

载波钝化对 AZ91D 镁合金锡酸盐化学转化膜耐蚀性能的影响

刘晓兰¹ 陈杰¹ 曹靖涛¹ 崔中雨¹ 张涛¹ 邵亚薇¹ 孟国哲¹ 王福会^{1,2}

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院腐蚀与防护实验室 哈尔滨 150001;

2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要: 用载波钝化方法控制 AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜成膜过程, 用扫描电镜 (SEM) 观察该转化膜的表面形貌, 用极化曲线和电化学阻抗谱研究载波钝化对该转化膜耐蚀性能的影响。结果表明, 载波钝化使 AZ91D 镁合金表面生成一层颗粒直径略大于传统浸泡处理的锡酸盐转化膜, 其耐蚀性能显著提高。

关键词: AZ91D 镁合金 EIS 载波钝化 转化膜 耐蚀性

中图分类号: TG174.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 05-0341-06

1 前言

镁合金因质量轻密度小日益受到广泛的关注, 但是它的化学性质活泼, 在大气和潮湿环境下极易受到腐蚀。目前, 提高镁合金耐蚀性的方法主要有化学转化膜处理、阳极氧化、等离子微弧阳极氧化、表面渗层和激光表面处理等等。其中化学转化膜处理是镁合金表面防护的一个有效方法。传统的铬酸盐法工艺成熟, 转化膜的耐蚀性能好, 但由于使用了六价的铬, 严重污染环境, 对人体有害, 世界环保组织已经在逐步淘汰含有铬酸盐的转化工艺。近年来, 无铬化学转化膜处理工艺相继出现, 如磷酸盐膜、磷酸-高锰酸钾膜、锡酸盐膜和稀土转化膜等, 都具有较好地防护效果^[1~10]。Elsentriecy 等^[11]和 Mansfeld 等^[12]在直流条件下对 AZ91D 镁合金进行锡酸盐化学转化处理, 成功获得了膜层更均匀且耐蚀性能更好的锡酸盐转化膜。由于在直流电流条件下便于控制转化膜的形成过程, 因而形成的转化膜比传统浸泡处理 (imm) 的转化膜具有更好的致密性。

载波钝化 (AC) 技术是在直流基础上叠加一个一定频率、幅值和波形的交变电信号, 具有能耗少且无污染的优点。目前载波钝化技术已广泛地应用于奥氏体不锈钢钝化膜处理中, 其钝化膜厚度和耐蚀性能显著提高, 且稳定性要远远优于相同条件下的直

流钝化膜^[13~15]。

本研究借鉴了不锈钢载波钝化技术, 控制 AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜的形成过程。利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察载波钝化后的 AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜表面形貌。通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究载波钝化对 AZ91D 镁合金腐蚀行为的影响。

2 实验方法

实验材料为压铸镁合金 AZ91D, 其化学成分 (mass%) 为 Al 9.03, Zn 0.73, Mn 0.205, Si 0.0018, Cu 0.0010, Ni 0.0003, Fe 0.0012, Mg 为余量。试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm, 用环氧树脂密封, 露出 1 cm² 的工作面。用 2000# 金相砂纸打磨, 去离子水清洗并吹干。锡酸盐转化液的主要成分为 0.25 mol/L Na₂SnO₃·3H₂O, 0.073 mol/L CH₃COONa·3H₂O, 0.13 mol/L Na₃PO₄·12H₂O 和 0.05 mol/L NaOH。成膜温度为 60 ℃, 成膜时间为 1 h。腐蚀介质为 0.05 mol/L NaCl+0.01 mol/L NaOH 溶液。

载波钝化 载波的交变电信号的示意图如图 1 所示。载波钝化所选交变电场为频率 $f=10$ Hz, 幅值 $A=2900$ mV 方形波, 占空比为 1/200。载波钝化的锡酸盐转化膜 (AC-CC) 是将锡酸盐溶液加热至 60 ℃ 后, 把 AZ91D 镁合金试样置于锡酸盐溶液中, 采用三电极体系 (参比电极 of 高温参比电极), 利用 Zahner IM6ex 电化学工作中的 PVI 模块控制成膜过程, 成膜时间为 1 h。而浸泡处理的锡酸盐转化膜 (imm-

