

腐蚀与防护

镁合金表面陶化膜的制备及耐蚀性研究

杨天园^{1,2}, 宋影伟¹, 董凯辉¹, 陈荣石¹, 韩恩厚¹

(1.中国科学院金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016;

2.中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 合肥 230026)

摘要: **目的** 通过在 Zr-Ti 基础成膜液中添加适宜的氧化剂, 获得均匀致密的陶化膜, 提高膜层对 AZ80 镁合金的保护性。**方法** 通过盐雾试验和 SEM 观察的结果, 筛选出最佳的成膜液体系。通过测试陶化膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线, 选出最佳的成膜液 pH 和成膜时间。利用 XRD 和 XPS 对膜层物相组成进行分析。通过盐雾和电化学试验对膜层的耐蚀性进行表征。**结果** 当基础成膜液中添加氧化剂 KMnO_4 和 NH_4VO_3 的质量浓度比为 3:1、转化液 pH 为 2.5、成膜时间为 3.5 min 时, 制备出的陶化膜均匀、致密, 膜层主要由 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 MgF_2 、 V_2O_5 组成。氧化剂的添加抑制了析出相上过快析氢反应对成膜的不良影响, 实现了膜层的均匀沉积。陶化膜将 AZ80 镁合金的耐中性盐雾时间从 4 h 提高到 48 h。**结论** 添加适宜氧化剂的 Zr-Ti 系陶化膜可以显著提高 AZ80 镁合金的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 陶化膜; 氧化剂; 耐蚀性; 锆/钛酸

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)08-0318-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.08.030

Preparation of Ceramic Conversion Coatings on AZ80 Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance

YANG Tian-yuan^{1,2}, SONG Ying-wei¹, DONG Kai-hui¹, CHEN Rong-shi¹, HAN En-hou¹

(1.Key Laboratory for Nuclear Materials and Safety Evaluation, Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2.College of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT: This work aims to obtain a uniform and dense ceramic conversion coating by adding a suitable oxidant to the Zr-Ti basic coating-forming solution and improve the corrosion resistance of AZ80 magnesium alloy. The optimal bath solution was obtained based on the results of salt spray tests and SEM observation; the optimal pH and treatment time were selected according to the polarization curves of the ceramic conversion coating in 3.5%NaCl solution; XRD and XPS were used to analyze the chemical composition of the coating; the corrosion resistance was characterized by salt spray and electrochemical

收稿日期: 2021-01-26; 修订日期: 2021-03-02

Received: 2021-01-26; Revised: 2021-03-02

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301105); 国家自然科学基金项目 (51671199)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFB0301105) and the National Natural Science Foundation of China (51671199)

作者简介: 杨天园 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金的腐蚀防护。

Biography: YANG Tian-yuan (1995—), Female, Master's degree candidate, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

通讯作者: 宋影伟 (1977—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为轻合金的腐蚀防护。

Corresponding author: SONG Ying-wei (1977—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion and protection of light alloys.

引文格式: 杨天园, 宋影伟, 董凯辉, 等. 镁合金表面陶化膜的制备及耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 318-326.

YANG Tian-yuan, SONG Ying-wei, DONG Kai-hui, et al. Preparation of ceramic conversion coatings on AZ80 magnesium alloy and its corrosion resistance[J]. Surface technology, 2021, 50(8): 318-326.

tests. When the mass concentration ratio of the oxidants of KMnO_4 and NH_4VO_3 in the basic bath solution was 3 : 1, the pH of the bath solution was 2.5, the treatment time was 3.5 min, and the coating was uniform and dense, which was mainly composed of ZrO_2 , TiO_2 , MgO , MgF_2 and V_2O_5 . The addition of the oxidants can suppress the adverse effect of the excessively fast hydrogen evolution reaction on the precipitation phases during the coating formation process, and realize the uniform deposition of the coating. The ceramic conversion coating increases the salt spray resistance time of AZ80 magnesium alloy from 4 h to 48 h. The Zr-Ti ceramic conversion coating with suitable oxidants can significantly improve the corrosion resistance of AZ80 magnesium alloy.

KEY WORDS: magnesium alloy; ceramic conversion coating; oxidant; corrosion resistance; hexafluoro-zirconate/titanate

镁合金作为最轻的金属结构材料，在汽车、航空航天和通讯等领域的应用日益广泛^[1-2]。但由于镁的化学性质活泼，耐蚀性差，其腐蚀问题越来越受到人们的关注。镁合金的腐蚀防护措施主要包括有机涂覆、化学镀、化学转化膜、微弧氧化等。其中，化学转化法具有操作简单、成本低、能耗低等优点，可以作为一种表面预处理手段，与后续有机涂层结合使用，在镁合金的表面防护领域占据重要地位^[3-7]。在转化膜的发展过程中，铬酸盐转化膜由于毒性大、致癌等问题，逐渐被磷酸盐转化膜替代。但由于磷酸盐转化膜处理液不易控制，且磷化产生的废水会使水体富营养化，对环境仍具有一定危害性，使得磷化膜的工业应用也受到了限制。为了替代磷化膜，在铝合金、镀锌钢表面已经发展了新型的陶化膜^[8-11]。

陶化膜属于化学转化膜的一种，是以氟锆酸为基础的前处理技术，它能在清洁的金属表面形成一层以无定形态氧化锆为主的陶瓷层。与传统磷化膜相比，其优势在于：不含磷铬酸盐，废水处理简单，同时药剂用量少，生产效率高；反应在常温下进行，不需加热，减少能源消耗，降低了生产成本^[12-16]；膜层的阻隔性强，并与金属氧化物及后续的有机涂层具有良好的结合力，能显著提高金属基材的耐腐蚀性，是一种具有光明应用前景的预处理技术。

钛锆系无铬化技术早在 20 世纪 80 年代被提出，随后 Henkel、Parker 等公司进行了大量研究，并应用到了工业中^[13-14]。当前陶化膜的研究主要针对钢铁及

