

文章编号: 1003-7837(2004)01-0040-04

电解液浓度对镁合金 AZ91D 阳极氧化表面改性影响的研究*

张永君¹, 廖景娱¹, 段红萍², 严川伟²

(1. 华南理工大学工业装备与控制工程学院腐蚀防护与表面工程研究所, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院金属研究所腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 固定电解液组分及影响镁阳极氧化成膜过程和膜层性能的其他因素, 利用恒电流阳极氧化成膜技术以及电化学动电位极化测试技术, 考察电解液浓度对镁合金 AZ91D 阳极氧化成膜效果的影响。结果表明, 电解液浓度对镁阳极氧化有着十分重要的影响。电解液浓度不同, 镁阳极氧化时火花放电现象、槽电压行为不同, 膜层平均生长速率及其所表现出的腐蚀防护性能也不同。电解液浓度对镁合金阳极氧化的影响, 可以归因于其对阳极氧化膜层结构及厚度的影响。

关键词: 镁合金; 阳极氧化; 电解液浓度

中图分类号: TG17, TG146.2 **文献标识码:** A

镁在地球上储量丰富, 且镁具有低密度、高比强度等优异性能, 作为结构材料广泛应用于汽车、航空航天、计算机、电子、通讯、军事、核能等领域^[1,2]。但镁具有化学活性高, 对杂质特别是 Fe, Ni, Cu 和 Co 高度敏感, 以及在 pH < 11 的条件下钝化膜不稳定等缺点, 一直制约着镁发挥其结构性能及资源优势^[1,3]。因此, 进行适当的表面处理以增强镁及其合金的耐蚀性, 对于推动镁作为结构材料的应用有着重要的现实意义。增强镁耐蚀性的途径有很多, 如开发高纯合金或新合金、快速凝固处理、物理表面改性及施加防护层等。电化学阳极氧化是防护层技术中最有效最常用的一种方法, 可在基体金属表面形成兼具防护性、装饰性和功能性的氧化物膜层^[1,2,4,5]。影响镁阳极氧化成膜过程及膜层性能的因素很多, 如电解液组分及其浓度, 电参数(电压、电流)及其控制方式, 溶液温度以及处理时间等。其中电解液的选择及其浓度直接关系到镁阳极氧化的成败, 对镁阳极氧化成膜效果影响很大。本文研究了在其它因素固定的条件下, 电解液浓度对成膜过程以及所得膜

层结构和性能的影响。

1 试验方法

试验材料为压铸镁合金 AZ91D, 其化学组成如下(w/%): Al 8.5 ~ 9.5, Zn 0.50 ~ 0.90, Mn 0.17 ~ 0.27, Cu ≤ 0.010, Ni ≤ 0.001, Si ≤ 0.02, Fe ≤ 0.004, 余量 Mg。制备试样时, 先将试样留出 1 cm² 工作面, 再用环氧树脂密封其余面。用 150 ~ 1000 号水磨砂纸由粗到细依次打磨工作面, 再用自来水漂洗、丙酮擦洗, 最后将制好的试样置于干燥器中待用。阳极氧化电源为国产直流电源。为便于考察电解液浓度对阳极氧化成膜效果的影响, 阳极氧化时, 电解液组分及其它工艺条件相同。即控制电解液组分为 A, B 和 E, 电流密度为 20 mA/cm², 溶液温度为 (60 ± 1) °C, 处理时间为 30 min。阳极氧化电解槽示意图如图 1 所示。

动电位极化测试采用三电极体系, 即试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCC)为参

* 基金项目: 华南理工大学自然科学基金资助项目(110-E5040270)

收稿日期: 2003-07-21

作者简介: 张永君(1973-), 男, 湖北天门人, 博士。

比电极,并用由 M352 腐蚀电化学测试软件控制的 M273 恒电位仪进行极化测试.极化测试时,初始延迟 300 s,扫描速率 2.5 mV/s,扫描区间由 -250 mV (相对于开路电位)至阳极极化电流密度急剧增大;测试介质为 pH = 7, $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$ 的溶液;溶液温度控制为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$.

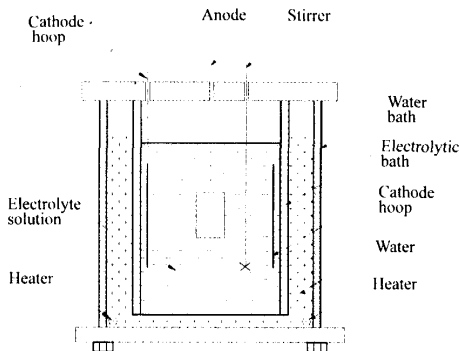


图 1 阳极氧化电解槽示意图
Fig.1 Sketch of electrolytic cell for anodizing

采用国产 DWH - A2 无损涡流测厚仪测量阳极氧化膜层厚度.先用相同材料的基体金属试片对测厚仪调零,再用已知厚度的标准膜片对测厚仪进行校准,最后进行膜厚测量.测量时先采集 15 组数据,舍弃最大和最小值后对余下数据求平均,将所得的平均值作为膜厚测量值.采集数据时,必须确保数据采集点在试样表面的分布具有一定的代表性.

