镁合金磷酸盐/氮化硅双层复合膜结构及耐蚀性能研究

宋辉[1]，赵明[1]，何广平[1]，冯伟[2]

（1. 北方工业大学 机电工程学院，北京 100144；2. 中国科学院 深圳先进技术研究院，深圳 518055）

摘 要：目的 针对传统镁合金化学转化膜裂纹尺寸大、耐腐蚀性差等问题，制备一种镁合金磷酸盐/氮化硅双层结构的抗腐蚀复合膜。**方法** 先对镁合金进行传统磷酸盐转化处理，再运用等离子体增强化学气相沉积技术沉积氮化硅膜层，分析复合膜的形貌、元素分布、表面电位及极化曲线，并与磷酸盐转化膜进行对比。**结果** 氮化硅膜层能在磷酸盐转化膜裂纹处选择性优先沉积，从而在相当程度上填补转化膜层的裂纹，形成致密的复合膜结构。具有复合膜结构的镁合金表面电位和腐蚀电位明显高于传统磷酸盐转化处理的镁合金。**结论** 镁合金表面制备磷酸盐/氮化硅双层复合膜后，抗腐蚀能力明显高于传统磷酸盐转化处理的镁合金。

关键词： 镁合金；磷酸盐转化；PECVD；复合膜；耐蚀性

中图分类号： TG174.45 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2014)05-0071-05

Study on the Structure and Corrosion-resistant Performance of Phosphate/Silicon Nitride Double Composite Coating on Magnesium Alloy

SONG Hui[1], *ZHAO Ming*[1], *HE Guang-ping*[1], *FENG Wei*[2]

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China;
2. Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Science, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: Objective To solve the problems of traditional chemical conversion coatings on magnesium alloy such as large micro-cracks and poor corrosion resistance, a novel phosphate/silicon nitride compound coating was prepared in this article. **Methods** First traditional magnesium phosphate conversion treatment was conducted, and then plasma enhanced chemical vapor deposition technology was used to deposit silicon nitride film layer. The morphology, element distribution, surface potential and polarization curve of the composite coating were analyzed, and compared with those of the phosphate conversion coating. **Results** Silicon nitride film layer could be selectively priorly deposited on the cracking positions of the phosphate conversion coating, and filled the cracks on the conversion coating layer, forming dense composite coating structure. The surface potential and corrosion potential of magnesium alloy with composite coating structure were significantly higher than those of magnesium alloy treated with traditional phosphate conversion process. **Conclusion** After preparation of phosphate/silicon nitride double composite coating on the surface of magnesium alloy, the corrosion resistance was significantly higher than that of the magnesium alloy treated with traditional phosphate con-

收稿日期： 2014-04-17；**修订日期：** 2014-06-01

Received：2014-04-17；**Revised**：2014-06-01

基金项目： 国家自然科学基金(51271003,51375016)；北京市自然科学基金(2142014)

Fund：Supported by the National Natural Science Fund Project(51271003,51375016) and the Natural Science Foundation of Beijing(2142014)

作者简介： 宋辉(1989—)，男，山东济宁人，硕士生，主要研究镁合金耐腐蚀性。

Biography：SONG Hui(1989—), Male, from Jining, Shandong, Master graduate student, Research focus: corrosion resistance of magnesium alloy.

version.

KEY WORDS: magnesium alloy; phosphate conversion; PECVD; composite membrane; corrosion resistance

镁合金密度大约是铝合金的 2/3,是钢铁的 1/4,但强度却明显高于铝合金和钢,刚度也远远高于工程塑料而与铝合金和钢相当。当前,资源与环境已成为人类可持续发展的首要问题,而镁合金作为最轻的金属结构材料,在节能减排方面具有独特的优势。此外,它还具有优异的导热、减震、电磁屏蔽等性能,并能回收再利用,在交通、电子通讯、航空航天、国防军工等领域具有极其广阔的应用前景,因此被誉为“21 世纪绿色工程材料”。然而,由于镁的化学性质活泼,电极电位很低,极易发生腐蚀,需通过表面处理使其表面形成一层致密的保护膜或涂层,达到提高耐腐蚀性的目的。