铝合金基材，它们的制备工艺相当成熟，并已广泛应用于汽车行业中，相应的成膜机理以及各种因素对膜层性能的影响已有大量研究^[16-20]。

然而，镁合金的陶化技术起步较晚，相关研究较少。Verdier 等人^[21]研究了 AM60 镁合金表面制备锆钛膜层，发现稀溶液对成膜有利，但是氟离子对成膜有不利影响。Yi 等人^[22]通过在氟锆酸成膜液中添加单宁酸，在 AZ91D 镁合金表面制备出了金黄色的锆钛转化膜。Zhu 等人^[23]在 AZ91D 镁合金表面研究了一种 Ti-Zr-V 转化膜，主要成膜物为 TiO_2 ，但膜层的均匀性略差。L. I. Fockaert 等人^[24]研究了 Zr 的氧化物在 Mg、Al、Zn 基材表面的沉积动力学，结果表明，由于基材的钝化程度不同，Zn 基材上 Zr 的氧化层厚度约是 Mg 基材上的 1/10，而 Al 基材表面的氧化层则更薄。目前镁合金表面陶化膜研究存在的问题是：由于镁合金表面析出相的存在，导致成膜不均，膜层的保护性有限，尚需发展均匀致密、耐蚀性优良的陶化膜制备方法。因此，本文在锆钛基础成膜液中添加适当的氧化剂，抑制膜层优先在镁合金阴极相上的快速沉积，使膜层均匀致密，并对基体有良好的保护性。

1 试验

1.1 材料

本实验所用材料为 AZ80 铸态镁合金，成分见表 1。

表 1 铸态镁合金 AZ80 元素含量
Tab.1 Chemical composition of as-cast magnesium alloy AZ80 wt%

Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Nd	Ca	Sn	Mg
8.75	0.635	0.164	0.0135	0.0092	<0.0040	0.0114	<0.0010	Bal.

1.2 样品制备

试验材料选用尺寸为 45 mm×45 mm×5 mm 的 AZ80 镁合金样片，使用水磨砂纸打磨至 2000#，再分别用清水与无水乙醇清洗，并吹干备用。样品前处理流程为：碱洗（40 g/L NaOH+ 40 g/L Na_2SiO_3 ，60 ℃，5 min）→水洗→酸洗（5 mL/L HNO_3 +10 g/L 柠檬酸，室温，1 min）→水洗→成膜处理（1.5 g/L

H_2ZrF_6 +0.5 g/L H_2TiF_6 +氧化剂，pH 初选为 2~4.5，成膜时间初选为 1~5 min，室温）→水洗→烘干。成膜液 pH 值用 HNO_3 或 NaOH 进行调节。

1.3 性能表征

采用配备能谱分析系统（EDX，energy-dispersive X-ray spectroscopy）的扫描电子显微镜（SEM，scanning electron microscope，Philips XL30 FEG）表征样品微

观形貌和元素组成,用于截面观察的样品预先使用环氧树脂冷封,再打磨抛光。由于带有涂层的样品表面导电性差,使用扫描电镜观察前需进行喷碳处理。采用 Philip PW 1700 型 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray diffraction) 分析陶化膜的物相组成。

使用美国 Princeton Applied Research 的 PARSTAT-4000 电化学工作站进行电化学测试,操作软件为 Versa Studio。测试采用三电极体系:金属铂片为辅助电极 (CE, Counter Electrode),饱和甘汞电极 (SCE, Saturated Calomel Electrode, +0.242 V (vs.SHE)) 为参比电极 (RE, Reference Electrode),试验样品为工作电极 (WE, Working Electrode),暴露于测试液中的工作面积为 0.785 cm^2 。腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液。动电位极化曲线的测试参数设置为:初始延迟 300 s,电位扫描速度 1.0 mV/s,电位扫描范围为 -0.2~0.6 V (vs. OCP)。采用塔菲尔外推法对极化曲线进行拟合。电化学阻抗谱的测试参数设置为:初始延迟 300 s,激励信号为 10 mV 正弦波,频率范围为 $10^5\sim10^{-2}$ Hz。获得的 EIS 图使用 Zsimpwin3.30 软件拟合。

盐雾试验参考 GB/T 10125—2012 进行测试,腐蚀介质为 5%NaCl 溶液, pH 值为 6.6,温度为 35℃,样品的测试面朝上,与垂直方向成 20°暴露于盐雾室中,另一面靠在挡板上。为了避免边缘影响,将样品四周用石蜡封闭,并将裸露区域固定为 40 mm×30 mm。进行连续喷雾,试样出现第一个点蚀或丝状腐蚀的时间即为耐盐雾时间。为了确保实验结果的可靠性,上述测试至少重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 AZ80 铸造镁合金的微观结构表征

铸态 AZ80 镁合金表面形貌如图 1 所示,其显微组织主要由 α -Mg 固溶体和 β -Mg₁₇Al₁₂ 相组成, β 相呈网状分布于晶界处。此外,在晶界处还零星分布着少量亮白色的 AlMn 相颗粒^[25-26]。根据文献可知,在酸性腐蚀介质中, α 相作为微阳极,优先发生镁的溶

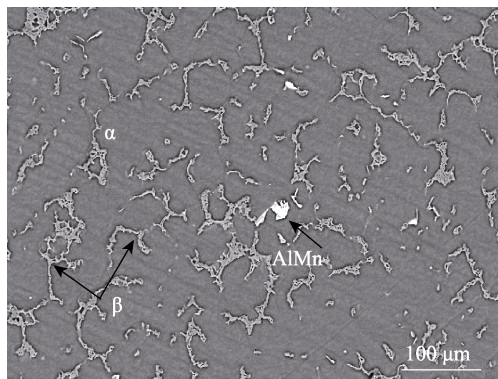


图 1 铸态 AZ80 镁合金表面微观形貌

Fig.1 Surface morphology of as-cast AZ80 magnesium alloy

解反应, β 相和 AlMn 相比 α 相电位更正,作为微阴极相,主要发生析氢反应^[27-28]。尤其 AlMn 相是比 β 相更强的阴极相,表面能够发生更剧烈的阴极析氢反应。不同析出相状态对成膜过程有重要影响。

