

化学转化膜对镁合金抗腐蚀性的影响

金华兰¹, 杨湘杰², 危仁杰², 陈祥²

(1. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031; 2. 南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031)

摘要: 利用扫描电镜、X 射线衍射和质量损失等手段, 研究预处理前后的表面形貌及质量变化和锡酸盐化学转化膜层表面形貌及其相组成, 采用盐雾和湿热试验箱检验膜层的抗腐蚀性能。结果表明: 预处理前后镁合金表面相组成基本不变, 质量减少主要发生在酸洗阶段, 但变化不大; 由于发生化学腐蚀和电化学腐蚀, 预处理后表面在相界处出现较深的狭缝。化学转化膜层主要由 Mg、Al₁₂Mg₁₇ 和 MgSnO₃·3H₂O 组成, 表面由细小近球形颗粒密积而成, 颗粒之间存在缝隙。经盐雾和湿热检测, 化学转化膜层可以大大提高镁合金基体的抗腐蚀性。

关键词: 镁合金; 锡酸盐; 化学转化膜; 抗腐蚀性

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

Effect of chemical conversion film on corrosion resistance of magnesium alloy

JIN Hua-lan¹, YANG Xiang-jie², WEI Ren-jie², CHEN Xiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. School of Mechanical and Electronic Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The changes of morphology and mass in the process of pretreatment, the morphology and the phase constitution of chemical conversion film formed by stannate were studied using scanning electron microscope, X-ray diffraction and the mass loss method. The corrosion resistance of film were studied by salt spay test and damp test. The results show that the phase constitution before and after pretreatment is almost changeless and the mass diminishes a litter during acidic solution, and because of chemistry and electrochemistry corrosion, the deep micro flaw appears near between α and β phases. The conversion film is mainly composed of Mg, Al₁₂Mg₁₇ and MgSnO₃·3H₂O, and the fine sphericity grain forms on the surface. The film can provide a good protection for the magnesium alloy.

Key words: magnesium alloy; stannate; chemical conversion film; corrosion resistance

镁合金以其密度低, 比强度、比刚度高, 具有良好的导热性、电磁屏蔽性、减振性以及绿色环保等优点, 成为新一代结构件及电子器材外壳材质的主流, 广泛应用于航空航天、汽车、电子通讯等领域。但是, 由于镁是极活泼的金属, 其耐蚀性极差, 制约了镁合金的使用^[1-2]。因此, 镁合金作为结构材料使用时必须进行适当的表面处理, 以提高其耐蚀性^[3-4]。

国内外采用的防腐措施主要有: 化学转化处

理^[5-6], 阳极氧化、微弧氧化^[7-8], 离子注入技术、激光表面合金化^[9-10], 化学镀及电镀^[11]等。化学转化处理是目前备受关注的方法之一, 而其他处理方法均存在工艺复杂, 成本较高, 操作复杂, 工艺不稳定等问题^[12]。但是化学转化法采用的防腐处理剂大都含铬或其他重金属, 对环境与人体都有危害。目前国内外许多学者正在研究无铬系化学表面处理, 如 Hawke 等^[6]对镁合金 AM60B 进行磷酸盐-高锰酸盐处理, 在

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474007); 科技部科技型中小企业技术创新基金资助项目(06C26213600314)

收稿日期: 2006-09-30; 修订日期: 2007-02-28

通讯作者: 杨湘杰, 教授; 电话: 0791-3969611; E-mail: yangxj@ncu.edu.cn

镁合金表面得到一层转化膜, 研究发现, 膜的颜色和厚度对处理时间非常敏感; 尹建军等^[13]研究直接在镁合金表面上镀锌; 霍宏伟等^[14]研究在镁合金表面上化学镀镍, 但基体结合力差。这些无铬系处理方法生成的化学转化膜较薄, 耐蚀性、附着力都较低。为此, 本文作者以 AZ91D 镁合金为研究对象, 对其进行锡酸盐转化处理, 研究预处理过程以及化学转化膜的成分、膜层形貌和耐腐蚀性能。

