

环保型电解质对镁合金氧化膜性能的影响

张荣发¹, 曲铁平², 巢强花³, 聂新兵³, 王 为³

(1. 江西科技师范学院 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013;

2. 沈阳理工大学 理学院, 沈阳 110168;

3. 江西科技师范学院 材料科学与工程学院, 南昌 330013)

摘 要: 采用四因素三水平正交实验, 系统研究硅酸钠(Na_2SiO_3)、植酸($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$)、碳酸钠(Na_2CO_3)和硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)对 AZ91HP 镁合金氧化膜性能的影响。结果表明, 电解液组成和用量对氧化过程和氧化膜性能影响很大。影响氧化最终电压、氧化膜厚度和耐蚀性的因素从大到小依次分别为: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 > \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 > \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ 。最佳耐蚀性时的环保型工艺配方为: Na_2SiO_3 8 g/L, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 5 g/L, Na_2CO_3 25 g/L, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 10 g/L, 并且氧化膜层耐蚀性与厚度之间不存在简单的相关性。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 电解质; 性能

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

Effects of environmentally friendly electrolytes on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys

ZHANG Rong-fa¹, QU Tie-ping², CHAO Qiang-hua³, NIE Xin-bing³, WANG Wei³

(1. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2. Faculty of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The effects of four factors (Na_2SiO_3 , $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$, Na_2CO_3 and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) with three levels on the coating properties of micro arc oxidation formed on AZ91HP magnesium alloys were systematically studied by orthogonal experiment. The results show that the compositions and concentrations of electrolytes considerably affect the coating properties. The orders of affecting final voltage, coating thickness and corrosion resistance are separately ranked as $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 > \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ and $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 > \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$. The environmentally friendly process with the best corrosion resistance is Na_2SiO_3 8 g/L, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 5 g/L, Na_2CO_3 25 g/L, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 10 g/L. There is not simple pertinence between the coating corrosion resistance and coating thickness.

Key words: magnesium alloys; micro arc oxidation; electrolyte; properties

阳极氧化以及在此基础上发展起来的微弧氧化具有一次成膜面积大、氧化膜与基体结合力强、耐磨损、

耐腐蚀等优点, 广泛用于提高镁合金的耐蚀性^[1-2]。阳极氧化过程中使用的电解液种类和含量是决定氧化

膜性能的重要参数^[3]。由于镁的活性高,因此有的阳极氧化电解液中使用了对环境和人身有害的镁的钝化剂,如铬酸盐、氟化物或磷酸盐等。铬酸盐的致命缺点是毒性高且致癌,随着人类环保意识增强,Cr⁶⁺的使用越来越受到限制。氟化物或磷酸(盐)不像 Cr⁶⁺对人类和环境危害那么严重,但也会对人体和水资源有影响。在环境保护越来越重要的今天,为了顺应时代发展要求,开发对环境没有污染的氧化工艺非常有必要。本文作者在前期工作中,已经研究发现环保型电解质硅酸钠(Na₂SiO₃)、碳酸钠(Na₂CO₃)、硼酸钠(Na₂B₄O₇)和植酸(C₆H₁₈O₂₄P₆)可改善氧化膜性能^[4-5]。表面形貌表明,Na₂SiO₃可改善氧化膜孔的均匀性,Na₂CO₃和Na₂B₄O₇尽管使氧化膜均匀性变差,但减少了单位面积孔的数量^[4]。C₆H₁₈O₂₄P₆可使氧化膜表面单位面积孔的数量减少,但只能稍微增加其厚度^[5]。

目前,在镁合金阳极氧化电解质中,Na₂SiO₃^[1-3]和Na₂B₄O₇^[6-7]使用得较多,Na₂CO₃^[8]较少,C₆H₁₈O₂₄P₆非常少。因此,本文作者采用正交实验系统比较了以上4种电解质对氧化最终电压、氧化膜厚度和耐蚀性影响的大小。