2.2 成膜液的筛选

采用基础成膜液对 AZ80 镁合金进行表面处理,工艺参数为: 1.5 g/L H₂ZrF₆+0.5 g/L H₂TiF₆, pH=3,成膜时间为 2 min。图 2 为 AZ80 镁合金在基础成膜液中制备的膜层表面与截面微观形貌。由图 2a 低倍表面形貌可知,膜层均匀性较差,表面布满了条带状白色凸起和许多大尺寸的球状沉积颗粒。从截面形貌看,凸起分为两种:一种为尺寸较小的沉积颗粒,位于第二相的边缘 (图 2b,位置 A);另一种为尺寸较大的沉积颗粒,位于第二相上方,将第二相完全覆盖 (图 2c,位置 B)。

EDX 表征了两处沉积位置第二相的元素组成 (以原子数分数计),A 位置主要由 Al (40.31%) 和 Mg (59.69%) 组成,B 位置主要由 Al (40.89%)、Mn (31.07%) 和 Mg (15.63%) 组成,结合铸态 AZ80 第二相的分布形态可知,图 2b 和图 2c 两处沉积分别发生在 β 相和 AlMn 相上。由图 2b 可知,在 β 相边缘与 α 相交界面沉积了较大的颗粒。这是由于在成膜液中, β 相作为微阴极发生析氢反应,导致 β 相周围局部 pH 升高,与 β 相相邻的 α 相作为微阳极,发生镁的溶解反应, β 相和 α 相交界面有充足的阳离子 (Mg²⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺) 和 OH⁻,能够率先发生沉积反应。由图 2c 可知,AlMn 相上覆盖了比它大很多的球状颗粒物。这是由于 AlMn 相的电位比 β 相的更正,是比 β 相更强的阴极相,局部碱化更严重,沉积的球状物颗粒尺寸约是 AlMn 尺寸的 4.5 倍,即使沉积从 AlMn 相边缘开始,最终也能将 AlMn 相完全覆盖。综上所述,由于第二相表面发生严重的析氢反应,局部 pH 升高,导致膜层快速在第二相周围沉积,使镁合金的 α 相和第二相处成膜不均匀。

为了提高膜层的均匀性,考虑在成膜液中加入氧化性大于 H⁺ 的强氧化剂。成膜过程中,强氧化剂将优先在第二相表面发生还原反应,使第二相上的析氢反应变弱,降低第二相表面的碱化程度,从而抑制第二相周围膜层的快速沉积,实现基体和第二相处均匀成膜。通过前期试验,选取 KMnO₄ 和 NH₄VO₃ 两种氧化剂对成膜进行优化。图 3a 和图 3d 为 AZ80 镁合金在 pH=2.5 的基础液+KMnO₄ 体系中成膜 2 min 得到的膜层表面与截面微观形貌图。图 3a 中仍然可以看到白色条带状沉积物以及球状颗粒,但与 Zr-Ti 基础液体系的膜层 (图 2a) 相比,沉积物与球状颗粒数量变少,尺寸缩小。从截面图 (图 3d) 可以看到,膜层变薄,析出相附近的沉积物变小,说明 KMnO₄ 的加入使 AZ80 镁合金表面整体成膜速率变慢。成膜反应除了第二相周围发生外, α 镁基体内部微观组

织也是不均匀的,在成膜液中形成了许多微小的腐蚀微电池,在 α 镁基体内部逐渐沉积膜层,与第二相周围的成膜机制相似。 KMnO_4 对阳极溶解反应的影响较小,主要通过抑制阴极析氢反应降低成膜率,使膜层变薄,但膜层的均匀性有所改善。

图 3b 和图 3e 为 AZ80 镁合金在 pH=2.5 的基础液+ NH_4VO_3 体系中成膜 2 min 得到的膜层表面与截面微观形貌图。图 3b 中白色条带状沉积以及球状颗粒消失,从表面无法分辨出第二相,膜层具有较大的微裂纹,且有局部脱落现象。从截面图(图 3e)可以看出,膜层变厚,均匀性较 Zr-Ti 基础液体系的膜

层(图 2a)有所提升,但是膜层疏松。以上结果说明, NH_4VO_3 的加入降低了 α 相与第二相膜层间的差异,提高了膜层的均匀性,但膜层疏松,结合力不佳。

AZ80 镁合金在 pH=2.5 的基础液+ KMnO_4 + NH_4VO_3 体系(KMnO_4 与 NH_4VO_3 质量浓度比为 3:1)中成膜 2 min,得到的膜层表面与截面微观形貌图见图 3c 和图 3f。由图 3c 可以看出,膜层整体比较均匀,从表面无法分辨各相位置,只存在极少数微小颗粒。从截面图(图 3f)可以看到,膜层厚度和均匀性与 Zr-Ti 基础液体系的膜层(图 2)相比,均有很大提升,膜层结合力与 Zr-Ti 基础液+ NH_4VO_3 体系的膜层相比

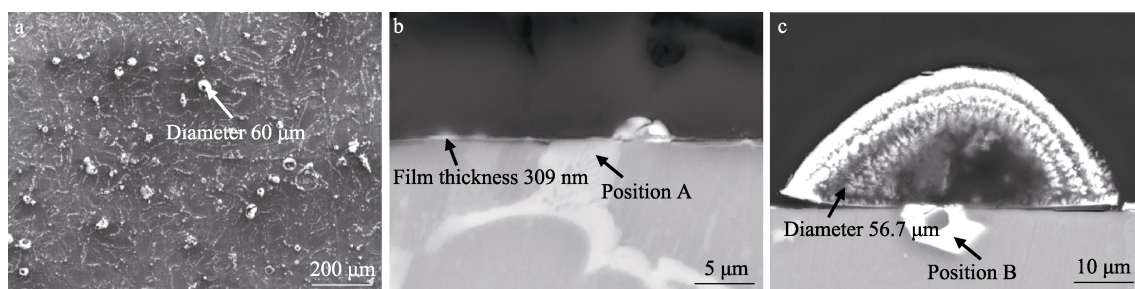


图 2 AZ80 镁合金在基础成膜液中成膜后的微观形貌

Fig.2 Morphology of ceramic conversion coating formed in basic bath solution: (a) surface morphology, (b) cross section morphology at β phase, (c) Cross section morphology at AlMn phase

