

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

沟引宁^{1,2}, 张丁非³, 易丹¹, 张春艳^{1,2}

(1. 重庆理工大学 材料学院, 重庆 400054)

(2. 重庆理工大学 重庆市模具工程技术研究中心, 重庆 400054)

(3. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘要: 为了进一步改善镁合金表面阳极氧化膜的质量和性能, 在 NaOH+Na₂SiO₃ 基础电解液中添加氨基酸类有机添加剂对 AZ31 镁合金进行阳极氧化, 研究了氨基酸类有机添加剂对镁合金阳极氧化过程及氧化膜厚度、表面形貌、结构及耐蚀性的影响。探讨了有机添加剂在镁合金阳极氧化中的作用机制。结果表明: 不同的氨基酸对镁合金阳极氧化过程及氧化膜性能影响不尽相同, 其中乙二胺四乙酸和 L-鸟氨酸醋酸盐可显著提高阳极氧化的击穿电压, 起到明显的抑弧作用, 大幅度提高了氧化膜的厚度、致密性和耐蚀性能。有机添加剂主要通过缓蚀、抑弧和表面活性剂 3 方面的综合作用来影响镁合金阳极氧化的过程及氧化膜的性能。

关键词: 氨基酸; 有机添加剂; 镁合金; 阳极氧化

中图分类号: TG146.2²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1103-07

随着镁合金阳极氧化电解液体系及工艺研究的进一步成熟与深入^[1-4], 改善镁合金阳极氧化膜的性能成为该领域研究的一个焦点。添加剂法是其中最为简单易行的一种方法^[5-7]。镁合金在多数电解液体系中阳极氧化时, 其表面常会产生较为强烈的火花放电, 从而使形成的氧化膜表面粗糙多孔, 微孔孔径增大且分布不均, 大幅降低氧化膜的耐磨及耐蚀性能。近年来研究者发现在电解液中添加有机添加剂可以有效地抑制火花放电, 大大改善氧化膜的质量及性能, 逐渐成为镁合金阳极氧化研究的一个热点^[8-11]。罗胜联等^[12]人研究了有机胺对镁合金阳极氧化的影响, 发现有机胺对镁合金的阳极氧化有着显著的抑弧效应, 在抑弧状态下, 镁合金表面可以得到一层致密、具有较高硬度和优良耐蚀性能的氧化膜层。R. F. Zhang^[13]和 S. F. Zhang 等^[14]人分别研究了植酸和鞣酸在镁合金阳极氧化中的作用, 发现它们均在不同程度上提高了氧化膜的成膜电压, 改善了氧化膜的质量, 从而提高了氧化膜的耐蚀性能。但是目前在镁合金阳极氧化领域已研究的有机添加剂大多具有易挥发性或毒性, 对生产人员的健康和环境造成不利的影 响。同时研究者对有机添加剂的研究大多局限在工艺试验方面, 对有机添加

剂的作用机制研究甚少报道, 本实验旨在研究环保型有机添加剂对镁合金阳极氧化过程及氧化膜性能的影响规律, 进而探索其在镁合金阳极氧化中的作用机制。

1 实验

基体材料选用 AZ31 镁合金, 试样尺寸为 $\Phi 20$ mm \times 2 mm, 样品表面用水砂纸逐级打磨至 1000#, 蒸馏水冲洗, 丙酮除油, 无水酒精脱水, 吹干待用。阳极氧化电解液的基础配方为: NaOH 45 g/L、Na₂SiO₃ 100 g/L; 在基础配方中以 0.03 mol/L 的浓度等物质的量加入不同的氨基酸类有机添加剂进行阳极氧化。加入的氨基酸种类分别为: L-精氨酸 (arginine, Arg)、乙二胺四乙酸 (ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA)、L-鸟氨酸醋酸盐 (L-Ornithine acetate, L-Orn)、L-赖氨酸 (lysine, Lys)、组氨酸 (histidine, His)、聚天冬氨酸 (polyaspartic acid, PASP)、富马酸 (fumaric acid)、柠檬酸 (citric acid)。

以 AZ31 试样为阳极, 不锈钢为阴极, 采用直流电源恒电流模式进行氧化。电流密度为 10 mA/cm²、氧化时间 20 min、氧化温度 20 ℃。阳极氧化过程中采用磁力搅拌器不断搅拌使得离子传质均匀。

收稿日期: 2016-04-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2013CB632200); 国家十二五科技支撑计划项目 (2011BAE22B01-3); 科技部国际合作项目 (2010DFR50010); 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ1400928); 国家自然科学基金 (51201192)