定稿日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50601007) 资助

作者简介: 刘晓兰, 1979 年生, 女, 博士生, 研究方向为镁合金腐蚀与防护

通讯作者: 张涛, E-mail: zhangtao@hrbeu.edu.cn

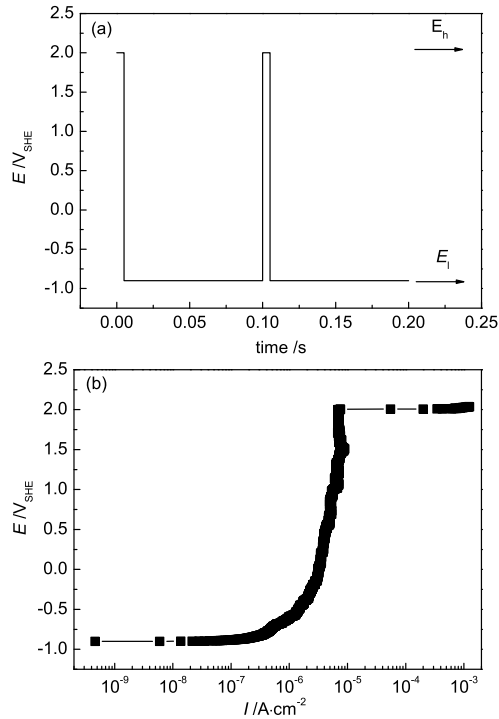


Fig.1 Schematic illustration of the AC passivation (a) locations of the square wave in comparison with anodic polarization curve, (b) anodic polarization curve in the AC passivation solution

CC) 只是将 AZ91D 镁合金浸泡于 60 °C 的锡酸盐溶液中 1 h。

表面形貌和耐蚀性能测试 用扫描电镜 (SEM) 观察锡酸盐转化膜表面形貌。通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 研究载波钝化对 AZ91D 镁合金腐蚀行为的影响。电化学测量为常用的三电极系统, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为 Ag/AgCl。电化学测试采用 AUTOLAB 电化学工作站。动电位极化曲线是从开路电位开始阳极扫描, 扫描速率为 0.9 mV/s。交流阻抗测量频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 扰动信号为 5 mV。腐蚀介质为 0.05 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaOH。

3 结果与讨论

3.1 锡酸盐转化膜的形貌和成分

浸泡和载波钝化后, 合金表面均被一层细小的球形颗粒均匀覆盖, 且载波钝化后 (图 2b) 的颗粒直径略大于浸泡处理的 (图 2a)。

3.2 载波钝化对锡酸盐转化膜耐蚀性能的影响

3.2.1 极化曲线 由动电位极化曲线测试结果 (图 3) 知, 合金基体的极化曲线为活性溶解特征, 经转化膜处理后合金的极化曲线呈现明显的钝化特征。载波钝化后合金的击穿电位 $E_b = 1.366 \text{ V}_{\text{SHE}}$, 比浸泡处理的 $E_b = -0.64 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 提高了约 2 V。同时, 载波钝化后合金的维钝电流密度 I_{pass} 明显低于浸泡处理。

