

# 聚丙烯酸添加剂对镁合金阳极氧化膜性能的影响

付广艳, 陈兆苏, 任 雷, 刘华成

(沈阳化工大学机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**[摘要]** 为了进一步改善镁合金阳极氧化膜的耐腐蚀性能,向以氢氧化钠(NaOH)、硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )、对苯二甲酸(PTA)为主要成分的基础电解液中添加聚丙烯酸(PAA),在AZ91D镁合金表面制备阳极氧化膜。采用光学显微镜、扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)及电化学分析仪,分析了聚丙烯酸对镁合金阳极氧化膜的形貌、相组成及耐腐蚀性能的影响。结果表明:镁合金阳极氧化过程中,向电解液中添加聚丙烯酸能够提升氧化电压,抑制弧光放电,减少膜层微孔数,提升膜层致密度和厚度,影响膜层的相组成,进而提高膜层耐腐蚀性能。

**[关键词]** 镁合金; 阳极氧化; 聚丙烯酸; 耐腐蚀性能

**[中图分类号]** TG174.451 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0254

**[文章编号]** 1001-1560(2022)09-0109-05

## Effect of Polyacrylic Acid Additives on Anodic Oxidation Film on Magnesium Alloy

FU Guang-yan, CHEN Zhao-su, REN Lei, LIU Hua-cheng

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

**Abstract:** In order to further improve the corrosion resistance of the anodic oxidation film on magnesium alloy, polyacrylic acid (PAA) was added into the base electrolyte containing sodium hydroxide (NaOH), sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and terephthalic acid (PTA) as the main components to prepare anodic oxidation film on the surface of AZ91D magnesium alloy. The effects of polyacrylic acid on the morphology, phase composition and corrosion resistance of the anodic oxidation film on magnesium alloy were analyzed by optical microscope, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical analyzer. Results showed that adding polyacrylic acid into the electrolyte during the anodic oxidation of magnesium alloy could increase the oxidation voltage, inhibit arc discharge, reduce the number of micropores on the film, increase the density and thickness of the film, affect the phase composition of the film, and therefore improve the film's corrosion resistance.

**Key words:** magnesium alloy; anodic oxidation; PAA; corrosion resistance

## 0 前言

阳极氧化技术作为镁合金表面处理技术之一,因其生产工艺简单、对工件尺寸结构要求低、一次性成膜面积大等诸多优点受到广泛研究<sup>[1-4]</sup>。近年来,环保型阳极氧化工艺成为研究热点<sup>[5-9]</sup>,但因其电解液体系多由无机盐组成,阳极氧化过程中易出现破坏性电火花,导致膜层中微孔较多且分布不均,进而限制了膜层的耐腐蚀性能<sup>[8,9]</sup>。研究发现,部分氨基酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸、硬脂酸等有机添加剂因含有羧基、氨基等基团,在镁合金的阳极氧化过程中起到了缓蚀、抑制弧光

放电及表面活性剂等作用,显著改善了膜层微孔和裂纹多且分布不均的状况,提高了氧化膜的耐腐蚀性能<sup>[8-12]</sup>。聚丙烯酸(PAA)作为含有大量羧基(-COOH)且无毒、具有生物可降解性的聚合物,在制备医用镁合金表面涂层的过程中,对涂层的生长起到了良好的诱导作用,显著改善了涂层的性能<sup>[13-16]</sup>。因此,为了改善镁合金阳极氧化膜的耐腐蚀性能,本工作向以氢氧化钠(NaOH)、硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )、对苯二甲酸(PTA)为主要成分的基础电解液中添加聚丙烯酸,在AZ91D镁合金表面制备阳极氧化膜,研究聚丙烯酸对镁合金阳极氧化过程及阳极氧化膜的影响。

**[收稿日期]** 2022-03-21

**[基金项目]** 辽宁省教育厅科学研究项目(LJ2020015)资助

**[通信作者]** 陈兆苏(1996-),硕士研究生,研究方向为镁合金的腐蚀与防护,电话:18852142898, E-mail:1837270326@qq.com

## 1 试验

试验材料为 AZ91D 铸造镁合金,其化学成分如表 1 所示,将其切成 20 mm×15 mm×4 mm 片状试样,将其表面逐级打磨抛光,丙酮除油,无水乙醇清洗,吹干待用。

表 1 AZ91D 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of AZ91D magnesium alloy

元素	Al	Mn	Zn	Be	Cu	Fe	Ni	Si	Mg
w/%	8.900 0	0.230 0	0.540 0	0.001 1	0.002 0	0.001 4	0.000 5	0.034 0	余量

