

电解液浓度对 AZ91D 镁合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响

杨立玲, 杨顺

辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 辽宁阜新 (123000)

E-mail: liling--yang@126.com

摘要: 本文给出了一种利用环保型阳极氧化方法在 AZ91D 镁合金基体上制备阳极氧化膜的方法, 并分别研究电解液中的 Na_2SiO_3 、 NaOH 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 对镁合金氧化膜的影响。通过滴定实验、浸泡实验和电化学实验比较阳极氧化膜的耐蚀性和结合力。结果表明: Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 NaOH 对镁合金氧化膜的影响各不相同, 氧化膜差异较大。

关键词: 镁合金; 阳极氧化; 浓度; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.6

1. 引言

镁合金在实用金属结构材料中具有质量轻、比强度高和比刚度、阻尼减振性好、且还具有优良的切削加工性能, 所以在汽车、电子和航空航天工业中广泛得到应用^[1]。而 AZ91 是应用最为广泛的一种铸造镁合金, 它具有良好的铸造性能和较高的屈服强度, 可用于多种形式的机械部件。但它在酸性、中性和弱碱性环境中都不耐腐蚀, 在 $\text{pH}=11$ 的碱性溶液中, 由于生成稳定钝化膜使其在使用环境中很容易遭受腐蚀, 除在碱性溶液中具有一定的稳定性之外, 在酸性介质甚至中性的水中都会腐蚀, 这点成为阻碍镁合金应用的主要因素^[2], 因此使用前必须对其进行表面处理以提高其耐蚀性和耐磨性。

镁合金常用耐蚀处理方法有: 化学转化处理、阳极氧化、金属镀层、激光表面改性、离子注入和有机涂层等表面处理^[3]。阳极氧化法是利用电解作用使金属表面生成氧化膜, 是一种特殊的化学转化膜^[4]。与其它处理方法相对, 阳极氧化法具有一次成膜面积大、生产工艺简单、生产设备投资少、成本低等优点, 因而成为应用最为广泛的表面处理^[5]。根据电解液酸碱性的不同又分为酸性和碱性两大类, 一类以 Cr(VI) 化合物为主要成分的电解液, 如传统的 DOW17 和 Cr22 工艺^[6]; 另一类以磷酸盐和氟化物为主要成分的电解液, 如传统的 HAE 工艺^[6]以及美国专利^[7]工艺等。虽然这两类方法成膜效果都很好, 但电解液都含有铬和氟的化合物, 对环境和人类健康造成危害。因此开发无铬无氟的环保型电解液的阳极氧化方法势在必行。本文作者以 NaOH 、 Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为基础溶液添加一定量的缓蚀剂为电解液开发出一种无铬、无磷环保型阳极氧化工艺。

2. 实验

2.1 实验材料

本实验采用 AZ91D 压铸镁合金, 试样规格为 $30\text{mm}\times 20\text{mm}\times 5\text{mm}$ 。质量分数分别为 Al 8.3~9.7%, Zn 0.35~1.0%, Mn 0.13~0.6%, 余量为镁。实验所用化学试剂: 氢氧化钠、硅酸钠、磷酸钠、四硼酸钠、氯化钠、醋酸钠、碳酸钠和醋酸均为分析纯, 溶液用蒸馏水配制。

2.2 试样的前处理

试样各面依次用 180#, 360#, 800#, 1500# 碳化硅水磨砂纸进行打磨, 自来水清洗, 去离子水清洗后试样放入干燥器进行干燥待用。干燥后试样碱性除油用 15g/L 的 NaOH 溶液在 75°C 的条件下清洗 4~5min。光亮酸洗用浓度为 30g/L~40 g/L 的 HNO_3 溶液 (密度 1.42) 在

