

AZ91D 镁合金表面铈转化膜 成膜工艺及其耐腐蚀性的研究

杨在兴, 霍宏伟, 王艳, 付雅君, 曹中秋

沈阳师范大学, 沈阳 110034

摘要:通过正交试验确定了 AZ91D 镁合金在 $\text{CeCl}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中的最佳成膜条件. 利用扫描电镜对转化膜进行形貌观察和成分分析, 利用浸泡集气和电化学方法了膜层的耐腐蚀性能. 结果表明, 在最佳成膜条件下, 形成的膜层均匀、致密. 在 3.5% NaCl 溶液和 0.15 mol/L H_3BO_3 /0.05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 缓冲溶液中的动电位极化测试表明, 最佳条件下铈盐转化处理可使合金的腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度明显降低, 起到一定的防护作用.

关键词: AZ91D; 转化膜; 稀土; 腐蚀

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2009)02-0200-03

PREPARATION AND CORROSION RESISTANCE OF Ce CONVERSION FILMS ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY

YANG Zai-xing, HUO Hong-wei, Wang Yan, FU Ya-jun, CAO Zhong-qiu

Shenyang Normal University, Shenyang 110034

Abstract: The optimal process of chemical conversion treatment for AZ91D magnesium alloy in $\text{CeCl}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system was determined by orthogonal experiments. The microstructure and morphology of the conversion film were analyzed by scanning electron microscopy. The results show that the film formed under the optimal processing conditions is uniform. The corrosion behavior of the specimens with and without conversion film was investigated by methods of collecting hydrogen gas and potentiodynamic polarization in neutral 3.5 wt% NaCl solution and 0.15 mol · dm⁻³ H_3BO_3 /0.05 mol · dm⁻³ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution. The results show that the corrosion potentials increase while the corrosion current density decreases which clearly exhibits a passivation behavior. The conversion film can provide good protection to AZ91D alloy.

Keywords: AZ91D; conversion film; rare earth; corrosion

为了提高镁合金的耐腐蚀性能, 提高其服役寿命, 许多防护工艺被研发, 如化学转化、电化学转化、电镀、化学镀、物理气相沉积涂层、化学气相沉积涂层、有机涂层等, 在不同程度上可解决一些问题. 对于镁合金的化学转化, 传统工艺是铬酸盐转化处理, 但由于 Cr^{6+} 可致癌, 环境相容性差, 国际环保组织已经开始禁用铬酸盐. 环保型镁合金转化处理成为近期的研究热点^[1]. 自 20 世纪 80 年代 Hinton 等发现镧系元素 Ce^{3+} 溶液对 7075 铝合金的缓蚀效应开始, 稀土盐溶液的转化处理便广泛应用于铝合金、碳钢和铜合金等材料. 该技术工艺简单, 操作安全, 无毒、无污染, 是一项环境友好的新型表面处理技术^[1-5]. 对于镁合金表面稀土转化膜的研究工作还刚刚起步^[5,6], 因此, 研究镁合金表面稀土转化处理具

有重要意义.

本文以 AZ91D 镁合金为试验材料, 以 CeCl_3 为转化液的主要成分, 通过正交试验确定了转化处理的最佳条件; 对转化膜进行形貌观察和成分分析. 采用电化学方法评价了转化膜的耐蚀性能, 并通过 SEM 对转化膜进行形貌观察和成分分析.

1 实验方法

1.1 实验材料

实验选取 AZ91D 压铸镁合金, 合金成分 (mass%) 为: 9 Al, 1 Zn, 余 Mg, 样品尺寸为 15 mm × 10 mm × 5 mm 的片状试样. 用 800#, 1200#, 1500# SiC 水磨砂纸逐级打磨, 蒸馏水清洗、吹干备用.