目前,镁合金耐腐蚀处理技术主要分为表面改性和表面转化处理。表面改性处理是在金属表面与外界环境之间制备耐蚀膜以增强耐腐蚀性,较普遍的表面改性方式有离子注入技术、激光处理技术、物理气相沉积技术和化学气相沉积技术等[1—2]。化学转化处理技术也是提高镁合金耐蚀性能的有效方法,但至今并未获得广泛应用,主要原因在于转化膜层表面和内部存在较多的微裂纹,为腐蚀性介质提供了到达基体镁合金的通道,因此抗腐蚀性无法达到工程使用要求[3]。文中针对该问题,提供一种镁合金磷酸盐基层/氮化硅复合膜的制备方法。该复合处理方法弥补了传统处理工艺的不足,可增强镁合金的使用性能,尤其是抗腐蚀的能力。

1 实验

1.1 双层复合膜的制备

采用 AZ91D 镁合金,其主要成分(以质量分数计)为:9.03% Al,0.73% Zn,0.205% Mn,0.001 83% Si,0.0010% Cu,0.0003% Ni,0.0012% Fe,其余是 Mg[4]。将镁合金加工成 15 mm×15 mm×8 mm 的块状试样,表面依次经过 300#,600#,1000#,1500#,2000#金刚砂耐水砂纸逐级打磨后,再用 W1.0 金刚石研磨膏结合绒毛抛光布在抛光机上抛光,抛光转速为 400 ~ 600 r/min。抛光后的镁合金试样需用无水乙醇进行超声波清洗,目的是去除抛光过程中残留在试样表面的油脂及杂质,最后用冷风吹干。

双层复合膜的制备流程如图 1 所示。碱洗液为 50 g/L Na_2PO_4+50 g/L Na_2CO_3+20 g/L Na_2SiO_3 的混合溶液,其 pH 值为 7,碱洗时间 10 min,温度为 50 ℃左右。酸洗液为 50 mL/L 的 H_3PO_4 溶液,温度为 25 ℃左右,酸洗时间 2 min。

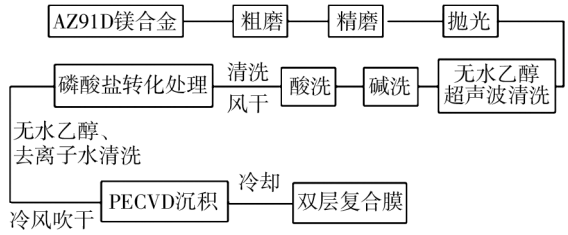


图 1 镁合金双层复合膜制备的流程

Fig. 1 Preparation flowchart of double-layer composite coating on magnesium alloy

磷酸盐转化处理最优配方为:K_2HPO_4 150 g/L,$KMnO_4$ 40 g/L。处理时,控制反应温度为 45 ℃左右,通过磷酸调节 pH 值为 4,转化处理时间为 30 min,增加旋转磁场辅助整个处理过程,磁场转速为 400 ~ 550 r/min。最优转化配方是根据文献[5]中磷酸盐-高锰酸盐处理液的组分,通过分析所得转化膜层的厚度、附着力及耐腐蚀性得来的。$KMnO_4$ 不仅提供转化膜中起重要作用的锰离子,而且在转化过程中起到氧化剂和催化剂的作用。K_2HPO_4 和 H_3PO_4 不仅是反应物,而且起到调节总酸度和游离磷酸度的作用[6—7]。相比之下,转化处理液中的 H_3PO_4 为重要因子,由于 H_3PO_4 的作用主要是调节转化液的 pH 值,即 pH 值为重要因子,K_2HPO_4 的重要性次之,$KMnO_4$ 的重要性最弱。在转化处理过程中引入旋转磁场的辅助,能调节反应界面离子传输及氢气泡的形成,有利于形成具有均匀分布微孔隙的磷酸盐转化膜[8—12]。

将磷酸盐转化处理后的镁合金试样放入等离子增强化学气相沉积(PECVD)设备的沉积室中,系统抽真空至 5×10^{-4} ~ 1×10^{-5} Pa,以 SiH_4 和 N_2 的混合气为反应气源,SiH_4 和 N_2 流量分别为 100,20 mL/min(标况下)。沉积温度为 250 ℃,射频功率为 110 W,沉积时间为 60 ~ 75 min。PECVD 的反应温度很低,即使是使基片处于室温下,也可以进行沉积。其主要优点有:衬底加热温度低,工艺重复性好,沉积的薄膜均匀且缺陷密度小,可在同一设备反应器中完成不同