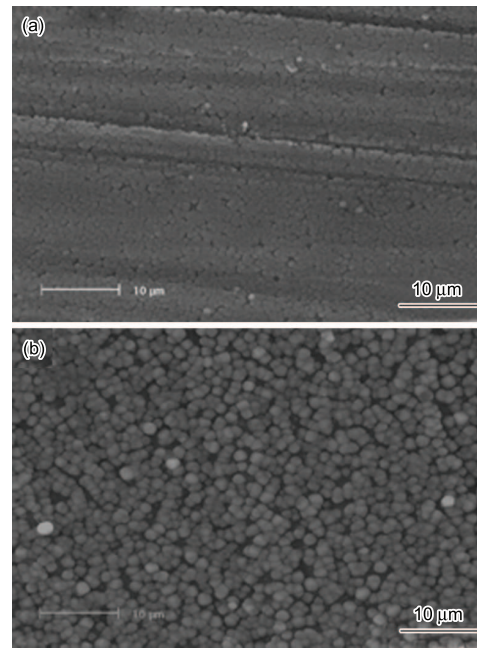


Fig.2 Surface morphologies of (a) imm-CC and (b) AC-CC

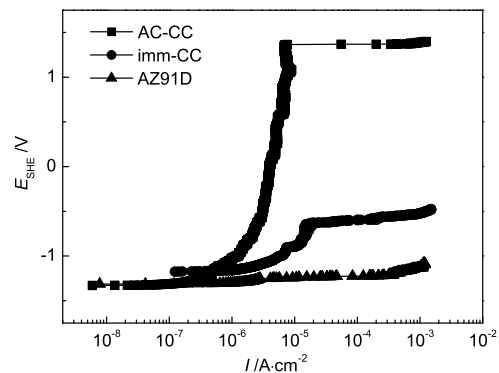


Fig.3 Anodic polarization curves of AZ91D alloy, imm- and AC-CC

击穿电位越高, 维钝电流越低, 说明材料的耐蚀性能越好。以上实验结果说明, 用载波钝化控制转化膜的成膜过程, 锡酸盐转化膜的耐蚀性能显著提高。

3.2.2 电化学阻抗谱 图 4 为基体、浸泡和载波钝化后的 AZ91D 镁合金的 EIS 谱, 对应的等效电路图见图 5。对于基体和浸泡处理后的合金, 其等效电路如图 5a 和图 5b 所示, 其中 R_s 为溶液电阻, R_t 、 C_{dl} 分别为电荷转移电阻和双电层电容, R_{ads} 为吸附电阻, L 为感抗。对于载波钝化后的合金, 其等效电路如图 5c 所示, 其中 R_{pore} 为膜层的孔隙电阻, CPE_c 为膜层电容。

由 EIS 谱图可知, 腐蚀 0 h (图 4a, 4b) 阻抗弧和阻抗模值依次为载波钝化 > 浸泡处理 > 基体, 阻抗弧和阻抗模值越大, 说明腐蚀越缓慢, 因此此时合金耐蚀性能排序依次为载波钝化 > 浸泡处理 > 基体。腐蚀 18 h (图 4c, 4d), 载波钝化后合金的阻抗弧和阻抗模值变化不大, 基体和浸泡处理的合金阻抗弧缩