阳极氧化采用 MP3002D 直流电源,以镁合金试件为阳极,不锈钢板为阴极,在恒温水浴条件下进行反应。基础电解液组成:30 g/L NaOH、85 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、2 g/L 对苯二甲酸(PTA)。聚丙烯酸(PAA)的添加浓度为 5 mL/L。阳极氧化参数:时间 20 min,温度 30 ℃,电流密度 15 mA/cm<sup>2</sup>。将氧化后的试件用蒸馏水冲洗,吹干。

用 DM750 光学显微镜和日立 S3400 扫描电镜对阳极氧化膜进行形貌分析。用 D8 型 X 射线衍射仪对阳极氧化样品表面进行相分析。通过点滴实验,按照 HB5061-77 对膜层进行耐腐蚀性能测试。利用 CH1660B 型电化学工作站在 3.5%(质量分数) NaCl 水溶液中对阳极氧化后的试样进行动电位极化测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚丙烯酸(PAA)对阳极氧化过程的影响

图 1 是添加 PAA 前后阳极氧化过程中的氧化电压-时间曲线。

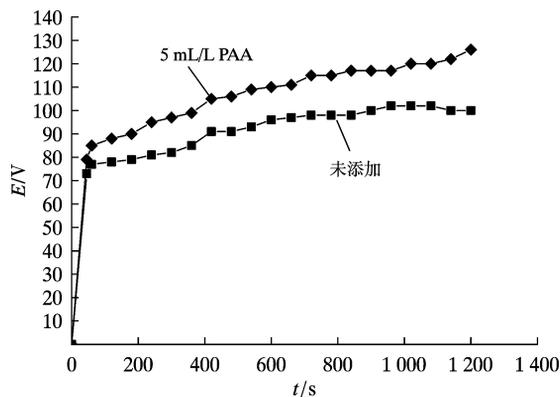


图 1 添加 PAA 前后阳极氧化过程中的电压-时间曲线

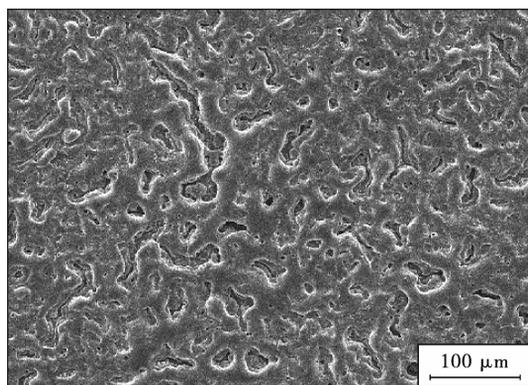
Fig. 1 Voltage-time curves during the process of anodic oxidation before and after adding PAA

由图 1 可见,向电解液中添加 PAA 后,氧化电压升

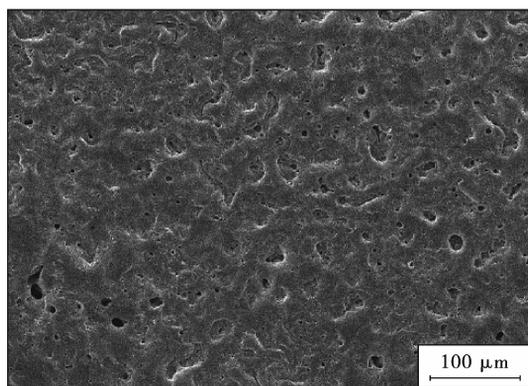
高。阳极氧化初期,镁合金基体在外加电流的作用下,迅速氧化成膜,膜层的迅速生长引起阳极氧化试件电阻迅速增大,进而导致氧化电压也随之迅速增大,当氧化电压达到膜层的击穿电压时,膜层被击穿,出现火花放电现象,伴随着火花放电,膜层不断生长,膜层的成分、厚度及结构的变化也导致氧化电压不断变化<sup>[17]</sup>。PAA 添加到电解液中后,因其具有丰富的带有负电荷的羧酸根负离子,能够与 Mg<sup>2+</sup> 产生静电吸引并为金属表面的空轨道提供电子,使得 PAA 在金属表面形成稳定的化学吸附膜<sup>[10,14]</sup>,进而阻碍氧化过程中电子的转移,增大反应电阻,导致氧化电压升高。