厚度薄膜的沉积[13—16]。

1.2　分析测试

1）用 S-3400N 扫描电子显微镜(日立 Hitachi)观察镁合金磷酸盐转化膜及复合膜的表面形貌、截面形貌,加速电压为 15 kV。

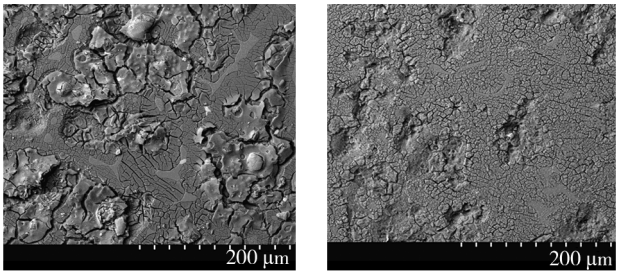
2）采用美国 Veeco 仪器公司 Nanoscope V Multimode 型扫描探针显微镜中的开尔文力显微镜功能,观察镁合金转化膜并获取其表面电位[17—20]。

3）通过极化曲线对比研究镁合金磷酸盐转化膜和复合膜的耐腐蚀性能,测试仪器为德国 Zahner-IM6 型电化学工作站。采用三电极体系在室温下进行测试:饱和甘汞电极为参比电极;铂电极为辅助电极;处理后的镁合金试样为工作电极,有效测试面积为 1 cm^2。测试介质溶液为 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液,测定开路电位和极化曲线的扫描速率为 1 mV/s。测试时,多次测量取最优的数据。

2　结果与分析

2.1　镁合金转化膜及复合膜的形貌

图 2 为磁场辅助条件下所得镁合金磷酸盐转化膜及复合膜的表面 SEM 形貌。可以明显看到,转化膜表面出现了尺寸约 10 μm 的裂纹及鳞片状粗糙碎片,部分碎片已经脱落,表面不平整均匀。在腐蚀介质中,腐蚀会首先从这些裂纹开始,再扩展到整个转化膜。复合膜中裂纹的尺寸明显减小,尺寸约 800 nm,且表面鳞片状粗糙形态消失,结构更紧密、平整。由此可见,氮化硅膜层能够选择性地在磷酸盐膜裂纹处沉积,在相当程度上填补了表面的大裂纹。此种结构的复合膜在腐蚀环境中能有效阻止腐蚀介质,在一定程度上提高镁合金材料的抗腐蚀能力。

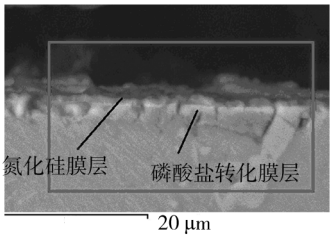


a　磷酸盐转化膜　　b　磷酸盐转化/氮化硅复合膜

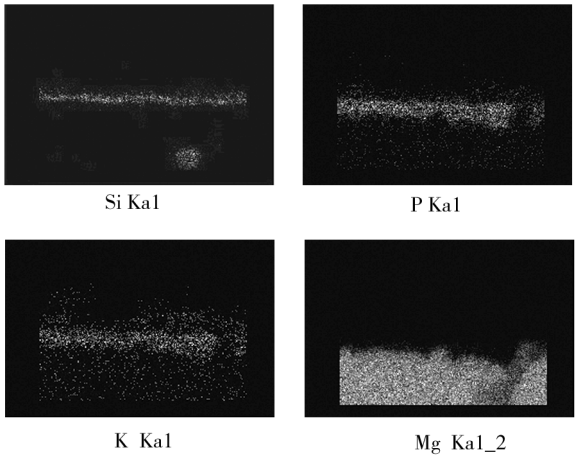
图 2　镁合金转化膜及复合膜的表面 SEM 形貌

Fig. 2 Surface SEM morphology of conversion coating and composite coating of magnesium alloy