作者简介: 沟引宁, 女, 1977 年生, 博士, 副教授, 重庆理工大学材料学院, 重庆 400054, 电话: 023-62563178, E-mail: gyning@cqut.edu.cn

采用 JOEL JSM-6460LV 型扫描电镜观察氧化膜的表面形貌, 利用 TT230 型涡流测厚仪测试氧化膜的厚度。采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 560 型傅里叶变换红外光谱仪测试氧化膜的基团组成。

利用 EG&G 273 电化学测试系统测试阳极氧化膜的耐腐蚀性能, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液, 在室温下进行极化曲线和阻抗谱测试。采用标准三电极系统, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为 1 cm² 的氧化膜。试样在 NaCl 溶液中浸泡 30 min 后开始进行阻抗谱测试, 频率扫描范围为 10⁵~10⁻² Hz, 扰动信号的幅值为 10 mV。极化曲线测试时扫描速度为 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 有机添加剂对镁合金阳极氧化过程的影响

图 1 为电解液中添加不同氨基酸后阳极氧化过程中的电压随时间变化曲线。由图可知, 镁合金的阳极氧化过程可分为 3 个阶段。

第 1 阶段: 电压快速上升阶段。在此阶段, 试样表面没有电火花出现。随氧化时间延长, 电压在非常短的时间内迅速上升。这是由于通电一开始, 镁合金表面迅速生成了一层附着性良好的非导电薄膜(阻挡层), 阻挡层的形成使得镁合金的表面电阻显著增加, 在恒电流情况下, 电压随时间延长线性增加。从图 1 可以看出, 电解液中添加不同的氨基酸后, 第 1 阶段电压-时间曲线的斜率相当, 表明阻挡层的形成速度相当。但第 1 阶段持续的时间不同, 击穿电压的大小也不同。添加富马酸、L-赖氨酸、柠檬酸和组氨酸对阳极氧化的击穿电压影响不大, 而添加乙二胺四乙酸、L-精氨酸、聚天冬氨酸、L-鸟氨酸醋酸盐后, 阳极氧化的击穿电压依次升高, 表明富马酸、赖氨酸、柠檬酸和组氨酸的抑弧能力相对较差, 而乙二胺四乙酸、精氨酸、聚天冬氨酸、L-鸟氨酸醋酸盐的抑弧能力依次增强, 第 1 阶段持续的时间也不断延长, 表明其阻挡层的厚度依次增加, 从而使其表面电阻增大, 要击穿阻挡层需要的电压也升高。阳极氧化击穿电压与试样的纯度、电解液的性质和浓度等因素有关^[15]。由于氨基酸含有氨基、羧基等活性官能团, 这些官能团能吸附螯合到镁合金表面, 形成吸附层, 使电解液与镁合金之间的电阻增加^[16], 因而其击穿电压上升。由图可见, 当电解液中添加 L-鸟氨酸醋酸盐时, 击穿电压最高, 第 1 阶段持续的时间最长, 表明电解液中添加 L-鸟氨酸醋酸盐后, 镁合金表面形成的吸附层和阻挡层厚度最厚, L-鸟氨酸醋酸盐的抑弧能力最强。

第 2 阶段: 当电压超过氧化膜阻挡层的击穿电压

时, 则氧化膜薄弱部分被击穿, 试样表面出现无数细小的白色小火花, 此时进入阳极氧化的第 2 阶段——电压随氧化时间延长缓慢增长阶段。在击穿部位, 电流密度剧增, 氧化膜迅速生长, 同时伴有气体(O₂)析出, 氧化膜出现多孔的微观结构。氧化膜的生长导致该部位的电阻增大, 耐击穿能力增强, 随着电压的进一步升高, 原来次薄弱部位的膜层变成了新的薄弱部位发生击穿, 产生火花放电。如此反复, 因而可以观察到试样表面有无数白色的小火花在快速游走, 火花比较明亮, 寿命比较短, 刚开始主要集中在试样的边缘, 随着阳极氧化的进行, 慢慢转移到试样中间, 最后均匀分布在试样表面。随着氧化时间的延长, 多孔膜层在基体表面的覆盖区域逐渐扩大, 因此电压随时间缓慢升高, 一直到多孔膜层完全覆盖试样的表面。

阳极氧化第二阶段持续的时间在一定程度上反映了氧化膜持续生长变厚情况, 这一阶段生长时间越长, 表明氧化膜越厚。由图 1 可以看出, 添加不同的有机添加剂后, 这一阶段持续的时间各不相同, 电压上升的速度亦有区别, 表明氧化膜的厚度存在差别。