### 2.2 聚丙烯酸(PAA)对阳极氧化膜形貌的影响

图 2 是向电解液中添加 PAA 前后阳极氧化膜的表面形貌。



(a) 未添加



(b) 5 mL/L PAA

图 2 添加 PAA 前后阳极氧化膜的表面形貌  
Fig. 2 Surface morphologies of anodic oxidation film before and after adding PAA

由图 2 可见,添加 PAA 后的阳极氧化膜中的孔洞数量显著减少,孔径降低,微孔分布更均匀,膜层更加平整。在氧化膜被“击穿熔融-冷却凝固”的过程中,由成膜反应产生的气体与熔融氧化物经放电通道喷涌而出,与电解液接触后迅速冷却凝固,形成了氧化膜表面多孔且凹凸不平的特征<sup>[18,19]</sup>。PAA 具有良好的抑弧能

力,添加 PAA 有效抑制了破坏性电火花的出现,减少了氧化膜中的微孔数,消除了孔洞连贯的状况;其次,PAA 在阳极氧化试件表面形成的吸附膜阻碍了  $Mg^{2+}$  向电解液中转移,使得  $Mg^{2+}$  在阳极氧化试件表面大量堆积,与电解液中负离子间的静电吸引增强,造成试件-溶液界面出现电荷堆积,促进了大量小电火花的均匀出现,使得氧化膜中的微孔孔径降低且分布均匀。同时,聚丙烯酸具有表面活性的作用,能够促进了气泡从试件表面溢出,降低孔径。PAA 吸附膜降低了气-液界面和固-液界面之间的张力,根据杨式方程,气-固界面的接触角减小时,气泡的直径减小且在试件表面的吸附强度减小,更容易从氧化膜表面逸出,进而改善了氧化膜中的孔洞状况,提高了氧化膜的致密度<sup>[12]</sup>。此外,向电解液中添加 PAA 后,成膜电压升高,使火花放电过程中产生了更多的焦耳热,温度的升高增加了熔融物的流动性,使得微孔数减少,孔径降低,膜层更加平整。因此,向电解液中添加 PAA 后,阳极氧化膜中孔洞数量减少,孔径降低,微孔分布均匀,膜层致密度升高。

图 3 是向电解液中添加 PAA 前后阳极氧化膜的截面形貌。

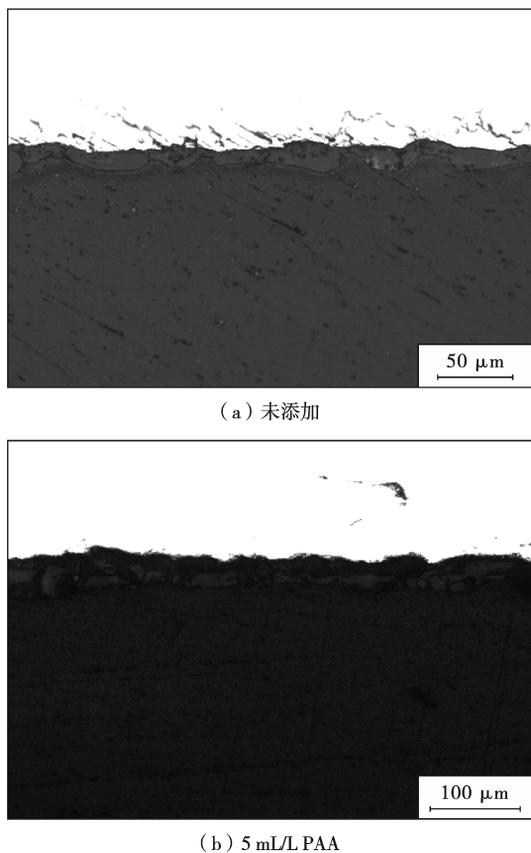


图 3 添加聚丙烯酸前后阳极氧化膜截面形貌  
Fig. 3 Section morphologies of anodic oxidation film before and after adding PAA

由图 3 可见,添加 PAA 后的阳极氧化膜更加均匀连续,且膜厚增加。添加 PAA 后氧化电压升高,增加了膜层生长的驱动力,因此,膜厚增加。另外,PAA 抑制了破坏性电火花的出现,使得膜层更为均匀连续。

