 s; (F, f) 120 s; (G, g) 5 min; (H, h) 10 min; (I, i) 13 min

表1 在含柠檬酸铁的电解液中二次微弧氧化不同时间后得到的膜层主要组成元素含量变化
Table 1 Element contents of films prepared by two-step micro-arc oxidation with different time in the electrolyte included ferric citrate

Element	Atomic fraction/%									
	5 s	10 s	20 s	40 s	70 s	120 s	5 min	10 min	13 min	16 min
C K	18.62	12.93	15.02	15.57	13.80	14.04	14.66	15.97	15.22	15.45
O K	38.07	41.09	43.02	54.03	54.55	53.15	52.53	54.39	48.77	53.24
Na K	0.63	0.40	0.46	1.24	2.10	1.95	2.59	3.97	2.71	2.52
Mg K	39.26	41.49	37.19	18.30	15.97	14.90	17.55	11.29	15.86	14.09
Al K	0.92	1.00	1.00	0.27	0.17	0.31	0.41	0.20	0.17	0.36
P K	2.45	2.93	3.18	8.33	9.92	10.72	9.03	10.30	13.12	10.04
Fe K	0.05	0.16	0.13	2.26	3.50	4.92	3.24	3.87	4.14	4.31

膜被破坏重构，基本不存在F元素，取而代之的是大量的Fe元素，主要是电解液中的铁盐在高温反应过程中部分通过等离子交换进入熔融膜层，而大部分成为铁氧化物或单质铁沉积在微孔通道内壁，此类区域的Fe元素含量通常比致密区高十倍以上。取5 min之后的样品进行XRD表征，图6结果显示膜层主要由MgO组成，其中还有少量的Fe₃O₄，而MgO的特征峰/Mg的特征峰的峰强度比值随着氧化时间的增加明显增强，主要是归结于膜层厚度的增加，Mg基底峰强度下降，MgO的特征峰强度增加，而Fe₃O₄的特征峰变化并不明显，说明Fe₃O₄在膜层中的含量趋于稳定，与EDS的数据是一致的。

3.3 微弧氧化黑色膜层的形成机理探讨

目前国内外对镁合金微弧氧化的成膜机理研究认为，一般分为三个阶段：致密层生成阶段，多孔层生成阶段和多孔层稳定生长阶段，其中涉及到两个重要的过程：一是高电压下致密氧化膜

击穿；二是氧化膜微孔内气体在镁合金基底处的微弧放电。在本实验条件下，采用两步氧化成膜法，首先在碱性磷酸盐体系中微弧氧化制备较为致密的白色陶瓷底膜，然后再将样品放入含有柠檬酸铁添加剂的电解液中二次微弧氧化生长沉积黑色膜层，图7给出了镁合金基底表面膜层生长的形成过程示意图。为保证第二次微弧氧化过程中的顺利放电，第一次成膜制备的微弧氧化陶瓷膜一般较薄，膜层表面微孔多而密集，作为接下来二次微弧氧化微弧放电的导电通道和膜层内初始电场的建立，为避免对后续着色的干扰，一般为白色膜层，对应于图7中的第I阶段。因此将生长有白色陶瓷底膜的样品放入含柠檬酸铁添加剂的电解液中二次微弧氧化时，直接开始多孔层的生长，首先，外加电压在20 s内迅速上升到起弧电压过程中将原始的白膜击穿，重新进入膜层生长阶段，部分小孔成为新的导电通道，镁合金通过击穿的小孔与溶液接触，高压下水被电解产生氧气，通过小孔析出，当气体填满整个导电通道后，电解液会被排除通道，从而与镁合金基底短暂隔离，使得通道中的气体承受高压电场，产生

图6 在含柠檬酸铁的电解液中二次微弧氧化不同时间制备得到膜层的XRD图

Fig.6 XRD patterns of films prepared by two-step micro-arc oxidation with different time in the electrolyte included ferric citrate

图7 镁合金表面经二次微弧氧化生长黑色氧化膜层的形成过程示意图

Fig.7 Schematic diagram of black oxide film layer formation process by two-step micro-arc oxidation on the surface of magnesium alloy

电离, 当电压上升到起弧电压时产生微弧放电现象。在放电通道区域的微弧放电会在瞬间释放大量的热量, 导致其周边温度迅速上升, 发生镁合金基底的剧烈氧化进一步增加热量的释放, 最终造成氧化物膜层的熔融, 并喷射到膜层表面, 部分在溶液相沉淀, 当气体被氧化反应消耗后, 微弧放电暂时停止, 熔融态氧化物在电解液界面处迅速冷却, 覆盖于膜层表面, 完成一次微弧氧化过程中的膜层生长, 如图 5(a-d)所示, 属于微弧氧化的重新开始阶段, 膜层开始发黄, 对应于图 7 中的第 II 阶段。