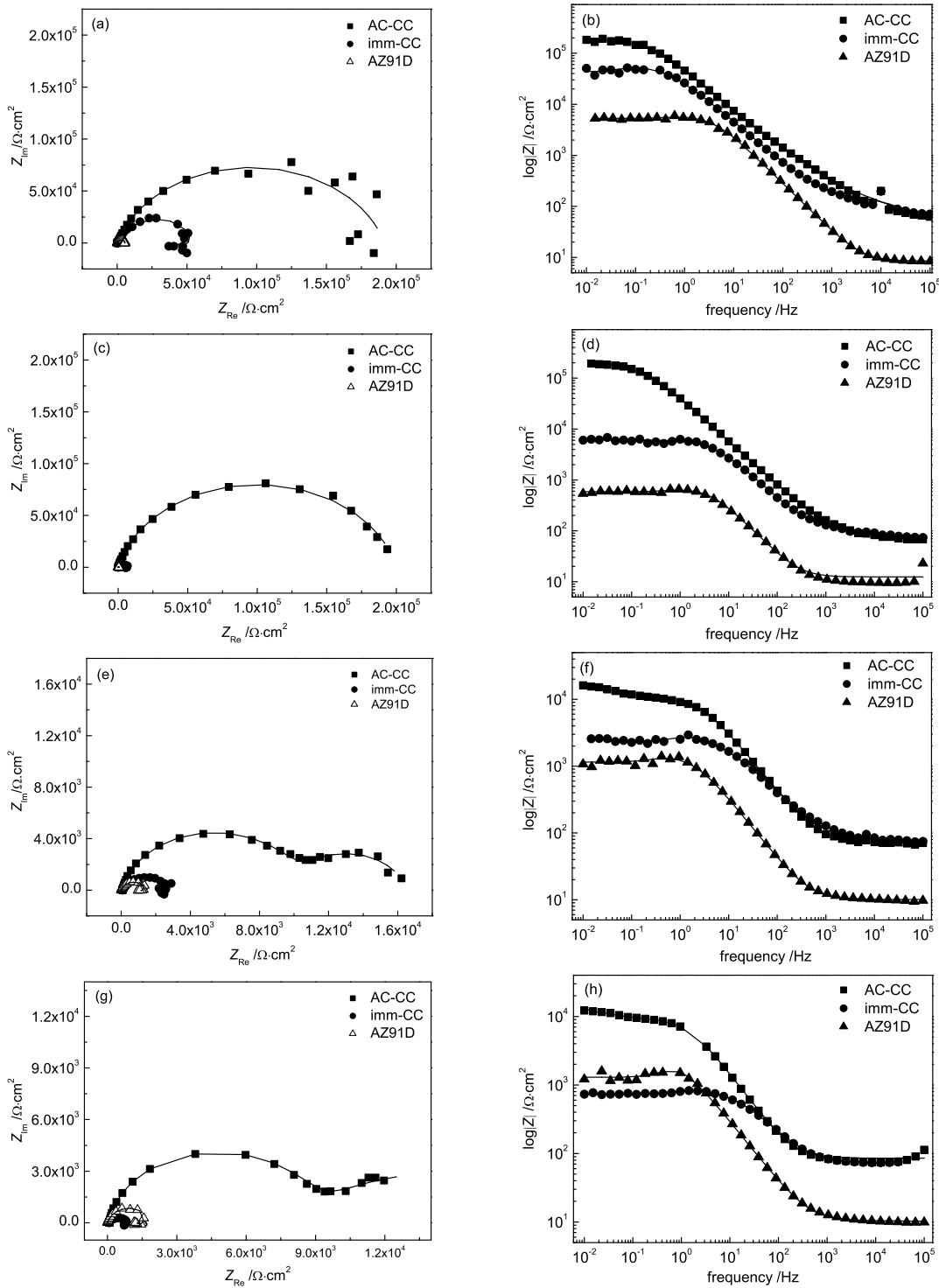


Fig.4 EIS of AZ91D alloy, imm- and AC-CC after (a,b) 0 h, (c,d) 18 h, (e,f) 40 h, (g,h) 110 h exposure periods

小且阻抗模值降低了约一个数量值,这说明腐蚀 18 h 后,基体和浸泡处理的合金耐蚀性能变差,腐蚀加剧,而载波钝化的合金仍具有很好的耐蚀性能。腐蚀 40 h (图 4e, 4f),基体、浸泡和载波钝化后的合金的阻抗弧和模值均减小,说明随着腐蚀时间延长,腐蚀加速。腐蚀 110 h (图 4g, 4h) 后,阻抗弧和阻抗模值依次为载波钝化 > 基体 > 浸泡处理,说明载波钝化

的转化膜能较长时间保护合金,提高合金的耐蚀性能。

利用 ZSimpWin 软件对测得的阻抗数据进行拟合。取 $f=0.01$ Hz 下的阻抗模值 $|Z|$ 作图,如图 6 所示。可以看出,合金的阻抗模值 $|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ 排序为载波钝化 > 浸泡处理 > 基体。阻抗模值越大,说明耐蚀性能越好,因此合金耐蚀性能排序依次为载

波钝化 > 浸泡处理 > 基体。

对锡酸盐转化膜的孔隙电阻随时间的变化作图, 如图 7 所示。经载波钝化的锡酸盐转化膜孔隙电阻显著高于浸泡处理的。孔隙电阻越大, 说明膜的致密性越好。所以载波钝化后形成更致密的锡酸盐转化膜。

利用下式对浸泡和载波钝化后的锡酸盐转化膜孔隙率进行计算,

$$P = \left(\frac{R_{p,AZ91D}}{R_p} \right) \times 10^{-\frac{-\Delta E_{\text{corr}}}{b_a}} \quad (1)$$

其中, P 为孔隙率; $R_{p,AZ91D}$ 和 R_p 分别为 AZ91D 镁合金基体极化电阻和锡酸盐转化膜的极化电阻; ΔE_{corr} 为基体与锡酸盐转化膜的腐蚀电位差值; b_a 为基体的 Tafel 斜率, 由极化曲线 (图 3) 知 b_a 为 214 mV/dec。 $|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ 近似为 R_p 。 E_{corr} 值如表 1 所示。