### 2.3 聚丙烯酸(PAA)对阳极氧化膜相组成的影响

图 4 是向电解液中添加 PAA 前后阳极氧化试件表面的 XRD 谱。由图 4 可见,在电解液中添加 PAA 后,膜层中的 Mg 相衍射峰强度降低, $MgSiO_3$  相衍射峰强度增加,出现  $C_4H_4MgO_6$  相。阳极氧化过程中,电解液中的  $Na_2SiO_3$  易水解,与  $OH^-$  结合形成  $Si(OH)_4$ ,  $Si(OH)_4$  在火花放电产生的高温环境下会脱水形成  $SiO_2$ ,而基体中的 Mg 在外加电源的作用下,经过一系列的反应生成  $MgO$ 。在火花放电造成的高温环境下, $SiO_2$  与  $MgO$  以熔融态存在,并发生高温相变,形成  $MgSiO_3$ 、 $Mg_2SiO_4$  与  $MgO$  的混合氧化物<sup>[20]</sup>。而在电解液中添加 PAA 后,PAA 使得  $Mg^{2+}$ 、 $SiO_3^{2-}$ 、 $OH^-$  等在试件-溶液界面堆积,离子浓度的增加促进了  $2Mg^{2+} + SiO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow Mg_2SiO_4 + H_2O$ <sup>[7]</sup> 的发生,因此氧化膜中  $Mg_2SiO_4$  含量增加。向电解液中添加 PAA 后,氧化电压升高,使得火花放电产生更高的焦耳热,促进了  $SiO_2$ 、 $MgO$  与  $Mg_2SiO_4$  间的高温相变,因此氧化膜中的  $MgSiO_3$  相衍射峰强度增加。向电解液中添加 PAA 后, $C_4H_4MgO_6$  相的出现可能表明,在高温环境下吸附在阳极氧化试件表面的 PAA 的碳链发生断裂重组并与  $Mg^{2+}$  结合,即 PAA 参与了成膜反应,这与张新宇等<sup>[12]</sup> 的研究结论类似。而添加 PAA 后,膜层中的孔隙减少,致密度上升,厚度增加,使得 X 射线难以穿透氧化层,因此膜层中 Mg 相衍射峰强度明显降低。

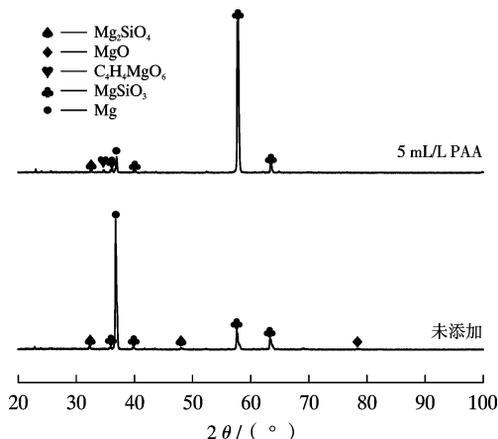


图 4 添加 PAA 前后阳极氧化样品表面 XRD 谱  
Fig. 4 XRD spectra of surface of anodized samples before and after adding PAA

### 2.4 聚丙烯酸(PAA)对阳极氧化膜耐腐蚀性能的影响

图 5 是向电解液中添加 PAA 前后阳极氧化样品的

动电位极化曲线。由图 5 可见,在电解液中添加 PAA 后,阳极氧化膜的腐蚀电位从 $-0.93\text{ V}$  提高到 $-0.28\text{ V}$ , 腐蚀电流密度由 $3.27\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$ 降低到 $4.43\times 10^{-6}\text{ mA/cm}^2$ 。腐蚀电位的提升以及腐蚀电流密度的降低表明在电解液中添加 PAA 后,阳极氧化膜的耐腐蚀性能得到改善。在电解液中添加 PAA 后,膜层的致密度升高,厚度增加,腐蚀通道减少,进而抑制了 $\text{Cl}^-$ 等腐蚀介质的渗透以及电子的转移,有效抑制了阳极氧化试件的腐蚀,因此膜层的耐腐蚀性能得到提升。

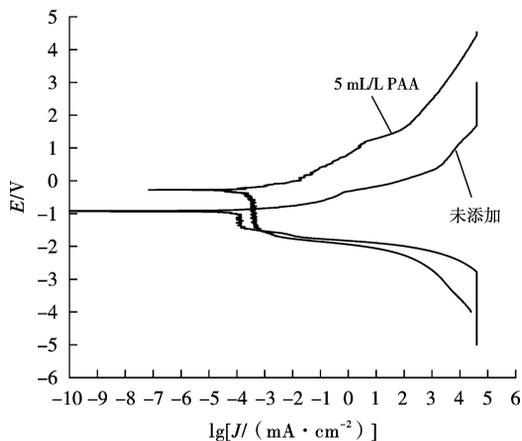


图 5 添加 PAA 前后阳极氧化样品的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of anodized samples before and after adding PAA