1 实验

实验材料为 AZ91D 镁合金, 其成分如表 1 所示。样品尺寸为 100 mm×50 mm×3 mm 和 15 mm×10 mm×5 mm 的长方形薄板。溶液成分及其操作条件如下。脱脂工艺为: $w(\text{NaOH})=5\% \sim 10\%$, 加少许表面活性物质, 于 88~94 °C 脱脂 20~30 min。酸洗工艺为: $\rho(\text{HF})=40 \text{ g/L}$, $\rho(\text{乙二醇})=30 \text{ g/L}$, 在室温进行超声波作用 1~2 min。碱洗工艺为: $w(\text{NaOH})=20\% \sim 30\%$, 在室温碱洗 25~30 min。生成化学转化膜工艺为: $\rho(\text{NaOH})=8 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Na}_2\text{SnO}_3)=45 \sim 55 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)=30 \sim 45 \text{ g/L}$, $\rho(\text{NaAc})=5 \sim 10 \text{ g/L}$, 于 50~70 °C 进行 20~35 min。封孔工艺为: $\rho(\text{Na}_2\text{SiO}_3)=50 \sim 60 \text{ g/L}$, 温度在 90 °C 以上。

表 1 AZ91 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of AZ91D alloy (mass fraction, %)

Al	Zn	Mn	Si
7.5~9.0	0.2~0.8	0.15~0.5	0.25
Cu	Ni	Fe	Mg
0.1	0.01	0.08	Bal.

采用德国赛多利斯股份公司生产的 BS 224S 天平来称量预处理前后镁合金试样的质量变化。使用 Quanta-200 型环境扫描电子显微镜(ESEM)对镁合金基体、预处理后、化学转化膜层的显微形貌进行观察分析, 加速电压为 20.0 kV, 束斑直径为 2~3 μm , 探测深度为 2~3 μm 。用多功能 X 射线衍射仪确定镁合金基体及转化膜的晶体结构及相组成, 运用 Cu 靶, 加速电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描速度为 8 (°)/min, 步进为 0.017°~0.019°, 扫描范围为 10°~80°。时间为 1.0 s, 波长为 0.154 056 nm。使用 YWX/F 型盐雾腐蚀试验箱对化学转化膜进行盐雾实验, 腐蚀介质为 pH=7 的 5% NaCl 水溶液, 被测试样表面与垂直方向成 30°, 相邻试样保持行间距不小于 7.5 cm, 连

续喷雾。采用 SH010 型恒定湿热试验箱检验膜层的抗湿热性能。

2 结果与讨论

2.1 预处理对表面状况的影响

图 1 和图 2 所示分别为 AZ91D 镁合金基体的显微组织和 XRD 谱。由图可见, AZ91D 基本上为 Mg 和网状结构的 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 组成, 通过能谱分析可确定它们分别为 α 相和 β 相。

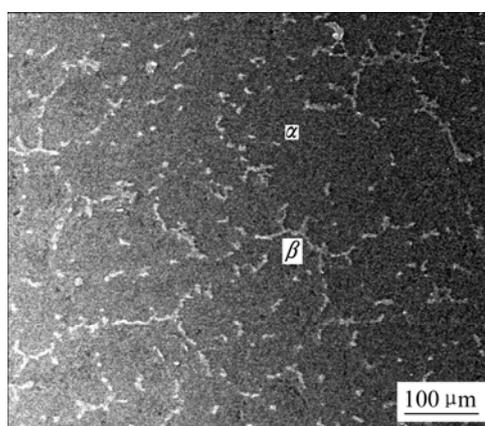
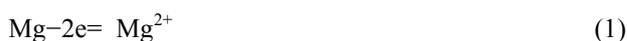


图 1 AZ91D 合金的显微组织

Fig.1 Microstructure of AZ91D alloy

通过大量实验发现, 试样在碱性除油脱脂阶段质量并无损失, 一般还会略有增加。而酸洗几分钟后, 试样质量就有损失, 可见试样的腐蚀主要集中在酸性浸蚀阶段, 最大质量损失一般为 5~6 mg, 其质量损失曲线如图 3 所示。图中列举了 4 个试样的质量损失曲线。由于基体相与第二相具有不同的电极电位, 分别为 -1.73 和 -1.0 V(相对甘汞电极), 两个相之间存在较明显的电极电位差, 因此镁基体(阳极)与内部合金相(阴极)之间在水溶液中就易发生电化学腐蚀, 使基体金属溶解, 反应式为:

阳极反应:



阴极反应:



腐蚀反应:



从 Pourbaix 的 Potential-pH 图^[15]来看, 镁在酸性环境中很容易被腐蚀, 而在碱性环境中不易被腐蚀,

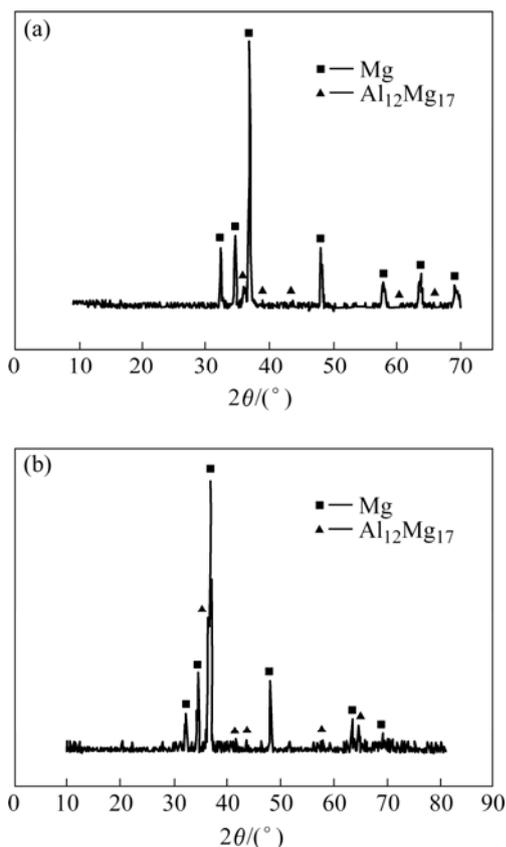


图 2 AZ91D 预处理前后的 XRD 谱
 Fig.2 XRD patterns of AZ91D alloy before and after pretreatment: (a) Untreated; (b) Treated

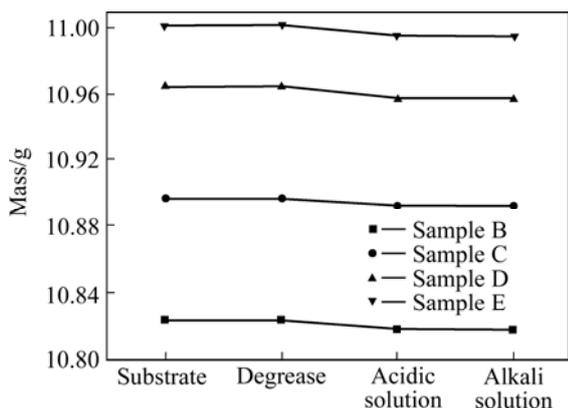


图 3 不同试样预处理阶段质量损失的曲线图
 Fig.3 Mass loss curves of different samples in pretreatment

甚至容易被钝化, 这和实验结果相符。当试样进行碱洗时, 阴极反应的 OH^- 增加, 抑制了反应进行; 当进行酸洗时, H^+ 增加, 和 OH^- 发生中和反应, 促进腐蚀反应的进行, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 同时酸洗溶液中存在 F^- , 可能发生如下反应:



由于 MgF_2 难溶于水, 生成的 MgF_2 也沉淀在金属的表面, 可以有效地阻碍阳极的溶解, 抑制在相界上的腐蚀。所以酸洗阶段质量虽有损失但是变化不大, 从预处理前后的 XRD 谱(图 2)可以看出, 处理前后试样的相成分没有变, 只是衍射峰有些改变。