室温条件下洗 0.5min~1.0min。

2.3 实验过程

阳极氧化时控制电解液组分,添加剂植酸的量相同,电流密度以及阳极氧化时间亦相同,只改变电解液中 Na_2SiO_3 、 NaOH 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的浓度。阳极氧化电流密度相同均为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,氧化时间均为 15min,氧化温度 $50\pm 2^\circ\text{C}$ 。阳极氧化在恒温水浴锅中进行,试验中采用 AZ91D 镁合金作为阳极,铝板作为阴极。

3. 氧化膜耐蚀性能测试

3.1 极化曲线测试

极化曲线测试采用动电位法和三电极体系,测量仪器为 CH1604A 电化学分析仪,试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,扫描速度为 $2.5\text{mV}/\text{s}$,根据测得的极化曲线上的特征电位值,用 ΔE 表征阳极化膜的耐点蚀能力,其中 $\Delta E = E_b - E_{\text{cor}}$, E_b 为膜击穿电位, E_{cor} 为开路电位。

3.2 浸泡试验

为进一步测试阳极氧化膜的耐腐蚀性,选用浸泡试验。用环氧树脂封住试样未氧化的表面,并尽可能使试样外露的表面积容易测量。实验用浸泡溶液为 3.5%NaCl,实验周期为 24h,温度为常温。试样悬挂于溶液中,完全浸泡。试样取出后,用清水浸泡 5-10 分钟,放在蒸馏水中浸泡 1 分钟,浸泡实验结束后分别用失重法计算的平均腐蚀速率来评价膜层的耐腐蚀性。

3.3 点滴实验

采用点滴试验法评价氧化膜的耐酸蚀性。溶液成分: 0.05gKMnO_4 , 1mlHNO_3 ($\rho=1.42\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $100\text{mlH}_2\text{O}$ 。实验时用滴管滴一滴试液在镁合金试样的膜层表面,观察液滴红色消失的时间,一般 3min 红色不消失者视为合格。选择同一条件下制备的 3 块不同试样分别测量 3 次。

4. 结果与讨论

4.1 电解液浓度对镁合金阳极氧化行为的影响

4.1.1 Na_2SiO_3 对阳极氧化行为的影响

其它工艺条件均不变的情况下,研究 Na_2SiO_3 浓度对镁合金阳极氧化的影响,如下表 4-1。

表 4-1 镁合金在电解液中的氧化行为及膜层外观

Table4-1 The anodizing of AZ91D Mg alloys in the solution of different concentration

| 电解液 | | | 火花放电现象及行为 | 膜层外观 |
|----------------------------------|----------------------|--|--|-----------|
| Na_2SiO_3 g/L | NaOH g/L | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ g/L | | |
| 0 | 50 | 40 | 70V 开始出现黄白火花,电压急剧上升,最后在 100V 左右波动,火花稳定 | 灰色膜层,粗糙疏松 |
| 40 | 50 | 40 | 66-68V 出现火花,反应较平淡,80V 稳定反应 | 灰白色膜层,粗糙 |

| | | | | |
|----|----|----|---------------------------------|------------|
| 60 | 50 | 40 | 70V 出现黄白色闪烁的小火花, 80V 稳定反应 | 白色膜层, 较光滑 |
| 80 | 50 | 40 | 62-64V 黄白火花, 70V 反应强烈, 75V 稳定反应 | 较光滑, 但局部粗糙 |

从上表可以看到, 在其它电解液浓度均相同的情况下, AZ91D 镁合金试样在进行阳极氧化时, 随着 Na_2SiO_3 浓度改变, 阳极氧化的槽电压不同, 所得膜层的均匀性、致密性以及粗糙度也不同。同时随着 Na_2SiO_3 浓度的增加出现电火花的时间也在缩短, 出现电火花的电压值在降低, 氧化膜外观由粗糙变得越来越致密, 但当 Na_2SiO_3 的浓度大于 60 g/L 时, 氧化膜外观质量却下降, 膜层颗粒变大甚至局部出现裂纹。

4.1.2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 对阳极氧化行为的影响

其它工艺条件均不变的情况下, 研究 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浓度对镁合金阳极氧化的影响, 如表 4-2。