第 3 阶段: 电压在一定范围内波动阶段。这一阶段, 镁合金表面完全被多孔的氧化膜覆盖, 在恒电流作用下多孔膜开始重叠生长, 膜层不断变厚, 击穿膜层薄弱部位所需的电压不断升高, 电火花也随之增大, 火花密度降低, 体积增大, 寿命延长, 游动的速度亦明显降低, 放电比较集中, 火花的颜色也由白色变为橘黄色, 由于此时火花能量比较大, 因此会使氧化膜表面出现凹坑, 对氧化膜的耐蚀性极为不利。由图 1 可见电解液中的有机添加剂不同, 成膜的终止电压也各不相同, 其中添加 L-鸟氨酸醋酸盐时阳极氧化的终止电压最高。与未添加有机添加剂相比, 加入 L-鸟氨酸醋酸盐后阳极氧化的终止电压达提高了约 100 V。电压的增加, 一方面是由于

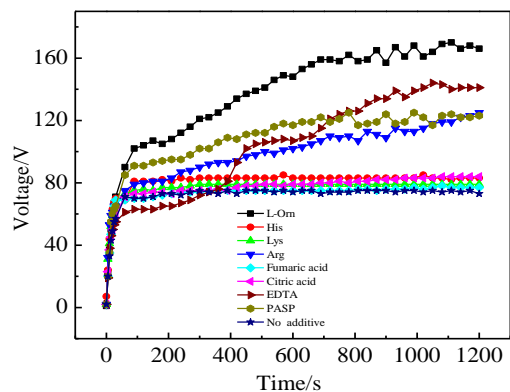


图 1 添加不同氨基酸后阳极氧化过程的电压-时间曲线
Fig.1 Voltage-time curves in electrolytes containing different amino acids during anodizing process

L-鸟氨酸醋酸盐为不导电的有机物, 它的加入使得溶液中离子的传输速率减慢, 导电能力下降, 导致溶液电阻增加; 另一方面因为L-鸟氨酸醋酸盐的加入, 膜层得以持续生长, 使膜层增厚、致密, 氧化膜的电阻增加, 故在恒电流密度的情况下, 由于总电阻的增加使得外加电压增加。

2.2 有机添加剂对阳极氧化膜厚度的影响

加入有机添加剂前后获得的阳极氧化膜的厚度如图2所示。由图可知, 有机添加剂对氧化膜的厚度有显著的影响, 但影响程度不同。与无添加剂的氧化膜相比, 加入L-鸟氨酸醋酸盐、聚天冬氨酸、乙二胺四乙酸和精氨酸时氧化膜的厚度显著增加, 而柠檬酸、富马酸、赖氨酸、组氨酸对氧化膜的厚度影响不大。这与不同添加剂加入后对镁合金阳极氧化过程的影响密切相关而且结果趋于一致, 添加乙二胺四乙酸、精氨酸、聚天冬氨酸、L-鸟氨酸醋酸盐后, 对镁合金阳极氧化的抑弧作用逐渐增强, 使得击穿电压依次升高, 成膜驱动力增加, 因此可在镁合金表面形成厚且致密的氧化膜^[17]。L-鸟氨酸醋酸盐表现出最强的抑弧能力, 因此获得的氧化膜最厚。而添加柠檬酸、富马酸、赖氨酸、组氨酸时, 与无添加剂的击穿电压相差不大, 终止电压也没有明显上升,

因而氧化膜厚度与无添加剂的氧化膜厚度相差不大。

2.3 有机添加剂对阳极氧化膜表面形貌的影响

图3为添加氨基酸类有机添加剂后所获得阳极氧化膜的表面形貌。由图可见, 未添加氨基酸的氧化膜表面凹凸不平, 粗糙疏松, 表面分布着许多大小不等的微孔, 而且大多互相贯穿联通。阳极氧化膜中的孔洞是氧气和

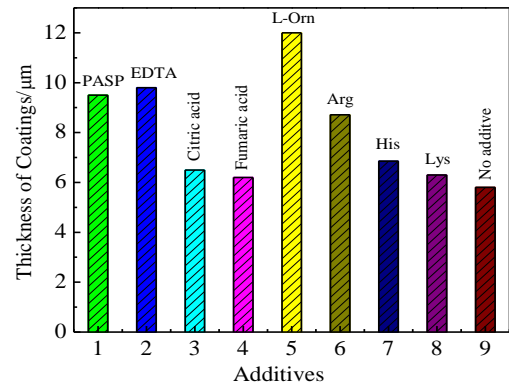


图2 添加不同氨基酸后阳极氧化膜的厚度

Fig.2 Thicknesses of anodizing coatings after adding different amino acids in electrolytes