1.2 成膜工艺

铈盐转化处理工艺流程为: 预磨试片 → 碱洗 → 水洗 → 酸洗 → 水洗 → 化学转化 → 水洗 → 热风吹干. 转化处理采用铈盐为主要成分的弱酸性 (pH = 5.3) 溶液. 在确定转化时间 20 分钟和转化温度室温的前提下, 选定对成膜工艺起主要作用

收稿日期: 2008-09-25

基金项目: 辽宁省教育厅科技攻关项目资助 (05L413)

作者简介: 杨在兴 (1983 -), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属腐蚀与防护.

Tel: 024 - 86593321 E-mail: yzx830104@hotmail.com

Table 1 Technological parameter of film forming

factor	concentration of ce-salf, $\times 10^6$	pH	promotor, ml/L
level1	2000	2.5	10
level2	5000	3	20
level3	8000	3.5	30

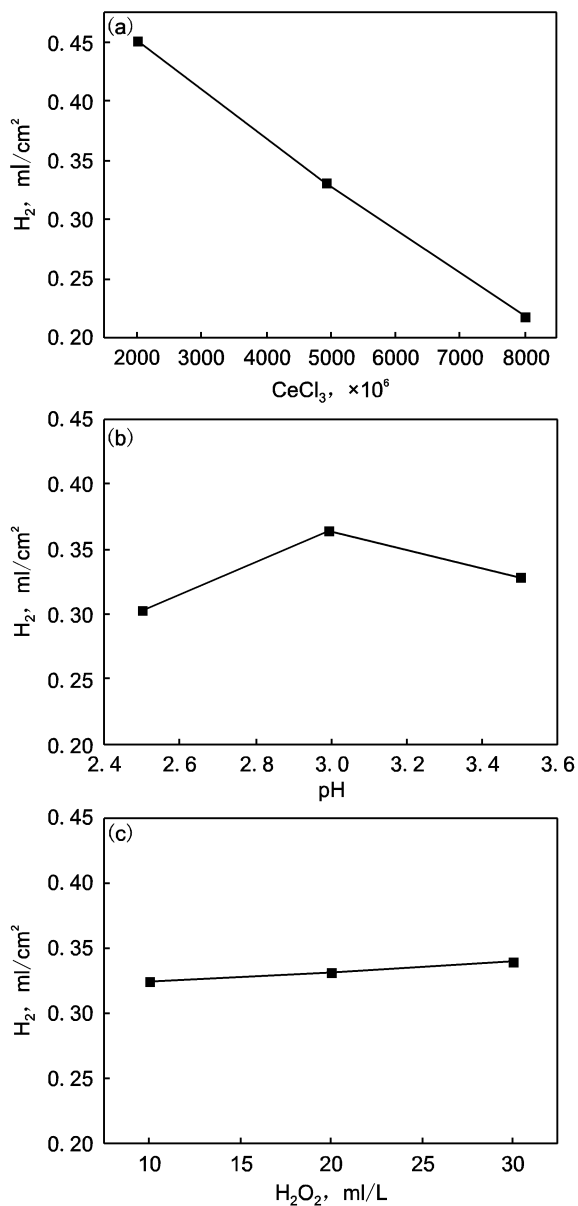


Fig. 1 Amount of conversion film evolved hydrogen as a function of processing parameters for forming on AD91Z: (a) concentration of CeCl_3 , (b) pH and (c) concentration of H_2O_2

的铈盐浓度、pH 和成膜促进剂用量 3 个因素, 每个因素取 3 个水平进行正交试验, 如表 1 所示. 用成膜处理后的试样浸泡在中性 NaCl (3.5 mass%) 溶液中的析氢量来评价膜层的抗腐蚀能力, 进而确定 AZ91D 镁合金在铈盐溶液中转化处理的工艺.

1.3 膜层形貌观察和腐蚀性能检测

利用扫描电镜 (SEM) 观察转化膜的形貌和分析膜层的成分. 利用集气法测量铈盐转化处理前后, 试样在中性 3.5% NaCl 溶液中的析氢速度. 动电位极化测试利用 PAR M273 电化学测试系统, 采用标准三电极体系 (参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片, 工作电极为样品, 留出工作面, 其它表面以环氧树脂和聚酰胺树脂封固) 分别在 3.5% NaCl 溶液和 0.15 mol/L H_3BO_3 /0.05 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 缓冲溶液进行动电位极化曲线测试, 从相对自腐蚀电位 -0.05 V 开始扫描, 至腐蚀电流密度大于 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时停止, 扫描速度为 $0.5 \text{ mV}/\text{s}$.

