

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.04.005

聚天冬氨酸对 AZ91D 镁合金阳极氧化膜性能的影响

付广艳, 翟召鑫*, 任雷, 周尧, 薛丰

(沈阳化工大学 机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 为提高 AZ91D 镁合金耐蚀性且满足绿色环保要求, 在阳极氧化电解液中添加环保型添加剂聚天冬氨酸 (PASP) 制备阳极氧化膜, 研究添加剂聚天冬氨酸对阳极氧化过程、氧化膜的形貌及组成和耐腐蚀性能的影响。采用光学显微镜、带能谱的扫描电镜及 X 射线衍射仪, 观察分析添加聚天冬氨酸前后阳极氧化膜的形貌及组成, 利用动电位极化及浸泡腐蚀等方法, 研究分析阳极氧化后 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性能。结果表明: 聚天冬氨酸通过与镁合金表面的吸附作用, 使膜层阻抗增大, 阳极氧化成膜电压升高, 膜厚增大, 膜层致密、均匀、平整, 微孔和裂纹减少, 提高了氧化膜的耐腐蚀性能。

关键词: AZ91D 镁合金; 阳极氧化; 聚天冬氨酸; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Effect of polyaspartic acid on properties of anodic oxide film of AZ91D magnesium alloy

Fu Guangyan, Zhai Zhaoxin*, Ren Lei, Zhou Yao, Xue Feng

(School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy and meet the requirements of environmental protection, an environmentally friendly additive, polyaspartic acid (PASP) was added to the anodizing electrolyte to prepare an anodic oxide film. The effects of PASP on the anodizing process, the morphology and composition of the oxide film and the corrosion resistance were studied. The morphology and composition of anodic oxide film before and after adding polyaspartic acid were observed and analyzed by optical microscope, scanning electron microscope with energy spectrum and X-ray diffractometer. The corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy after anodic oxidation was studied and analyzed by potentiodynamic polarization and immersion corrosion. The results show that polyaspartic acid can increase the impedance of the film, increase the anodic oxidation voltage, increase the film thickness, make the film compact, uniform and smooth, reduce micropores and cracks, and improve the corrosion resistance of the oxide film.

Keywords: AZ91D magnesium alloy; anodic oxidation; polyaspartic acid; corrosion resistance

镁合金被誉为“21 世纪的绿色结构材料”, 镁合金的大规模应用有助于轻量化和节能减排^[1]。但

收稿日期: 2023-02-13

修回日期: 2023-02-27

作者简介: 付广艳(1965—), 女, 博士, 教授, email: fu_guangyan@126.com

*通信作者: 翟召鑫, email: 1546726609@qq.com

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目(LJ2020015)

是,由于镁电极电位低,化学性质活泼,导致镁合金产品易遭受腐蚀,解决镁合金的腐蚀问题是扩大镁合金应用的关键。阳极氧化处理是镁合金常用的表面处理技术之一,其原理就是利用电解作用在镁合金表面形成保护性氧化膜,防止基体腐蚀^[2-7]。传统镁合金阳极氧化电解液中含有铬、氟和锰等元素,危害作业人员健康,污染环境。近年来研究开发了一系列无公害的环保型阳极氧化电解液,常见的碱性硅酸盐体系电解液可以使膜层厚度增大,但无法降低膜层粗糙度^[8-11]。添加剂的引入可以辅助成膜,进一步改善氧化膜的性能,氧化膜致密性和完整性较好,耐腐蚀性能提高^[12-17],开发新的环境友好型添加剂是镁合金阳极氧化的发展趋势。聚天冬氨酸(PASP)是新型绿色水处理剂、缓蚀剂和阻垢剂,无磷、无毒和可生物降解,能有效防止金属设备腐蚀^[18]。本文以氢氧化钠、硅酸钠、柠檬酸钠为主溶液,在此基础上添加聚天冬氨酸,研究其对 AZ91D 镁合金阳极氧化及氧化膜性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料与阳极氧化膜制备

实验材料为 AZ91D 压铸型镁合金,线切割成 18 mm×15 mm×5 mm 片状试样,用砂纸打磨光亮,无水乙醇清洗干燥后用铜导线连接。电解液组成为: 60 g·L⁻¹ NaOH、75 g·L⁻¹ Na₂SiO₃ 及 30 g·L⁻¹ C₆H₅Na₃O₇, 添加剂为 10 g·L⁻¹ PASP。阳极氧化电源为 MP3002D 直流电源,以镁合金试件为阳极,不锈钢片为阴极,采用恒流模式在 30 °C 恒温水浴中阳极氧化 15 min,电流密度为 15 mA·cm⁻²。阳极氧化后试件用蒸馏水清洗,热风吹干。

