

硼酸对镁合金达克罗涂层耐蚀性能的影响

刘子利^{1,2}, 章守东^{1,2}, 刘希琴^{1,2}, 王越^{1,2}, 李健^{2,3}

(1.南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;

2.江苏省(中翼)轻合金精密压铸成形工程技术研究中心, 江苏 常熟 215542;

3.江苏中翼汽车新材料科技有限公司, 江苏 常熟 215542)

摘要: **目的** 提升镁合金的耐腐蚀性能。**方法** 采用电化学测试、盐雾试验、XRD 及 SEM 等方法, 研究了不同硼酸添加量对 AZ31 镁合金达克罗涂层组织与耐蚀性能的影响, 并分析其成膜机理。**结果** 镁合金达克罗涂层主要由 Zn、Mg、MgCrO₄、ZnO、MgO、Cr₂O₃、CrO₃ 组成, 添加硼酸后, 涂层中出现 B₂O₃。MgCrO₄、MgO 含量随着硼酸含量的增加而降低, 而 Cr₂O₃ 和 CrO₃ 含量增加, 并在硼酸加入量(质量分数)为 2% 的涂层中达到极限值。未添加硼酸的达克罗涂层表面存在微孔及微裂纹, 添加 2% 硼酸的涂层的致密性能得到提高, 当进一步增加硼酸含量时, 涂层的致密性再次降低。添加 2% 硼酸涂层的腐蚀电流密度为 5.068×10^{-5} A/cm², 比未添加硼酸涂层时降低了 1 个数量级。涂层的电化学阻抗谱容抗弧半径和阻抗值, 均在 2% 硼酸添加量时达到最大值, 此时涂层耐蚀性能最好。**结论** 硼酸具有促进成膜的作用, 添加 2% 硼酸能够增加涂层的致密性, 提高涂层的耐蚀性能。

关键词: 硼酸; 镁合金; 达克罗涂层; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0007-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.002

Effects of Boron Acid on Corrosion Resistance of Dacromet Coating on Magnesium Alloys

LIU Zi-li^{1,2}, ZHANG Shou-dong^{1,2}, LIU Xi-qin^{1,2}, WANG Yue^{1,2}, LI Jian^{2,3}

(1.School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2.Jiangsu (Zhongyi) Engineering Research Center of Light Alloy Precision Die Casting, Changshu 215542, China;

3.Jiangsu Favour Automotive New Stuff Sci-Tech Co., Ltd, Changshu 215542, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance of magnesium alloy. Effects of different content of boric acid content on microstructure and corrosion resistance of Dacromet coating on AZ31 magnesium alloy were studied in methods including electrochemical test, salt spray test, X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The Dacro-

收稿日期: 2017-03-14; 修订日期: 2017-07-04

Received: 2017-03-14; **Revised:** 2017-07-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0301000); 江苏省科技成果转化项目(BA2016039); 江苏省六大人才高峰项目(2014-XCL-005); 苏州市科技发展计划项目(SGC201534); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

Fund: Supported by National Key R&D Program of China (2016YFB0301000), Transformation Project of Scientific and Technological Achievements in Jiangsu Province (BA2016039), Six Talents Project in Jiangsu Province (2014-XCL-005), Suzhou Science and Technology Development Project (SGC201534) and a Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 刘子利(1968—), 男, 博士, 教授, 主要从事轻合金材料及其精密成形技术研究。

Biography: LIU Zi-li (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: light alloy material and its precision forming technology.

met coating on magnesium alloy consisted of Zn, Mg, MgCrO_4 , ZnO, MgO, Cr_2O_3 and CrO_3 . B_2O_3 appeared on the coating as boric acid was added. The content of MgCrO_4 and MgO decreased while the content of Cr_2O_3 and CrO_3 increased (reached the limit value in the coating containing 2% boric acid) as the addition of boric acid increased. Micropore and micro-cracks were present on the surface of the boric acid-free Dacromet coating. Density of the coating containing 2% boric acid could be improved. The coating density was reduced again with the further increase of boric acid. Corrosion current density of the coating with 2% boric acid was $5.068 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 1 order of magnitude lower than that of the boric acid-free coating. Capacitive arc radius and impedance of the coating on electrochemical impedance spectroscopy reached the maximum as 2% boric acid was added, and the corrosion resistance was the best. Boric acid promotes film formation. Adding 2% boric acid can increase the coating density and improve corrosion resistance of the coating.

KEY WORDS: boric acid; magnesium alloy; Dacromet coating; corrosion resistance

达克罗涂层是一种用于钢铁表面防锈处理的涂层技术,具有无氢脆、耐蚀性好等特点,钢基体涂覆达克罗涂层后,在盐水溶液中的耐蚀性最高,可达电镀锌的 10 倍,耐盐雾时间超过 1000 h^[1]。铬酸处理可作为镁合金的预处理^[2],能够在镁表面生成以 Cr_2O_3 和 MgO 为主的膜层^[3],但因其耐蚀性较差而难以长期应用。达克罗涂层运用于镁合金时,由于镁合金化学性质特别活泼,在成膜过程中,达克罗涂层中的酸性物质与镁反应生成疏松的腐蚀产物,涂层表面形成微孔和微裂纹,导致孔隙率较大^[4],腐蚀介质容易通过孔隙渗入基体而发生腐蚀。

