摘要： 采用正交实验对 AZ 31 镁合金在碱性电解液中进行阳极氧化的工艺参数进行优化。考察了氧化时间、电流密度、脉冲频率和占空比对阳极氧化膜性能的影响，获得最佳阳极氧化工艺参数为：氧化时间 15 min，电流密度 1.0 A/dm^2，脉冲频率 200 Hz，占空比 10 %。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和动电位极化曲线等检测手段研究了阳极氧化膜的结构、表面形貌和耐蚀性。结果表明：经优化工艺制得的阳极氧化膜，其主要成分为 MgO，Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$，膜层孔隙分布均匀、致密，耐蚀性大幅提高。

关键词： 镁合金；阳极氧化；正交实验

Abstract: The technological parameters for anodizing AZ 31 magnesium alloy in alkaline electrolyte were optimized by orthogonal experiment. The effects of anodizing time, current density, pulse frequency and duty ratio on the properties of the anodized film were studied, obtaining an optimal anodizing process: anodizing time 15 min, current density 1.0 A/dm^2, pulse frequency 200 Hz and duty ratio 10 %. The phase composition, surface morphology and corrosion resistance of the anodized film were investigated respectively by XRD, SEM and potentiodynamic polarization curves. It is shown that the anodized film obtained by the optimized process is mainly composed of MgO, Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$, which is compact and uniform in pore distribution, resulting in an improved corrosion resistance.

Key words: magnesium alloy; anodization; orthogonal experiment

中图分类号：TG 174 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-4742(2012)03-0039-04

0 前言

镁合金具有密度小、比强度和比刚度高、减震性好、电磁屏蔽和抗辐射能力强等优点，目前已成为世界各国新材料研究与使用的热点[1-2]。然而，镁合金的耐蚀性在常用金属结构材料中是最差的，易发生电偶腐蚀[3]，从而制约了镁合金的广泛应用。通过对镁合金进行表面处理可以有效地提高其耐蚀性。其中，阳极氧化技术能在镁合金表面形成一层电绝缘性佳、结合力强、耐蚀性好的氧化膜[4]，被认为是最具工业化应用前景的镁合金表面处理技术。

影响镁合金阳极氧化膜性能的因素主要有电解液配方、电参数和基体材料的组成等，其中，电参数是影响阳极氧化膜性能的一个重要因素[5-6]。近年来，随着阳极氧化电源质量的不断提高，脉冲电流也越来越多地应用到镁合金阳极氧化中。在阳极氧化过程中，使用直流电容易造成电解液中的 OH^- 在镁合金表面富集，形成耐蚀性较差的 $Mg(OH)_2$。而一定频率的脉冲电流可以在阳极区附近得到恰当的各种阴离子比例，从而形成各种耐蚀性好的镁的化合物[7]。因此，在镁合金阳极氧化领域中采用脉冲电流具有广泛的应用前景。本文在由 NaOH，$NaAlO_2$，$Na_2B_4O_7$ 和有机添加剂构成的电解液中，通过正交实验优化脉冲阳极氧化的工艺参数，并对阳极氧化膜的结构、表面形貌和耐蚀性进行研究。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验所用材料为 AZ 31 镁合金，其主要成分的质量分数为：Al 2.5 %～3.5 %，Zn 0.7 %～1.3 %，Mn ≥0.2 %，Fe ≤0.002 %，Cu ≤0.015 %，Ni ≤0.001 %，Si ≤0.1 %，Mg 余量。

实验所用药品：NaCl，$Na_2B_4O_7$，NaOH，$NaAlO_2$ 以及有机添加剂，以上试剂均为分析纯。

1.2 试样的制备

镁合金试样尺寸为 40 mm×30 mm×3 mm，依次用 240#，360#，600#，1 000# 的金相砂纸进行逐级打磨，然后经去离子水漂洗、丙酮超声波清洗、水洗、吹干后，放入干燥器中待用。

