

AZ31 镁合金表面阳极氧化工艺研究

许洲¹,王海庆¹,丁毅¹,马立群¹,吴宪治²

(1. 南京工业大学,江苏 南京 210009;2. 名硕电脑苏州有限公司,江苏 苏州 215011)

[摘要] 采用正交设计方法,研究了 AZ31 镁合金表面阳极氧化工艺配方。采用扫描电镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)、X射线衍射法(XRD)、动电位极化曲线测量方法评价了优化工艺配方条件下阳极氧化膜的微观成分结构及其耐蚀性能。结果表明:经优化配方阳极氧化处理可以显著改善 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能,且经沸水封孔处理可以有效地封闭氧化膜中的裂纹,进一步提高膜层的耐腐蚀性能。

[关键词] AZ31 镁合金;阳极氧化;正交设计;耐蚀性

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0046-03

Study on Anodizing Process for AZ31 Magnesium Alloy

XU Zhou¹, WANG Hai-qing¹, DING Yi¹, MA Li-qun¹, WU Xian-zhi²

(1. Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Suzhou Pegatron Corp., Suzhou 215011, China)

[Abstract] Orthogonal design was employed in tests to prepare anodizing films on AZ31 magnesium alloy. The morphology, structure, element composition and corrosion resistance of anodizing films obtained through optimized techniques were studied by SEM, EDS, XRD and electrokinetic polarization curve researches. Results shows that the anodizing films in optimized techniques have well corrosion resistance. After sealing by boiling water, the cracks on the surface of anodizing films are reduced and its corrosion resistance improves obviously.

[Key words] AZ31 magnesium alloy; Anodizing; Orthogonal design; Corrosion resistance

0 引言

镁的化学活性较高,在镁及镁合金表面极易腐蚀形成疏松多孔的氧化镁,其耐蚀性差限制了镁合金的广泛应用^[1-2]。因此,镁合金在使用前一般需要对其进行表面防护处理。阳极氧化是镁合金最常用的表面处理,通过阳极氧化可得到具有防护、装饰、提供涂装底层等多功能的氧化膜层^[3]。典型的阳极氧化处理工艺为 HAE 和 DOW17^[4-5],都是较有实际应用价值的工艺,但都存在各自的局限性。DOW17 是铬酸盐处理法,含有 Cr⁶⁺ 化合物,对环境破坏大;HAE 法中 Al(OH)₃ 难溶于水,溶液不易配制,且溶液对镁合金基体消耗大,后处理也需使用重铬酸盐^[6]。目前,国内外研究主要集中在环保型阳极氧化工艺上^[7-8],采用无铬阳极氧化替代铬酸阳极氧化^[9]。但是,在电源类型方面,阳极氧化一般采用直流或高压电源,存在生产成本低、操作有安全隐患的问题。本文针对以上问题,通过水平因素正交设计,研制了一种用于镁合金阳极氧化的新工艺。该阳极氧化溶液配方不含铬,使用低压交流电源,操作安全,达到了节能环保的要求。

1 试验

1.1 试验材料与工艺流程

所用材料是 AZ31 镁合金,其主要化学成分为(指质量分

数)2.5%~3.5% Al、0.7%~1.3% Zn、Mn≥0.2%、Ca≤0.04%、Si≤0.03%,余量为 Mg。试样尺寸为 60mm×30mm,厚度 0.5mm。工艺流程为丙酮超声波清洗→水洗→碱洗→水洗→阳极氧化→水洗→封孔处理。其中,碱洗工艺配方为磷酸氢二钠 25g/L、碳酸钠 15g/L、焦磷酸钠 20g/L,处理时间 10min。封孔工艺为沸水中煮沸 30min。试验所用药剂均为分析纯级。