当铬酸含量小于 40 g/L 时,制备的达克罗涂层的耐蚀性差,盐雾时间只能达到 48 h;铬酸含量大于 80 g/L 时,涂料中锌粉过度反应,影响后续涂层的制备^[1]。专利 US4266975A^[5]中添加质量分数 2%的硼酸和 6%的铬酸在钢表面制备达克罗涂层,与添加质量分数 8%的铬酸制备的涂层相比,耐盐雾时间由 450 h 上升到 650 h。涂层中加入的硼酸能够和锌、铝反应,生成难溶于水且具有成形作用的硼酸锌和硼酸铝,能促进成膜,改善涂层外观并提高涂层的结合力^[6]。于兴文^[7]研究发现,当铬酸含量为 60 g/L 时,添加 30 g/L 硼酸具有最佳的促进成膜效果。硼酸小于 10 g/L 时,涂层质量改善不明显;大于 50 g/L 时,不能完全溶解,导致烧结后在涂层表面形成毛刺而降低耐蚀性。何建波^[8]研究硼酸对达克罗涂层耐蚀性的影响表明,硼酸通过转变为硼的氧化物后,改变了涂层的自腐蚀电位,涂层耐蚀性提高。涂层中硼酸盐的存在有利于氧吸附,促进锌粉钝化,从而起到缓蚀的作用^[9]。此外,硼酸能使锌粉表面形成阻滞金属离子化的沉淀膜,具有抗点蚀和抵御氯离子侵蚀的能力^[10]。

硼酸的酸性较弱,作为一种阳极抑制型缓蚀剂,在镁合金上具有与铬酸类似的钝化作用,能够取代铬酸,并对镁合金阳极氧化行为具有积极影响^[11-12],可明显提高转化液的稳定性,改变膜层的微观结构,提高膜层的致密性,使其耐蚀性能更加优异^[13]。本文通

过添加不同含量硼酸取代部分铬酸制备适用于镁合金的低铬达克罗涂层,并研究了硼酸含量对涂层的组织形貌、成分及耐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 材料

采用尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm 的 AZ31 镁合金为实验材料,化学成分(以质量分数计)为: Si 0.021%, Fe 0.0015%, Cu 0.0011%, Mn 0.4%, Al 2.91%, Zn 0.85%, Ni 0.000 84%, Mg 余量。金属粉末是无锡麟龙新材料有限公司生产的片径为 15~20 μm 、片厚比>60 的鳞片状锌粉,其他实验试剂有铬酸(AR)、硼酸(AR)、乙二醇(AR)、氧化锌(AR)、吐温-20(AR)。

1.2 涂层的制备

镁合金的预处理流程为:碱性除油→砂纸打磨至 2000 号→酒精中洗净→晾干备用。表 1 为添加不同含量硼酸取代部分铬酸制备适用于镁合金的低铬达克罗实验配比。其中试样 B0 是未添加硼酸达克罗涂层,试样 B1 是硼酸添加量为 1% (质量分数,下同)的达克罗涂层,试样 B2 是硼酸添加量为 2%的达克罗涂层,试样 B3 是硼酸添加量为 3%的达克罗涂层。试样涂覆各涂料后,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时保温 10 min,而后以 10 $^{\circ}\text{C/s}$ 的速率升温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 30 min。

表 1 达克罗涂料配比
Tab.1 Formulations of Dacromet coating

Samples	wt%					
	Zinc powder	Chromium anhydride	Boric acid	Glycol	Tween-20	Water
B0	30	8	0	16	0.2	Bal.
B1	30	7	1	16	0.2	Bal.
B2	30	6	2	16	0.2	Bal.
B3	30	5	3	16	0.2	Bal.

1.3 测试方法

使用气流式盐雾腐蚀试验箱进行锌铝膜的盐雾加速腐蚀试验。中性盐雾试验按 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验——盐雾试验》中规定中性盐雾试验要求进行。采用 (5 ± 0.5) g/L NaCl 水溶液, pH 值为 6.5~7.2, 试验温度为 (35 ± 2) °C, 相对湿度大于 95%, 喷雾压力为 100 kPa。

电化学实验采用 CHI660D 型电化学工作站, 测试试样的开路电位、极化曲线和电化学阻抗谱。实验采用三电极体系, 工作电极为待测试样, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。实验介质为室温下的 3.5% NaCl 水溶液。极化曲线测试参数: 极化电位范围 -2~1 V, 扫描速度为 1 mV/s。电化学阻抗谱测试参数: 扰动信号为幅值 10.0 mV 的正弦波, 扫描频率范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。

采用 X'TRA X-射线衍射仪对涂层成分进行物相分析, 使用 CuK α 靶, 电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 角速度为 2 (°)/min。采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜及其自带的能谱仪 (EDS), 对试样的组织形貌及元素分布进行观察分析。

2 结果与分析

2.1 涂层组织与形貌

2.1.1 XRD 物相分析

图 1 为添加不同硼酸含量镁合金达克罗涂层的 XRD 分析。未添加硼酸镁合金达克罗涂层主要由 Zn、Mg、MgCrO₄ 及氧化物 ZnO、MgO、Cr₂O₃、CrO₃ 组成。添加硼酸后, 涂层中出现 B₂O₃。对比 B0 和 B2 涂层衍射峰强度可知, 涂层中 MgCrO₄、MgO 含量随着硼酸含量的增加而降低, 而 Cr₂O₃ 和 CrO₃ 含量增加, 并在硼酸加入量为 2% 的 B2 涂层中达到极限值。进一步增加硼酸至 3% 时, B3 涂层中 MgCrO₄、MgO 的含量变化不大, 而铬的氧化物含量减少。在涂层固

