

试验研究

AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜形成机理和腐蚀行为研究

霍宏伟, 李华为, 陈庆阳, 尹红生, 曹中秋

(沈阳师范大学化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034)

[摘要] 通过正交试验确定了以焦磷酸盐和锡酸盐为主要成分的镁合金化学转化处理的最佳工艺。用集气法和电化学方法评价了转化膜在中性 NaCl 溶液 (NaCl 的质量分数为 3.5%) 中的腐蚀行为; 用扫描电镜和 X 射线衍射分析了转化膜的结构和形貌, 探讨了转化膜的形成机理。结果表明: 锡酸盐转化处理后在镁合金表面形成了以 $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的转化膜, 转化膜由细小的球形颗粒密积而成; 腐蚀性能评价证明它可对基体合金起到一定的防护作用。

[关键词] 镁合金; 转化膜; 锡酸盐; 腐蚀

[中图分类号] TG146.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0001-03

Investigation of Corrosion Behavior and Formation Mechanism of Stannate Conversion Film on AZ91D Magnesium Alloy

HUO Hong-wei, LI Hua-wei, CHEN Qing-yang, YIN Hong-sheng, CAO Zhong-qiu

(College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

[Abstract] The optimal process of chemical conversion treatment for AZ91D magnesium alloy in the alkaline bath containing pyrophosphate and stannate was determined by the orthogonal experiments. The corrosion behavior of the specimens with and without the conversion film was investigated by the methods of collecting hydrogen gas and electrochemistry in 3.5 wt% neutral NaCl solution. The microstructure, morphology and phase constitute of the conversion film were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction meter. The formation mechanism of the conversion film was discussed. The results show that a $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conversion film is formed after treatment in the stannate solution, and the immersion test and potentiodynamic polarization show that the stannate conversion treatment can provide good protection to the AZ91D alloy.

[Key words] Magnesium alloy; Conversion film; Stannate; Corrosion

0 引言

近年来, 镁合金凭其优良的性能和环境相容性等特点, 在航空、航天、汽车、电子、通讯等领域得到广泛的应用, 被誉为 21 世纪的“绿色工程材料”^[1-3]。同时, 镁合金的化学活性很高, 作为结构材料, 在服役环境下经常发生严重的腐蚀, 这一点成为阻碍镁合金实际应用的主要因素。目前, 关于镁合金的防腐措施主要可归纳为以下 4 类: 1) 改善冶金因素, 提高合金的纯度以及通过添加合金元素来开发新的合金系列^[4]; 2) 利用快速凝固工艺冷却速度快的优点, 提高合金元素的固溶度, 提高组织和成分的均匀性^[5]; 3) 通过离子注入和激光表面合金化进行表面改性^[6-7]; 4) 保护性的膜层和涂层^[8-11], 包括化学转化膜、电化学转

化膜、PVD 膜层、有机涂层和金属镀层等。

化学转化膜作为材料的防护涂层, 制备工艺能耗少、成本低廉、容易操作、仿形能力强以及深孔部位也可均匀成膜; 同时化学转化膜可以提高涂漆层的结合强度。目前镁合金常用的化学处理液主要有铬酸盐、高锰酸盐和磷酸盐等溶液体系^[12-14]。磷酸盐和高锰酸盐的污染虽然比铬酸盐小, 但是仍然具有一定的环境危害性。因此, 开发无毒的环保型镁合金化学转化处理工艺具有重要的应用价值。本文以 AZ91D 镁合金为试验材料, 以锡酸盐和焦磷酸盐为转化液的主要成分, 通过正交试验确定了转化处理的最佳条件; 采用集气法和电化学方法评价了转化膜的耐蚀性能, 探讨了锡酸盐转化膜的成膜机理。

1 试验

1.1 试验材料和成膜工艺

试验材料为砂型铸造 AZ91D 合金, 样品尺寸为 15mm × 10mm × 3mm。转化处理之前, 样品先进行碱性溶液清洗除油, 然后用 400#、600#、800#、1000# 和 1200# SiC 砂纸逐级打磨、蒸溜

[收稿日期] 2007-05-16

[基金项目] 辽宁省教育厅科技攻关项目 (05L413); 沈阳师范大学博士启动基金资助项目 (054-554317)

[作者简介] 霍宏伟 (1974-), 男, 吉林扶余人, 教授, 博士, 从事轻金属的腐蚀与防护。

水清洗、乙醇超声清洗、吹干。转化处理采用锡酸钠和焦磷酸钠为主要成分的碱性溶液。在确定焦磷酸盐用量和溶液 pH 值 ($\text{pH} = 12.5$) 的前提下,选定对成膜工艺起主要作用的锡酸盐浓度、成膜温度和成膜时间 3 个因素,每个因素取 3 个水平进行正交试验。用成膜处理后的试样浸泡在中性 NaCl (NaCl 的质量分数为 3.5%) 溶液中的析氢量来评价膜层的抗腐蚀能力,进而确定 AZ91D 镁合金锡酸盐转化处理的最佳工艺。

1.2 腐蚀性能评价

利用集气法测量锡酸盐转化处理前后,试样在中性 NaCl (NaCl 的质量分数为 3.5%) 溶液中的析氢速度。由于镁及其合金在溶液中发生腐蚀时,溶解进入溶液中的主要元素是 Mg,而每溶解 1mol 的 Mg 就将产生 1mol 体积的 H_2 ,据此可将 H_2 的析出速度转化为镁的腐蚀速度,利用这种方法测量镁及其合金的腐蚀速度的原理在文献[15]中有详细的解释。