对孔隙率随时间的变化作图 (图 8)。可知, 载波钝化后锡酸盐转化膜的孔隙率明显低于浸泡处理的。孔隙率降低, 说明侵蚀性离子扩散侵入形成蚀孔的时间越长, 材料的耐蚀性越好。

以上研究结果表明, 与浸泡处理相比, 载波钝化显著提高了锡酸盐转化膜致密性和孔隙率, 从而提

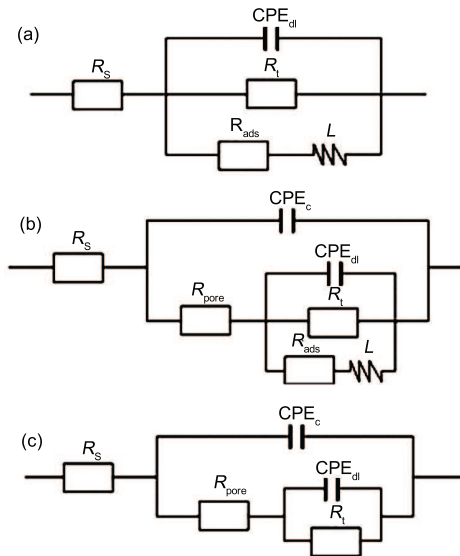


Fig.5 Equivalent circuit proposed to fit the experimental EIS data (a) AZ91D alloy (b) imm-CC and (c) AC-CC

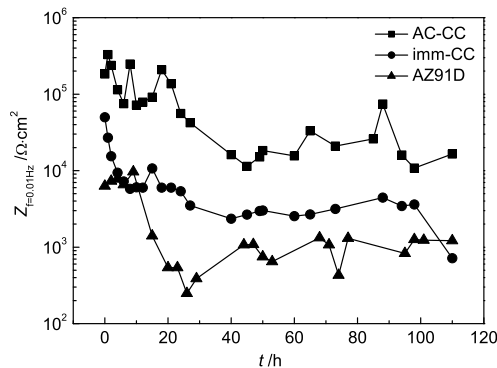


Fig.6 The $|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ of AZ91D alloy, imm- and AC-CC during the various exposure periods

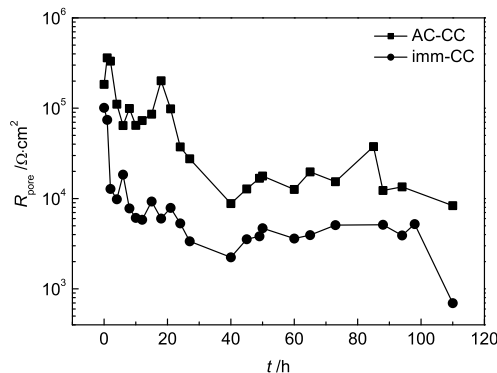


Fig.7 The pore resistance R_{pore} of imm- and AC-CC during the various exposure periods

Table 1 Corrosion potential (E_{corr}) of AZ91D alloy, imm- and AV-CC during the exposure period (mV)

time/h	AZ91D	imm-CC	AC-CC
0	-1.462	-1.359	-1.586
1	-1.357	-1.445	-1.557
2	-1.360	-1.495	-1.568
4	-1.440	-1.486	-1.576
6	-1.505	-1.472	-1.588
8	-1.434	-1.490	-1.581
15	-1.481	-1.420	-1.423
24	-1.453	-1.432	-1.539
27	-1.462	-1.438	-1.573
40	-1.395	-1.430	-1.541
45	-1.439	-1.425	-1.500
49	-1.527	-1.431	-1.509
50	-1.526	-1.392	-1.485
60	-1.515	-1.458	-1.543
65	-1.525	-1.430	-1.520
73	-1.535	-1.467	-1.516
85	-1.283	-1.460	-1.523
94	-1.448	-1.457	-1.583
98	-1.700	-1.401	-1.525
110	-1.311	-1.523	-1.494