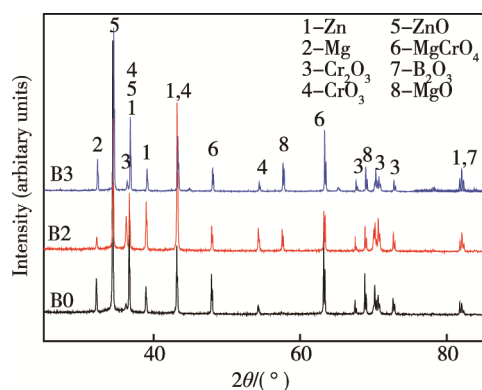


图 1 不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层的 XRD 分析
Fig.1 XRD analysis of Dacromet coating with different contents of boron acid for magnesium alloy

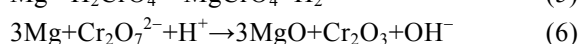
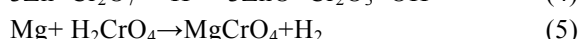
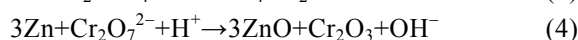
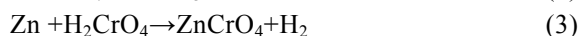
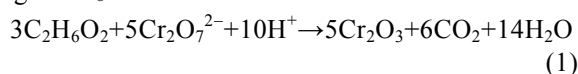
化过程中, 未添加硼酸的涂液中, 大量的铬酸与镁基体反应, 致使铬酸与乙二醇发生氧化还原反应, 生成的 Cr₂O₃ 含量较低。硼酸的加入减少了铬酸与镁基体的反应, 涂层中 MgCrO₄、MgO 含量降低, 大部分铬酸反应还原为 Cr₂O₃, 少量的铬酸脱水生成 CrO₃。在硼酸加入量为 2% 的 B2 涂层中, 铬的氧化物含量最高, 硼酸具有促进成膜的作用^[3,12]。加入过多的硼酸时, 涂层中 B₂O₃ 含量上升和铬酸含量不足, 导致铬的氧化物含量较少, 因此, 涂层的致密性变差。

2.1.2 涂层形貌观察与分析

图 2 为不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层表面形貌及 EDS 分析。达克罗涂层呈片状金属粉交叠排列, B0 涂层出现较多的孔隙 (图 2a), 致密性较低, 同时与远离锌粉颗粒接触面相比, 锌粉颗粒接触处的 Mg、O 含量较高, 表明锌粉接触面处出现较多的含镁化合物 (MgO 及 MgCrO₄)。加入硼酸后, B2 涂层锌粉颗粒接触面处 Mg 含量最低, 锌粉颗粒接触处 Cr、B 含量显著提高, 表明添加硼酸生成的 Cr₂O₃ 与 B₂O₃ 共存于锌粉之间^[8], 致密性得到提高 (图 2b)。进一步增加硼酸添加量, B3 涂层出现少量孔洞和裂纹缺陷, 涂层致密性再次下降, 同时与 B2 涂层相比, B3 涂层锌粉颗粒接触面处 Cr 的相对含量下降 (图 2c)。

图 3 为不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层截面形貌及 EDS 分析。涂层主要由片状 Zn 粉平行粘接而成, 厚度约 10 μm。未添加硼酸的涂层中存在微孔等缺陷, 且与镁基体的结合不连续 (图 3a), 在镁基体-涂层界面的涂层中, O 含量最高, 其次为 Mg 和 Cr, 表明该处含有较多的含镁化合物。添加硼酸后, B2 涂层的致密性得到提高 (图 3b), 在镁基体-涂层界面的涂层中, Mg、Zn 含量大于 O 含量, 表明致密涂层中的氧化物含量较低。进一步增加硼酸添加量, B3 涂层中再次出现裂纹等缺陷, 且在涂层与基体结合处出现明显的剥离现象 (图 3c)。在镁基体-涂层界面的涂层中, 含量最高的元素再次变为 O 与 Mg, 表明界面处含镁化合物的含量再次增大。

在镁合金达克罗处理过程中, 铬酸与乙二醇按反应式 (1) 还原为 Cr₂O₃, 少量的铬酸脱水按反应式 (2) 生成 CrO₃, 同时铬酸与锌粉和镁基体分别按反应式 (3) — (6) 生成 ZnCrO₄、ZnO、MgCrO₄ 和 MgO^[3,13]。