1.2 阳极氧化膜的性能测试

采用 DM750 光学显微镜观察膜层的截面形貌,采用 FEI-F50 型扫描电镜(SEM)观察膜层的微观形貌,采用能谱仪(EDS)分析阳极氧化膜的元素种类与含量,采用 Rigaku-Smart 型 X 射线衍射仪(XRD)对阳极氧化膜进行物相分析。利用 LK98BII 电化学分析系统通过三电极体系对试件进行动电位极化测试,分析阳极氧化膜的电化学性能,介质为室温 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液,扫描速度为 1 mV·s⁻¹,测试前试件在溶液中静置 10 min。室温下将试件置于 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液中浸泡 120 h,通过失重法测定试件的平均腐蚀速率,分析阳极氧化膜的耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化电压变化

图 1 为 AZ91D 镁合金阳极氧化电压随时间变化曲线。可见,添加 PASP 前后的电压-时间曲线变化趋势相近。与未添加 PASP 的阳极氧化电压相比,在电解液中添加 PASP 后电压升高,由于 PASP 是一种带有羧酸侧链的氨基酸聚合物,能够通过亚胺基(—NH—)或羧基(—COOH)与镁离子形成强静电相互作用,吸附于镁合金表面,使镁合金吸附层的阻抗增大,因此,阳极氧化电压升高。阳极氧化电解液中未添加 PASP 时,击穿电压为 55.6 V,当阳极氧化电解液中添加 PASP 后,击穿电压升高至 81.7 V。可见,PASP 对阳极氧化过程有抑弧作用,氧化膜在更高的电压下才能被击穿,膜层耐击穿电压能力增强。

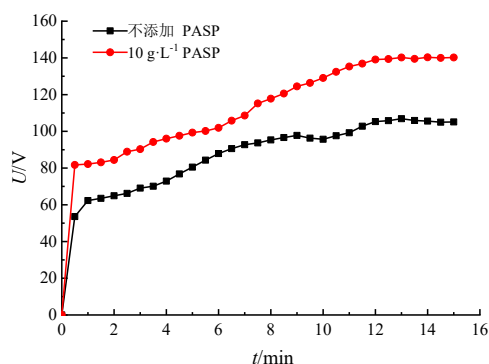


图 1 AZ91D 镁合金阳极氧化电压-时间曲线

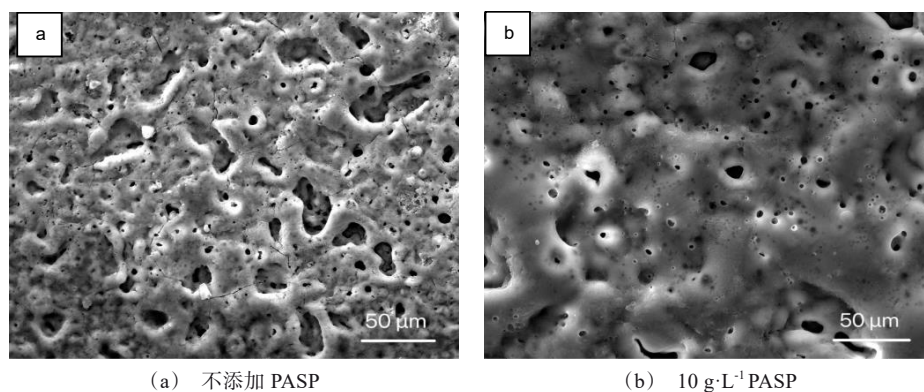
Fig. 1 Voltage-time curve of anodic oxidation of AZ91D magnesium alloy

2.2 PASP 对阳极氧化膜形貌及膜厚的影响

图 2 为在电解液中未添加与添加 PASP 后阳极氧化膜在扫描电镜下的微观形貌。火花放电、高电压以及大量气泡析出是导致氧化膜多孔形貌的原因,微孔既是阳极氧化放电通道,也是熔融状氧化物不断排出氧化膜表面的通道^[19]。由图 2(a)可见,电解液中未添加 PASP 时,膜层表面粗糙有裂纹,孔洞尺寸较大且分布不均匀,这是由于阳极氧化过程火花放电比较剧烈,并且电火花在局部集中,导致膜层厚度不均匀,破坏性电火花使膜层表面形成凹凸不平的坑洞,阳极氧化膜受到热应力与拉应力产生裂纹^[20]。由图 2(b)可见,在电解液中添加 PASP 后,膜