图 3 为镁合金复合膜的截面扫面电镜形貌及主要元素分布图。由图 3a 可以看出,复合膜存在两层结构。从图 3b 可以确定各层元素的分布:Si 元素主要分布在最上层,表明表层膜的主要成分是氮化硅;第二层主要元素是 P,说明成分是磷酸盐;下面是镁基体。从图 3a 还可以得知:氮化硅膜层和磷酸盐转化膜层的结合良好,氮化硅膜层内部均匀致密,无明显缺陷,但磷酸盐转化膜层的厚度不均匀,且内部裂纹有的已经到达镁合金基体。氮化硅膜层能有效填补磷酸盐膜层的裂纹,在腐蚀环境中有效阻止腐蚀介质进入裂纹,进一步证明双层复合膜结构能够在一定程度上提高镁合金表面的抗腐蚀能力。



a　扫描电镜形貌



b　主要元素分布

图 3　镁合金复合膜截面 SEM 形貌及主要元素分布

Fig. 3 SEM morphology and main elements distribution of the cross section of composite coating on magnesium alloy

2.2　镁合金转化膜及复合膜的表面电位

图 4 为镁合金磷酸盐转化膜及复合膜的表面电位分布图。磷酸盐转化膜的表面电位平均值约为 849 mV,而复合膜的表面电位平均值约为 1.15 V。复合膜的表面电位比转化膜低可能是因为膜层表面作为腐蚀原电池的阳极发生反应,在界面形成了阳极区。电位低的表面更容易形成阳极区,从而发生阳极溶解

反应。双层复合膜的表面电位比传统的磷酸盐转化膜高,说明相比之下,双层复合膜结构更能显著提高镁合金表面的抗腐蚀能力。

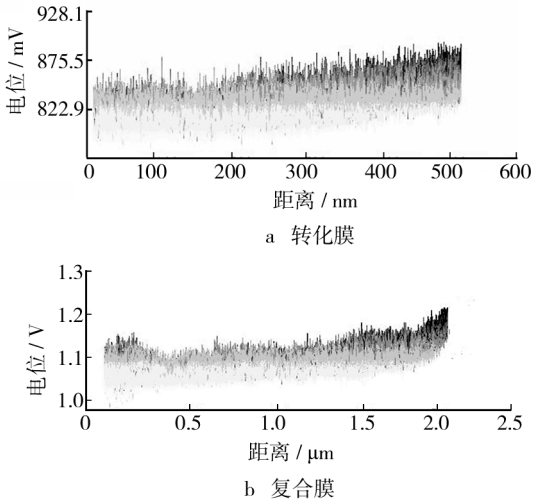


图 4 表面电位分布

Fig. 4 Surface potential distribution

2.3 镁合金转化膜及复合膜的极化曲线

图 5 为镁合金转化膜及双层复合膜的极化曲线。从图 5 可知,磷酸盐转化膜试样的腐蚀电位 E_{corr} 为 −1.72 V,而双层复合膜结构试样的腐蚀电位正移到 −1.61 V。这是因为氮化硅膜层能有效填补镁合金磷酸盐膜层表面大量宽且深的裂纹,而且能够与磷酸盐膜层很好地结合在一起,在腐蚀介质中,有效地阻挡了 Cl^- 等腐蚀性离子的侵入,缓和并抑制了基材在腐蚀性溶液中的电化学腐蚀。根据热力学理论,E_{corr} 越正,腐蚀倾向则越小,说明耐腐蚀性越好。极化曲线分析表明,具有双层复合膜结构的镁合金与经过传统磷酸盐转化的镁合金相比,耐腐蚀能力更强。

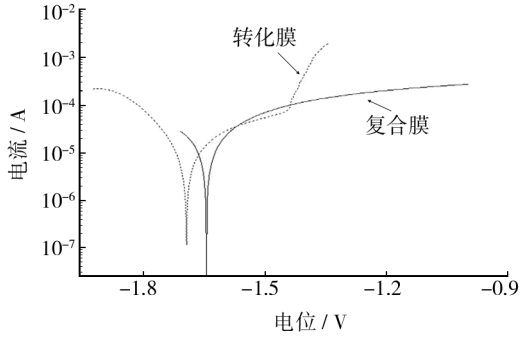


图 5 镁合金转化膜及复合膜的极化曲线

Fig. 5 The polarization curve of conversion coating and composite coating of magnesium alloy