2 结果与讨论

2.1 最佳成膜工艺及影响因素

采用成膜试样在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24

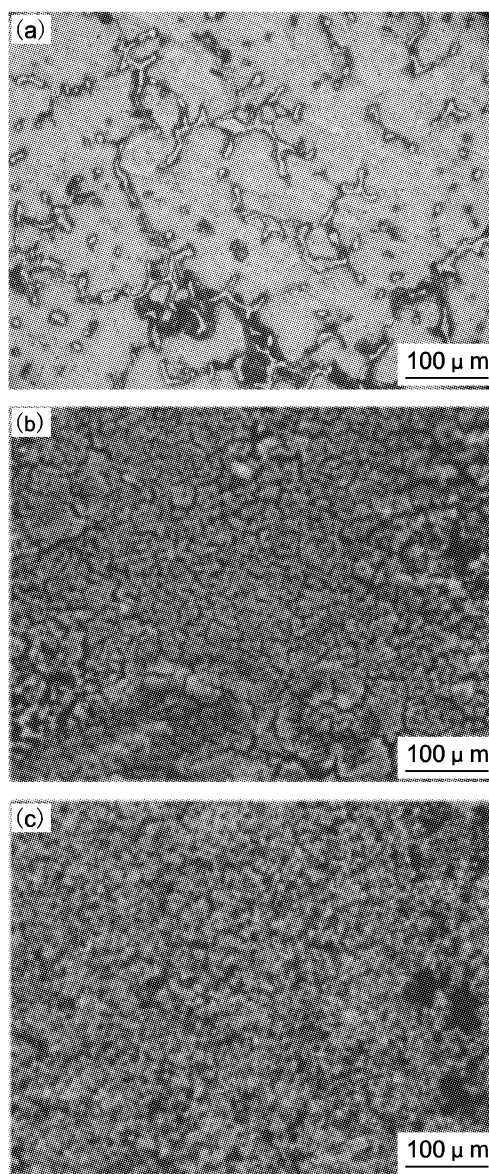


Fig. 2 SEM images of AZ91D alloy microstructure, surface morphologies of Ce conversion film: (a) bare alloy, (b) with a film formed by optimal condition and (c) with a film formed by non-optimal condition

小时的析氢量(ml/cm^2)作为耐蚀性的评价标准. 图 1 分别给出了主盐浓度、pH 和成膜促进剂用量与析氢量的关系.

正交试验极差分析的结果表明: 铈盐浓度因素的极差最大(0.232), 表明处理液中铈盐的浓度对形成的化学转化膜的耐蚀性影响最大; 溶液 pH 的影响次之(极差为 0.062), 而成膜促进剂的用量影响最弱(极差为 0.015). 根据极差分析的结果, 处理液主盐浓度选取 8000×10^{-6} 的效果最好; pH 应选择 2.5; 成膜促进剂的用量为 30 ml/L. 由于成膜促进剂用量影响很小, 20 ml/L 时成膜效果也很好, 考虑到成本因素选用 20 ml/L. 基于以上分析, 最终确定 AZ91D 镁合金铈盐转化处理工艺参数如下: 铈酸盐浓度 8000×10^{-6} ; 溶液 pH 为 2.5; 成膜促进剂的用量为 20 ml/L.

2.2 铈盐转化膜的表面形貌

图 2(a) 为铸态 AZ91D 镁合金的显微组织, 基体相为 α 相, β 相沿晶界连续分布. 研究表明: α 相和 β 相的自腐蚀电位分别为 -1.73 V 和 -1.0 V , 在腐蚀介质中合金内部将形成腐蚀微电池, 降低耐蚀性能^[3]. 图 2(b) 为最佳成膜条件下, 成膜 20 min 的表面形貌, 可以看出膜层较均匀, 无明显缺陷. 图 2(c) 为非最佳条件下成膜的表面形貌, 可以看出膜层疏松多孔, 有缺陷.