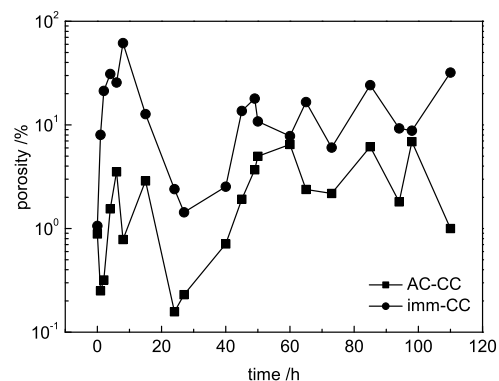


Fig.8 The porosity of imm- and AC-CC during the various exposure periods

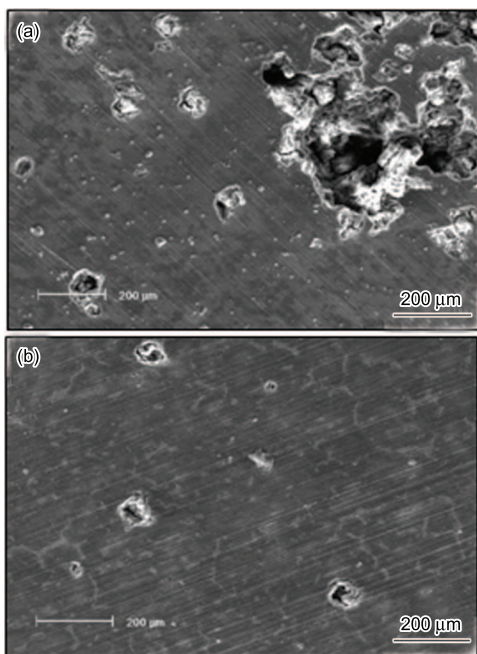


Fig.9 Corrosion morphologies of (a) imm-CC and (b) AC-CC after 110 h exposure in 0.05 mol/L NaCl+0.01 mol/L NaOH solution

高锡酸盐转化膜耐蚀性能。

3.3 腐蚀形貌

试样在 0.05 mol/L NaCl+0.01 mol/L NaOH 腐蚀溶液中 110 h 后的腐蚀形貌 (图 9) 呈现, 经浸泡处理的试样 (图 9a) 表面出现了严重的大面积腐蚀; 而经载波钝化后的试样 (图 9b) 表面只有少量的点蚀坑。这说明载波钝化后合金耐蚀性能显著提高, 这也进一步验证了极化曲线和电化学阻抗谱的结论。

4 结论

载波钝化后, AZ91D 镁合金的表面生成一层更致密的锡酸盐转化膜, 更有效地保护基体。

载波钝化后 AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜的耐蚀性能显著提高。在腐蚀溶液中 110 h 后, 经浸泡处理的试样表面出现了严重的大面积腐蚀; 而经载波钝化后的试样表面只有少量的点蚀坑。

参考文献

- [1] Zucchi F, Frignani A, Grassi V, et al. Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy [J]. *Corros. Sci.*, 2007, 49(12): 4542-4552
- [2] Zhao M, Wu S, Luo J, et al. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 200(18-19): 5407-5412
- [3] Zhao M, Wu S, An P, et al. Growth of multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy through conversion treatment [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2007, 427(1-2): 310-315
- [4] Dabalà M, Brunelli K, Napolitani E, et al. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 172(2-3): 227-232
- [5] Niu L, Jiang Z, Li G, et al. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 200(9): 3021-3026
- [6] Chong K, Shih T. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 80(1): 191-200
- [7] Ardelean H, Frateur I, Marcus P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings [J]. *Corros. Sci.*, 2008, 50(7): 1907-1918
- [8] Yang K, Ger M, Hwu W, et al. Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 101(2-3): 480-485
- [9] Rudd A, Breslin C, Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium [J]. *Corros. Sci.*, 2000, 42(2): 275-288
- [10] Elsentriecy H, Azumi K, Konno H. Improvement in stannate chemical conversion coatings on AZ91D magnesium alloy using the potentiostatic technique [J]. *Electrochim. Acta.*, 2007, 53(2): 1006-1012
- [11] Elsentriecy H, Azumi K, Konno H. Effects of pH and temperature on the deposition properties of stannate chemical conversion coatings formed by the potentiostatic technique on AZ91D magnesium alloy [J]. *Electrochim. Acta.*, 2008, 53(12): 4267-4275
- [12] Mansfeld F, Lin S, Kwiatkowski L. The effects of process parameters on alternating voltage (AV) passivation of 304 stainless steel [J]. *Corros. Sci.*, 1993, 34(12): 2045-2058
- [13] Mansfeld F, Lin S, Kwiatkowski L. Optimization of the alternating voltage passivation process for stainless steel [J]. *Corros. Sci.*, 1994, 50(11): 838-847
- [14] Song G, Cao C, Lin H. Effects of AC-modulated passivation and post-treatment on composition and stability of passive films [J]. *Corros. Sci.*, 1993, 49(4): 271-277
- [15] He H, Zhang T, Zhao C, et al. Effect of alternating voltage passivation on the corrosion resistance of duplex stainless steel [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39(5): 737-745