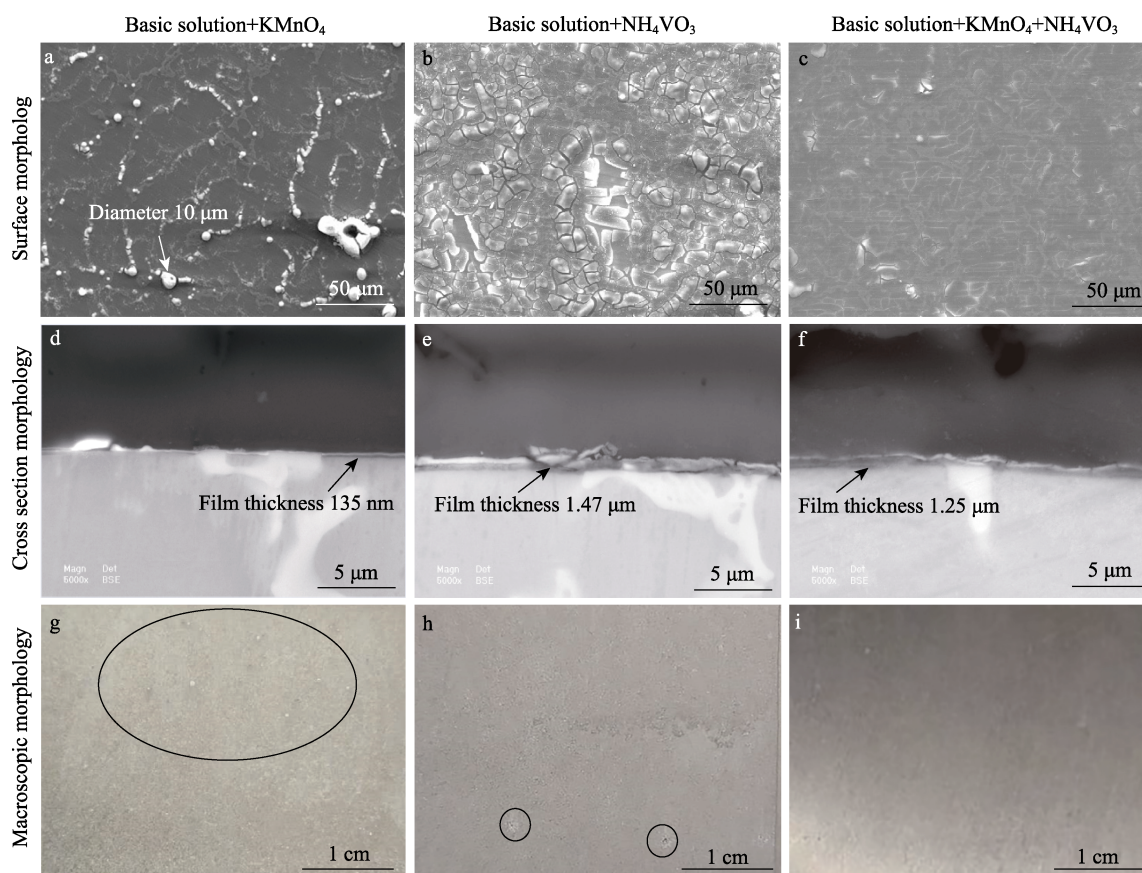


图 3 AZ80 镁合金在 3 种成膜液中制备膜层的表面形貌、截面形貌及中性盐雾 9 h 后的宏观腐蚀形貌

Fig.3 Surface morphology, cross section morphology of ceramic conversion coatings obtained in three bath solutions and macroscopic morphology after 9-hour salt spray

(图 3e),也有所改善。上述结果说明,在两种氧化剂协同作用下,KMnO₄体系膜层薄、NH₄VO₃体系膜层疏松的缺点都得到改善。

图 3g—i 分别为 AZ80 镁合金在 3 种成膜液中浸泡 2 min 得到的膜层经过盐雾试验 9 h 后的宏观照片。由图 3g 可以看出,样品表面分布着许多微小的腐蚀点,图 3h 中有少量腐蚀点,图 3i 中没有腐蚀产物。上述结果说明,将 KMnO₄ 和 NH₄VO₃ 混合加入成膜液对膜层的耐蚀性改善效果更好。

由以上分析得到最佳成膜液体系为: 1.5 g/L H₂ZrF₆ + 0.5 g/L H₂TiF₆ + KMnO₄ + NH₄VO₃ (KMnO₄ 与 NH₄VO₃ 质量浓度比 3 : 1)。

2.3 成膜工艺参数的优化

采用电化学极化曲线测试对 AZ80 镁合金在不同工艺参数下获得的膜层耐蚀性进行比较,结果如图 4 所示,拟合结果见表 2 和表 3。图 4a 对比了不同 pH 下 AZ80 镁合金在最佳成膜体系中成膜 3.5 min 的极化曲线。阴极主要发生析氢反应^[28],与基体相比,陶化膜对阴极析氢反应均有一定的抑制作用,但抑制程

度相差不大。从阳极极化曲线看,基体主要发生镁的活性溶解,而经陶化处理后的样品均表现出一定的钝化趋势(阳极极化曲线前期电流密度增加缓慢,且存在明显击穿电位,说明存在钝化趋势),表明陶化膜的覆盖可以有效抑制镁的溶解。通过比较自腐蚀电位与击穿电位之间的极化曲线可见,随着成膜液 pH 的降低,这一区间的电流密度先减小后增加,pH 为 2.5 时最小,此条件下的自腐蚀电流密度也最小,约为基体的 1/12,表明 pH 为 2.5 时制得的陶化膜对基体的防护能力最强。