1.2 阳极氧化配方正交设计

本文中的阳极氧化体系以 NaOH、Na₃PO₄、KMnO₄、KF、添加剂 A 为基础配方,固定 Na₃PO₄ 浓度为 35g/L,将 NaOH、KMnO₄、KF、添加剂 A 作为 4 个因素 A、B、C、D,采用 4 因素×3 水平正交 L₉(3⁴)进行正交试验设计。正交设计因素和水平见表 1。交流阳极氧化工艺参数定为电流密度 30mA/cm²,频率 50Hz(工频),氧化时间 60min,室温。采用 3.5% NaCl 溶液的全浸泡试验来评价氧化膜的耐腐蚀性能,以耐腐蚀时间作为极差 R 的依据。

表 1 正交试验因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

因素	A NaOH /(g·L ⁻¹)	B KMnO ₄ /(g·L ⁻¹)	C KF /(g·L ⁻¹)	D 添加剂 A /(g·L ⁻¹)
水平 1	20	5	15	20
水平 2	40	10	25	30
水平 3	60	15	45	50

1.3 分析和测试方法

采用日立 JEOL-5610 型扫描电镜观察镀层表面组织形貌,并用 EDS 进行成分分析,对镁合金表面阳极氧化膜的微观形貌

[收稿日期]2008-03-11

[作者简介]许洲(1983-),男,江苏张家港人,在读硕士,研究方向为金属表面处理。

和微区成分进行观察和分析;采用 X 射线衍射法测定氧化膜的组织结构,Cu 靶 ($K\alpha, \lambda = 0.154\ 06\text{nm}$),扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$;采用 CHI660B 电化学工作站测量氧化膜的动电位极化曲线,对优化配方试样的耐腐蚀性能进行研究,三电极体系中工作电极为镁合金试样,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),工作面积为 1cm^2 ,非工作面用环氧树脂封装,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,试验温度为室温;采用 3.5% NaCl 溶液的全浸泡试验来评价氧化膜的耐腐蚀性能。

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test

实验 序号	A NaOH/(g · L ⁻¹)	B KMnO ₄ /(g · L ⁻¹)	C KF/(g · L ⁻¹)	D 添加剂 A/(g · L ⁻¹)	腐蚀时间/h
1	20	5	15	20	21
2	20	10	25	30	41
3	20	15	45	50	18
4	40	5	45	30	18
5	40	10	15	50	60
6	40	15	25	20	40
7	60	5	25	50	29
8	60	10	45	20	25
9	60	15	15	30	24
K ₁	80	68	105	86	
K ₂	118	126	110	83	
K ₃	79	82	61	107	
k ₁	26.7	22.7	35	28.7	
k ₂	39.3	42	36.7	27.7	
k ₃	26.3	27.3	20.3	35.7	
R	13	19.3	16.4	8	

表中数据 K_1 、 K_2 、 K_3 为各水平腐蚀时间之和, k_1 、 k_2 、 k_3 为各水平腐蚀时间之和的平均值。表中 R 代表耐腐蚀时间的极差,由极差大小可知在该阳极氧化体系中,各个因素对膜层耐腐蚀性影响的显著性大小顺序为:B、C、A、D。由此可以看出,交流阳极氧化时, KMnO_4 浓度对耐蚀性的影响最大,其次为 KF,再次为 NaOH,最后为添加剂 A。因此,优化配方为 $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_2\text{D}_3$,即 40g/L NaOH、15g/L KMnO_4 、25g/L KF、50g/L 添加剂 A 和 35g/L Na_3PO_4 。

2.2 优化配方的阳极氧化膜的结构和形貌

图 1 是采用优化配方阳极氧化镁合金封孔前后的表面形貌。阳极氧化得到的氧化膜,对基体具有一定的保护作用。未封孔的膜层,其表面具有一定数量的裂纹,耐蚀性不如封孔后的膜层。其原因是经沸水封孔,膜层发生水合作用,其表面的 Mg、Al、Mn 等金属元素同沸水反应形成金属的氢氧化物或氧化物沉淀,沉积在孔洞中从而将孔洞填充起来,形成具有致密表面,沸水封孔后的膜层的裂纹明显要少得多。