1 实验

选择AZ91HP镁合金作为实验材料,首先线切割并用硅胶密封留出试样面积50 mm×60 mm,再用180#~1 000#的水砂纸由粗到细依次打磨,然后在蒸馏水中清洗,最后用丙酮擦洗并用热风吹干。选择Na₂SiO₃、C₆H₁₈O₂₄P₆、Na₂CO₃和Na₂B₄O₇四因素和它们浓度的三水平进行正交实验。每组实验均加入KOH或NaOH,调节溶液pH值为12.6,电解液体积为4 L,置入不锈钢桶中(兼作阴极),反应过程中通过冷却装置使溶液温度保持在40℃以下。正交实验因素水平见表1。

采用国产微弧氧化电源,它具有频率、占空比和电流密度连续可调特点。使用单脉冲恒流氧化,电参

数固定为:频率600 Hz,占空比15%,电流密度20 mA/cm²,氧化时间10 min。氧化结束时,记录电源上显示的终电压值。使用香港生产的6000-FN1涡流测厚仪测量氧化膜厚度,氧化样品耐蚀性判据为5% NaCl中性盐雾实验。

2 结果与讨论

选择L₉(3⁴)正交实验表,将各个因素依次放在正交表头的适当位置上^[9]。9个样品氧化后,先对它们的外观进行评价。大部分样品为白色至灰色,样品6为浅黑色,而样品2、样品3和样品9颜色稍微深一些。这说明随着C₆H₁₈O₂₄P₆用量增加,氧化膜的颜色逐渐变深,植酸是4种电解质中对氧化膜颜色影响最大的因素。当C₆H₁₈O₂₄P₆用量为5 g/L时,氧化膜颜色为白色,但当其含量增至15 g/L时,氧化膜就变为浅黑色。

将氧化后的9个样品同时放入盐雾箱中,盐雾24 h后取出洗净,仔细计算每个样品表面的腐蚀点个数,作为评价氧化膜耐蚀性的判据。正交实验表以及实验结果见表2。

表2 耐蚀性正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment about corrosion resistance

L ₉	A	B	C	D	Corrosion pits
1	1	1	1	1	2
2	1	2	2	2	17
3	1	3	3	3	10
4	2	1	2	3	10
5	2	2	3	1	7
6	2	3	1	2	15
7	3	1	3	2	9
8	3	2	1	3	35
9	3	3	2	1	12
K ₁	29	21	52	21	
K ₂	32	59	39	41	
K ₃	56	37	26	55	
k ₁	9.7	7	17.3	7	
k ₂	10.7	19.7	13	13.7	
k ₃	18.7	12.3	8.7	18.3	
R	9.0	12.7	8.6	11.3	

表1 正交实验的各因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

Level	A (Na ₂ SiO ₃)/ (g·L ⁻¹)	B (C ₆ H ₁₈ O ₂₄ P ₆)/ (g·L ⁻¹)	C (Na ₂ CO ₃)/ (g·L ⁻¹)	D (Na ₂ B ₄ O ₇)/ (g·L ⁻¹)
1	8	5	5	10
2	18	10	15	20
3	28	15	25	30

正交实验数据分析使用直观分析法, 表 2 中 K_1 、 K_2 、 K_3 分别为各因素第一水平、第二水平和第三水平的腐蚀点个数的加和值。 k_1 、 k_2 、 k_3 分别为各因素相应水平的平均值, 即将 K_1 、 K_2 、 K_3 的值除以 3。极差(R)为各因素相应水平的平均值 k_1 、 k_2 和 k_3 中最大值与最小值之差, 其大小反应了实验中各因素作用的大小, 极差大表明这个因素对指标的影响大, 通常为重要因素。从表 2 的实验结果可见, 影响氧化膜耐蚀性的因素从大到小依次为: $C_6H_{18}O_{24}P_6 > Na_2B_4O_7 > Na_2SiO_3 > Na_2CO_3$ 。