3 结论

1) AZ91D 镁合金磷酸盐/氮化硅复合膜和传统磷酸盐转化膜相比,膜层更致密、平整,裂纹尺寸更小。氮化硅膜层能在磷酸盐转化膜的裂纹处选择性优先沉积,在相当程度上填补裂纹,因此复合膜层在腐蚀环境中能有效阻止腐蚀介质的进入,在一定程度上提高镁合金材料的抗腐蚀能力。

2) 镁合金复合膜的表面电位明显高于单一磷酸盐转化膜,氮化硅膜层能有效提高镁合金磷酸盐转化膜的腐蚀电位,说明镁合金双层复合膜的抗腐蚀能力比镁合金磷酸盐转化膜更强。

参考文献

[1] 兰伟,王第一,陈亮朝. 镁合金转化膜的研究现状[J]. 材料导报,2007,21(5A):328—329.
LAN Wei, WANG Di-yi, CHEN Liang-chao. The Current Research Status of Conversion Coating of Magnesium Alloy [J]. Material Review,2007,21(5A):328—329.

[2] 王敬丰,覃彬,吴夏,等. 镁合金防腐蚀技术的研究现状及未来发展方向[J]. 表面技术,2008,37(5):71—74.
WANG Jing-feng, TAN Bin, WU Xia, et al. Magnesium Alloy Corrosion Protection Technology Research Status and Development Direction in the Future[J]. Surface Technology,2008,37(5):71—74.

[3] 蔡启舟,王立世,魏伯康. 镁合金防蚀处理的研究现状及动向[J]. 特种铸造及有色合金,2003,23(3):33—35.
CAI Qi-zhou, WANG Li-shi, WEI Bo-kang. Magnesium Alloy Corrosion Process of the Research Status and Trends [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys,2003,23(3):33—35.

[4] 李文钊,王波,郭毅,等. AZ91D 镁合金表面铈转化膜及环氧/氟碳涂层附着性研究[J]. 表面技术,2013,42(3):63—66.
LI Wen-zhao, WANG Bo, GUO Yi, et al. Cerium Conversion Film on the Surface of AZ91D Magnesium Alloys and Epoxy/Fluorocarbon Coating Adhesion[J]. Surface Technology, 2013,42(3):63—66.

[5] 赵明,吴树森,罗吉荣,等. 镁合金磷酸盐-高锰酸钾化学转化处理工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金,2005,25(6):328—329.
ZHAO Ming, WU Shu-sen, LUO Ji-rong, et al. Magnesium Phosphate, Potassium Permanganate Chemical Conversion Treatment Technology Research [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys,2005,25(6):328—329.

[6] 高阳,代明江,向兴华,等. AZ91D 镁合金磷酸盐转化膜的制备及性能[J]. 电镀与涂饰,2010,29(10):32—36.
GAO Yang,DAI Ming-jiang,XIANG Xing-hua,et al. Preparation and Properties of AZ91D Magnesium Phosphate Conversion Coating[J]. Electroplating and Finshing,2010,29(10):32—36.

[7] 高福勇,赵明,李婷婷,等. AZ31 镁合金化学转化膜形成的原位成像研究[J]. 表面技术,2012,41(4):118—121.
GAO Fu-yong,ZHAO Ming,LI Ting-ting,et al. AZ31 Magnesium Alloy Chemical Conversion Coating Formed in situ Imaging Studies[J]. Surface Technology,2012,41(4):118—121.

[8] 金华兰,杨湘杰. AZ91D 镁合金磷酸盐化学转化膜的组织及性能[J]. 特种铸造及有色合金,2009,29(5):441—443.
JIN Hua-lan,YANG Xiang-jie. Microstructure and Properties of AZ91D Magnesium Phosphate Chemical Conversion Coating[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys,2009,29(5):441—443.

[9] BIKULCIUS G,BUROKAS V,MARTUSIENE A,et al. Effects of Magnetic Fields on the Phosphating Process[J]. Surface and Coatings Technology,2003,172:139—143.

[10] 苗斌,贾卫平,吴蒙华,等. 磁场作用下电沉积镍层织构及表面形貌分析[J]. 表面技术,2012,41(5):30—33.
MIAO Bin,JIA Wei-ping,WU Meng-hua,et al. Magnetic Field under the Action of Nickel Electrodeposition Layer Texture and Surface Morphology Analysis[J]. Surface Technology,2012,41(5):30—33.