层变得平整致密,孔径尺寸减小,微孔分布均匀,膜层质量提高。PASP的添加能抑制阳极弧光放电,电火花细小且在试件表面均匀分布,无破坏性大火花,膜层表面孔洞数量和裂纹减少,同时PASP具有表

面活性剂特性,吸附于镁合金表面,使镁合金基体与阳极氧化电解液及反应所生成的气泡之间的张力改变^[21],析出气泡变小,气泡难以透过外层传递到内部,膜层更加致密。



(a) 不添加 PASP

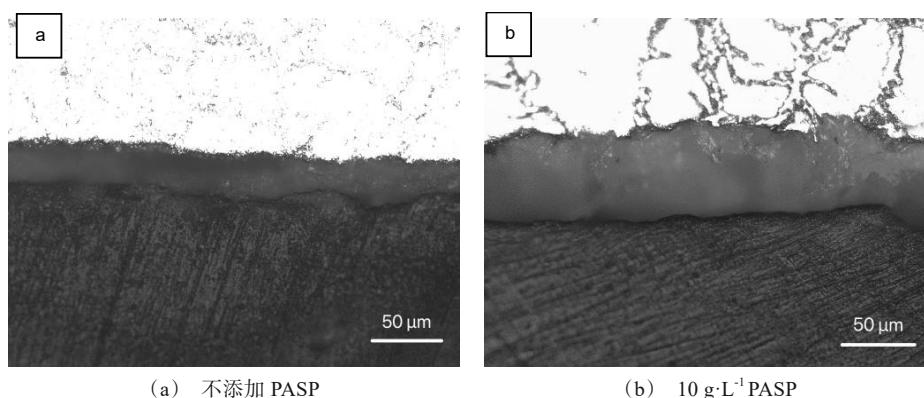
(b) 10 g·L⁻¹ PASP

图2 AZ91D 镁合金阳极氧化膜 SEM 图

Fig. 2 SEM image of anodic oxide film of AZ91D magnesium alloy

图3为在电解液中未添加与添加PASP后阳极氧化膜的截面形貌。镁合金阳极氧化膜是由外部疏松的多孔膜层与内部附着在基体上的致密膜层组成,由图3可见,在电解液中添加PASP后,氧化膜厚

度增大,内部膜层与基体的结合更加平整。这是因为添加PASP后,阳极氧化成膜电压升高,并且电火花在试件表面均匀分布,促进了阳极氧化膜生长,因此,氧化膜平整均匀且膜厚增大。



(a) 不添加 PASP

(b) 10 g·L⁻¹ PASP

图3 AZ91D 镁合金阳极氧化膜的截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional morphology of anodic oxide film on AZ91D magnesium alloy

2.3 PASP对阳极氧化膜的组成的影响

表1为通过EDS分析的阳极氧化膜的近似组成。可见,阳极氧化膜主要由Mg、O、Si组成。Mg来源于AZ91D镁合金,Si和O来源于电解液中的Na₂SiO₃和NaOH。除此之外,在阳极氧化膜中还发现了少量Na和Al,Na的来源是因为氧化膜是多孔结构,电解液中的Na⁺附着于氧化膜微孔中所产生

的,Al来源于AZ91D镁合金基体中合金元素的少量扩散。PASP的添加使膜层致密性提高,膜厚增大,限制了镁合金基体中元素的扩散,膜层中Mg含量减少,Al含量几乎为零。在电解液中添加PASP后,阳极氧化膜中Si和O含量增加,没有发现PASP的特征元素N。这是由于PASP的亚胺基(—NH—)和羧基(—COOH)等极性基团通过与镁合金表面的吸

附作用,在镁合金表面形成一层吸附薄膜,N存在于吸附薄膜中而非阳极氧化膜层中。因此,在氧化膜中没有发现N的存在。这层吸附薄膜使电解液中的 SiO_3^{2-} 向镁合金表面的扩散受到阻碍, SiO_3^{2-} 沉积于氧化膜中,导致膜层中Si和O含量增加。