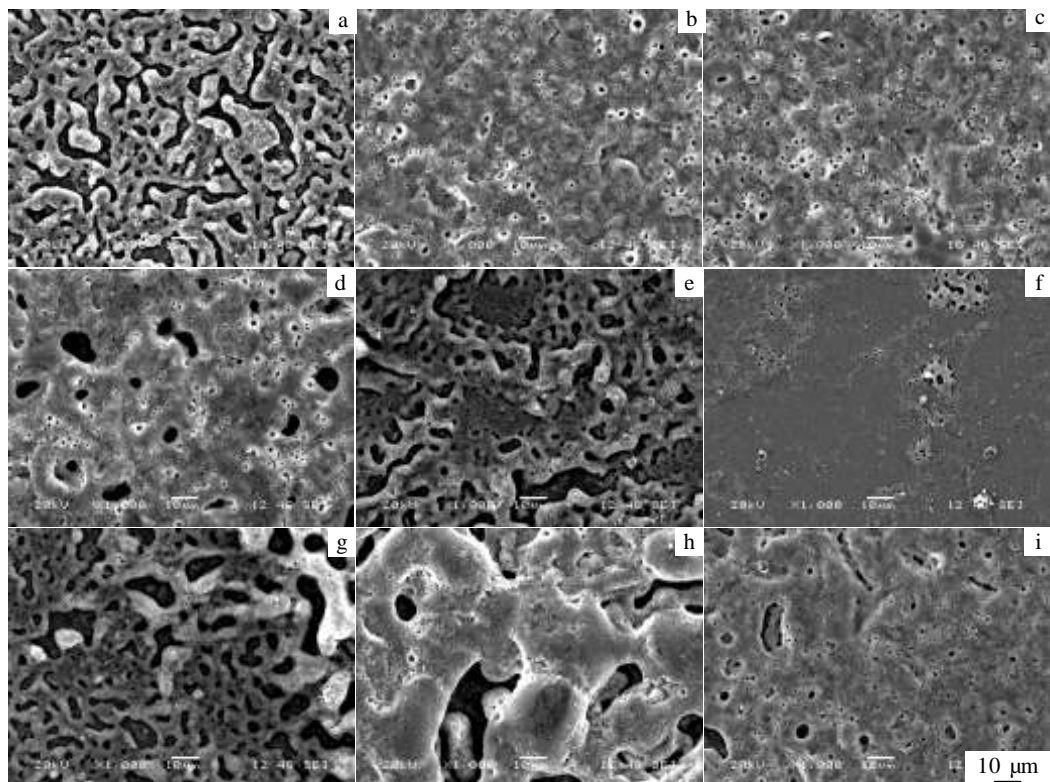


图3 添加不同氨基酸后氧化膜的表面形貌

Fig.3 SEM morphologies of anodizing film surface of magnesium alloy with different additions: (a) no additive, (b) L-Orn, (c) EDTA, (d) Arg, (e) Lys, (f) His, (g) fumaric acid, (h) citric acid, and (i) PASP

熔融物从氧化膜表面析出的通道，由于圆形的表面张力最小，因此理论上孔洞的形状应该接近圆形，但事实上样品表面存在大量互相连通的孔，这可能是氧化过程中某些弧点在试样的局部位置停留并多次放电，使得圆形孔洞经反应高温烧结熔化后连通在一起，这种表面形貌对膜层的耐蚀性极为不利。添加柠檬酸、富马酸、赖氨酸、组氨酸后，由于阳极氧化过程与未添加有机添加剂的氧化过程相似，因此氧化膜的微观结构亦比较相似，氧化膜表面也是由互相连通的微孔所构成，而且微孔的孔径也比较大。添加精氨酸后，阳极氧化的击穿电压和终止电压均有所升高，精氨酸表现出了一定的抑弧能力，使得试样表面的弧光放电现象有所改善，得到的氧化膜表面孔径明显细小，且分布均匀，但仍然有少数孔径较大的互相连通的微孔。添加乙二醇四乙酸、聚天冬氨酸、L-鸟氨酸醋酸盐后，由于其对镁合金阳极氧化过程的抑弧作用表现得越来越显著，样品表面火花细小均匀，因此得到的氧化膜表面更为光滑致密，表面氧化物连续完整，氧化膜表面的微孔细小且分布均匀，其中添加 L-鸟氨酸醋酸盐和乙二醇四乙酸后氧化膜的质量改善非常明显。