图 4b 对比了在 pH 为 2.5 的最佳成膜液中成膜不同时间所制备膜层的极化曲线。结果显示,陶化膜样品对阴极析氢反应均有一定的抑制作用,但总体相差不大;阳极曲线存在明显的钝化趋势,且随成膜时间的增加,阳极电流密度先减小后增加,成膜时间为 3.5 min 时,电流密度最小,自腐蚀电流密度也最小,说明成膜时间为 3.5 min 时得到的陶化膜耐蚀性最好。

结合以上分析,选择最佳成膜液 pH 为 2.5,最佳成膜时间为 3.5 min。

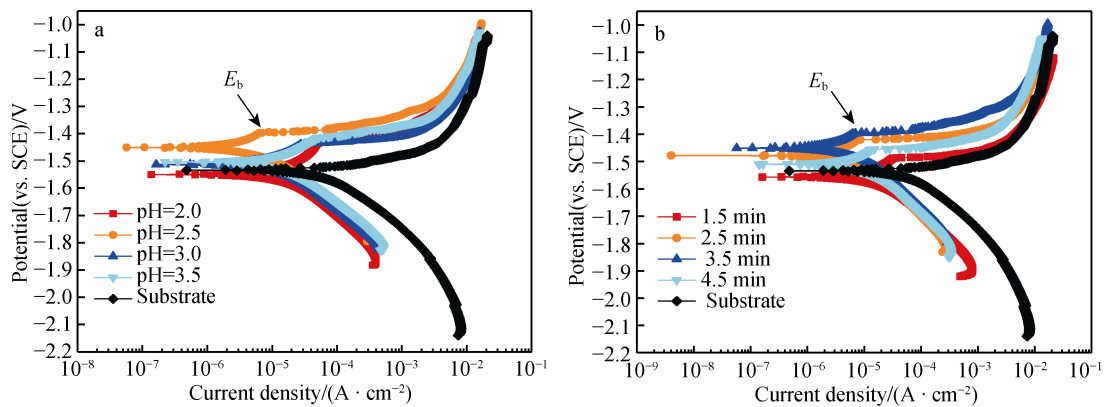


图 4 不同成膜条件下获得的陶化膜样品在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of ceramic conversion coatings obtained under different conditions in 3.5 wt.% NaCl solution: (a) various solution pH; (b) various time

表 2 不同成膜液 pH 下的极化曲线拟合结果

Tab.2 Fitting results of potentiodynamic polarization curves of ceramic conversion coatings obtained at various solution pH				
pH	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_{\text{c}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_{\text{a}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
AZ80 substrate	-1.534	93.103	-202	47
2.0	-1.549	18.660	-222	163
2.5	-1.450	7.548	-212	177
3.0	-1.515	13.411	-181	158
3.5	-1.503	14.782	-188	170

表 3 不同成膜时间下的极化曲线拟合结果

Tab.3 Fitting results of potentiodynamic polarization curves of ceramic conversion coatings obtained at various treatment time				
Time/min	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_{\text{c}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_{\text{a}}/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
1.5	-1.556	18.094	-182	148
2.5	-1.476	9.530	-235	143
3.5	-1.450	7.975	-212	177
4.5	-1.510	11.751	-194	163

2.4 膜层微观结构和化学成分表征

采用扫描电镜对最佳工艺条件 (1.5 g/L H_2ZrF_6 + 0.5 g/L H_2TiF_6 + KMnO_4 + NH_4VO_3 , KMnO_4 + NH_4VO_3 质量浓度比为 3 : 1, pH = 2.5, 成膜时间 3.5 min) 下所制备陶化膜的表面形貌及截面形貌进行观察, 其结果如图 5 所示。由图 5a 的低倍表面形貌可见, 膜层表面较为均匀, 条带状沉积消失, 球状沉积颗粒数量变少, 尺寸变小。由图 5b 的高倍形貌可知, 陶化膜已均匀覆盖整个基体表面, 已无法分辨出基体的微观

组织。此外, 膜层表面的微裂纹可能与后续干燥脱水或使用扫描电子显微镜的抽真空过程有关^[9]。从图 5c 的高倍截面形貌中可以得出, 该陶化膜厚度约为 2 μm , 膜层整体较为均匀致密, 无明显的微裂纹存在, 且膜层均匀地附着在基体表面, 结合力良好。以上结果表明, 在最佳成膜条件下, Zr-Ti 基础液中第二相局部析氢严重导致成膜不均的问题得到了显著改善, 具体表现为成膜物质在基体表面均匀沉积, 各位置处的膜层厚度接近。

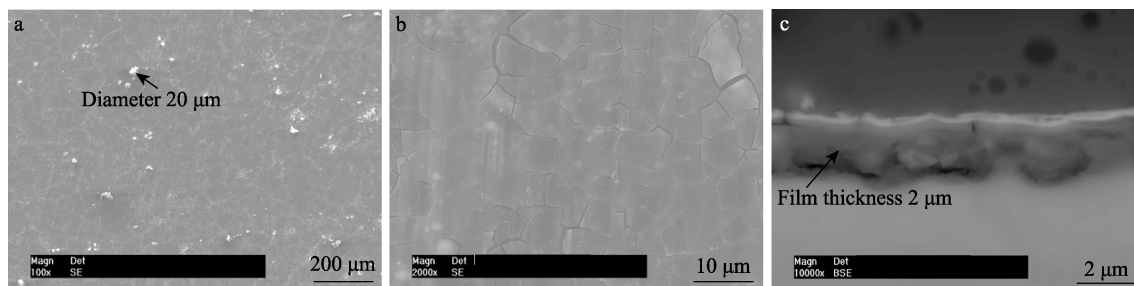


图 5 最佳成膜条件下膜层的微观形貌

Fig.5 Morphology of ceramic conversion coating obtained under optimal condition: (a) surface morphology at a low magnification; (b) surface morphology at a high magnification; (c) cross section morphology