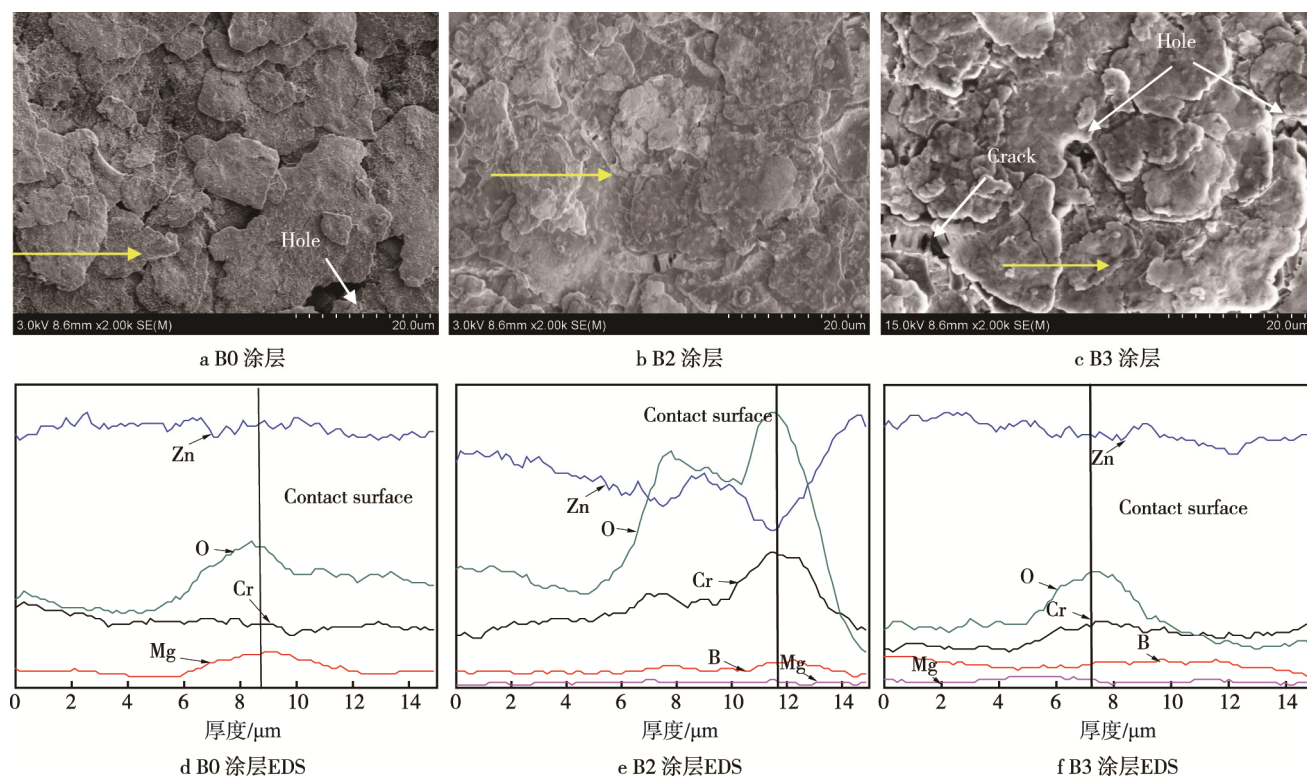


图2 不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层表面形貌及EDS分析

Fig.2 Surface morphology and EDS analysis of Dacromet coating with different content of boric acid for magnesium alloy

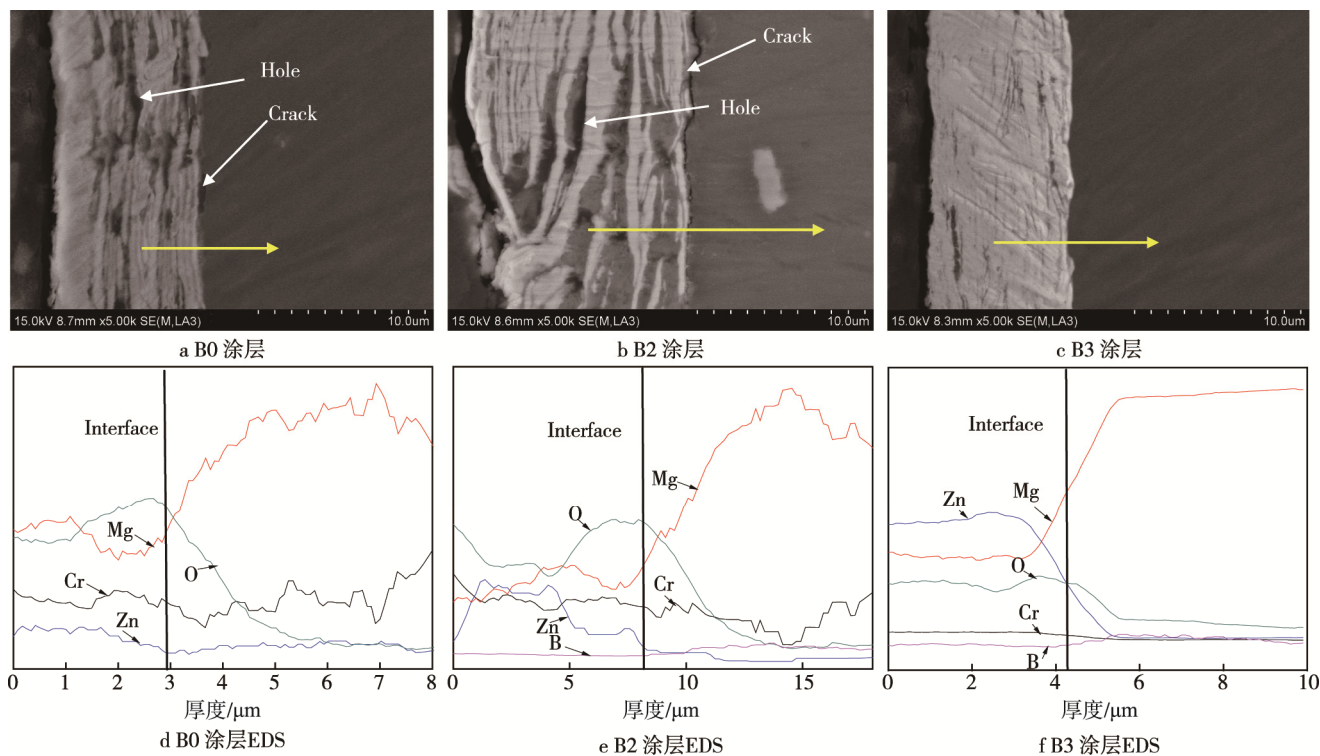


图3 不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层截面形貌及EDS分析

Fig.3 Cross-sectional morphology and EDS analysis of Dacromet coating with different content of boric acid for magnesium alloy