所用电解质均为分析纯试剂,以蒸馏水配制电解液.以稀盐酸或稀氢氧化钠溶液调节 NaCl 溶液的 pH,以 pH S - 25 型 pH 计测定溶液的 pH.

2 结果与讨论

电解液组分及其浓度列于表 1.这 9 种电解液中电解质的组分相同,但每种电解液中各电解质的浓度不同.镁合金 AZ91D 在这 9 种电解质组分相同而浓度不同的电解液中进行阳极氧化时的成膜现象、膜层外观及膜层的平均厚度列于表 2.由表 2 可见,在其它因素相同的条件下,当电解液浓度发生变化时,火花放电的程度不同,恒流条件下的槽电压行为不同,所得膜层的均匀性、致密度以及粗糙度也不同;电解液浓度不同,在相同处理时间(30 min)内所得阳极氧化膜厚度不同,即阳极氧化膜的平均生长速率不同.

表 1 阳极氧化电解液的组分及其浓度
Table 1 Constituents of anodizing electrolytes and their concentrations

电解液	组分及其浓度/(mol·L ⁻¹)		
	A	B	E
1	0.6	0.04	0.2
2	0.6	0.05	0.4
3	0.6	0.06	0.6
4	0.8	0.04	0.4
5	0.8	0.05	0.6
6	0.8	0.06	0.2
7	1.0	0.04	0.6
8	1.0	0.05	0.2
9	1.0	0.06	0.4

图 2 是在其它工艺参数完全相同的条件下,镁合金 AZ91D 在组分相同、浓度不同的电解液中阳极氧化成膜后的典型动电位极化曲线的测试结果.表 3 是 AZ91D 在表 1 所列的 9 种电解液中阳极氧化成膜后的动电位极化曲线的腐蚀电化学参数拟合结果.表 3 中 R_p 为极化电阻; b_a, b_c 分别为极化曲线的阳极和阴极 Tafel 斜率; i_{corr} 为腐蚀电流密度; $\Delta E = E_b - E_{\text{corr}}$ 表征膜层耐点蚀能力,其中 E_b 为膜击穿电位, E_{corr} 为电极开路电位或自腐蚀电位.由图 2 和表 3 可见,由于阳极氧化的电解液浓度不同,造成成膜试样的电化学反应不同,其耐蚀性能也出现明显差异.

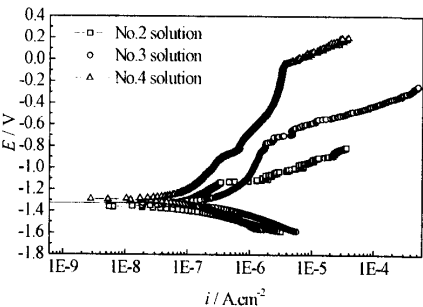


图 2 镁合金 AZ91D 在几种电解液中阳极氧化成膜的典型动电位极化曲线
Fig.2 Typical potentiodynamic polarization curves for magnesium alloy AZ91D anodized in several electrolytes

表 2 镁合金 AZ91D 在不同电解液中的阳极氧化情况

Table 2 Phenomena and results for magnesium alloy AZ91D anodized in different electrolytes

电解液	火花现象及电压行为	膜层外观	平均膜厚 /μm
1	火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 80~110 V 波动	银灰均匀光滑较疏松	28.31
2	火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 80~104 V 波动	银灰均匀光滑较致密	38.67
3	火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 80~92 V 波动	银灰均匀粗糙较疏松	45.13
4	火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 80~100 V 波动	银灰均匀光滑较致密	21.36
5	火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 82~98 V 波动	银灰均匀光滑较疏松	24.96
6	火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 70~100 V 波动	银灰均匀光滑较疏松	31.47
7	试样表面大面积间歇同时发生剧烈的火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 80~96 V 较剧烈波动	灰白较均匀粗糙致密	34.34
8	试样表面大面积间歇同时发生剧烈的火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 80~94 V 较剧烈波动	银灰均匀光滑较疏松	46.10
9	试样表面大面积间歇同时发生剧烈的火花放电.电压从 0 先以较平稳的速率上升,后在 80~94 V 较剧烈波动	银灰均匀光滑较疏松	59.86