2.4 有机添加剂对阳极氧化膜结构的影响

图 4a 为不同氨基酸的红外光谱，氨基酸中含有一 COOH 与 -NH₂ (或 -NH-) 2 种特征基团，图谱中 1701 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 -COOH 的羰基伸缩振动峰，3500~3400 cm⁻¹ 的吸收峰是 -NH₂ 与 -NH- 的伸缩振动产生的。1410~1380 cm⁻¹ 的吸收峰为 -COOH 的对称伸缩峰。3130~3000 cm⁻¹ 的为 O-H、C-H 的特征伸缩振动产生的吸收峰^[18]。

图 4b 为电解液中添加氨基酸前后氧化膜的红外光谱，可见添加氨基酸前后氧化膜的红外光谱图没有发生明显的变化，添加不同的氨基酸对氧化膜的红外光谱也没有产生明显影响。氧化膜红外光谱的吸收峰均少而宽大，可以确定为无机化合物，氨基酸中特征官能团的吸收峰在氧化膜的红外光谱中均未出现，表明有机添加剂并没有进入到氧化膜中，只是通过改变电解液中镁合金基体/电解液的界面吸附行为来影响镁合金的阳极氧化过程。图 5 中 2345 cm⁻¹ 处的吸收峰为空气中 CO₂ 的吸收峰，1415 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Mg(OH)₂ 中 O-H 键的振动峰^[19]，在 650~1100 cm⁻¹ 范围内的谱带均由 SiO₃⁴⁻ 阴离子团引起。Mg(OH)₂ 是伴随着镁合金阳极氧化过程中的火花放电产生的^[19]，而且随着火花强度增加，电极表面的 Mg(OH)₂ 的量增多。在氧化过程中，Mg(OH)₂ 很难全部转化成 MgO，因此红外光谱中会出现 Mg(OH)₂ 中 O-H 键的振动峰。

2.5 有机添加剂对阳极氧化膜耐蚀性的影响

图 5 为 AZ31 基体和阳极氧化膜在 3.5%NaCl 溶液

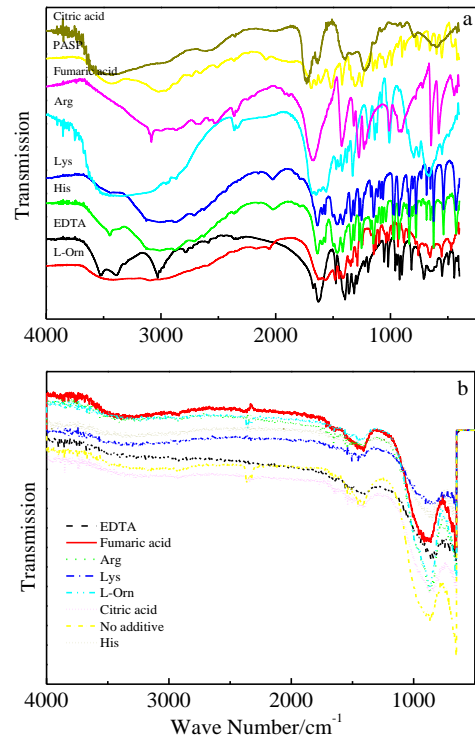


图 4 氨基酸及加入不同氨基酸前后氧化膜的红外光谱
Fig.4 Infrared spectra of different amino acids additives (a) and anodized films before and after adding different amino acids (b)

中的电化学极化曲线。根据 Tafel 斜率外推法拟合计算，得到相应腐蚀参数如表 1 所示。由表 1 可见，AZ31 基体的自腐蚀电位为 -1.53 V，腐蚀电流密度为 8.4×10⁻⁴ A/cm²。电解液中无氨基酸加入时，阳极氧化膜的极化曲线在自腐蚀电位两侧几乎呈现对称分布，表明此时所得的阳极氧化膜处于完全活化状态。添加富马酸和组氨酸后，氧化膜的自腐蚀电位比 AZ31 基体的电位正移 80~120 mV，表明和 AZ31 镁合金基体相比而言，氧化膜在热力学上具有更稳定的性质，同时其腐蚀电流密度也有所降低，但是降低的幅度比较有限，这与其疏松多孔的表面形貌密切相关。电解液中添加乙二醇四乙酸 (EDTA) 后，氧化膜的自腐蚀电位正移至 -0.988 V，电流密度降至 3.1×10⁻⁷ A/cm²。电解液中添加 L-鸟氨酸醋酸盐后，氧化膜的腐蚀电位为 -0.61 V，比镁合金基体正移 960 mV，腐蚀电流密度降低了 3 个数量级，表明 EDTA 和 L-鸟氨酸醋酸盐的加入，使得氧化膜的阳极极化过程得到了有效地抑制。均匀、致密氧化膜的存在阻碍了氧气和电子在腐蚀溶液和镁合金基体之间的迁移和扩散，使得腐蚀动力下降，腐蚀速度大幅降低，氧化膜的耐蚀性能明显提高，特别是添加 L-鸟氨酸醋酸盐后，氧化膜的耐蚀性改善非常显著。