由于镁合金基体与锌粉颗粒相比具有更高的活性, 铬酸与镁基体按反应(5)—(6)生成的 MgCrO_4 、

MgO 含量将较高。由于反应(4)产生了氢气, 并且 MgO 不致密, 因此, B0 涂层出现较多的孔隙且致密

性较低。添加硼酸后,涂层中硼酸失水转化为 B_2O_3 :
$$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O \quad (7)$$
硼酸可与乙二醇发生络合反应,溶液中酸性增强提高了 H^+ 浓度,促进了反应 (1) 和 (6) 的进行。由于镁基体表面反应产物中高致密性 Cr_2O_3 增多,因而随着反应的进行,反应 (5) 和 (6) 将被抑制,造成 B2 涂层中 $MgCrO_4$ 、 MgO 含量降低。 B_2O_3 具有和 Cr_2O_3 相似的性质,都为非晶态或玻璃态物质,有效地填充了粉末空隙^[14],涂层致密性比未添加硼酸的涂层有明显提高。随着硼酸含量进一步增加,B3 涂层中 B、Cr 在结合面处聚集,但由于铬酸含量低,致使铬的氧化物含量较少,且过量的硼酸导致锌粉间的致密性降低^[6]。综上所述,2% 硼酸能够促进 Cr 氧化物的生成,明显降低涂层缺陷,增加涂层致密性。

2.2 电化学性能分析

2.2.1 极化曲线分析

图 4 为镁合金基体及不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层极化曲线,表 2 为 Tafel 拟合结果。随着硼酸含量的增加,腐蚀电势逐渐下降。添加硼酸后,涂层中的 B_2O_3 以三角形 BO_3 单元,通过氧桥构成部分有序的网络结构,能够夺取网络外游离氧,从而降低涂层的腐蚀电势 E_{corr} 。此外,由于 M_2O_3 型氧化物能增加 ZnO 的 n 型导电率, B_2O_3 和 Cr_2O_3 具有促进 Zn 片表面氧化膜中电子传递的作用,尤其是 B_2O_3 夺取玻璃体网络外的氧原子,使 ZnO 中剩余的 Zn^{2+} 密度更大,n 型导电性更强,导致失电子活化能 $\Delta E_{a,0}^\ddagger$ 相对于得电子活化能 $\Delta E_{c,0}^\ddagger$ 有所减小,从而引起 $E_{Zn\ eq}^{[15]}$ 和 E_{corr} 负移^[13]。当硼酸添加量为 2% 时,腐蚀电势下降到 -1.4573 V,与镁合金基体电势 (-1.4587 V) 相差很小,降低了涂层与镁基体构成原电池的倾向性^[16]。

腐蚀速率与自腐蚀电流密度 J_{corr} 成正比关系, J_{corr} 越大,涂层腐蚀速率越大,耐蚀性就越差。随着硼酸含量的增加,腐蚀电流密度呈现先减小后增大的趋势。未添加硼酸时,腐蚀电流密度最大,为 $4.463 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$,此时涂层表面结构不致密,腐蚀介质易通过孔隙渗入基体,腐蚀原电池数量多,腐蚀电流密度大。添加 1% 硼酸时,涂层的电流密度与未添加硼酸时变化不明显,为 $4.380 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$;添加 2% 硼酸时,涂层的腐蚀电流密度最小,为 $5.068 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,相对于未添加硼酸的涂层降低了一个数量级。这是因为 2% 硼酸的添加减少了涂层中含镁化合物,显著提高了涂层致密性,降低了腐蚀电流密度,耐蚀性最佳。添加 3% 硼酸后,腐蚀电流密度上升到 $1.900 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。添加 3% 硼酸使涂层中的铬酸含量不足,且过量的硼酸使涂层表面孔洞裂纹等缺陷增多^[6],为腐蚀

介质进入基体表面提供了通道,涂层腐蚀电流密度增加,耐腐蚀性降低。综上所述,添加 2% 硼酸时,涂层的耐腐蚀性提高最明显。

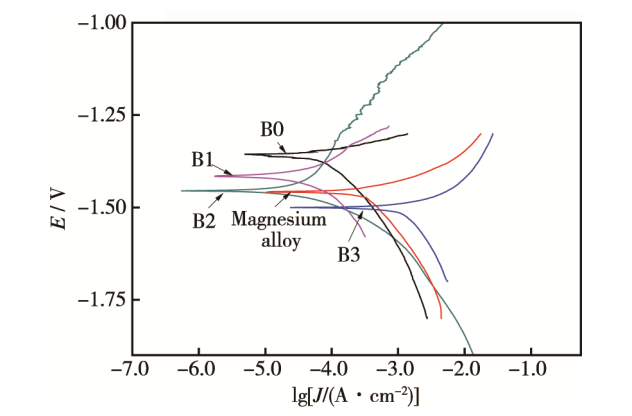


图 4 镁合金基体及不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层极化曲线
Fig.4 Polarization curve of the substrate and Dacromet coating with different content of boric acid for magnesium alloy

表 2 镁合金基体及不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层极化曲线的 Tafel 拟合结果
Tab.2 Tafel polarization curve fitting of the substrate and Dacromet coating with different content of boric acid for magnesium alloy

Samples	$J_{corr}/(\times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	R_p/Ω
Magnesium alloy	6.237	-1.4587	346
B0	4.463	-1.3559	392
B1	4.380	-1.4248	398
B2	0.5068	-1.4573	708
B3	1.900	-1.5011	511