EFFECT OF ALTERNATING CURRENT MODULATED PASSIVATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF STANNATE CONVERSION COATING ON AZ91D ALLOY

LIU Xiaolan¹, CHEN Jie¹, CAO Jingtao¹, CUI Zhongyu¹, ZHANG Tao¹,
SHAO Yawei¹, MENG Guozhe¹, WANG Fuhui^{1,2}

(1. Corrosion and Protection Laboratory, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: By using alternating current (AC) modulated passivation technique, the formation process of stannate conversion coating could be controlled. The microstructure morphology of the conversion coating was observed by scanning electron microscopy. Polarization curves and electrochemical impedance spectra (EIS) were examined to understand the effect of the AC passivation on the corrosion resistance of the conversion coating. The experimental results revealed that the surface of AZ91D magnesium alloy after the AC passivation was covered by the hemispherical particles with larger size than that for traditional immersion conversion coating (imm-CC). The corrosion resistance of the conversion coating was significantly improved as a result of the AC passivation.

Key words: magnesium alloy, electrochemical impedance spectroscopy, alternating current modulated passivation, conversion coating, corrosion resistance

材料研究与信息交流平台 —— “材料期刊网” 正式开通

“材料期刊网”(www.jmonline.org)由中国科学院金属研究所创建,是中国首家材料、冶金领域研究与信息交流服务平台,旨在整合共享资源、展示最新的材料、冶金领域科研成果、促进本领域学术交流。

● **专业覆盖全** —— “材料期刊网”涵盖材料领域所有的热点范围包括:钢铁材料、有色金属材料、高分子材料、先进复合材料、纳米材料及应用、薄膜与涂层、磁性材料、高温结构材料、陶瓷材料、生物医用材料、能源与环境等。

● **信息容量大** —— “材料期刊网”目前收录以《金属学报》为代表的材料领域6种核心期刊,全文论文数量2万余篇,并将逐步吸引国内优秀材料和冶金类期刊加盟。同时提供国内知名学者和研究机构信息、本领域SCI热点论文、国家重点实验室等各类信息。

● **数据更新快** —— 即时更新加盟期刊最新论文信息。同时提供文章发表绿色通道,对于重要科技成果,提供网络版预发布。

● **独特便捷的检索功能** —— 通过作者、主题词、关键词等,实现站内所有期刊的精确检索,同时执行中、英文双语自动搜索。

● **精炼、整合、共享** —— 提供本领域内最好、最快、最热、最有用的论文(主编推荐、最新录用、高点击排行、综述栏目)。

● **超强期刊搜索引擎** —— 提供强大的科技期刊搜索功能,对搜索到的文献提供全文或摘要链接、关键词链接以及参考文献交叉链接、作者关联、机构关联等。

● **个性化服务** —— 提供多种提醒、定制、推送文献的服务功能。可定制个人数字图书馆,建立个性化的科研社交圈,建立虚拟课题组,上传发布个人专著等,还可开通专家空间以及博客。

● **投稿指南** —— 提供期刊的影响因子、退稿率、审稿周期、发表周期等指标供作者投稿时参考。