

电流密度对 AZ31 镁合金阳极氧化膜的影响

熊中平¹, 司玉军^{1,2}, 李敏娇¹

(1. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:在碱性硅硼电解液体系中对 AZ31 镁合金进行电化学阳极氧化成膜处理,用扫描电镜观察氧化膜微观形貌,用电化学交流阻抗和 Tafel 极化曲线测试表征阳极氧化膜的耐腐蚀性能。结果表明,在较小的电流密度下所得阳极氧化膜颗粒细密,但是短时间内氧化膜对镁合金基底覆盖不完整;在过高的电流密度下所得氧化膜会出现较多的孔洞。这两种结构形态均不利于提高阳极氧化膜的耐蚀性能。在 20 mA/cm² 下处理 10 min 所得的氧化膜具有完整的形态和最好的耐蚀性能。

关键词:AZ31 镁合金;阳极氧化;电流密度;耐蚀性能

中图分类号:TG146.2

文献标志码:A

引言

镁及其合金具有密度小、屈服强度高、弹性模量高、比强度大和电磁屏蔽作用好等优良的机械力学性能。这些性质使得镁合金在交通工具、通讯器材、航空航天等具有轻量化需求的领域有着广泛的应用潜力和发展空间^[1-2]。但是镁合金的耐磨性和耐蚀性较差,特别是易腐蚀的性质特点,影响其结构性能和安全性,从而阻碍了镁合金的实际应用^[3-4]。

改善镁合金耐蚀性的常见途径有合金化处理、去除有害杂质元素、在镁合金表面形成致密转化膜等。其中电化学阳极氧化成膜就是一种有效的表面处理技术^[5-8]。当前最成熟的镁合金阳极氧化工艺为 HAE 工艺^[9]和 DOW17 工艺^[10],这两种工艺的缺点是电解液中含有铬、氟等对环境有害的元素,开发绿色环保的镁合金阳极氧化工艺对镁合金的应用具有重要意义。近年来的研究提出了一系列环境友好的阳极氧化工艺体系,其中碱性硅硼电解液体系具有较好的应用前景^[11-13]。本文即是在含氢氧化钠、硅酸钠和硼酸钠的电解液体系中,对 AZ31 镁合金进行阳极氧化处理,考察阳极氧化基

本工艺参数——电流密度对氧化膜结构和耐蚀性能的影响,以期对镁合金电化学阳极氧化研究提供基本的借鉴。

1 实验

实验选取标准商用 AZ31 镁合金为阳极氧化材料。试样制作方法:将直径为 20 mm 的镁合金棒切割成厚度为 10 mm 的小圆片。圆片经砂纸打磨后在其一侧接上铜导线,用环氧树脂封装,留出另一面作为工作面。工作面经 SiC 水砂纸逐级打磨到 1000 目、纯水清洗后进行阳极氧化处理。阳极氧化电解液为 50 g/L NaOH + 40 g/L Na₂B₄O₇·10H₂O + 60 g/L Na₂SiO₃·9H₂O 体系,电流密度选取 10 mA/cm²、15 mA/cm²、20 mA/cm²、25 mA/cm² 和 30 mA/cm² 五个水平,阳极氧化处理时间为 10 min,电解液温度为 25 ℃。阳极氧化设备为 HSPY-300-01 型恒流稳压电源(北京汉晟普源)。

实验所得阳极氧化膜用扫描电镜观察形貌(VEGA 3 EasyProbe, TESCAN),再用电化学测试表征其在 3.5 wt% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。电化学测试在 CHI760E(上海辰华)电化学工作站进行,采用三电极体

收稿日期:2014-08-21

基金项目:腐蚀与防护四川省重点实验室开放项目(2013CL14;2014CL07)

作者简介:熊中平(1976-),女,重庆梁平人,讲师,硕士,主要从事金属腐蚀与防护方面的研究,(E-mail)xiongzongp@163.com

系,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,石墨碳棒为辅助电极,AZ31 镁合金电极为工作电极。先在开路电压下进行交流阻抗测试,电压幅值为 5 mV,测试频率为 0.1 Hz - 0.1 MHz,电极测试前浸泡 10 min。交流阻抗测试后随即进行 Tafel 极化曲线测试,扫描速率为 10 mV/s。电化学测试温度为 25 ℃。