[11] ZHOU Wan-qiu,SHAN Da-yong,HAN En-hou,et al. Structure and Formation Mechanism of Phosphate Conversion Coating on Die-cast AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science,2008,50:329—337.

[12] KWO Z C. Conversion-coating Treatment for Magnesium Alloys by a Permanganate-Phosphate Solution[J]. Materials Chemistry and Physics,2003,80:191—200.

[13] 胡九龙,杭凌侠,周顺. PECVD 技术制备低折射率光学薄膜[J]. 表面技术,2013,42(2):95—97.
HU Jiu-long,HANG Ling-xia,ZHOU Shun. PECVD Technology Preparation of Low Refractive Index of Optical Thin Film Technique[J]. Surface Technology,2013,42(2):95—97.

[14] 余京松,马青松,葛曼珍,等. 氮化硅薄膜的制备技术[J]. 中国陶瓷工业,1999,6(1):20—22.
YU Jing-song,MA Qing-song,GE Man-zhen,et al. Preparation Methods of Silicon Nitride Thin Films[J]. China Ceramic Industry,1999,6(1):20—22.

[15] ISHIZAKI T,HIEDA J,SAITO N,et al. Corrosion Resistance and Chemical Stability of Super-hydrophobic Film Deposited on Magnesium Alloy AZ31 by Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Electrochemical Acta,2010,55:7094—7101.

[16] 刘志平,徐征,刘金虎,等. PECVD 沉积氮化硅的工艺研究[J]. 太阳能学报,2011,32(1):54—59.
LIU Zhi-ping,XU Zheng,LIU Jin-hu,et al. Research on the Process of PECVD Deposit Silicon Nitride[J]. Acta Energiae Solaris Sinica,2011,32(1):54—59.

[17] 肖葵,董超芳,李晓刚,等. AZ91D 镁合金电偶腐蚀的扫描 Kelvin 探针研究[J]. 稀有金属材料与工程,2011,40(9):1589—1593.
XIAO Kui,DONG Chao-fang,LI Xiao-gang,et al. Study on Galvanic Corrosion of AZ91D Magnesium Alloys Scanning Kelvin Probe[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2011,40(9):1589—1593.

[18] 安英辉,董超芳,肖葵,等. Kelvin 探针测量技术在电化学研究中的应用进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,20(6):440—444.
AN Ying-hui,DONG Chao-fang,XIAO Kui,et al. Kelvin Probe Measurement Technology in the Application of Electrochemical Research Progress[J]. Corrosion Science and Protection Technology,2008,20(6):440—444.

[19] ROHWERDER M,HORNUNG E,STRATMANN M. Microscopic Aspect of Electrochemical Delamination: an SKPFM Study[J]. Electrochemical Acta,2003,48:1235—1243.

[20] 周强,谢中,黄桂芳,等. 化学镀层的扫描开尔文力显微术(SKFM)研究[J]. 电子显微学报,2005,24(3):192—195.
ZHOU Qiang,XIE Zhong,HUANG Gui-fang,et al. Journal of Chinese Electron Microscopy Society[J]. Academic Journal of Electron Microscopy,2005,24(3):192—195.

(上接第 54 页)

ZHANG Chuan-ming,SHANG Li-juan,HU Nan-chang. Investigation on Argon Arc Cladding Technology of Ni-based Self-fluxing Alloy[J]. Welding Technology,2006(1):37—40.

[15] 李炳,王顺兴,李玮. 氩弧熔覆工艺参数对 Ni60+WC 系熔覆层组织和耐磨性的影响[J]. 热加工工艺,2004(11):50—51.
LI Bing,WANG Shun-xing,LI Wei. Effect of Argon Arc Cladding Means on Microstructure and Wear Properties of Argon Arc Cladded Ni60+WC Alloy Coating[J]. Hot Working Technology,2004(11):50—51.

[16] 王旭,温家伶,高芹. 氩弧熔覆 Ni-SiC 熔覆层组织与性能研究[J]. 材料热处理技术,2009(8):90—91.
WANG Xu,WEN Jia-ling,GAO Qin. Study on Microstructure and Performance of Ni-SiC Cladding by Argon Arc Cladding[J]. Material & Heat Treatment,2009(8):90—91.