AZ91D 在碱性脱脂前后的表面形貌没有明显变化, 形貌改变主要发生在酸洗阶段(见图 4)。由于构成镁合金基体的固溶体 α 相活性高, 所以在酸性浸蚀中被优先溶解。同时由于基体相和第二相之间存在明显的电极电位差, 易发生电化学腐蚀, 所以合金也表现出明显的相界腐蚀, 在基体相和第二相间形成较深的狭缝和网状不连续沉淀。由于表面的合金成分(Al、Zn 等)被部分溶解除去, 因而抑制了局部电偶腐蚀。

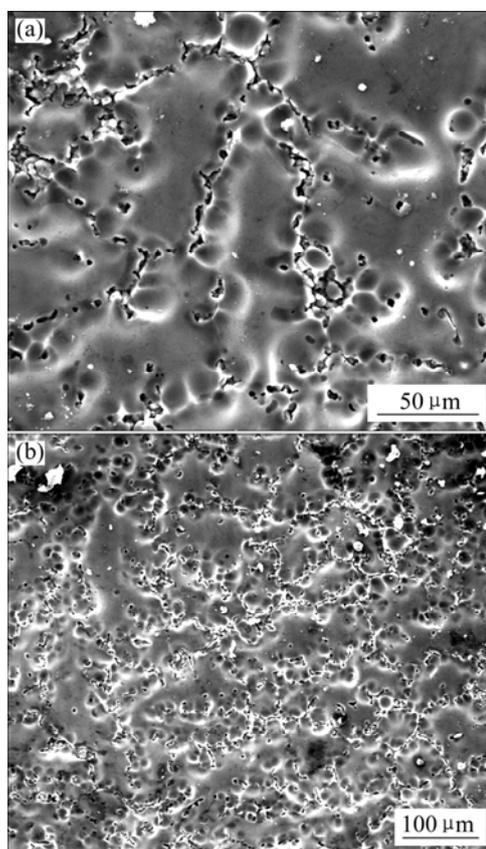


图 4 AZ91D 酸洗后的表面形貌
 Fig.4 Surface morphologies of AZ91D treated by acidic solution

2.2 化学转化膜层的相成分和组织以及耐腐蚀性能

图 5 所示为锡酸盐膜层的表面和截面的形貌。由图 5(a)可见, 转化膜层均匀、致密且光滑, 由细小近球形(鹅卵石状)颗粒密积而成, 颗粒之间存在缝隙, 为后处理(喷涂、电镀等)过程提供良好的吸附条件。由图 5(b)可见, 膜层与基体结合良好, 厚度约为 $4 \mu\text{m}$,

局部夹有微小白色沉淀物。由于镁基体通过电化学腐蚀生成 Mg^{2+} ，化学转化溶液中含有 SnO_3^{2-} ，所以它们发生化学反应生成了 $MgSnO_3 \cdot 3H_2O$ 。由转化处理前后的 XRD 谱(见图 6)可知，化学转化膜层中增加了 $MgSnO_3 \cdot 3H_2O$ ，其反应式为

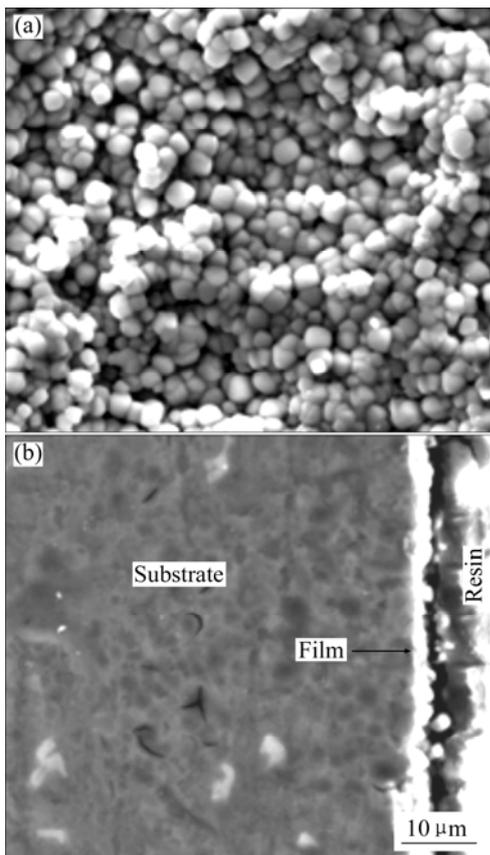


图 5 锡酸盐膜层的表面(a)和截面(b)形貌
Fig.5 Surface(a) and cross section(b) morphologies of stannate conversion film