2.2.2 电化学阻抗谱分析

图 5 为不同硼酸含量涂层的电化学阻抗谱。Nyquist 图阻抗曲线均有 2 个时间常数,高频和中频对应一个容抗弧,低频对应一个感抗弧(图 5a)。高频容抗弧通常由合金表面与腐蚀介质间双电层的电荷转移反应产生,其半径越大,阻抗值就越大,涂层的耐蚀性也越强^[17]。低频感抗弧由电极表面吸附的 Cl^- 、 H^+ 形成的弛豫过程所致^[18]。Nyquist 图中,随着硼酸添加量的增加,涂层的容抗弧半径先增大后减小,B2 涂层的容抗弧半径最大,表明其耐蚀性最好。不同硼酸含量涂层的阻抗曲线形状相似,随着硼酸含量的增加,高频区相位角和低频阻抗模值 $|Z|$ 先增大后降低(图 5b 和图 5c)。添加 2% 硼酸涂层的低频阻抗模值最大,这是因为涂层表面更致密,不存在微孔和裂纹等缺陷,增大了涂层的阻抗^[19]。

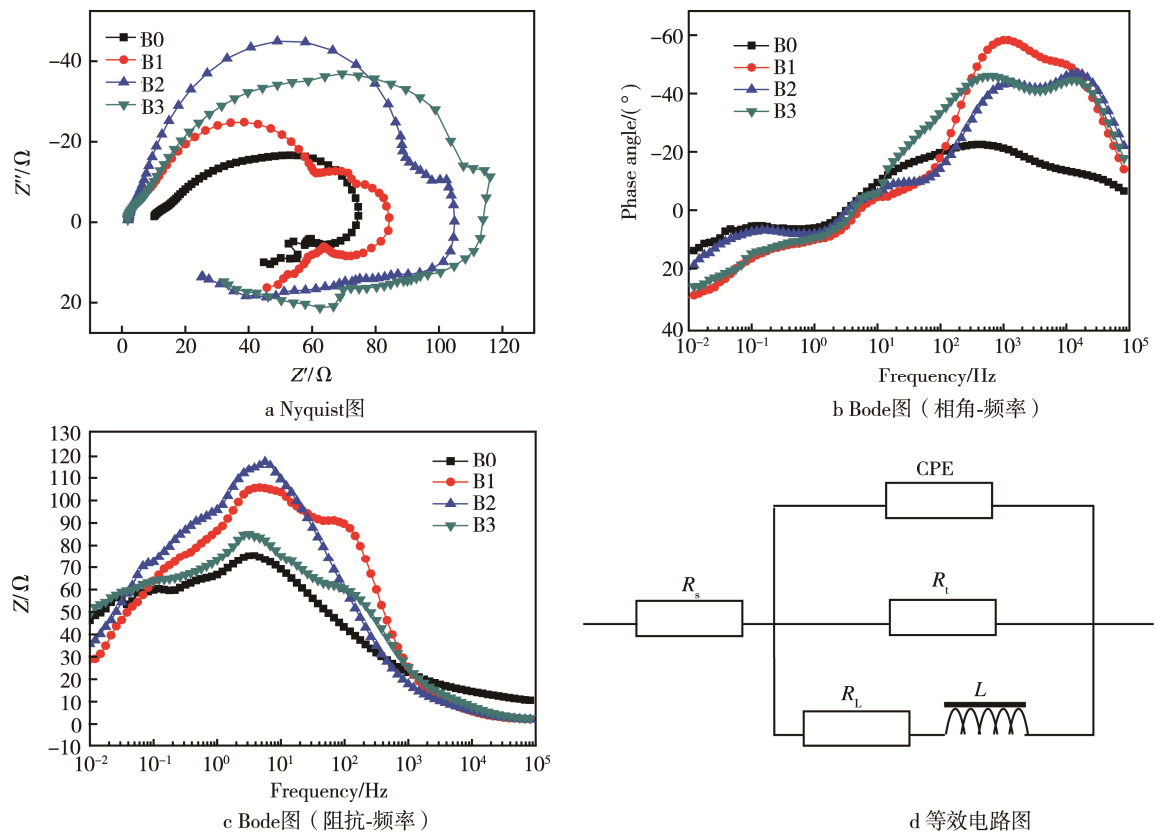


图 5 不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层电化学阻抗谱及等效电路图

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy and the equivalent circuit diagram of coating with different contents of boron acid

采用 ZsimpWin 软件对电化学数据进行拟合, 计算出的参数值如表 3 所示, 相应的等效电路图如图 5d 所示。其中 R_s 表示溶液电阻, R_t 表示电荷转移电阻, R_L 表示中间产物吸附与点蚀形成的感抗, L 表示中间产物吸附与点蚀形成的电感, CPE 表示恒定相元, Y_0 为 CPE 的导纳, n 为常数。从拟合结果可以看出, 随硼酸含量的增加, R_t 和 R_L 值呈现先增大后减小的趋势, 硼酸添加量为 2% 时达到最大值, 分别为 $607.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $59.17 \Omega \cdot \text{cm}^2$, R_t 和 R_L 越大, 表明涂层的耐蚀性越好。 Y_0 和 n 值表示电极表面粗糙度, Y_0 值越大, n 值越小, 涂层越易发生点蚀。随着硼酸含量的增加, Y_0 值先减小后增加, n 值先增大后减小。 B2 涂层表面的 Y_0 值最小, n 值最大, 表明添加 2% 硼