1.3 阳极氧化膜的制备

以镁合金作为阳极，不锈钢片作为阴极，采用自制 MAO-50 型微弧氧化装置进行恒流阳极氧化。电解液配方为：NaOH 45 g/L，$NaAlO_2$ 30 g/L，$Na_2B_4O_7$ 65 g/L，有机添加剂 3 mL/L。

1.4 测试方法

1.4.1 结构和表面形貌

采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪对阳极氧化膜的结构进行分析。采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜观察阳极氧化膜的表面形貌。

1.4.2 厚度和粗糙度

在试样表面均匀选择 5 个测试点，采用 MP20E-S 型涂层测厚仪(菲希尔测试仪器有限公司)测试阳极氧化膜的厚度，取平均值。采用 TR200 型粗糙度仪(北京时代之峰科技有限公司)对阳极氧化膜表面进行粗糙度测试。

1.4.3 耐蚀性

采用 CHI 842B 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)在质量分数为 3.5 %的 NaCl 溶液中测试

镁合金阳极氧化前后的电化学性能。以 1 cm^2 试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。扫描参数为:初始电位 −1.9 V,终止电位 −1.0 V,扫描速率 1×10^{-3} V/s。

2　结果与讨论

2.1　正交实验

选取氧化时间、电流密度、脉冲频率和占空比为 4 个因素,采用 $L_9(3^4)$ 进行正交实验优化工艺条件。选取膜层厚度、粗糙度和失重率作为阳极氧化膜结构和性能的评价指标,进行正交实验因素极差分析。

根据厚度的极差大小,确定各个因素对其影响的主次性大小顺序为:电流密度>脉冲频率>氧化时间>占空比。由此可得:在镁合金恒流阳极氧化时,电流密度对阳极氧化膜层厚度的影响最大,其次是脉冲频率,再次是氧化时间,最后是占空比,并且占空比对膜层厚度的影响很小。得到最厚膜层的各因素优化水平组为:氧化时间 20 min,电流密度 2.0 A/dm^2,脉冲频率 100 Hz,占空比 20 %。

根据粗糙度的极差大小,确定各因素对其影响的主次性大小顺序为:脉冲频率>电流密度>氧化时间>占空比。由此可得:在镁合金恒流阳极氧化时,脉冲频率对阳极氧化膜粗糙度的影响最大,其次是电流密度,再次是氧化时间,最后是占空比。得到最致密膜层的各因素优化水平组为:氧化时间 15 min,电流密度 1.0 A/dm^2,脉冲频率 300 Hz,占空比 20 %。

根据失重率的极差大小,确定各因素对其影响的主次性大小顺序为:脉冲频率>电流密度>占空比>氧化时间。由此可得:在镁合金恒流阳极氧化时,脉冲频率对阳极氧化膜耐蚀性的影响最大,其次是电流密度,再次是氧化时间,最后是占空比,而且氧化时间和占空比对阳极氧化膜耐蚀性的影响较为接近。得到最优耐蚀性膜层的各因素优化水平组为:氧化时间 15 min,电流密度 1.0 A/dm^2,脉冲频率 200 Hz,占空比 10 %。

通常情况下,提高耐蚀性是镁合金进行阳极氧化的主要目的,因此,在通过正交实验得出最优工艺时,以耐蚀性作为主要指标,膜层厚度与粗糙度作为参考性指标。当氧化时间为 20 min 时,获得的阳极氧化膜最厚,但由于该膜层表面粗糙,导致其耐蚀性不佳,因此,氧化时间取 15 min 为宜。增加电流密度,容易导致阳极氧化膜的粗糙度增大,从而影响膜层的耐蚀性,因此,电流密度取 1.0 A/dm^2 为宜。增加脉冲频率,虽然能增加阳极氧化膜的致密性,但会降低膜层厚度,脉冲频率取 200 Hz 为宜。占空比对阳极氧化膜的影响不大,取 10 %为宜。所以最佳优化方案为:氧化时间 15 min,电流密度 1.0 A/dm^2,脉冲频率 200 Hz,占空比 10 %。在该工艺条件下对镁合金进行阳极氧化,获得的阳极氧化膜厚度为 10.9 μm,粗糙度为 1.36 μm,失重率为 0.21 %,说明在该工艺条件下能够得到耐蚀性较好的阳极氧化膜。