图 7 所示为不同表面状况的镁合金在盐雾和湿热实验箱中的抗腐蚀时间图。由图可见，生成锡酸盐膜层的镁合金抗盐雾和湿热性能明显增强。镁合金试样耐盐雾和湿热实验结果为：1) 表面状况为锡酸盐转化膜，经盐雾实验 32 h 后，试样表面未出现明显变化，表面膜层基本完整；经湿热实验 180 h 后，试样表面未出现明显变化，表面轻微变色，膜层无起泡、生锈和脱落现象。2) 表面状况为其他化学转化膜，经盐雾实验 12 h 后，试样均呈全面腐蚀，腐蚀产物大量堆积；经湿热实验 102 h 后，试样表面起泡小于 20%，局部 4% 以下。3) 表面状况为镁合金基体，经盐雾实验 8 h，试样呈全面腐蚀，白色块状腐蚀产物大量堆积；经湿

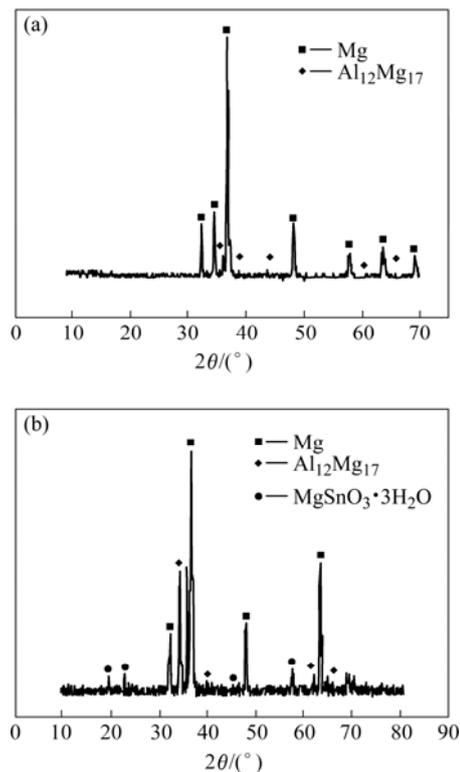


图 6 AZ91D 合金锡酸盐转化处理前后的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of AZ91D before and after stannate conversion treatment: (a) Untreated; (b) Treated

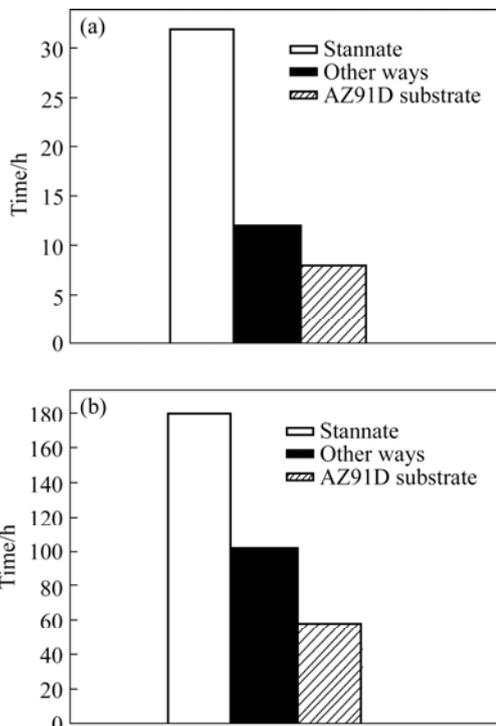


图 7 AZ91D 合金在盐雾(a)和湿热性(b)实验中的抗腐蚀时间图
Fig.7 Corrosion resistance time of AZ91D subjected to salt spray test (a) and damp test (b)