随着膜层厚度增加, 前期的小孔放电通道逐渐封闭, 膜层薄弱处优先被击穿形成新的导电和放电通道, 但数量减少, 尺寸增加, 此时膜层的均匀性下降, 微孔分布极不均匀, 且大小不一, 不过膜层总是在相对薄弱的区域被优先击穿、放电、成膜, 持续一段时间后, 使得整个膜层逐渐均匀化并且增厚, 微弧氧化的稳定电压也缓慢升高, 如图 5(e-g)所示, 属于多孔膜的生成阶段, 此时膜层中 Fe 沉积量随膜层的增厚而增加, 膜层慢慢从黄色转变为黑色, 对应于图 7 中的第 III 阶段。当进一步增加微弧氧化时间时, 氧化电压开始明显增加, 用于击穿更厚的膜层以及维持更剧烈的微弧放电, 此时微弧放电形成的微孔变深, 尺寸进一步增大, 密度降低, 而放电反应过程中的热量释放更加强烈, 膜层的融合区域也变得更大, 在迅速冷却凝固过程中, 由于热应力无法及时释放, 使得熔融物沉积表面出现微裂纹, 膜层厚度进一步增加, 如图 5(h, i)所示, 处于多孔膜的稳定生长阶段, 膜层基本呈黑色, 对应于图 7 中的第 IV 阶段。

一般氧化膜的颜色取决于膜层成分中的金属氧化物或其盐类, 本实验条件下形成的氧化膜成分主要为氧化镁和铁氧化物, 其中氧化镁为白色固体, 铁氧化物中氧化亚铁与四氧化三铁都呈黑色, 结合上节 XRD 和 XPS 分析, 其铁氧化物可确定为四氧化三铁和氧化亚铁的混合物。结合微弧氧化的成膜过程和膜层的微观形貌及元素分析, 推测四氧化三铁和氧化亚铁在膜层中的掺杂过程如下: 电弧放电过程中, 电解液中的三价铁离子(Fe^{3+})会以铁盐络合物的形式通过放电通道进入膜层内部, 在高温下与膜层熔融物发生化学反应, 形成化合物渗透入膜层内部, 影响膜层的成分组

成和微观结构, 从而影响膜层的颜色变化以及其他性能等, 而金属离子还会被高温氧化或还原后直接沉积在放电通道内部, 造成金属氧化物或金属在微孔内的聚集。本实验中柠檬酸铁作为电解液的添加剂, 其中的 Fe^{3+} 离子以电中性的络合物形式存在于溶液中, 均匀分散在电解液中, 不受电场影响发生迁移, 当沉积有白色底膜的镁合金样品放入电解液中时, Fe^{3+} 溶液一起渗透进入或吸附于膜层表面, 在微弧氧化过程中的高温环境中, 镁合金样品表面处会发生如下反应:

首先镁合金基底的金属 Mg 会和水汽或氧气在高温下发生(1)和(2)反应, 生成 MgO, 成为微弧氧化膜层的主要组成部分, 同时溶液中的柠檬酸铁在高温下发生分解(3)形成氧化铁, 而形成的氧化铁在高温下接触镁合金会发生强烈的镁热或铝热反应(4)从而被还原成单质铁。另一方面 Mg 和水反应产生的氢气在高温下与氧化铁接触也会使其转化为单质铁(5), 而反应(4)和(5)生成的单质铁在高温下接触氧气和水蒸汽时会转化为四氧化三铁(6)和(7)。因此部分 Fe^{3+} 通过微孔通道进入膜层内部, 在高温下形成黑色的 Fe_3O_4 进入熔融物, 部分在高温水汽环境中被 Mg 或 H_2 还原成单质 Fe 沉积在膜层微孔中, 同时以上还原单质铁的过程中如还原不完全则会形成部分氧化亚铁存在于膜层中。此过程中 Fe^{3+} 离子浓度对多孔膜的生长速度以及微孔结构影响甚大, 浓度的增加可明显增加镁合金的成膜速率, 在氧化初期, 膜层中形成的铁氧化物使得膜层发黑, 膜层中铁氧化物含量越高, 发黑程度也越高, 当膜层达到一定厚度后, 铁氧化物的浓度则不再是影响膜层发黑程度的主要因素。随着微弧氧化时间的增加, 膜层增厚的同时膜层中的铁氧化物含量也随之增加, 因此发黑程度也随之增加, 达到一定程度后形成完全黑色的膜层。

4 结 论

本文利用三价铁盐作为镁合金微弧氧化电解

液的添加剂, 制备了具有均匀黑色特征的镁合金微弧氧化膜, 这主要是由于 Fe^{3+} 在成膜过程中形成黑色的四氧化三铁、氧化亚铁和单质铁沉积在膜层内部, 使得膜层发黑, 其中 Fe^{3+} 以柠檬酸络合盐的形式存在溶液中至关重要, 使得 Fe^{3+} 可均匀吸附在膜层表面并通过微孔进入到膜层内部, 随着氧化时间的增加, 膜层会逐渐增厚, 膜层中的微孔尺寸也会逐渐变大, 孔径加深, 从而增加膜层的发黑程度。