以各因素的水平作横坐标, 指标的加和值为纵坐标, 可画出因素与指标关系图, 如图 1 所示。

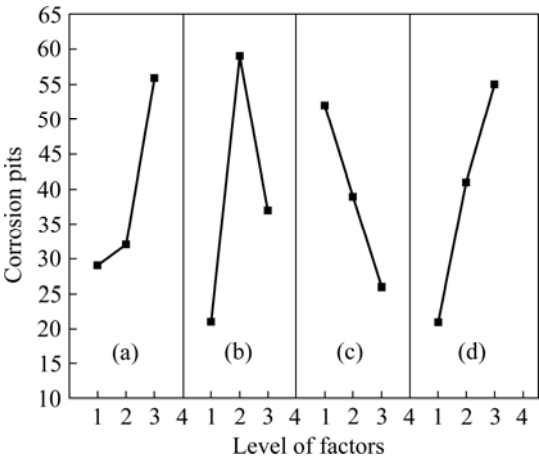


图 1 各因素对氧化膜耐蚀性的影响
Fig.1 Effects of factors on corrosion resistance of anodic coatings: (a) Na_2SiO_3 ; (b) $C_6H_{18}O_{24}P_6$; (c) Na_2CO_3 ; (d) $Na_2B_4O_7$

从图 1 可见, 当 Na_2SiO_3 用量为 8 g/L、 $C_6H_{18}O_{24}P_6$ 为 5 g/L、 Na_2CO_3 为 25 g/L、 $Na_2B_4O_7$ 为 10 g/L 时, 氧化膜的耐蚀性最好, 即最优水平组合为 $A_1B_1C_3D_1$ 。表 2 中没有以上这种组合, 因此还须按照 $A_1B_1C_3D_1$ 的条件进行验证实验。盐雾实验 100 h, 氧化膜上未出现腐蚀孔, 因此环保型微弧氧化电解液的最佳组成见表 3。

表 3 环保型电解液的最佳组成

Table 3 Optimum compositions of environmentally friendly electrolyte			
A	B	C	D
8	5	25	10

Na_2SiO_3 、 $C_6H_{18}O_{24}P_6$ 、 Na_2CO_3 、 $Na_2B_4O_7$ 4 种组分不仅对氧化膜耐蚀性的影响不一样, 而且对氧化后所能达到的最终电压以及氧化膜厚度所起的作用也不

同。依据上面同样方法进行实验数据处理, 结果见表 4(括号中的值为依据氧化膜厚度正交处理结果)。

从表 4 可见, 影响氧化终电压的因素从大到小依次为: $C_6H_{18}O_{24}P_6 > Na_2B_4O_7 > Na_2SiO_3 > Na_2CO_3$, 4 种组分取低水平时终电压就高; 影响氧化膜厚度的因素从大到小依次为: $Na_2B_4O_7 > Na_2SiO_3 = Na_2CO_3 > C_6H_{18}O_{24}P_6$ 。

微弧氧化膜依靠火花放电形成, 火花放电产生的原因是施加的工作电压高于电解液的击穿电压。击穿电压仅与基体材料^[10-11]、电解液的种类和浓度^[11-12]以及电解液的电阻率(ρ)有关^[13-14]。电阻率就是电导率的倒数, 电导率与溶液中离子数目的多少和离子本身活动能力的大小有关^[15]。击穿电压(U_B)与电阻率(ρ)的经验公式为^[13]

$$U_B = a_B + b_B \lg \rho$$

式中 a_B 、 b_B 对一定的金属和电解液组成来说为常数。

表 4 终电压和氧化膜厚度正交实验结果
Table.4 Results of orthogonal experiment for final voltage and coating thickness

L ₉	A	B	C	D	Final voltage/V	Coating thickness/m
1	1	1	1	1	329	12
2	1	2	2	2	192	15
3	1	3	3	3	128	9
4	2	1	2	3	226	15
5	2	2	3	1	197	12
6	2	3	1	2	195	16
7	3	1	3	2	197	14
8	3	2	1	3	114	12
9	3	3	2	1	162	12
K ₁	640 (36)	743 (41)	629 (40)	679 (36)		
K ₂	618 (43)	503 (39)	580 (42)	584 (45)		
K ₃	473 (38)	485 (37)	522 (35)	468 (36)		
k ₁	213.33 (12)	247.67 (13.7)	209.67 (13.3)	226.33 (12)		
K ₂	206 (14.3)	167.67 (13)	193.33 (14)	194.67 (15)		
K ₃	157.67 (12.7)	161.67 (12.3)	174 (11.7)	156 (12)		
R	55.66 (2.3)	86 (1.4)	35.67 (2.3)	70.33 (3.0)		