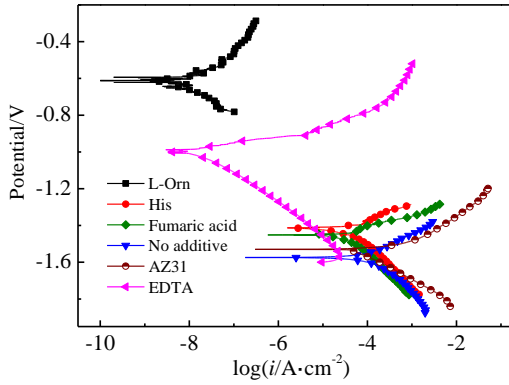


图 5 AZ31 基体及阳极氧化膜的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of AZ31 and anodized films

表 1 样品在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀数据

Table 1 Corrosion data under immersion for different samples in 3.5% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/A\ cm^{-2}$
AZ31 substrate	-1.532	8.4×10^{-4}
No additives	-1.573	2.0×10^{-4}
Adding fumaric acid	-1.451	6.5×10^{-5}
Adding His	-1.414	6.0×10^{-5}
Adding L-Orn	-0.609	2.4×10^{-7}
Adding EDTA	-0.988	3.1×10^{-7}

图 6 为添加几种典型的氨基酸后所得的氧化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱。试样的阻抗谱均为单一的容抗弧。容抗弧直径的大小可以定性地表征试样耐蚀性的优劣，容抗弧的直径越大，表明样品的耐腐蚀性能越好。由图可见，电解液中不包含氨基酸时，容抗弧的直径很小，添加组氨酸和富马酸后所得氧化膜容抗弧直径有所增大，而当电解液中添加 L-鸟氨酸醋酸盐后得氧化膜的容抗弧直径显著增大，表明其耐腐蚀性非常优异。

2.6 氨基酸类有机添加剂的作用机制探讨

镁合金阳极氧化电解液中添加氨基酸类有机添加剂后，镁合金的阳极氧化过程及氧化膜的厚度、形貌和性能均发生了不同程度的改变。由氧化膜的红外光谱可知，氨基酸类有机添加剂并没有进入到氧化膜中，那么添加剂就只能是通过改变电解液中镁合金基体/电解液的界面吸附行为来影响镁合金的阳极氧化过程。结合前文不同氨基酸加入到电解液中对阳极氧化过程和氧化膜性能的影响规律，分析认为氨基酸类有机添加剂在镁合金阳极氧化中的作用机制主要表现为以下几个方面：

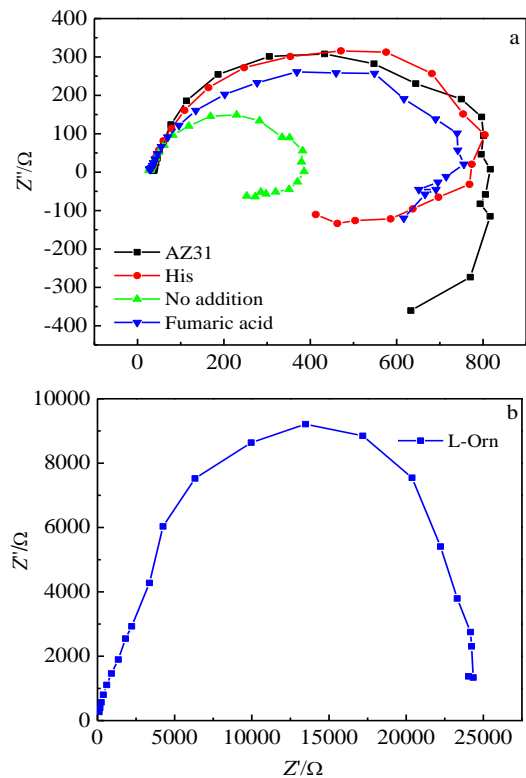
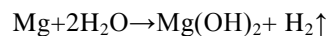
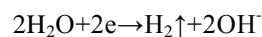


图 6 AZ31 基体及阳极氧化膜的交流阻抗谱

Fig.6 EIS of AZ31 and anodized films with no addition, His and fumaric acid (a) and anodized film with L-Orn addition (b)