2 结果与讨论

图 1 为 AZ31 镁合金在 10 mA/cm²、15 mA/cm²、20 mA/cm²、25 mA/cm² 和 30 mA/cm² 的电流密度下进行阳极氧化处理过程中的电压变化图。可以看出,在 10 min 的氧化时间内,阳极氧化过程可以分为三个阶段。在第一阶段,电极通电后,其电压在极短的时间内升高到 62 V 左右,随后电极上有白色的电火花出现,继而有熔融的氧化膜生成。通常把开始出现电火花的电压定义为击穿电压。这是因为电极通电后,镁合金立即发生普通阳极氧化反应,氧化产物聚集在电极表面,氧化膜层结构逐渐趋于致密,膜层电阻逐渐增大。为了保持具有恒定电流的阳极氧化过程,施加在电极上的电压就会随着膜层电阻的增大而增加。电压达到一定数值后,将在膜层的脆弱处发生击穿,电极反应便优先集中在膜层的脆弱处进行,导致电极局部的电流密度过大,从而有电火花出现。产生电火花的局部则会出现瞬时高温,使得电极表面的氧化物发生熔融,而熔融点的电解质溶液又对熔融体产生冷却的作用,从而得到最终的阳极熔融氧化膜。因此,电火花的行为与阳极氧化膜结构形态之间具有密切的联系。

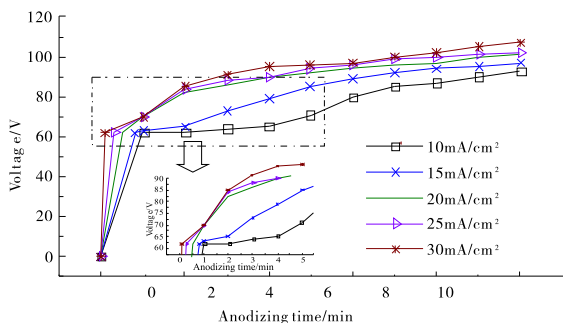


图 1 阳极氧化过程电压变化曲线

由图 1 可以看出,在不同电流密度下进行阳极氧化反应,达到击穿电压所需时间不同。电流密度为 10 mA/cm²、15 mA/cm²、20 mA/cm²、25 mA/cm² 和 30 mA/cm² 时所需时间分别为 60 s、48 s、30 s、18 s 和 6 s,也即是电流密度越大,则电压上升越快。电压达到击穿电压、电极出现电火花后,阳极氧化过程进入第二阶段,此阶段的电

压值在 62 V ~ 90 V 的范围内保持一定的时间。第二阶段为熔融氧化膜的快速生长阶段,在此范围内,细、密、短寿命的电火花均匀分布在电极上,电极表面逐渐被灰白色、细致的阳极氧化膜所覆盖。在 10 mA/cm² 小电流密度下进行阳极氧化,这一阶段保持时间较长;随着电流密度加大,这一阶段保持时间逐渐缩短。当电压达到约 90 V 时,阳极氧化进入第三阶段:局部熔融氧化膜生长阶段。这一阶段的电火花具有亮度大、尺寸大、寿命长、数量少的特点,这些少量的电火花将会在电极表面缓慢游动,电火花所到之处,阳极氧化膜将会显著加厚。出现这一现象的原因是阳极氧化电极经过第二阶段的作用之后,其表面逐渐被较为致密的氧化膜层覆盖完整,膜层电阻值进一步加大。但是在熔融氧化膜随电火花流动的过程中,必然在一些交界位置存在少量电阻较小的薄弱局部,少量的电火花便在这些局部区域出现,并导致这些区域的氧化膜层变厚。

图 2 为 AZ31 镁合金在 10 mA/cm²、15 mA/cm²、20 mA/cm²、25 mA/cm² 和 30 mA/cm² 电流密度下阳极氧化处理 10 min 所得阳极膜的扫描电镜图。可以看出,在较小的 10 mA/cm² 电流密度下得到的阳极氧化膜,其表面形貌具有颗粒细致、均匀分布的特点,但是在 10 min 的反应时间内所得氧化膜对镁合金基底的覆盖较不完整。这是因为在小电流密度下,电化学反应进行较慢,产生电火花后电压升高也较慢,阳极氧化过程较长时间处于第二阶段,所得的膜层较为均匀、细致;但是由于氧化膜的生成速率较小,导致短时间内生成的氧化膜不能完整的覆盖镁合金基底。随着电流密度的加大,阳极氧化第二阶段维持时间缩短,基底表面在短时间之内即被熔融氧化膜覆盖,膜层电阻增大、电压升高,阳极氧化在第三阶段保持的时间逐渐增长,所得膜层的形貌也更为粗糙,表面电火花集中的局部区域熔融氧化膜冷却后结瘤颗粒更大,同时在膜层中也有一定数量的微孔产生。