表 3 不同电解液中阳极氧化成膜 AZ91D 镁合金典型的腐蚀电化学参数

Table 3 Typical corrosion electrochemical parameters for magnesium alloy AZ91D anodized in different electrolytes

电解液	R_p /(kΩ·cm ²)	b_a /mV	b_c /mV	i_{corr} /(μA·cm ⁻²)	E_{corr} /mV	E_b /mV	ΔE /mV
1	63.84	185.5	209.9	0.9446	-1210	-358	852
2	447.7	381.8	155.1	0.1399	-1355	-1128	227
3	197.9	668.6	228.9	0.8526	-1326	-710	616
4	592.1	220.9	286.6	0.2314	-1289	-48	1241
5	103.4	461.0	282.3	1.2570	-1415	-1112	303
6	141.6	368.2	240.6	0.4706	-1174	-767	407
7	778.8	155.8	168.6	0.0877	-1272	-471	801
8	119.9	200.6	212.4	0.7345	-1335	-1019	316
9	204.1	130.2	210.2	0.3550	-1303	-516	787

综合上述试验结果可看出,电解液浓度对成膜过程和膜层性能有着十分重要的影响,其主要原因是电解液的浓度不同,使得膜层结构及其厚度不同,并最终导致成膜现象、膜层外观及其腐蚀防护性能不同.

3 结 论

电解液浓度对镁阳极氧化成膜过程和膜层性能有着重要影响.当包括电解液组分在内的影响镁阳极氧化成膜效果的其它因素相同时,电解液浓度不

同,阳极氧化处理时火花放电现象、恒流阳极氧化时槽电压变化规律、所得膜层的外观及其腐蚀防护性能也不同.电解液浓度对镁阳极氧化的影响,可以归因于其对膜层结构及其厚度的影响.

参考文献:

[1] 张永君,严川伟,王福会,等. 镁的应用及腐蚀与防护[J]. 材料保护,2002,35(4):4-6.
[2] Zhang Y J, Yan C W, Wang F H, et al. Study on the Environmentally Friendly Anodizing of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2002,161(1): 36

- 43.

腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 214 - 217.

[3] Makar G L, Kruger J. Corrosion of magnesium [J].

[5] 张永君, 严川伟, 楼翰一, 等. 镁及镁合金阳极氧化工艺

International Materials Reviews, 1993, 38(3): 138 - 153.

综述[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 24 - 29.

[4] 张永君, 严川伟. 镁及镁合金的阳极氧化技术进展[J].

Study on the effect of electrolyte concentrations on anodizing for magnesium alloy AZ91D

ZHANG Yong-jun¹, LIAO Jing-yu¹, DUAN Hong-ping², YAN Chuan-wei²

(1. Institute of Corrosion Protection & Surface Engineering, College of Industrial Equipment & Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. State Key Laboratory for Corrosion & Protection, Research Institute of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: While all the other factors, including the constituents of electrolyte solutions, which has effects on the formation of anodic films and their properties are fixed, the effect of electrolyte concentrations on anodizing for magnesium alloy AZ91D is investigated using the techniques of constant current density anodizing and potentiodynamic polarization test. As a result, it is found that electrolyte concentration has a very important effect on the courses and results of anodizing. If different electrolyte concentrations are chosen, both spark discharge phenomena and bath voltage behaviors are different during anodizing. Furthermore, the average growth rates of anodic films and the corrosion protections provided by them are different. The effect of electrolyte concentrations on anodizing for magnesium alloy should be attributed to their effect on the structures and thickness of anodic films.

Key words: magnesium alloy; anodizing; electrolyte concentration

纳米晶稀土贮氢合金

广州有色金属研究院开发的纳米晶稀土贮氢合金材料,具有优良的性能,适合于制作高容量的普通型及动力型的 Ni/MH 电池.该合金有适宜的平衡氢压, $p(\text{H}_2) = 8.31 \times 10^4 \text{ Pa}$; 较低的磁滞 $\lg(p_a/p_d) = 0.077$; 低的平台斜率 $\lg(p_3/p_{1.5}) = 0.035$. 用该合金制备的模拟电池的 0.2C 放电比容量为 $340 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 用该合金制备的 AA1800, AA2000 电池具有高的重量比能量和体积比能量. 用该纳米晶贮氢合金制备的动力型 Ni/MH 电池, 其 0.2C 放电比容量为 $320 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 10C 放电比容量大于 $230 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 高倍率放电能力 HRD 为 80%, 其充放电循环稳定性可与用进口贮氢合金粉制备的动力型电池相媲美. 目前, 已建成了纳米晶稀土贮氢合金的生产线.