热实验 58 h 后,试样表面严重变色,表面起泡超过 50%,生锈面积达 30%以上,表面出现斑驳脱落现象。

可见,有锡酸盐膜层的镁合金经过腐蚀后,表面没有明显变化,而其他两种表面状况的镁合金都已经全面腐蚀。由此可知,锡酸盐化学膜层可以大大提高镁合金基体的防腐性能,而且比其他几种化学处理方法的防腐蚀性能更好。

3 结论

1) 预处理前后试样相组成基本不变,质量减少主要发生在酸洗阶段,但变化不大,处理后表面在相界面处出现较深的狭缝。

2) 锡酸盐化学转化膜层的相组成主要为 Mg、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 $\text{MgSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,表面由细小近球形颗粒密积而成,颗粒之间存在缝隙。

3) 化学转化膜层可以大大提高镁合金防腐性能。

REFERENCES

- [1] 谷长栋,连建设,李光玉,牛丽媛,江中浩. AZ91D 镁合金的化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 271-274.
GU Chang-dong, LIAN Jian-she, LI Guang-yu, NIU Li-yuan, JIANG Zhong-hao. Electroless nickel plating on AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(5): 271-274.
- [2] Froes F H, Ward-Close C M. Processing of light metals for enhanced performance [J]. J Mater Process Technol, 1995, 48(1): 667-673.
- [3] 曾爱平,薛颖,钱宇峰,王志杰. 镁合金的化学表面处理[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 55-56.
ZENG Ai-ping, XUE Ying, QIAN Yu-feng, WANG Zhi-jie. Chemical surface treatment for magnesium alloy[J]. Corrosion and Protection, 2000, 21(2): 55-56.
- [4] 金华兰,危仁杰,杨湘杰. 镁合金非铬酸盐表面处理[J]. 材料保护, 2004, 37(7): 27-28.
JIN Hua-lan, WEI Ren-jie, YANG Xiang-jie. Non-chromate surface treatment of magnesium alloy [J]. Materials and Protection, 2004, 37(7): 27-28.
- [5] 吴纯素.化学转化膜[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 1-5.
WU Chun-su. Chemical conversion film[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 1-5.
- [6] Hawke D, Albright D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium[J]. Metal Finishing 1995, 93(10): 34-38.
- [7] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,雷廷权. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐腐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.
JIANG Bai-ling, ZHANG Shu-fen, WU Guo-jian, LEI Ting-quan. Microflaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion-resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 454-457.
- [8] Sachiko O. Oxide films formed on magnesium and magnesium alloys by anodizing and chemical conversion coating[J]. Corrosion Reviews, 1998, 16(1/2): 175-190.
- [9] Subramanian R, Srcars S, Mazumder J. Laser adding of zirconium on magnesium for improved corrosion properties[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26: 951-956.
- [10] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H, Sahu R P. Electro less nickel plating on magnesium alloy[J]. Metal Finishing, 1998, 96(3): 10-17.
- [11] Hiroyuki U, Matsufumi T, Tetsuji I. Corrosion resistance of the casting AZ91D magnesium alloys with paint finishing[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1998, 48(5): 248-255.
- [12] 张勇,许越,周德瑞,陈湘,吴正勇,崔国峰. 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(3): 376-378.
ZHANG Yong, XU Yue, ZHOU De-rui, CHEN Xiang, WU Zheng-yong, CUI Guo-feng. Effect of Ce on corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2002, 34(3): 376-378.
- [13] 尹建军,李元东,梁卫东,郝远. 镁合金表面电镀锌的预处理工艺研究[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(1): 36-38.
YIN Jian-jun, LI Yuan-dong, LIANG Wei-dong, HAO Yuan. Investigation of pretreatment process with zinc-plating for magnesium alloy electroplating[J]. Journal of Gansu University of Technology, 2003, 29(1): 36-38.
- [14] 霍宏伟,李瑛,王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 14-17.
HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui. Electroless nickel plating on the AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(1): 14-17.
- [15] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions[M]. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974: 141.

(编辑 杨幼平)