为了进一步明确膜层的物质组成, 实验采用 XRD 对最佳工艺条件的陶化膜进行表征, 结果如图 6 所示。该膜层主要由金属氧化物 (MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 V_2O_3) 和金属氟化物 (MgF_2) 组成。XRD 图谱中并没有检测到 Mn 元素, 一种可能是由于 Mn 含量低, 没有检测到, 另一种可能是由于 KMnO_4 具有更高的氧化还原电位 ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus = 1.512 \text{ V}$), 陶化过程中主要发挥强氧化剂的作用, 抑制了阴极析氢, 但并未参与成膜。而成膜液中的钒酸盐一方面发挥氧化剂作用, 发生还原反应, 抑制阴极析氢; 另一方面, 还原态的 V 以 V (III 价) 的形式参与成膜反应。

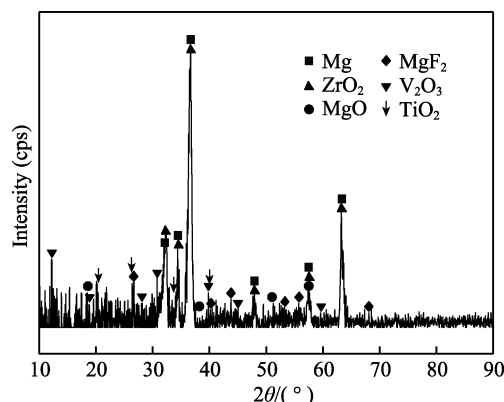


图 6 最佳工艺条件陶化膜化学组成的 XRD 分析

Fig.6 XRD analysis of ceramic conversion coating obtained under optimal condition

2.5 膜层耐蚀性研究

采用中性盐雾试验对比了镁基体和最佳成膜工

艺下的陶化膜的耐蚀性, 并与磷化膜进行了比较, 磷化膜制备采用已有工艺^[29], 结果如图 7 所示。

盐雾 4 h 后, AZ80 基体表面已有明显的腐蚀产物堆积, 经过 48 h 盐雾后, 腐蚀加剧, 表面可见大量宏观腐蚀点。陶化膜样品经过 4 h 盐雾后, 表面未见明显腐蚀, 盐雾 48 h 后, 表面弥散分布几个白色氧化点。磷化膜样品经过 4 h 盐雾后, 表面可见 3 处黑色腐蚀点, 盐雾 48 h 后, 原有腐蚀点尺寸变大, 并出现许多白色氧化点。由此可见, 陶化膜将 AZ80 镁合金的耐盐雾时间由 4 h 提高到了 48 h, 且耐蚀性比传统磷化膜更有优势。

为进一步评价膜层的耐蚀性, 对 AZ80 基体及最佳成膜条件下的陶化膜进行电化学分析。由图 8a 极化曲线可知, 经过成膜处理后, 样品的阳极和阴极反应都受到了抑制。在阳极区, 陶化膜试样与基体相比有了明显的钝化区, 说明陶化膜的覆盖使试样表面发生钝化, 达到膜破电位后, 开始发生镁的活性溶解反应。这一现象主要是由于陶化膜阻碍了电解质溶液与基底金属之间电子和离子的传输, 起到了隔绝层的作用。

图 8b 为 EIS 测试结果, 图 8c 为 EIS 的等效电路, 阻抗拟合结果见表 4。由图 8 可知, 陶化膜和 AZ80 基体的 Nyquist 图均由 2 个容抗弧组成, 高频容抗弧表征的是界面双电层的特点, 低频容抗弧分别对应陶化膜和镁合金表面在空气中自然形成的疏松氧化膜。通常认为, 阻抗值的大小代表样品腐蚀的难易程度, 阻抗值越大, 说明金属发生溶解的阻力越大, 膜层的防护效果越好。由表 4 可知, 陶化膜样品与 AZ80 镁基体相比, 膜层电阻 R_f 和电荷传递电阻 R_{ct} 值明显增

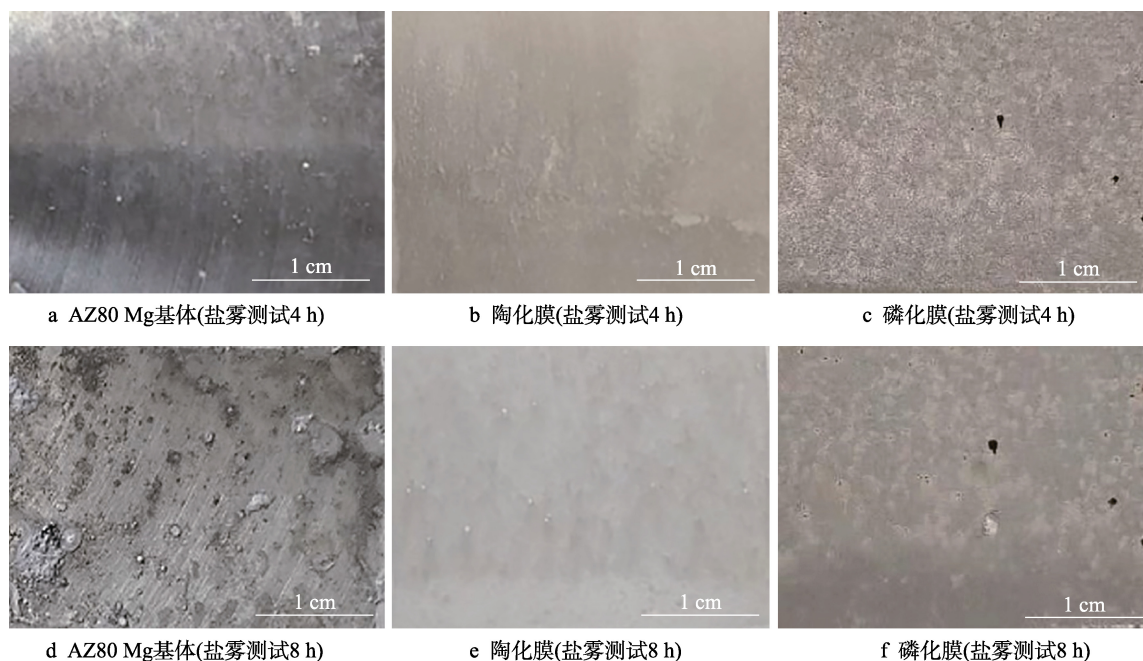


图 7 AZ80 镁基体、陶化膜、磷化膜盐雾测试后的照片

Fig.7 Optical photos of the AZ80 Mg substrate, ceramic conversion coating and phosphate conversion coating after salt spray tests: (a) (d) AZ80 Mg substrate after salt spray tests for 4 h and 48 h, respectively; (b) (e) Ceramic conversion coating after salt spray tests for 4 h and 48 h, respectively; (c) (f) Phosphate conversion coating after salt spray tests for 4 h and 48 h, respectively