References

- (1) Kulekci M. K. *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* **2008**, 39 (9–10), 851. doi: 10.1007/s00170-007-1279-2
- (2) Song, G. L.; Atrens, A. *Adv. Eng. Mater.* **1999**, 1 (1), 11. doi: 10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N
- (3) Gray, J. E.; Luan, B. *J. Alloy. Compd.* **2002**, 336 (1–2), 88. doi: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0
- (4) Song, G. L. *Adv. Eng. Mater.* **2005**, 7 (7), 563. doi: 10.1002/adem.200500013
- (5) Huang, R.; Chen, M. A.; Lu, X. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (1), 113. [黄 荣, 陈明安, 路学斌. 物理化学学报, **2011**, 27 (1), 113.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110113
- (6) Huo, H. W.; Li, Y.; Wang, F. H. *Corros. Sci.* **2004**, 46 (6), 1467. doi: 10.1016/j.corsci.2003.09.023
- (7) Dabala, M.; Brunelli, K.; Napolitani, E.; Magrini, M. *Surf. Coat. Tech.* **2003**, 172 (2–3), 227. doi: 10.1016/S0257-8972(03)00336-0
- (8) Ambat, R.; Zhou, W. *Surf. Coat. Tech.* **2004**, 179 (2–3), 124. doi: 10.1016/S0257-8972(03)00866-1
- (9) Song, G. L.; Shi, Z. *Corros. Sci.* **2014**, 85, 126. doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.008
- (10) Veys-Renaux, D.; Barchiche, C. E.; Rocca, E. *Surf. Coat. Tech.* **2014**, 251, 232. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.031
- (11) Liu, Y.; Wei, Z. L.; Yang, F. W.; Zhang, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (10), 2385. [刘 妍, 卫中领, 杨富巍, 张 昭. 物理化学学报, **2011**, 27 (10), 2385.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110931
- (12) Hollstein, F.; Wiedemann, R.; Scholz, J. *Surf. Coat. Tech.* **2003**, 162 (2–3), 261. doi: 10.1016/S0257-8972(02)00671-0
- (13) Wu, G. S. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (18), 3815. doi: 10.1016/j.matlet.2006.12.082
- (14) Duan, H. P.; Du, K. Q.; Yan, C. W.; Wang, F. H. *Electrochim. Acta* **2006**, 51 (14), 2898. doi: 10.1016/j.electacta.2005.08.026
- (15) Guo, H. F.; An, M. Z. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 246 (1–3), 229. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.11.031
- (16) Cui, X.; Lin, X.; Liu, C. *Corros. Sci.* **2015**, 90, 402. doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.041
- (17) Chang, L. R.; Cao, F. H.; Cai, J. S.; Liu, W. J.; Zheng, J. J.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (1), 127. [常林荣, 曹发和, 蔡景顺, 刘文娟, 郑俊军, 张鉴清, 曹楚南. 物理化学学报, **2012**, 28 (1), 127.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111112
- (18) Gou, Y. N.; Zhi, Y.; Zhang, D. F.; Shui, L. K.; Zhang, C. Y. *J. Funct. Mater.* **2015**, 23 (46), 23012. [沟引宁, 直 研, 张丁非, 水路凯, 张春艳. 功能材料, **2015**, 23 (46), 23012.]
- (19) Ling, C.; Jing, H.; Yu, S. X. *Rare Metals* **2006**, 25 (6, Suppl. 2), 146. doi: 10.1016/S1001-0521(08)60070-4
- (20) Liu, J. A.; Zheng, Z. B.; Li, J. Q.; Zhu, X. Y.; Liu, Y.; Bi, G. L. *Mater. Res. Innov.* **2015**, 19 (Suppl. 1), S79. doi: 10.1179/1432891715Z.0000000001373
- (21) Shao, Z. C.; Zhang, Q. F.; Yang, L.; Wang, M.; Gao, H. *Mater. Manuf. Process.* **2015**, 30 (12), 1505. doi: 10.1080/10426914.2015.1004688
- (22) Liu, L. L.; Yang, P. X.; Su, C. N.; Guo, H. F.; An, M. Z. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8 (5), 6077.
- (23) Wang, M. J.; Li, C. F.; Yen, S. K. *Corros. Sci.* **2013**, 76, 142. doi: 10.1016/j.corsci.2013.06.037
- (24) Chen, X. M.; Luo, C. P.; Liu, J. W. *Mater. Rev.* **2009**, 23, 535. [陈显明, 罗承萍, 刘江文. 材料导报. **2009**, 23, 535.]
- (25) Wang, S.; Yan, F. Y. *Nonferrous Metals Engineering* **2014**, 3, 36. [王 胜, 阎峰云. 有色金属工程, **2014**, 3, 36.]
- (26) Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254 (8), 2441. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063
- (27) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W.; Gerson, A. R.; Smart, R. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 2717. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051