虽然本实验的终电压不是击穿电压,但实验中使用相同的电参数,因此终电压的高低能反映击穿电压的变化规律。实验中各组分对氧化终电压的影响,可能表现为:随着组分的加入以及浓度的增加,溶液的电导率增加即电阻率下降,从而使得终电压下降。植酸是一种多元强酸,在水溶液中电离为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{PO}_3)_6\text{H}_{11}^-$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{PO}_3)_6\text{H}_{10}^{2-}$ [16], 由于这些离子分子量大,单位质量的植酸中包含的离子数少,因而植酸对溶液电阻率以及氧化终电压影响较大。

根据表 4 的正交实验结果,影响氧化膜厚度的因素从大到小依次为: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$, 并且水平组合为 $\text{A}_2\text{B}_1\text{C}_2\text{D}_2$ 时,氧化膜厚度最厚,而不是组分的用量越多越厚。氧化膜的厚度与电流密度和氧化时间、电解液的成分以及浓度等有关 [17-18]。溶液中的阴离子要进入氧化膜中,必须首先通过传质到达阳极/电解液界面。电镀时,阴离子向阳极迁移有 3 种方式 [19]: 从溶液本体向电极界面的扩散、浓差和温差等引起的溶液对流以及电迁移。类似地,阳极氧化时,溶液中的阴离子迁移也存在以上 3 种方式,只不过阳极氧化时电压比电镀高得多。目前关于电解质对氧化膜厚度影响的文献并不多,研究结果表明,在硅酸盐电解液中得到的氧化膜比在磷酸盐中获得的氧化膜要厚 [3]; 硼酸盐可增加氧化膜层厚度 [6]。本实验的电流密度和氧化时间均固定,一方面电解质的浓度越大,溶液中的阴离子浓度增加,可能增加氧化膜的成膜速度; 另一方面,电解质的浓度越大,氧化结束时所能达到的终电压越低(见表 4),阴离子电迁移的作用减小,氧化膜的成膜速度降低,因此,电解质浓度对氧化膜成膜速度的影响是两方面的。本实验中,植酸对氧化膜厚度影响最小,可能与它的特殊结构有关。植酸的化学名称为环己醇六磷酸酯,分子具有能同金属配合的 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸基,因此植酸是一种少见的金属多齿螯合剂,可与金属离子配合形成多个螯合环,在金属表面形成致密的单分子保护膜 [20], 使氧化膜增厚困难,因此植酸对增加氧化膜厚度影响最小。

样品 1 氧化膜的厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$, 比样品 2、样品 4、样品 6 和样品 7 氧化膜的厚度都要薄,却具有最好的耐蚀性,这说明并不是氧化膜的厚度越厚耐蚀性就越好。根据 9 个氧化样品盐雾实验后产生的腐蚀点数以及它们的氧化膜厚度(见表 4),可得出氧化样品的耐蚀性与厚度之间的关系,如图 2 所示。

从图 2 可见,氧化膜层的耐蚀性与厚度之间不存在简单的相关性,数据分散性较大,这说明氧化膜的耐蚀性并不仅仅由膜层厚度决定。

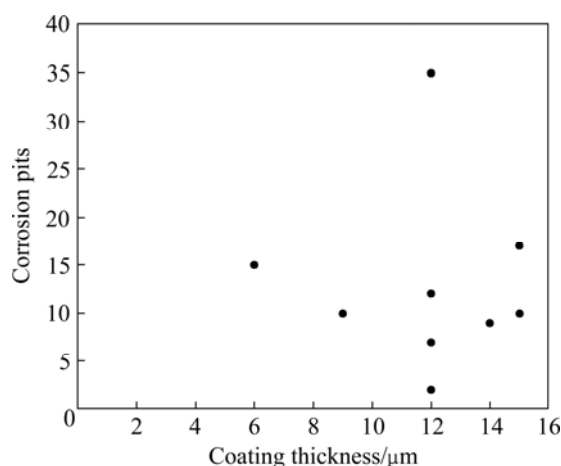


图 2 阳极氧化膜的耐蚀性与厚度的关系

Fig.2 Dependence of corrosion resistance on thickness of anodic coatings

3 结论

1) 正交实验表明,电解液的组成和用量对氧化膜的性能影响很大。影响阳极氧化终电压和氧化膜耐蚀性的因素从大到小的次序均为 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 > \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$; 而影响氧化膜厚度的因素从大到小依次为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 。