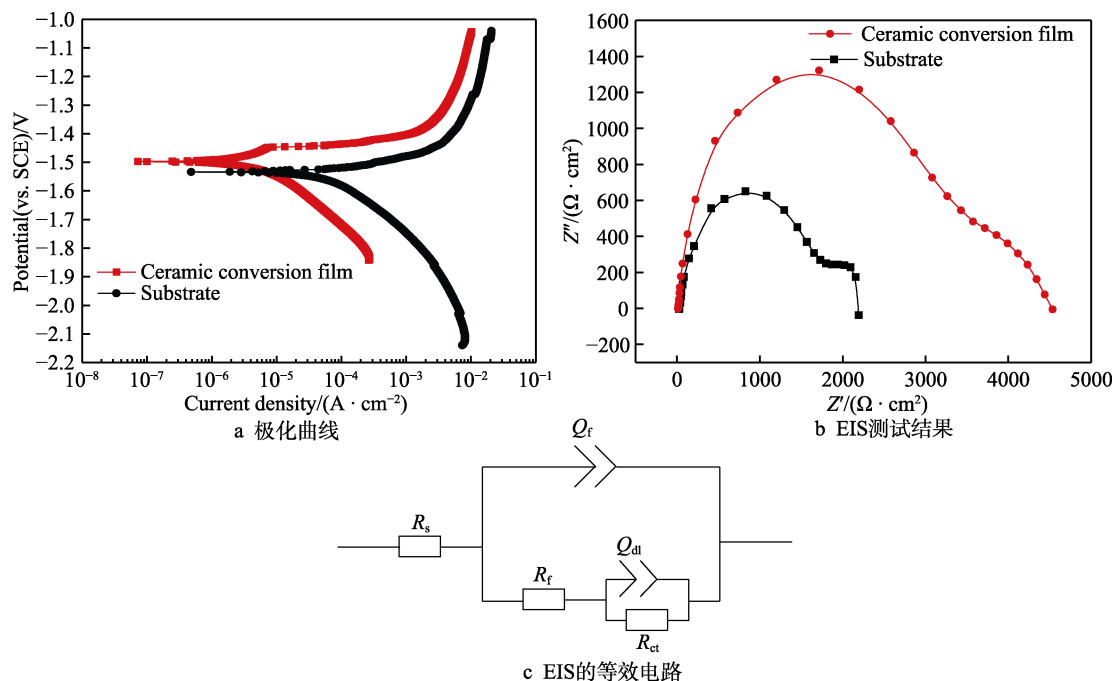


图 8 AZ80 镁基体及陶化膜样品在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线和阻抗对比

Fig.8 Polarization curves and EIS spectra of AZ80 Mg substrate and ceramic conversion coating in 3.5wt.%NaCl solution: (a) polarization curves; (b) EIS spectra; (c) equivalent circuit of EIS spectra

表 4 交流阻抗谱拟合结果

Tab.4 EIS fitting results

	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_f/(\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	n_f	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
AZ80substrate	25.05	27.92	0.86	1715	31.45	0.95	450
Ceramic conver sion coating	14.07	5.834	0.93	2915	4.238	0.60	1580

加,说明陶化膜的存在阻碍了腐蚀介质向基底金属表面扩散以及电荷传递,可以有效增强 AZ80 镁合金的耐蚀性能^[30]。

3 结论

1) 在 AZ80 铸态镁合金表面获得了具有优异防腐性能的陶化膜。最佳工艺参数为: 1.5 g/L H_2ZrF_6 + 0.5 g/L H_2TiF_6 + KMnO_4 + NH_4VO_3 (KMnO_4 和 NH_4VO_3 质量浓度比 3 : 1), 成膜温度为常温, 成膜时间为 3.5 min, pH=2.5。

2) KMnO_4 和 NH_4VO_3 共同作用, 抑制了第二相表面过快析氢反应对成膜的不利影响, 制得了均匀、致密的陶化膜, 厚度约为 2 μm 。膜层主要由 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 MgF_2 、 V_2O_5 组成。