表 4-2 镁合金在电解液中的氧化行为及膜层外观

Table3-4 The anodizing of AZ91D Mg alloys in the solution of different concentration

| 电解液 | | | 火花放电现象及行为 | 膜层外观 |
|----------------------------------|-------------|--|---|----------------|
| Na_2SiO_3 g/L | NaOH g/L | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ g/L | | |
| 60 | 50 | 0 | 57-60V 出现黄色火花, 反应平淡, 70V 稳定, 2min 后火花消失 | 灰色膜层, 粗糙不均, 疏松 |
| 60 | 50 | 20 | 60V 出现黄色火花, 反应强烈, 75V 反应稳定, 表面闪烁小火花 | 灰白色膜层, 粗糙 |
| 60 | 50 | 40 | 66-68V 出现黄白色闪烁的小火花, 80V 稳定反应 | 白色膜层, 光滑, 均匀性好 |
| 60 | 50 | 60 | 62V 出现黄白火花, 电压迅速升到 75V, 火花小, 反应强烈, 80V 稳定反应 | 较光滑, 但局部粗糙 |

从上表可以看出, 随着 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浓度的升高, 发生阳极氧化的槽电压也在升高, 所得膜层的均匀性、致密性也不同。同时随着 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浓度的增加出现电火花的时间也在缩短, 出现电火花的电压值在降低, 氧化膜外观由粗糙变得越来越致密, 但当 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浓度大于 40 g/L 时, 氧化膜外观质量下降, 膜层颗粒变大甚至局部出现裂纹。

4.1.3 NaOH 对阳极氧化行为的影响

其它工艺条件均不变的情况下, 研究 NaOH 浓度对镁合金阳极氧化的影响, 如表 4-3。

表 4-3 镁合金在电解液中的氧化行为及膜层外观

Table3-4 The anodizing of AZ91D Mg alloys in the solution of different concentration

| 电解液 | | | 火花放电现象及行为 | 膜层外观 |
|----------------------------------|-------------|--|------------------------------|------------------|
| Na_2SiO_3 g/L | NaOH g/L | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ g/L | | |
| 60 | 0 | 40 | 无 | 无 |
| 60 | 50 | 40 | 66-68V 出现黄白色闪烁的小火花, 80V 稳定反应 | 白色膜层, 较光滑, 均匀性好 |
| 60 | 70 | 40 | 66-68V 出现黄白色闪烁的小火花, 80V 稳定反应 | 白色膜层, 较光滑, 均匀性较好 |

| | | | | |
|----|----|----|-----------------------------|------------|
| 60 | 90 | 40 | 50V 出现火花,60V 表面银白色火花较大,反应稳定 | 白色膜层,粗糙,疏松 |
|----|----|----|-----------------------------|------------|

从上表可以看出,随着 NaOH 浓度的升高,发生阳极氧化的槽电压在降低,所得膜层的均匀性、致密性也不同。同时随着 Na₂B₄O₇ 浓度的增加出现电火花的时间也在缩短,出现电火花的电压值在降低,氧化膜外观由粗糙变得越来越致密,但当 Na₂B₄O₇ 浓度大于 40 g/L 时,氧化膜外观质量下降,膜层颗粒变大甚至局部出现裂纹。

4.2 电解液浓度对膜层性能影响

4.2.1 点滴试验分析

通过观察发现只有不含 Na₂SiO₃、Na₂B₄O₇、NaOH 和不经任何处理的空白试样在滴定后 3min 内红色消失,说明上述试样的耐蚀性为不合格。而其它经过阳极氧化处理的试样在滴定 3min 后红色未见消失,说明经过阳极氧化处理的试样耐蚀性提高,耐蚀性合格。