酸降低了涂层表面的粗糙度, 涂层致密性最好^[20], 与极化曲线实验结果相一致。

2.3 腐蚀形貌观察分析

图 6 为不同硼酸添加量的达克罗涂层中性盐雾腐蚀 75 h 后的表面微观形貌。未添加硼酸的 B0 涂层, 其腐蚀表面疏松多孔并出现较深的裂纹, 腐蚀程度较大 (图 6a)。添加 1% 硼酸后, B1 涂层的腐蚀表面疏松多孔, 但较致密 (图 6b); 添加 2% 硼酸后, B2 涂层表面的金属粉仅发生轻微腐蚀, 涂层仍然致密 (图 6c); 添加 3% 硼酸后, 涂层中的金属粉表面局部出现疏松多孔的腐蚀产物, 尤其是在金属粉颗粒结合处, 腐蚀更严重 (图 6d)。未添加硼酸时, 镁合金与大量的铬酸反应, 使涂层中含有较多的疏松 MgCrO_4 、 MgO 产物, 同时涂层中锌粉钝化条件变差^[4], 降低了涂层的耐蚀性, 涂层表面迅速被腐蚀。加入 1% 硼酸后, 涂层的耐腐蚀性有所改善^[8], 但对基体的保护性仍然较差。添加 2% 硼酸后, 硼酸促进了锌粉的粘接钝化, 同时涂层中较多的铬氧化物提高了涂层的致密性, 腐蚀介质很难穿过涂层发生腐蚀, 涂层的耐蚀性能明显改善。当硼酸含量进一步增加时, 3% 硼酸导致涂层锌粉边缘的结合力降低, 片状金属粉的接触面处开始发生腐蚀。可以看出, 添加 2% 硼酸能够提高涂层钝化效果及致密性, 耐腐蚀性能最好。

表 3 不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层 EIS 拟合结果
Tab.3 EIS fitting results of Dacromet coating with different content of boric acid for magnesium alloy

Sim-ples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE			$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
		$Y_0/(\times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n				
B0	1.515	7.047	0.6754	373.54	748.5	45.10	
B1	1.672	1.562	0.6930	387.26	238.9	47.92	
B2	1.918	0.1990	0.8487	607.50	286.1	59.17	
B3	1.363	1.401	0.6988	493.53	247.7	42.28	

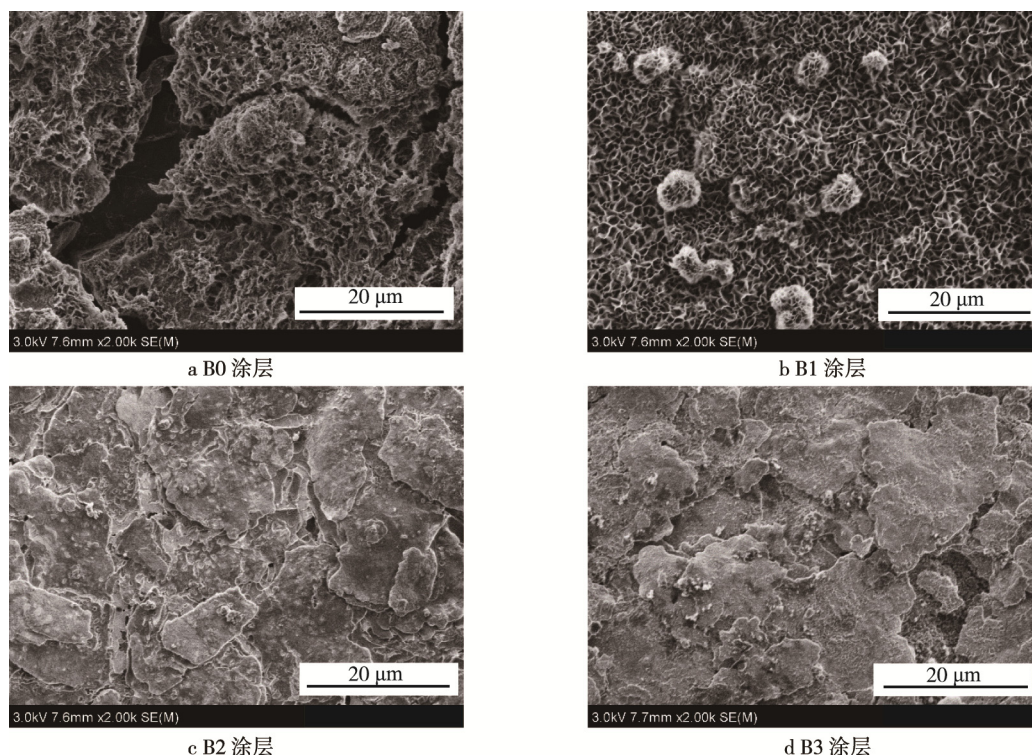


图6 不同硼酸含量的镁合金达克罗涂层盐雾腐蚀 75 h 的微观形貌

Fig.6 Microstructure of Dacromet coating with different content of boric acid for magnesium alloy in salt spray corrosion 75 h

3 结论

1) 镁合金达克罗涂层主要由 Zn、Mg、MgCrO₄ 及氧化物 ZnO、MgO、Cr₂O₃、CrO₃ 组成。添加硼酸后, 涂层中出现 B₂O₃。MgCrO₄、MgO 含量随着硼酸含量的增加而降低, 而 Cr₂O₃ 和 CrO₃ 含量增加, 并在硼酸加入量为 2% 的 B2 涂层中达到极限值。进一步增加硼酸含量至 3% 时, B3 涂层中 MgCrO₄、MgO 的含量变化不大, 而铬的氧化物含量减少。未添加硼酸的达克罗涂层表面存在微孔及微裂纹, 添加 2% 硼酸的涂层致密性能得到提高, 当进一步增加硼酸含量时, 涂层的致密性再次降低。