用扫描电镜配置的能谱仪对优化配方处理后氧化膜的成分进行分析,具体膜层元素的组成见表 3。由表 3 可看出,氧化膜中 Al 的原子数分数明显高于基体中 Al 的含量,优化配方下的膜层主要由 Mg、O、Al、Mn、Si 组成。为进一步验证,对膜层进行 X 射线衍射分析,从图 2 可知,氧化膜主要由 MgO 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组成,正是由于非晶态的 MgAl_2O_4 的存在,提高了氧化膜的耐蚀性。

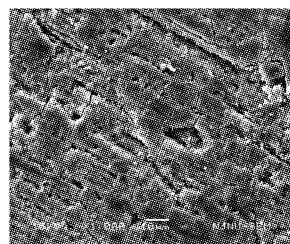
2.3 优化配方的阳极氧化膜的耐腐蚀性

测量前先将试样浸入腐蚀介质中,测量试样的自腐蚀电位,

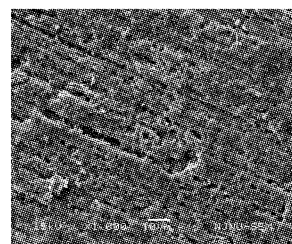
2 试验结果与讨论

2.1 正交试验结果

根据设计的正交条件进行试验。在试验过程中,观察到镁合金表面不断有气体析出,同时放出热量,溶液温度略有升高。随着反应的进行,镁片上出现浅黄绿色的氧化膜层,并逐渐变深,同时膜层也加厚。阳极氧化试样经 3.5% NaCl 溶液的全浸湿试验,其结果如表 2 所示。



a 封孔前形貌



b 封孔后形貌

图 1 阳极氧化膜 SEM 形貌

Figure 1 SEM morphology of anodizing film

表 3 氧化膜中主要成分元素含量

Table 2 Chemical composition of anodizing film

成分	原子数分数/%	质量分数/%
O	40.29	28.38
Mg	43.45	46.49
Al	9.88	11.74
Mn	3.74	9.04
Si	1.21	1.50

待电位稳定后进行动电位极化曲线扫描。扫描电位范围为低于自腐蚀电位 100mV 至高于自腐蚀电位 600mV,扫描速度为 2.5mV/s。图 3 是镁合金基体和经阳极氧化处理的样品在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化测试曲线。在相同极化电位下,优化配方处理的镁合金维钝电流密度明显低于基体镁合金,降低了约 4 个数量级,说明优化配方条件下,所得氧化膜具有更高的耐腐蚀性能。

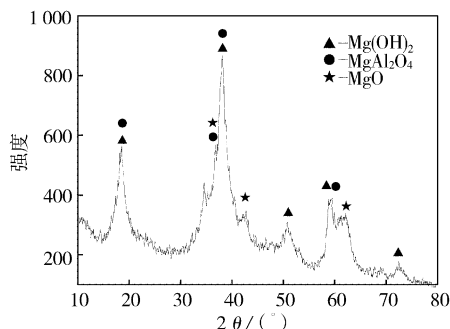


图2 AZ31 镁合金阳极氧化膜表面 X 射线衍射谱

Figure 2 X-ray diffraction spectrum for anodizing films on AZ31 magnesium alloys

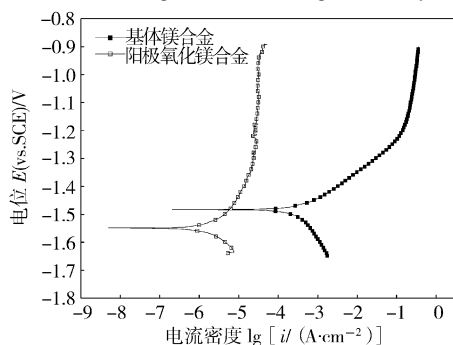


图3 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Figure 2 Polarization curves of magnesium alloy in 3.5% NaCl solution