### 3 结 论

(1) 聚丙烯酸能够在阳极氧化试件表面形成吸附膜,在提高氧化电压的同时,造成阳极氧化试件-电解液界面出现离子堆积,促进细小电火花均匀出现,抑制破坏性火花放电的发生,进而增加膜厚,减少膜层微孔数,从而获得均匀致密的阳极氧化膜。聚丙烯酸可以作表面活性剂,促进气泡从试件表面溢出,降低膜层微孔孔径。

(2) 聚丙烯酸通过参与成膜反应以及造成阳极氧化试件-电解液界面出现离子堆积,从而改变膜层成分,使得膜层出现 $\text{C}_4\text{H}_4\text{MgO}_6$ 相且使 $\text{MgSiO}_3$ 相的衍射峰强度增加。

(3) 聚丙烯酸的添加使得膜层的致密度升高,厚度增加,腐蚀通道减少,进而使得膜层的耐腐蚀性能得到改善。

#### [ 参 考 文 献 ]

[ 1 ] 钱建刚,李 荻,郭宝兰.氢氧化钠浓度对镁合金阳极氧化的影响[J].航空材料学报,2005,4(4):53-58.

QIAN J G, LI D, GUO B L. Effects of Concentration of Sodium Hydrate On Anodizing for Magnesium Alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2005,4(4):53-58.

[ 2 ] 刘 妍,杨富巍,张 昭,等.镁合金表面处理技术的研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2013,25(6):518-524.

LIU Y, YANG F W, ZHANG Z, et al. Advances in surface treatment of magnesium alloys [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013,25(6):518-524.

[ 3 ] 张永君,严川伟,楼翰一,等.镁及镁合金阳极氧化工艺综述[J].材料保护,2001,34(9):24-26.

ZHANG Y J, YAN C W, LOU H Y, et al. A Comprehensive Survey on the Anodizing Process of Magnesium and Its Alloy[J]. Materials Protection,2001,34(9):24-26.

[ 4 ] 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.

FAN Y Q, ZHANG F G. Development of Anodization on the Surface of Magnesium Alloy [J]. Corrosion & Protection, 2020,41(5):30-33.

[ 5 ] 陈小丽,麻彦龙,黄伟九,等.环保型铝合金阳极氧化表面处理研究进展[J].材料导报,2015,29(7):107-112.

CHEN X L, MA Y L, HUANG W J, et al. Researches on Environmentally Friendly Anodizing Surface Treatments of Aluminum Alloys[J]. Materials Reports,2015,29(7):107-112.

[ 6 ] 杨艳蓉,于晓华,詹肇麟,等.TA2 纯钛酒石酸钠溶液阳极氧化膜层微观形貌对腐蚀性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2017,46(5):1 283-1 287.

YANG Y R, YU X H, ZHAN Q L, et al. Effect of Microstructure on Corrosion Resistance of Anodic Oxidation Coatings on TA<sub>2</sub> Commercially Pure Titanium in Sodium Tartrate Solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(5):1 283-1 287.

[ 7 ] LIU Y, WEI Z L, ZHAN Q L, et al. Anodizing of AZ91D Magnesium Alloy in Borate - Terephthalic Acid Electrolyte [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27( 10 ): 2 385-2 392.

[ 8 ] 熊中平,司玉军,郑兴文,等.柠檬酸对 AZ31 镁合金阳极氧化膜性能的影响[J].电镀与涂饰,2014,33(24):1 045-1 048.

XU Z P, SI Y J, ZHENG X W, et al. Influence of citric acid on properties of anodized film on AZ31 magnesium alloy [J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33 ( 24 ): 1 045 - 1 048.

[ 9 ] 沟引宁,直 研,张丁非,等.有机添加剂在镁合金阳极氧化中的研究进展[J].功能材料,2015,46(23):23 012-23 015.