(1) 缓蚀作用

氨基酸中含有羟基、氨基等亲水基团，这些基团带有较多负电荷，可以向金属的空轨道提供电子，在金属表面形成稳定致密的化学吸附膜，从而使金属表面与电解液隔开，减缓电解液对金属表面的化学和电化学腐蚀，缓解了氧化膜中的应力集中，加之溶液对氧化膜的腐蚀能力减弱，氧化膜中微裂纹形成较晚，形成的阻挡层厚度较大，因此阻挡层电阻值较大，氧化膜的耐蚀性得到提高。有研究者^[20,21]在钢、铝、铜等金属表面也发现了氨基酸的缓蚀作用。在碱性电解液中 Mg 的腐蚀机理如下：



由于氨基酸分子由非极性疏水基和极性亲水基（如-COO⁻、-NH₂）两部分组成，氨基酸加入碱性电解液后，极性基的一端由于能够提供孤对电子与 Mg 电子的空轨道进行配位结合，通过 Mg-N 和 Mg-O 形成配位键，从而与镁金属表面产生很强的化学吸附^[22]，形成

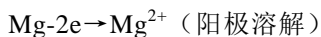
吸附膜, 结果溶液中的水分子就被添加剂分子排列挤出, 这样使得介质与金属表面隔开, 起到保护金属的作用, 从而减缓了镁的腐蚀。Nandini 等^[23]的研究也发现烷基羧酸盐对 ZE41 镁合金的缓蚀主要是由于产生化学吸附形成吸附膜的结果。

(2) 抑弧作用

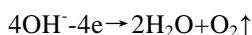
由图 1 可知, 电解液中不含氨基酸类有机添加剂时, 氧化电压升至 70 V 左右试样表面开始出现明显的火花放电, 加入不同的有机添加剂后, 击穿电压均有不同程度的提高, 但升高的幅度不尽相同, 表明不同有机添加剂的抑弧能力各不相同。电解液中添加 L-Orn 后, 击穿电压升至 100 V 左右, 与未添加氨基酸相比, 升高了 30 V, 表明 L-Orn 具有较强的抑弧能力。

(3) 表面活性剂的作用

镁合金阳极氧化膜是多孔结构, 在电解液体系中氧化过程发生的反应为:



阳极附近还有 OH^- 的放电反应:



氧化膜的多孔结构部分来源于氧化过程中 O_2 的大量析出^[24]。在镁合金阳极氧化过程中, 一旦产生火花放电, 大量的氧气泡便会立即吸附在阳极表面, 然后不断地从氧化膜表面释放出来。氧气泡的直径和其在阳极表面的吸附强度对氧化膜的表面形貌有非常重要的影响^[25]。电解液中加入氨基酸类有机添加剂后, 由于氨基酸是具有一定表面活性的极性物质, 它们可吸附在阳极/溶液界面并且降低气-液界面和固-液界面之间的界面张力^[26]。根据杨氏方程, 气/固界面的接触角减小后, 气泡直径变小并且气泡在电极表面的吸附强度降低, 容易从氧化膜表面释放溢出, 因而得到的氧化膜孔径比较细小并且分布比较均匀, 有利于其耐蚀性的改善。同时, 有机添加剂加入后, 不但降低固/液的界面张力, 而且通过置换水分子改变了镁合金阳极/电解液界面, 增加了负离子的吸附能力, 促进了大量小火花的生成, 因而会形成孔径细小、分布均匀的致密氧化膜。由图 3 的表面形貌结果, 不难发现, 并非所有的氨基酸类有机添加剂均能够使氧化膜表面均匀、致密, 耐蚀性良好。这可能是由于不同的氨基酸, 分子量大小不同, 空间构型和构象不同, 在等物质的量的情况下, 含有的能够提高孤电子对的有机官能团的类别和数量均不同, 从而对镁合金阳极氧化过程阳极吸附性能不同所致。

3 结 论

1) 氨基酸类有机添加剂可以抑制火花放电, 提高氧化膜的击穿电压, 其中 EDTA 和 L-鸟氨酸醋酸盐的抑弧能力较强。

2) 氨基酸类有机添加剂能够在不同程度上提高氧化膜的厚度, 改善氧化膜的表面形貌。其中电解液中添加 EDTA 和 L-鸟氨酸醋酸盐后得到的氧化膜孔洞细小、均匀, 氧化膜连续致密。

3) 添加 EDTA 和 L-鸟氨酸醋酸盐后, 氧化膜的耐蚀性得到较大程度的提高, 特别是添加 L-鸟氨酸醋酸盐后, 氧化膜的自腐蚀电位正移 960 mV, 自腐蚀电流密度降低 3 个数量级, 容抗弧半径显著增大, 氧化膜表现出优异的耐蚀性。