2) 采用正交实验,找出最佳耐蚀性时的环保型工艺配方为: Na_2SiO_3 8 g/L, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 5 g/L, Na_2CO_3 25 g/L, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 10 g/L。

3) 阳极氧化膜层的耐蚀性与厚度之间不存在简单的相关性,并不是氧化膜的厚度越厚耐蚀性就越好。

REFERENCES

- [1] LIANG J, HU L T, HAO J C. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 4490-4496.
- [2] XIA S J, YUE R, RATEICK R G JR, BIRSS VI. Electrochemical studies of AC/DC anodized Mg alloy in NaCl solution[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(3): B179-B187.
- [3] CAI Q Z, WANG L S, WEI B K, LIU Q X. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3727-3733.
- [4] ZHANG Shu-fang, WANG Fang-yuan, ZHANG Rong-fa, LI Ming-sheng, ZHAO Fang, ZHOU Chong, HU Chang-yuan.

- Effects of electrolytes on properties of anodic coatings formed on AZ91HP magnesium alloy[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(s1): s785-s788.
- [5] ZHANG Rong-fa, XIANG Jun-huai, CHAO Qiang-hua, DUO Shu-wang, LI Ming-sheng, LI Wen-kui, HE Xiang-ming, HU Chang-yuan. Effects of $C_6H_{18}O_{24}P_6$ on properties of micro arc coatings formed on AZ91HP magnesium alloy in Na_2SiO_3 electrolyte[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(s1): s789-s793.
- [6] BARTON T F, JOHNSON C B. The effect of electrolyte on the anodized finish of a magnesium alloy[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1995, 82: 138-141.
- [7] 钱建刚, 李 荻, 王学力, 郭宝兰. 硼酸钠浓度对镁合金阳极化的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(5): 275-279.
- QIAN Jian-gang, LI Di, WANG Xue-li, GUO Bao-lan. Effects of concentration of sodium borate on anodizing for magnesium alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2005, 25(5): 275-279.
- [8] 王周成, 唐 毅, 许 杰. AZ91D镁合金微弧阳极氧化及表面处理研究[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2006, 45(增刊): 292-295.
- WANG Zhou-cheng, TANG Yi, XU Jie. Study on the micro-arc oxidation and surface treatment of AZ91D magnesium alloy[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2006, 45(Sup): 292-295.
- [9] 栾 军. 试验设计的技术与方法[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1987: 12.
- LUAN Jun. The technology and method of experiment design[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1987: 12.
- [10] VIJH A K. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunneling[J]. *Corrosion Science*, 1971, 11: 411-417.
- [11] WOOD G C, PEARSON C. Short communication of dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metal[J]. *Corrosion Science*, 1967, 7: 119-125.
- [12] YAHALOM J, HOAR T P. Galvanostatic anodizing of aluminum[J]. *Electrochimica Acta*, 1970, 15: 877-884.
- [13] BURGER F J, WU J C. Dielectric breakdown in electrolytic capacitors [J]. *J Electrochem Soc*, 1971, 118(12): 2039-2042.
- [14] IKONOPISOV S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22: 1077-1082.
- [15] 梁英教. 物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 287.
- LIANG Ying-jiao. Physical chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 287.
- [16] 郑润芬, 梁成浩, 邵 林. AZ91D镁合金植酸转化膜组成与耐腐蚀性能研究[J]. *大连理工大学学报*, 2006, 46(1): 16-19.
- ZHENG Run-fen, LIANG Cheng-hao, SHAO Lin. Study of composition and corrosion protection afforded by phytic acid conversion coatings applied to AZ91D magnesium alloy[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2006, 46(1): 16-19.
- [17] MA Y, NIE X, NORTHWOOD D O, HU H. Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 494: 296-301.
- [18] SHI Z M, SONG G L, ATRENS A. Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(8): 1939-1959.
- [19] 黄子勋. 实用电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 17.
- HUANG Zi-xun. Applied plating technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 17.
- [20] 张洪生. 无毒植酸在金属防护中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 1999, 18(4): 38-41.
- ZHANG Hong-sheng. Application of non-toxic phytic acid in metal protection[J]. *Electroplating & Finishing*, 1999, 18(4): 38-41.

(编辑 何学锋)