图 3 为 AZ31 镁合金在不同电流密度下所得阳极氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗图谱。图谱为较为规则的半圆弧形,圆弧直径的大小可以反映膜层电子传递电阻大小,数值越大则膜层的耐蚀性能越好。图 4 为传递电阻与电流密度关系图,可以看出,电流密度小于 20 mA/cm² 时,增大电流密度可以提高氧化膜的耐蚀性能,这是因为在相同处理时间内,较大的电流密度下所得阳极氧化膜可以较好覆盖镁合金基底表面而增强对镁合金的保护能力。但是电流密度大于 20 mA/cm² 时,所得的氧化膜耐蚀性反而下降,结合扫描电镜结果可知,耐蚀性的下降是由于氧化膜中的微孔造成。

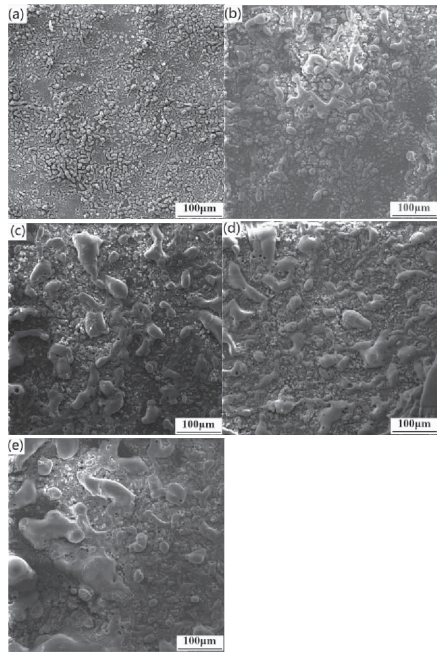


图 2 阳极氧化膜微观表面形貌

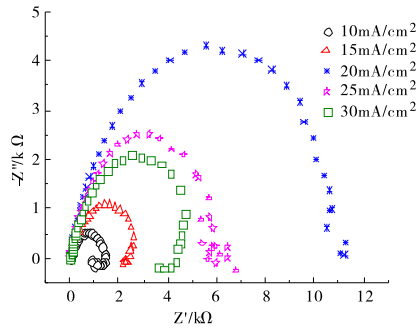


图 3 阳极氧化膜交流阻抗图谱

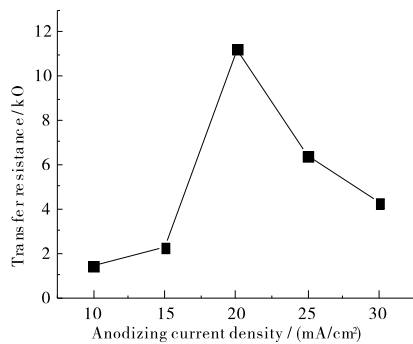


图 4 传递电阻与阳极氧化电流的关系

图 5 为不同电流密度下所得阳极氧化膜的 Tafel 极化曲线,图 6 为 Tafel 极化曲线测试所得的腐蚀电位和腐蚀电流。可以看出,在较小的阳极氧化电流密度范围内,增加电流密度可以使得阳极氧化膜的腐蚀电位正移、腐蚀电流减小,表明阳极氧化膜的耐蚀性能逐渐增强。电流密度达到 20 mA/cm² 时,所得氧化膜的耐蚀性

能最好,这一结果与交流阻抗测试结果一致,表明阳极氧化膜的耐蚀性受到膜的厚度和结构的影响。在更大的电流密度下,阳极氧化过程在火花细、密的第二阶段保持时间较短,不利于在阳极氧化膜和镁合金基底之间形成细密的内部结构,从而降低了膜的耐蚀性能。