2.2　阳极氧化膜的结构和表面形貌

最优工艺条件下所制得的阳极氧化膜的 XRD 谱图,如图 1 所示。由图 1 可知:阳极氧化膜主要由 MgO,Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 组成。Al_2O_3 的生成是由于 AZ 31 镁合金中含有铝,在阳极氧化过程中部分铝与氧反应生成。$MgAl_2O_4$ 的生成可能有两种原因:一种是铝酸钠中的铝酸根离子直接与镁反应生成,另一种可能是 AZ 31 镁合金材料中的铝、镁与氧在高温下反应生成。Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 为陶瓷氧化物,其具有较高的硬度和较强的耐蚀性,可以有效地提高阳极氧化膜的综合性能[8]。

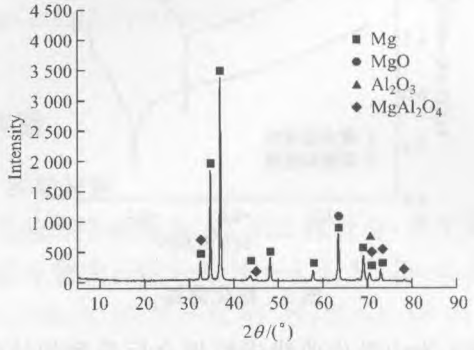

图 1　XRD 谱图

图 2 为阳极氧化膜的表面形貌。由图 2 可知:阳极氧化膜外观光滑、致密,膜层表面微孔分布均匀,并且孔径大小控制在 1～2 μm 范围内,相比有关文献报道的孔径大小具有较好的改善[9-10]。阳极氧化膜上出现微孔是由于在阳极氧化过程中存在着火花放电和气体的释放。火花放电是由于工作电压大于膜层的击穿电压,该现象首先出现在膜层最薄弱的部位,即:膜层击穿电压最低点[11]。火花放电使得阳极氧化膜发生部分熔解,产生金属离子,同时溶液中产生等离子氧,同金属离子相结合产生熔融状态的氧化物膜层。由于火花放电时产生大量的热被溶液所吸收,熔融状态的金属氧化物被冷却,导致氧化物膜层收缩后呈现多孔形貌[12]。

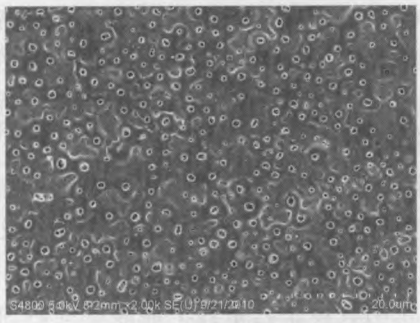

图 2 阳极氧化膜表面形貌

2.3 电化学测试

AZ 31 镁合金基体及阳极氧化处理后的试样在质量分数为 3.5 %的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线，如图 3 所示。图中曲线 I 为镁合金基体的极化曲线，曲线 II 为阳极氧化处理后的试样的极化曲线。由图 3 可知：在相同极化电位下，镁合金基体经阳极氧化处理后，自腐蚀电位正移，自腐蚀电流密度降低。说明镁合金基体经阳极氧化处理后，其耐蚀性得以提高。