表1 AZ91D 镁合金阳极氧化膜的近似组成

Table 1 Approximate composition of anodic oxide film on AZ91D magnesium alloy

氧化膜	元素含量/(wt.%)				
	O	Na	Mg	Al	Si
不添加PASP	37.92	0.85	44.75	1.49	14.99
$10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PASP	41.06	0.67	39.66	0.12	18.49

图4为AZ91D镁合金阳极氧化后表面XRD图谱。由XRD测试结果可见,膜层的相组成有:Mg、MgO、 MgSiO_3 及 Mg_2SiO_4 。当电解液中添加PASP后,氧化膜层中没有产生新的物相,但阳极氧化膜的最强峰Mg的衍射峰强度减弱, Mg_2SiO_4 和 MgSiO_3 的衍射峰强度增强。添加PASP后氧化膜厚而致密,穿透氧化膜层的X射线减少,因此膜层中Mg相的衍射峰强度减弱。添加PASP后,电解液中的 SiO_3^{2-} 浓度升高, SiO_3^{2-} 浓度的升高可以使氧化膜生长速率加快^[22],电解液中 SiO_3^{2-} 参与了阳极氧化成膜反应,生成了不溶于水的 MgSiO_3 和 Mg_2SiO_4 ,因此, Mg_2SiO_4 和 MgSiO_3 的衍射峰强度增强。

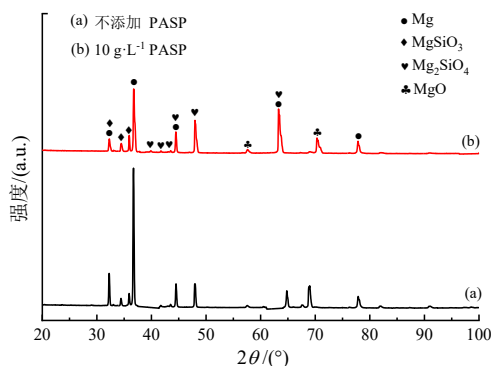


图4 AZ91D 镁合金阳极氧化试件的XRD衍射图谱

Fig. 4 XRD diffraction pattern of anodic oxidation specimen of AZ91D magnesium alloy

2.4 PASP对阳极氧化膜耐蚀性的影响

图5为阳极氧化试件在3.5 wt.%的NaCl水溶液中的动电位极化曲线。添加PASP后,阳极极化曲线出现明显钝化区域。阳极氧化试件的自腐蚀电位

由 -1.368 V 升高到 -0.966 V ,升高了 0.402 V ;自腐蚀电流密度由 $1.3954\times 10^{-2}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降到 $2.76\times 10^{-6}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,下降了4个数量级。说明在电解液中添加PASP后,镁合金阳极氧化试件的腐蚀倾向减小,腐蚀速率降低。

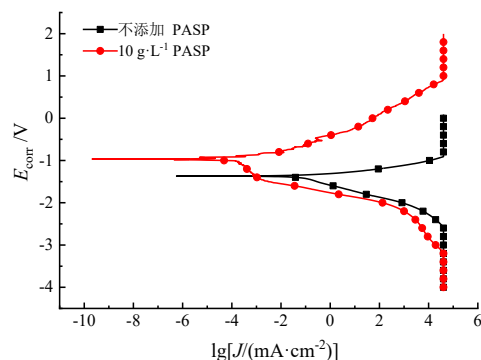


图5 AZ91D 镁合金阳极氧化试件的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curve of anodic oxidation specimen of AZ91D magnesium alloy

图6为阳极氧化试件在3.5 wt.%的NaCl水溶液中浸泡120 h的失重曲线,可见,在含有PASP的电解液中制备的阳极氧化试件的腐蚀速率明显下降,浸泡120 h后,腐蚀失重较少,耐蚀性更好。

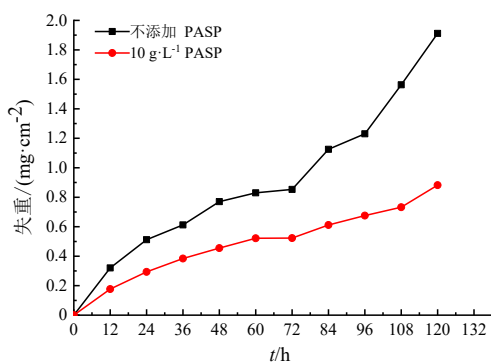


图6 AZ91D 镁合金阳极氧化试件的浸泡腐蚀失重曲线

Fig. 6 Weight loss curve of anodic oxidation specimen of AZ91D magnesium alloy in immersion corrosion