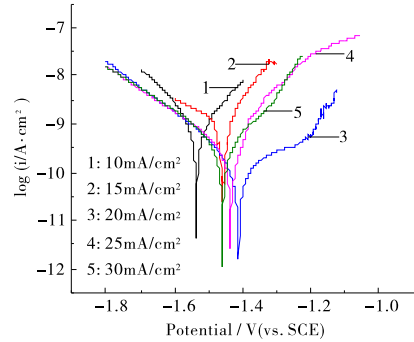


图 5 阳极氧化膜 Tafel 极化曲线

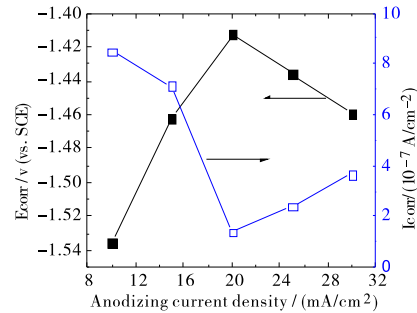


图 6 腐蚀电位和腐蚀电流密度与阳极氧化电流的关系

3 结束语

根据电压的变化规律,可将 AZ31 镁合金在碱性硅酸钠、硼酸钠电解液体系中电化学阳极氧化过程分为三个阶段。镁合金电极通电后,其电压将会在短时间内升高到 62 V 左右的击穿电压,电极表面有电火花出现,继而有熔融氧化膜生成。细密的氧化膜覆盖完镁合金基底之后,电压值将会升高到 90 V 以上,此时氧化膜将主要在局部区域集中生长。在较小的 10 mA/cm² 电流密度下阳极氧化 10 min,所得氧化膜不能完整的覆盖镁合金基底,氧化膜耐蚀型较差。随着氧化电流密度的加大,氧化膜表面逐渐变为粗糙,并伴有微孔结构出现,氧化膜的耐蚀性能也会受到影响。在 20 mA/cm² 下处理 10 min 所得氧化膜形貌完整较好的耐蚀性能。

参考文献:

[1] 宋光铃.镁合金腐蚀与防护[M].北京:化学工业出版社,2006.

- [2] 时惠英,马俊,康莹,等.镁合金表面不同掺杂类石墨镀层的界面研究[J].稀有金属材料与工程,2014,43(3):621-626.
- [3] Lim H K, Kim D H, Lee J Y, et al. Effects of alloying elements on microstructures and mechanical properties of wrought Mg-MM-Sn alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 468: 308-314.
- [4] Hu R G, Zhang S, Bu J F, et al. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2012, 73: 129-141.
- [5] Choia Y, Salman S, Kuroda K, et al. Improvement in corrosion characteristics of AZ31 Mg alloy by square pulse anodizing between transpassive and active regions[J]. *Corros. Sci*, 2012, 63: 5-11.
- [6] Li W P, Li W, Zhu L, et al. Non-sparking anodization process of AZ91D magnesium alloy under low AC voltage[J]. *Mater Sci Eng B*, 2013, 178: 417-424.
- [7] Hsiao H Y, Tsung H C, Tsai W T. Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes[J]. *Surf Coat Tech*, 2005, 199: 127-134.
- [8] Zhang L J, Fan J J, Zhang Z, et al. Study on the anodic film formation process of AZ91D magnesium alloy[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 5325-5333.
- [9] Evangelides H A. Method of electrolytically coating magnesium and electrolyte therefore[P]. U. S. Patents: 2723952, 1955-11-15.
- [10] Dow C C. Bath for and method of producing a corrosion resistant coating upon light metals[P]. G. B. Patents: 762195, 1956-11-28.
- [11] 周玲玲, 易丹青, 邓姝皓, 等. 镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2006, 26(3): 176-179.
- [12] Liu Y, Wei Z, Yang F, et al. Environmental friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy in alkaline borate-benzoate electrolyte[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 6440-6446.
- [13] Chai L, Yu X, Yang Z, et al. Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking[J]. *Corros Sci*, 2008, 50: 3274-3279.

Effect of Current Density on the Anodizing Film on AZ31 Magnesium Alloy

XIONG Zhongping¹, SI Yujun^{1,2}, LI Minjiao¹

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: AZ31 magnesium alloy was anodized in an alkaline electrolyte containing sodium silicate and sodium borate at different current densities. The surface morphology of the anodizing films was observed by SEM. The anti-corrosion performance of anodizing films was characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization curve measurements. Results show that the anodizing film obtained at a low current density has fine particles and cannot completely cover the alloy substrate in a short time. There are some pores appearing on the film anodized at a high current density. Both the structures go against the corrosion resistance of the films. An anodizing film with complete structure and the best corrosion resistance can be obtained at a current density of 20 mA/cm² for 10 min.

Key words: AZ31 magnesium alloy; anodizing; current density; corrosion resistance