3 结 论

1) 试验结果表明:组分为 40g/L NaOH, 15g/L KMnO_4 ,

15g/L KF, 50g/L 添加剂 A, 35g/L Na_3PO_4 的优化配方能获得孔隙率低、耐腐蚀性能好的镁合金阳极氧化膜。

2) 封孔处理可以有效地封闭阳极氧化膜上的微观裂纹, 提高镁合金表面氧化膜的耐腐蚀性能。

3) 研制的无铬镁合金阳极氧化工艺, 使用低压交流电源, 是一种环保型的生产工艺。

[参 考 文 献]

- [1] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. The science, technology and application of magnesium [J]. Minerals Metals and Materials Society, 1998, 9:30-34
- [2] Alan Luo, Jean Renand, Isao Nakatsugawa, et al. Magnesium castings for automotive application [J]. JOM, 1995, 7:28-31
- [3] 周婉秋, 单大勇, 曾荣昌, 等. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法 [J]. 材料保护, 2002, 35(7):1-3
- [4] Evangelides, Harry A. Method of electrolytically coating magnesium and electrolyte therefor [P]. US Pat: 2723952, 1955-11-15
- [5] The Dow Chemical Company. Bath for and method of producing a corrosion resistant coating upon light metals. [P]. GB Pat: 762195, 1956-11-28
- [6] 张津, 章宗合. 镁合金及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 227
- [7] 钱建刚, 李荻, 郭宝兰. 镁合金环保型阳极氧化成膜工艺 [J]. 材料保护, 2003, 36(11):38-40
- [8] Hsiao Hounyu, Tsung Huachih, Tsai Wentia. Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199:127-134
- [9] 王莹, 张津, 麻彦龙, 等. 镁合金表面处理新进展 [J]. 表面技术, 2006, 35(6):61-64
- [10] 王莹, 张津, 麻彦龙, 等. 镁合金表面处理新进展 [J]. 表面技术, 2006, 35(6):61-64
- [11] Wang Deqing, Shi Ziyuan, Zou Longjiang. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate [J]. Applied Surface Science, 2003, 214:304-311
- [12] Yang Ding'ao, YU Zhiming, Fan Liuwu. Al_4C_3 hydration thermochemical analysis for burned carbon-containing refractories with Al [J]. China's Refractories, 2003, 12(1):19-22

(上接第 43 页)

- [4] Dumitrescu L, Maury F. Al_2O_3 coatings on stainless steel from Al metal-organic chemical vapor deposition and thermal treatments [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 419-423
- [5] Kirsten Bobzin, Erich Lugscheider, Michel Maes, et al. Relation of hardness and oxygen flow of Al_2O_3 coatings deposited by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 494:

255-262

2008 西部涂装电镀论坛会成功召开

由中国科学院成都有机化学研究所、四川省化学化工学会、《涂装与电镀》编辑部联合举办的“2008 年西部电镀涂装高层论坛”于 2008 年 4 月 16~17 日在成都雅乐大酒店召开, 并圆满结束。

大会由《涂装与电镀》编辑部主编黄秉升先生主持, 中国科学院成都有机化学研究所索继栓所长致欢迎词, 重庆市电镀协会李荣强秘书长代表兄弟行业协会讲话。中科院成都分院、中科院成都分院有机化学研究所、四川大学、西南交大、材料保护研究所、装甲兵工程学院、《表面技术》、《电镀与环保》、《电镀与精饰》及来自四川、河北、重庆、贵州、郑州的相关行业协会 120 多位代表参加了会议。四川大学黄婉霞教授、材料保护研究所原所长高万振教授、材料保护研究所荣光先生、西南交通大学苟国庆老师、中表协清洁生产指导委员会樊景星副秘书长、四川理工学院化工系颜杰教授、成都表面处理研究会袁诗璞秘书长、重庆市涂料涂装行业协会龙中俊秘书长、三峡油漆股份公司涂料所张传恺高工、中国电子科技集团第 55 所张仲仪高工等就涂料、涂装及表面处理、清洁生产、节能减排等相关课题作了报告。

代表们一致认为此次会议学术气氛浓, 交流广泛。为商家及企业提供了较好的交流平台, 受益匪浅, 对以后的工作有较好的指导作用!