3 结论

1) 添加剂PASP对AZ91D镁合金阳极氧化过程有抑弧作用,能够抑制火花放电,使火花细小均匀,氧化膜平整光滑,微孔和裂纹减少。镁合金基体与电解液以及反应所生成的气泡之间的张力改变,使

外部膜层孔径减小,气泡难以透过外层传递到内部,阳极氧化膜致密性提高。

2) 添加剂 PASP 通过与镁合金的吸附作用,使膜层阻抗增大,成膜电压升高,膜厚增大。阳极氧化膜中 Si 和 O 含量增加, MgSiO_3 和 Mg_2SiO_4 衍射峰强度增强。

3) 电解液中添加 PASP 后,动电位极化曲线自腐蚀电位正移,腐蚀电流密度减小,在 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液中浸泡 120 h 后失重减小, AZ91D 镁合金阳极氧化膜耐蚀性增强。

参考文献

- [1] 霍丽娜. 镁合金: 21 世纪的绿色工程新材料[J]. 世界有色合金, 2012(12): 54-55.
- [2] Singh R, Venkatesh V J, Kumar V. Corrosion: Critical challenge in wider use of magnesium alloys[J]. Metals, 2018, 8(2): 127.
- [3] Song G L, Shi Z M. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2014(85): 126-140.
- [4] 刘丹. 镁合金表面防护处理技术的研究现状与前景展望[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(12): 25-28.
- [5] 范影强, 张锋刚. 镁合金表面阳极氧化技术的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(5): 30-33.
- [6] Bai L Q, Guo M, Li D, et al. The influence of anodized film on corrosion behavior of magnesium alloys[J]. International Journal of Modern Physics B, 2006, 20(25/27): 3674-3679.
- [7] Blawert C, Dietzel W, Ghali E, et al. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments[J]. Advanced Engineering Materials, 2006(6): 511-533.
- [8] 沟引宁, 苏勇要, 江川, 等. 电解液组分对镁合金复合阳极氧化膜性能的影响[J]. 热加工工艺, 2017, 46(10): 151-154.
- [9] Pan S, Tu X H, Yu J X, et al. Optimization of AZ31B magnesium alloy anodizing process in $\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ environmental-friendly electrolyte[J]. Coatings, 2022, 12(5): 578.
- [10] Bai A, Chen Z J. Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(14): 1956-1963.
- [11] Liu Y, Wei Z L, Yang F W, et al. Environmental friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy in alkaline borate-benzoate electrolyte[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(22): 6440-6646.
- [12] 熊中平, 司玉军, 李敏娇. 乙二醇四乙酸对镁合金阳极氧化膜的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(5): 1-5.
- [13] 沟引宁, 张丁非, 易丹, 等. 氨基酸类有机添加剂对镁合金阳极氧化的影响及其作用机制研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(4): 1103-1109.
- [14] 杨秦欢, 陈周, 熊中平. 十二烷基苯磺酸钠增强 AZ91D 镁合金阳极氧化膜耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(12): 5-9.
- [15] 魏琪, 张锋刚, 王永善, 等. 三乙醇胺对 AZ31 镁合金阳极氧化膜微观组织与耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(11): 37-41.
- [16] 付广艳, 陈兆苏, 任雷, 等. 六次甲基四胺对 AZ91D 镁合金阳极氧化的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(2): 92-95.
- [17] Si Y J. Improving the anti-corrosion ability of anodization film of AZ31B magnesium alloy by addition of NH_4VO_3 in the electrolyte[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016(11): 3261-3268.
- [18] Liu Y P, Zhang D F, Chen C G, et al. Adsorption orientation of sodium of polyaspartic acid effect on anodic films formed on magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2011(17): 7580-7585.
- [19] 刘渝萍, 李婷婷, 李晶, 等. 镁合金阳极氧化膜的生长动力学过程[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(4): 1013-1018.
- [20] Wang Y H, Wang J, Zhang J B, et al. Effects of spark discharge on the anodic coatings on magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2006(60): 474-478.
- [21] 高淑娟, 董岩. 绿色聚合物聚天冬氨酸的应用[J]. 内蒙古科技与经济, 2010(17): 45-46.
- [22] 沟引宁, 苏勇要, 谭祖君, 等. Na_2SiO_3 浓度对复合阳极氧化膜性能的影响[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2017, 31(4): 45-49.