2.3 电化学腐蚀行为

图 3 为未转化处理样品和稀土盐转化处理的样品在 3.5 mass% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线. 基体的自腐蚀电位为 -1.645 V ; 转化处理之后, 自腐蚀电位提高到 -1.57 V , 自腐蚀电流密度减小约了一个数量级. 图 4 为未转化处理样品和稀土盐转化处理的样品在 $0.15 \text{ mol/L H}_3\text{BO}_3/0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 缓冲溶液中的动电位极化曲线. 基体的自腐蚀电位为 -1.88 V ; 转化处理之后, 自腐蚀电位提高到 -1.622 V , 自腐蚀电流密度减小了一个数量级. 在两种腐蚀介质中, 自腐蚀电位都有不同程度的正移, 表明材料发生电偶腐蚀而受到破坏的倾向性减小; 在相同的极化电位下, 转化处理后的样品的极化电流密度降低, 腐蚀速度减小, 表明稀土盐转化膜层对基体起到一定的防护作用.

3 结论

1. 在以稀土铈盐为主要成分的镁合金化学转化处理工艺中, 集气法测定了膜层的耐蚀性, 确定了最佳成膜工艺: 铈酸盐浓度 8000×10^{-6} ; 溶液 pH 为 2.50; 成膜促进剂的用量为 20 ml/L.

2. 转化液处理后, 机体表面形成一层均匀的转化膜.

3. 经过转化处理后的合金在腐蚀溶液中自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流密度减小一个数量级, 可见转化膜对机体起到一定防护作用.

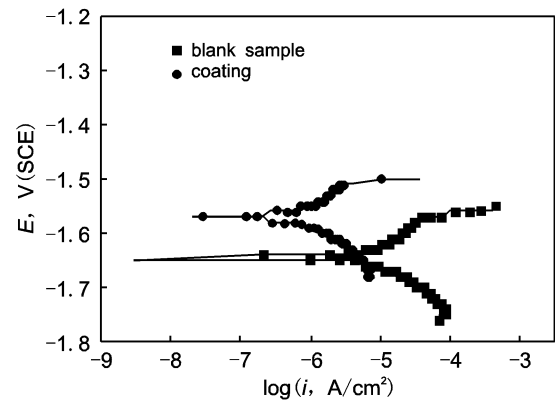


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of AZ91D alloy with and without conversion film in 3.5% NaCl solution

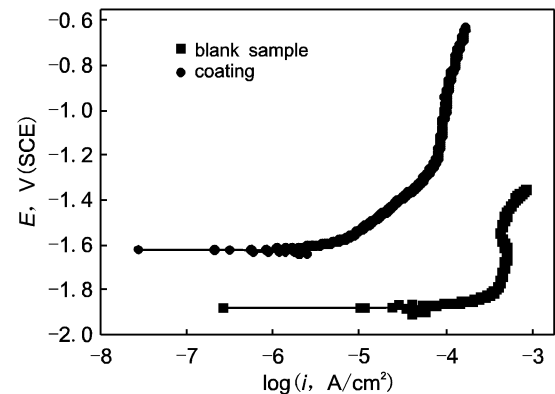


Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of AZ91D alloy with and without conversion film in borate buffer solution

参考文献:

- [1] Rudd A L, Breslin Carmel B, Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 275.
- [2] Genevieve B, Nadine P. The corrosion of pure Magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 471.
- [3] McIntyre N S, Chen C. Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions[J]. Corrosion Science, 1998, 40: 1697.
- [4] Manuele D, Katya B, Enrico N, et al. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172: 227.
- [5] 张勇, 许越, 周德瑞, 等. 稀土铈对 AZ91 镁合金表面腐蚀性能的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(6): 376.
- [6] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等. AZ91 镁合金表面稀土转化膜的制备及耐蚀性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23: 40.