3) 陶化膜极大地提高了基体的耐蚀性, 将耐盐雾试验的时间从 AZ80 镁合金基体的 4 h 提高到了 48 h, 且优于传统磷化膜。

参考文献

- [1] ZHANG Jing-huai, LIU Shu-juan, WU Rui-zhi, et al. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems[J]. Journal of magnesium and alloys, 2018, 6(3): 277-291.
- [2] 李洁, 曹献龙, 戴崧乾, 等. 镁合金表面锆钛硅烷复合膜层的制备及耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 216-223.
LI Jie, CAO Xian-long, DAI Song-qian, et al. Preparation and corrosion resistance of zirconium-titanium/silane composite film on magnesium alloy surface[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 216-223.
- [3] SAJI V S. Organic conversion coatings for magnesium and its alloys[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2019, 75: 20-37.
- [4] 吴海江, 杨飞英, 邹利华, 等. 镁合金表面铈盐掺杂硅烷膜的腐蚀电化学行为[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 209-214.
WU Hai-jiang, YANG Fei-ying, ZOU Li-hua, et al. Electrochemical corrosion behavior of cerium salt doped silane composite films on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 209-214.
- [5] 薛俊峰. 镁合金防腐蚀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
XUE Jun-feng. Magnesium alloy anti-corrosion technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [6] 李杰, 郭浩正, 石文天. 镁合金超疏水表面制备技术的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 15-22.
LI Jie, GUO Hao-zheng, SHI Wen-tian. Research progress of preparation technology of magnesium alloy super-hydrophobic surface[J]. Surface technology, 2016, 45(12): 15-22.
- [7] 王吉会, 袁静, 管瑜赟, 等. 镁合金表面磷酸盐-高锰酸盐转化膜的制备与耐蚀性能[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 1-7.
WANG Ji-hui, YUAN Jing, GUAN Yu-yun, et al. Preparation and corrosion resistance of phosphate-permanganate conversion coating on surface of magnesium alloy[J]. Surface technology, 2016, 45(12): 1-7.
- [8] CHEN Xiao-ming, LI Guang-yu, LIAN Jian-she, et al. An organic chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Applied surface science, 2008, 255(5): 2322-2328.
- [9] 许祖滨, 宋影伟, 单大勇, 等. 成膜温度对 AZ80 镁合金磷酸盐转化膜微裂纹形成及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 23-27.
XU Zu-bin, SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, et al. Influence of film-forming temperature on the formation of microcracks and corrosion resistance of phosphate conversion films on AZ80 magnesium alloy[J]. Surface technology, 2016, 45(12): 23-27.
- [10] 宋雨来, 付洪德, 王震, 等. 镁合金的应力腐蚀开裂: 机理、影响因素、防护技术[J]. 材料导报, 2019, 33(5): 834-840.
SONG Yu-lai, FU Hong-de, WANG Zhen, et al. Stress corrosion cracking of magnesium alloys: Mechanism, influencing factors, and prevention technology[J]. Materials reports, 2019, 33(5): 834-840.
- [11] 刘志江, 朱卫国. 镁合金电化学转化膜的组成及反应机理[J]. 表面技术, 2018, 47(7): 209-213.
LIU Zhi-jiang, ZHU Wei-guo. Constituents and reaction mechanism of electrochemical conversion coating on magnesium alloys[J]. Surface technology, 2018, 47(7): 209-213.
- [12] SANTA COLOMA P, IZAGIRRE U, BELAUSTEGI Y, et al. Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications[J]. Applied surface science, 2015, 345: 24-35.
- [13] NORDLIEN J H, WALMSLEY J C, ØSTERBERG H, et al. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium[J]. Surface and coatings technology, 2002, 153(1): 72-78.
- [14] MILOŠEV I, FRANKEL G S. Review—conversion coatings based on zirconium and/or titanium[J]. Journal of the electrochemical society, 2018, 165(3): C127-C144.
- [15] ŠEKULARAC G, KOVAČ J, MILOŠEV I. Prolonged protection, by zirconium conversion coatings, of $\text{AlSi}_7\text{Mg}_{0.3}$ aluminium alloy in chloride solution[J]. Corrosion science, 2020, 169: 108615.
- [16] 邵忠财, 戴诗行, 魏守强. 镁合金锌系磷酸盐化学转化膜的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 133-139.

- SHAO Zhong-cai, DAI Shi-hang, WEI Shou-qiang. Study on zinc-phosphate chemical conversion coating on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 133-139.
- [17] GOLRU S S, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 24: 233-244.
- [18] KHUN N W, FRANKEL G S, ZIMMERMAN J. Investigation of surface morphology, wear resistance, and adhesiveness of AA6061-T6 treated in a hexafluorozirconic acid-based solution[J]. Corrosion, 2013, 69(3): 259-267.
- [19] LI Liang-liang, WHITMAN B W, SWAIN G M. Characterization and performance of a Zr/Ti pretreatment conversion coating on AA2024-T3[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(6): C279-C284.
- [20] 钱建才, 邹洪庆, 马春华, 等. 封闭处理对铝合金硬质阳极氧化膜防护性能的影响研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(12): 80-85.
- QIAN Jian-cai, ZOU Hong-qing, MA Chun-hua, et al. Effects of sealing treatment on protective properties of hard anodic oxide coatings on aluminum alloy[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(12): 80-85.
- [21] VERDIER S, VAN DER LAAK N, DALARD F, et al. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200(9): 2955-2964.
- [22] YI Ai-hua, DU Jun, WANG Jian, et al. Preparation and characterization of colored Ti/Zr conversion coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2015, 276: 239-247.
- [23] ZHU Wen, CHEN Fu-rui, YI Ai-hua, et al. Titanium, zirconium and vanadium conversion coatings (TZVCCs) on AZ91D magnesium alloy sheets[J]. Materials research express, 2020, 7(8): 086402.
- [24] FOCKAERT L I, TAHERI P, ABRAHAMI S T, et al. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules[J]. Applied surface science, 2017, 423: 817-828.
- [25] 张菊梅, 蒋百灵, 王志虎, 等. 固溶及时效处理对 AZ80 镁合金显微组织的影响[J]. 金属热处理, 2007, 32(10): 6-10.
- ZHANG Ju-mei, JIANG Bai-ling, WANG Zhi-hu, et al. Effects of solution and aging on microstructure of AZ80 magnesium alloy[J]. Heat treatment of metals, 2007, 32(10): 6-10.
- [26] 杨明, 杨永顺, 杨栋栋. 变形温度对 AZ80 镁合金组织性能的影响研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(16): 24-26.
- YANG Ming, YANG Yong-shun, YANG Dong-dong. Effect of deformation temperature on microstructure and properties of AZ80 alloy[J]. Hot working technology, 2011, 40(16): 24-26.
- [27] 徐卫军, 马颖, 吕维玲, 等. 镁合金腐蚀的影响因素[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 163-166.
- XU Wei-jun, MA Ying, LU Wei-ling, et al. Effect factors of corrosion behaviors of magnesium alloys[J]. Corrosion & protection, 2007, 28(4): 163-166.
- [28] 李芳君. 合金化元素对镁合金耐蚀性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- LI Fang-jun. Influence of alloying elements on the anticorrosion performance of magnesium alloys[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [29] 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(2): 329-337.
- [30] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 169-231.
- CAO Chu-nan. Theory of corrosion electrochemistry[M]. 2nd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 169-231.