4.2.2 Na₂SiO₃ 对膜层性能影响

表 4-4 为在不同浓度的 Na₂SiO₃ 溶液与 AZ91D 镁合金阳极化膜耐蚀性能的对应关系。其中空白试样为未经阳极氧化的 AZ91D 镁合金。空白试样在放入 35℃ 的 3.5%NaCl 溶液后不久,试样表面就出现腐蚀点,浸泡试验结束时试样表面上附着了大量的白色腐蚀产物,用去离子水清洗试样表面后,未腐蚀面积仅占整个试验面积的百分比约为 20%,远远要低于有阳极氧化膜层的试样。根据失重计算的空白试样平均腐蚀速率为 2530mg/m²h,也要远远高于有氧化膜的试样。根据极化曲线测量得到的 ΔE 值也表明各阳极氧化膜层的耐蚀性能。这些都说明各电解液对阳极氧化膜层起到了不同的作用。

表 4-4 Na₂SiO₃ 浓度对膜耐蚀性的影响

Table 4-1 Corrosion resistance of anodizing solution of Na₂SiO₃

| 性能指标 | Na ₂ SiO ₃ 浓度/(g/L) | | | | 空白试样 |
|--|---|------|------|------|------|
| | 0 | 40 | 60 | 80 | |
| 平均腐蚀速率/mg/m ² h | 940 | 725 | 430 | 460 | 2530 |
| ΔE = E _b - E _{cor} /mv | 50.6 | 84.3 | 98.8 | 72.7 | 0 |

从表 4-4 也可以看出,评价膜层耐蚀性两个指标的评定结果基本一致,都表明氧化液中 Na₂SiO₃ 的浓度变化对膜层的耐蚀性影响较大。当 Na₂SiO₃ 浓度为 60 g/L 时,膜的耐蚀性最好。当溶液中不含 Na₂SiO₃ 时,其所成膜的耐蚀性虽比空白试样要好,但也远远低于电解液中加入 Na₂SiO₃ 后所成膜的耐蚀性。这是由于溶液中不含 Na₂SiO₃ 时膜层呈现出“条沟状”形貌,膜层呈现不完整性。随着溶液中 Na₂SiO₃ 浓度的升高,膜层中硅化合物量的提高,膜层的耐蚀性也得到提高。但当溶液中的 Na₂SiO₃ 浓度较高(>80g/L)时,膜层的耐蚀性反而下降,这可能是膜层上出现裂纹的缘故。这说明为提高膜层的耐蚀性,溶液中需加入 Na₂SiO₃,但加入量不能太大,同时也说明膜层的耐蚀性与膜层的结构和成分等有关。

4.2.3 Na₂B₄O₇ 对膜层性能的影响

研究 Na₂B₄O₇ 浓度对镁合金阳极氧化的影响,即选取 Na₂SiO₃: 60 g·L⁻¹; NaOH: 50 g·L⁻¹,其它工艺条件均不变的情况下,对镁合金进行阳极氧化,所得 AZ91D 镁合金阳极氧化膜耐蚀性能的对比关系如下表 4-5。

表 4-5 Na₂B₄O₇ 浓度对膜耐蚀性的影响Table 4-5 Corrosion resistance of anodizing solution of Na₂B₄O₇

| 性能指标 | Na ₂ B ₄ O ₇ 浓度/(g/L) | | | | 空白试样 |
|-------------------------------|--|------|------|-------|------|
| | 0 | 20 | 40 | 60 | |
| 平均腐蚀速率/mg/m ² h | 870 | 653 | 430 | 560 | 2530 |
| $\Delta E = E_b - E_{cor}/mv$ | 40.3 | 80.4 | 98.8 | 103.6 | 0 |

从表 4-5 可以看出, 评价膜层耐蚀性两个指标的评定结果基本一致, 都表明阳极氧化液中 Na₂B₄O₇ 的浓度对所成膜层的耐蚀性影响较大, 浓度为 40g/L 时, 膜层耐蚀性能最好。当溶液中不含 Na₂B₄O₇ 时, 其所成膜的耐蚀性虽比空白试样好, 但也明显不如加有 Na₂B₄O₇ 后所成膜的耐蚀性, 这是由于溶液中不含 Na₂B₄O₇ 时膜层呈现出“条沟状”形貌, 膜层不完整造成的。随着溶液中 Na₂B₄O₇ 浓度的升高, 膜层厚度提高浓度较高(>60g/L)时, 膜层上的孔径增大, 膜层的耐蚀性反而下降。这说明为提高膜层的耐蚀性, 溶液中需加入 Na₂B₄O₇, 但加入量不能太大, 同时也说明膜层的耐蚀性与膜层的厚度、结构等均有关。