GOU Y N, ZHI Y, ZHANG D F, et al. Influence of sub-

- strate material on microstructure of TeO<sub>2</sub> nanowires[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(23): 23 012-23 015.
- [10] 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): 1 103-1 109.
- GOU Y N, ZHANG D F, YI D, et al. Effect of Amino Acid on the Anodic Oxidation of Magnesium Alloy and Its Mechanism[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(4): 1 103-1 109.
- [11] 沟引宁, 张丁非, 郭星星, 等. 乙二胺四乙酸对 AZ31 镁合金复合阳极氧化膜性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(1): 169-174.
- GOU Y N, ZHANG D F, GUO X X, et al. Influence of ethylene diamine tetraacetic acid on properties of composite anodizing films on AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(1): 169-174.
- [12] 张新宇, 唐聿明, 赵旭辉, 等. 硬脂酸添加剂对 AZ91D 镁合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 220-226.
- ZHANG X Y, TANG Y M, ZHAO X H, et al. Effect of Stearic Acid Additive on Corrosion Resistance of Anodized Film on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 220-226.
- [13] 郭英, 宋诗哲. 工业纯铁/盐酸体系中聚丙烯酸的缓蚀作用机理[J]. 化工学报, 2000, 4(6): 788-791.
- GUO Y, SONG S Z. Corrosion resistance mechanism of polyacrylic acid for pure iron in HCl solution[J]. CIESC Journal, 2000, 4(6): 788-791.
- [14] JI X J, CHENG Q, WANG J, et al. Corrosion resistance and antibacterial effects of hydroxyapatite coating induced by polyacrylic acid and gentamicin sulfate on magnesium alloy[J]. Frontiers of Materials Science, 2019, 13(1): 87-98.
- [15] CUI L Y, CHEN C C, LIANG L X, et al. In vitro corrosion resistance of layer-by-layer assembled polyacrylic acid multilayers induced Ca - P coating on magnesium alloy AZ31[J]. Bioactive Materials, 2020, 5(1): 153-163.
- [16] CUI L, ZENG R C, LI S Q, et al. Corrosion resistance of layer - by - layer assembled polyvinylpyrrolidone/polyacrylic acid and amorphous silica films on AZ31 magnesium alloys[J]. RSC Advances, 2016, 6(6): 63 107-63 116.
- [17] 张丁非, 沟引宁, 杨惠, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子对镁合金阳极氧化的影响研究[J]. 功能材料, 2013, 44(14): 2 018-2 022.
- ZHANG D F, GOU Y N, YANG H, et al. The effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles to anodic oxidation on magnesium alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(14): 2 018-2 022.
- [18] 马 妞, 黄佳木, 苏 俊, 等. MgO 纳米颗粒对 AZ31B 镁合金微弧氧化涂层耐磨和耐蚀性的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(16): 2 768-2 772.
- MA N, HUANG J M, SU J, et al. Effects of MgO Nanoparticles on Corrosion and Wear Behavior of Micro-arc Oxide Coatings Formed on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Materials Reports, 2018, 32(16): 2 768-2 772.
- [19] 赖晓明, 康志新, 李元元. AZ31 镁合金微弧氧化与有机镀膜的复合表面改性及功能特性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1 299-1 307.
- LAI X M, KANG Z X, LI Y Y. Duplex surface modification combined with micro-arc oxidation and polymer plating on AZ31 magnesium alloy and their functional properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1 299-1 307.
- [20] 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 and Coatings Technology, 2009, 203(14): 1 956-1 963. [编校: 宋 媛]

## 水性 PU 树脂的性能优势

水性 PU 树脂是通过水代替有机溶剂作为分散介质的聚氨酯体系, 是一种新型环保型高分子材料。因其优异的环保性、优良的力学性能以及与其他水性树脂的相容性好, 水性 PU 树脂被广泛地用作胶粘剂、涂料、涂层类产品。水性 PU 树脂的性能优势有哪些呢?

(1) 因为分散介质是水, 所以无毒、不易燃烧、不污染环境、节能安全可靠。运输安全, 工作环境好。体系中不含有毒的-NCO 基团, 产品无有毒溶剂残留, 产品安全、环保。

(2) 水性 PU 树脂的透湿透气性要远远好于同类溶剂型 PU 产品, 因为水性 PU 树脂的亲水性强, 因此和水的结合能力强, 产品具有很好的透湿透气性。

(3) 水作为连续相, 使得水性聚氨酯体系黏度与聚氨酯树脂分子量无关, 且比相同固含量的溶剂型 PU 黏度低, 加工方便, 易操作。

(4) 水性 PU 树脂体系可以与其他水性乳液共混或共聚共混, 可降低成本或得到性能更多样化、优异的 PU 乳液。

(5) 水性 PU 树脂成膜性能好, 粘接牢固, 耐寒、耐水、耐溶剂、耐磨。因其软硬度可调, 大大地拓宽了水性 PU 树脂的应用领域, 硬的水性 PU 可作为水性地坪漆、水性木器漆, 软的水性 PU 可用于织物的柔软涂层整理等等。