4) 氨基酸类有机添加剂并没有进入氧化膜中。而是通过缓蚀、抑弧和表面活性剂的综合作用来影响镁合金阳极氧化的过程及氧化膜的质量和性能。

参考文献 References

- [1] Xiong Wenming(熊文名), Ning Chengyun(宁成云), Gu Yanhong(顾艳红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2236
- [2] Liu Yuping(刘渝萍), Li Tingting(李婷婷), Li Jing(李晶) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2014, 43(4): 1013
- [3] Zhang Dingfei(张丁非), Cui Libo(崔立波), Liu Yuping(刘渝萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1181
- [4] Hiroki Habazaki, Fumitaka Kataoka, Etsushi Tsuji *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2014, 46: 30
- [5] Wu C S, Zhang Z, Cao F H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(8): 3893
- [6] Dai Dan, Wang Hui, Li Jianzhong *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2008, 18(S1): 380
- [7] Pan Y K, Chen C Z, Wang D G *et al.* *Ceramics International*[J], 2012, 38(7): 5527
- [8] Zhang Wei. *Applied Mechanics and Materials*[J], 2013, 341-342: 187
- [9] Chang Limin(常立民), Liu Dan(刘丹). *Materials Protection* (材料保护)[J], 2010, 43(2): 50
- [10] Wang Guixiang(王桂香), Cheng Yan(程言), Dong Guojun(董国君). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2011, 31(2): 33
- [11] Zhang Tao(张涛), Luo Shenglian(罗胜联), Zhou Haihui(周海晖), *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2004, 26(4): 1
- [12] Luo Shenglian(罗胜联), Zhang Tao(张涛), Zhou Haihui(周海晖) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国

- 有色金属学报[J], 2004, 14(4): 691
- [13] Zhang R F, Zhang S F, Duo S W. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(18): 7893
- [14] Zhang S F, Zhang R F, Li W K *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 207: 170
- [15] Zhu Zufang(朱祖方). *Technology of Anodic Oxidation and Surface Treatment on Aluminum Alloys*(铝合金阳极氧化与表面处理技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 108
- [16] Liu Yan, Wei Zhongling, Yang Fuwei *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 509(22): 6440
- [17] Chang Limin(常立民), Wang Peng(王 鹏), Liu Changjiang(刘长江). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2010, 30(3): 26
- [18] Hu Jiehan(胡皆汉), Zheng Xuefang(郑学仿). *Practical Infrared Spectroscopy*(实用红外光谱学)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 145
- [19] Chang Linrong(常林荣). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012
- [20] Li Xin(黎 新), Hu Lixin(胡立新), Yan Xiaoci(颜肖慈) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2000, 33(5): 3
- [21] Ashassi-Sorkhabi H, Ghasemi Z, Seifzadeh D. *Applied Surface Science*[J], 2005, 249(1-4): 408
- [22] Huang D B, Hu J Y, Song G L *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2011, 56(27): 10 166
- [23] Nandini Dinodi, Nityananda Shetty A. *Corrosion Science*[J], 2014, 85: 411
- [24] Guo H F, An M Z. *Thin Solid Films*[J], 2006, 500(1-2): 186
- [25] Guo Xinghua, An Maozhong, Yang Peixia *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 482(1-2): 487
- [26] Wu Di, Liu Xiangdong, Lu Kai *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2009, 255(16): 7115

Effect of Amino Acid on the Anodic Oxidation of Magnesium Alloy and Its Mechanism

Gou Yinning^{1,2}, Zhang Dingfei³, Yi Dan¹, Zhang Chunyan^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

(2. Chongqing Mold Engineering Research Center, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

(3. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: To further improve the quality and performance of its oxidation film, AZ31 magnesium alloy was anodized in NaOH+Na₂SiO₃ base electrolyte with different amino acids as organic additives. The effects of different amino acids on the thickness, morphology, structure and corrosion resistance of the anodized films were investigated. The mechanisms of organic amino acids additives were discussed. Results show that there are different effects on the anodizing of magnesium alloy after adding different amino acids in electrolyte. EDTA and L-Orn have a remarkable effect on arc restraining, which result in an increase in the thickness of anodized films and a decrease in the surface micro-hole size and porosity, and finally the improvement in corrosion resistance. Organic additives, mainly through the combined effect of inhibition, arc suppression, and surfactant, affect the anodizing process and the performance of the oxide film.

Key words: amino acids; organic additives; magnesium alloy; anodizing

Corresponding author: Gou Yinning, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, P. R. China, Tel: 0086-23-62563178, E-mail: gyning@cqut.edu.cn