4.2.4 NaOH 对膜层性能的影响

表 4-6 为在不同浓度的 NaOH 溶液中所得 AZ91D 镁合金阳极化膜耐蚀性能评定结果。

表 4-6 NaOH 浓度对阳极氧化膜耐蚀性的影响

Table 4-6 Corrosion resistance of anodizing solution of NaOH

| 性能指标 | NaOH 浓度/(g/L) | | | | 空白试样 |
|-------------------------------|---------------|------|-------|-------|------|
| | 0 | 50 | 70 | 90 | |
| 平均腐蚀速率/mg/m ² h | — | 430 | 520 | 467 | 2530 |
| $\Delta E = E_b - E_{cor}/mv$ | — | 98.8 | 130.5 | 110.8 | 0 |

从表 4-6 也可以看出, 评价膜层耐蚀性两个指标的评定结果基本一致, 都表明阳极氧化液中 NaOH 浓度对所成膜层的耐蚀性影响较大。NaOH 为阳极氧化提供了一个良好的氧化氛围, 碱性环境保证反应顺利进行。差别在于当 NaOH 浓度很低时反应很难进行, 而当 NaOH 浓度较高时, 随着氧化液碱性增加, 可能导致氧化膜溶解, 使氧化膜层变薄而发生腐蚀。

5. 结论

1) 硅酸钠浓度对阳极氧化膜的耐蚀性等影响很大, 但对成膜速率基本无影响。其它条件不变时, 硅酸钠浓度为 60g·L⁻¹ 时, 膜层具有最好的耐蚀性。

2) 硼酸钠浓度对阳极氧化膜的结构、耐蚀性等影响很大。在一定的浓度范围内增加硼酸钠浓度有助于提高成膜速率。当硼酸钠浓度为 40 g·L⁻¹ 时, 膜层具有最好的耐蚀性。

3) 氢氧化钠为氧化液提供了一个良好的氧化氛围, 保证反应顺利的进行。

参考文献

- [1] 卡恩, 哈森, 克雷默, 等. 非铁合金的结构与性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] Mathieu S, Rapin C, Steinmerz J, Stenmetz P. Corros Sci[J], 2003;45:2741
- [3] 王维青, 潘复生, 左汝林. 镁合金腐蚀与防护研究新进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(2):73-77
- [4] 许进, 李捷, 毕艳, 等. 镁合金“绿色”化学转化处理[J]. 材料保护, 2006, 39(10):46-49
- [5] 戎志丹, 薛烽, 孙扬善, 等. AZ31 镁合金无铬阳极氧化新工艺[J]. 材料保护, 2006, 39(2):29-32
- [6] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002, 155-163
- [7] Bartak, Duane E, Lemieux, et al, , Hard Anodic Coating for Magnesium Alloys[P]. USP:5470664, 1995

The Electrolyte Concentration On Az91d Magnesium Alloy Anodic Oxidation Corrosion Resistance Properties Of Membrane

Yang Liling, Yang shun

The materials science and engineering department of Liaoning Engineering Technology
University, Fuxin, Liaoning (123000)

Abstract

In this paper, an environment-friendly electrolyte free of chromate, phosphate and fluoride has been developed. The magnesium alloy, in form of different electrolytes coating different concentrations of NaOH, Na₂SiO₃, Na₂B₄O₇, but with constant amount of Voltage and processing time, are investigated. The research results show that the glossy and compact anodized film with different corrosion resistance and different adhesion.

Keywords: magnesium alloy, anodic oxidation, concentration, corrosion resistance