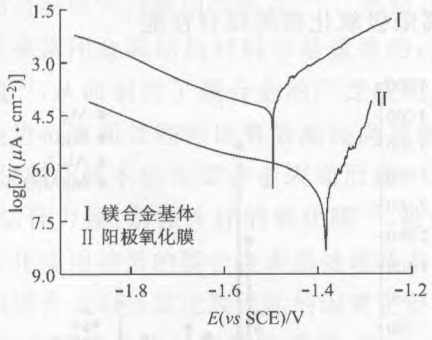

图 3 极化曲线

表 1 为由极化曲线进行拟合后得到的结果，其中 E_{corr} 代表自腐蚀电位，J_{corr} 代表自腐蚀电流密度。由表 1 可知：在相同极化电位下，AZ 31 镁合金基体的自腐蚀电位为 −1.496 V，自腐蚀电流密度为 338.84 μA/cm²，阳极氧化膜的自腐蚀电位为 −1.384 V，正移了 0.112 V，自腐蚀电流密度为 0.32 μA/cm²。说明 AZ 31 镁合金在最佳工艺条件下进行阳极氧化处理后，所形成的阳极氧化膜能显著提高镁合金基体的耐蚀性。

3 结论

(1) 经正交实验确定 AZ 31 镁合金阳极氧化的最佳工艺条件为：氧化时间 15 min，电流密度 1.0 A/dm²，脉冲频率 200 Hz，占空比 10 %。

表 1 AZ 31 镁合金阳极氧化处理前后的电化学性能

试样	E_{corr}/V	J_{corr}/(μA·cm⁻²)
镁合金基体	−1.496	338.84
阳极氧化膜	−1.384	0.32

(2) 在最佳工艺条件下，镁合金基体上形成光滑、致密的多孔膜层，镁合金的耐蚀性得到很大提高。经 XRD 分析，阳极氧化膜的主要成分为 MgO，Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$。

(3) 在最佳工艺条件下，阳极氧化膜的自腐蚀电位高于镁合金基体的，自腐蚀电流密度低于镁合金基体的。说明镁合金基体经阳极氧化处理后，其耐蚀性得以提高。

参考文献：

[1] 王宏良. 镁合金特点及加工要点[J]. 工艺与制备，2009(4)：63-64.

[2] 黄瑞芬. 镁合金的研究应用及其发展[J]. 内蒙古科技与经济，2006(11)：58-60.

[3] 李冠群，吴国华，樊昱，等. 镁合金的腐蚀研究现状与防护途径[J]. 材料导报，2005，19(11)：60-64.

[4] Zozulin A J，Bartak D E. Anodized coatings for magnesium alloys[J]. Metal Finishing，1994，92(3)：39-44.

[5] 郭兴华，安茂忠，杨培霞，等. 电流密度对 AZ 31B 镁合金阳极氧化及膜层性能的影响[J]. 电镀与环保，2009，29(5)：16-20.

[6] 王喜眉，朱立群. 交流电压对 AZ 91D 镁合金阳极氧化膜层的影响[J]. 中国有色金属学报，2008，18(8)：1 472-1 478.

[7] 张荣发，李明升，龙小丽，等. 电参数对镁合金阳极氧化膜性能影响的研究进展[J]. 中国有色金属学报，2006，16(11)：1 829-1 837.

[8] 邓姝皓，易丹青，娄嘉，等. 镁合金脉冲阳极氧化工艺[J]. 电镀与涂饰，2005，25(2)：32-35.

[9] 欧爱良，余刚，胡波年，等. 三乙醇胺在镁合金阳极氧化中的作用[J]. 化工学报，2009，60(8)：2 118-2 123.

[10] 殷婷，董国君，王桂香. 过氧化氢对 AZ 31 镁合金阳极氧化膜层性能的影响[J]. 电镀与环保，2009，29(3)：33-36.

[11] Zozulin A J. Anodizing coating for magnesium Mg-Al alloys [J]. Metal Finishing，1971，16(5)：603-607.

[12] 郭洪飞，安茂忠. 镁及镁合金阳极氧化技术[J]. 轻合金加工技术，2003，31(12)：1-6.

收稿日期：2011-04-08