2) 极化曲线表明, 随着硼酸含量的增加, 涂层的腐蚀电位降低, 腐蚀电流密度呈现先减小后增大的趋势。当添加 2% 硼酸时, 涂层的腐蚀电位与基体电位最接近, 腐蚀电流密度为 $5.068 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 比未添加硼酸涂层时降低了 1 个数量级。电化学阻抗谱表明, 随着硼酸添加量的增加, 涂层的容抗弧半径和阻抗先增大后减小, 添加 2% 硼酸时达到最大值, B2 涂层的耐蚀性最好。

3) 盐雾腐蚀 75 h 后, 未添加硼酸的涂层的腐蚀表面疏松多孔, 并出现较深的裂纹, 添加 2% 硼酸的 B2 涂层表面金属粉仅发生轻微腐蚀, 涂层致密。

参考文献:

[1] LONCA M. Dacrotizing Effective Protecting Against

Corrosion[J]. Finishing, 1990, 14(9): 35-38.

[2] GRAY J E, LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys—A Critical Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1): 88-113.

[3] POMMIERS-BELIN S, FRAVRET J, UHART A, et al. Determination of the Chemical Mechanism of Chromate Conversion Coating on Magnesium Alloys EV31A[J]. Applied Surface Science, 2014, 298: 199-207.

[4] 徐关庆, 孟中. 镁合金无铬达克罗工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(3): 51-53.

XU Guan-qing, MENG Zhong. Study on Non-chromate Dacromet Technology for Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2006, 35(3): 51-53.

[5] HIGASHIYAMA T, NISHIKAWA T. Anticorrosive Coating Composition: US, 4266975[P]. 1981-05-12.

[6] 王青, 裴政, 童鹤, 等. 达克罗涂层技术进展研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013(2): 138-142.

WANG Qing, PEI Zheng, TONG He, et al. Research Progress in Dacromet Coating Technique[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013(2): 138-142.

[7] 于兴文, 李自松, 曹楚南. 镀铬膜工艺的初步研究[J]. 电镀与精饰, 2001(2): 5-8.

YU Xing-wen, LI Zi-song, CAO Chu-nan. Preliminary Research on the Technique of Zn-Cr Coating[J]. Plating and Finishing, 2001(2): 5-8.

[8] 何建波, 鲁道荣, 何百林, 等. 含硼片状锌热固涂层耐蚀性与结构的研究[J]. 化学研究与应用, 2002(1): 48-52.

HE Jian-bo, LU Dao-rong, HE Bai-lin, et al. The Research of Corrosion Resistance and Structure of Flake Zinc Containing Boron Thermosetting Coating[J]. Chem-

- ical Research and application, 2002(1): 48-52.
- [9] MCCOY J W. The Chemical Treatment of Cooling Water [M]. New York: Chemical Publishing Company, 1974.
- [10] 周娜. NaCl 溶液中 AZ31 镁合金缓蚀剂的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- ZHOU Na. Study of Corrosion Inhibitors for AZ31 Magnesium in NaCl Solution[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [11] 钱建刚, 李荻, 王学力, 等. 硼酸钠浓度对镁合金阳极化的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005(5): 275-279.
- QIAN Jian-gang, LI Di, WANG Xue-li, et al. Effects of Concentration of Sodium Borate on Anodizing for Magnesium Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005(5): 275-279.
- [12] 邵文婷, 蒋百灵, 房爱存. 镁合金微弧氧化体系中四硼酸钠的作用机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2016(4): 918-922.
- SHAO Wen-ting, JIANG Bai-ling, FANG Ai-cun. Effects of Sodium Tetraborate in the Electrolyte Systems on Micro-arc Oxidation of Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016(4): 918-922.
- [13] HU H, LI N, ZHU Y. Effect of Chromate on the Electrochemical Behavior of Sintered Zn-Al Coating in Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202 (24): 5847-5852.
- [14] 盘艳红, 杜军, 李文芳, 等. 室温下 AZ91 镁合金 Ce- Mn 化学转化液配方的优化[J]. 材料保护, 2012(9): 43- 45.
- PAN Yan-hong, DUN Jun, LI Wen-fang, et al. The Ce-Mn Liquid Chemical Conversion Formula Optimization of AZ91 Magnesium Alloy at Room Temperature[J]. Material Protection, 2012(9): 43-45.
- [15] BRETT C, BRETT M, BRETT A, et al. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications[M]. London: Oxford Press, 1993.
- [16] 林锐, 刘朝辉, 王飞, 等. 镁合金表面改性技术现状研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124-131.
- LIN Rui, LIU Zhao-hui, WANG Fei, et al. Development of Corrosion Surface Modification Technology for Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 124-131.
- [17] 周桂斌, 刘子利, 刘希琴, 等. Mn 对 Mg-5Al 镁合金腐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2012(11): 12-17.
- ZHOU Gui-bin, LIU Zi-li, LIU Xi-qing, et al. Effects of Mn Addition on Corrosion Resistance of Mg-5Al Magnesium Alloy[J]. Materials Engineering, 2012(11): 12-17.
- [18] SONG Y, SHANG D, CHEN R, et al. Corrosion Characterization of Mg-8Li Alloy in NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 1087-1094.
- [19] 胡金东, 刘希琴, 刘子利, 等. 铬含量对薄壁高强度桩管钢腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 1027-1032.
- HU Jin-dong, LIU Xi-qin, LIU Zi-li, et al. Effect of Addition on Corrosion Resistance of Thin-wall High Strength Pile Pipe Steels[J]. Corrosion & Protection 2014, 35(10): 1027-1032.
- [20] HU H, LI N, CHENG J, et al. Corrosion Behavior of Chromium-free Dacromet Coating in Seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1): 219-224.