利用 PAR M352 电化学测试系统进行极化测试,介质选择中性 NaCl (NaCl 的质量分数为 3.5%) 溶液,测试温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。采用标准三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),辅助电极为铂片,工作电极为样品,工作面积为 1cm^2 ,动电位极化扫描从相对开路电位 -0.25V 到 $+0.5\text{V}$,扫描速度均为 0.25mV/s 。

1.3 转化膜形貌和成分分析

利用扫描电镜 (SEM) 观察转化膜形貌;利用 X 射线衍射 (XRD) 分析锡酸盐转化膜的相成分,进而分析转化膜形成机理。

2 试验结果及分析

2.1 最佳成膜工艺及影响因素

采用成膜试样在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中浸泡 100h 的析氢量 (mL/cm^2) 作为耐蚀性的评价标准。图 1 分别给出了主盐浓度、温度和转化时间与析氢量的关系。正交试验极差分析的结果表明:锡酸盐浓度因素的极差最大 (1.074),表明处理液中锡酸盐的浓度对形成的化学转化膜的耐蚀性影响最大;成膜温度的影响次之 (极差为 0.186),而成膜时间的影响最弱 (极差为 0.16)。根据极差分析的结果,处理液主盐浓度选取 50g/L 的效果最好;成膜温度应选择 80°C ;在成膜时间的 3 个水平中,应该选取 90min,但由极差数据可知,成膜时间对膜质的影响相对很小,考虑到节能和简化工艺,选择 60min 更为合理。基于以上分析,最终确定 AZ91D 镁合金锡酸盐转化处理工艺参数如下:锡酸钠质量浓度 50g/L ;成膜温度 80°C ;成膜时间 60min。

2.2 锡酸盐转化膜的形貌和成分

图 2 a 为铸态 AZ91D 合金的显微组织,基体为 α 相, β 相沿晶界非连续分布,EDX 分析表明:Al 主要分布在晶界。研究表明: α 相和 β 相的自腐蚀电位分别为 -1.73V 和 -1.0V ,在腐蚀介质中合金内部将形成腐蚀微电池,降低耐腐蚀性能[15]。图 2 b 为最佳成膜条件下,浸泡 10s 后的表面形貌,可见转化膜优先在 β 相等部位形成。转化处理 1h 的表面和截面形貌分别如图 2c、图 2d 所示。转化膜由细小的球形颗粒密积而成,颗粒直径在 $5\mu\text{m}$ 以下,膜层厚度约 $3\mu\text{m}$ 左右,与基体结合良好。图 3 为铸态 AZ91D 合金锡酸盐转化处理前后的 XRD 谱图,铸态

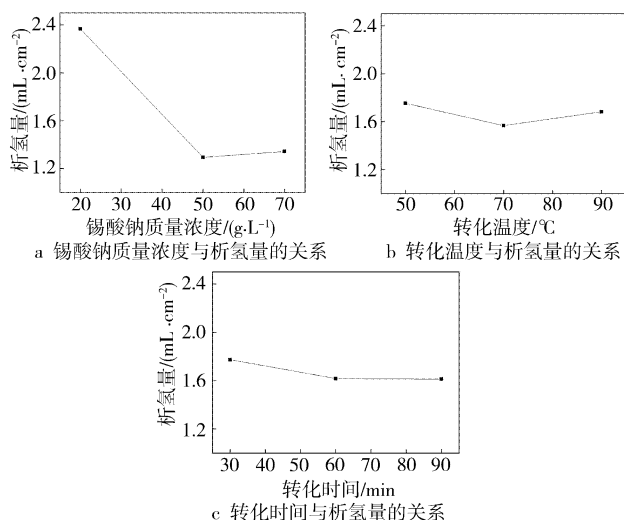


图1 成膜工艺参数与析氢量的关系

Figure 1 Amount of evolved hydrogen as a function of technological parameter of film forming

AZ91D 合金的相成分为 α 相的 Mg 和 β 相的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。经锡酸盐转化处理之后的转化膜的成分主要是 $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

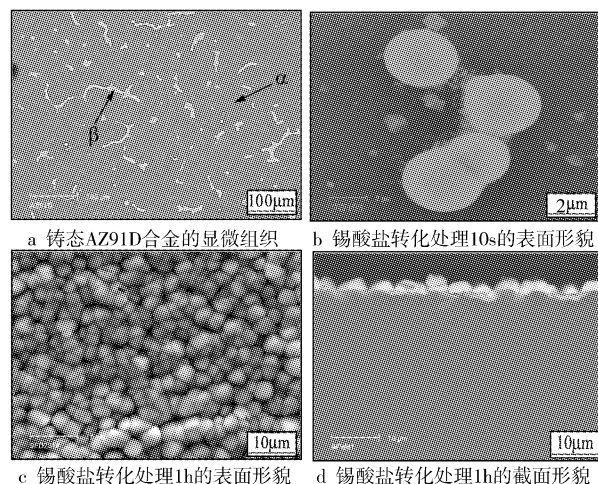


图2 AZ91D 合金显微组织及锡酸盐转化膜的形貌

Figure 2 SEM images of AZ91D alloy microstructure, surface morphologies of stannate conversion film

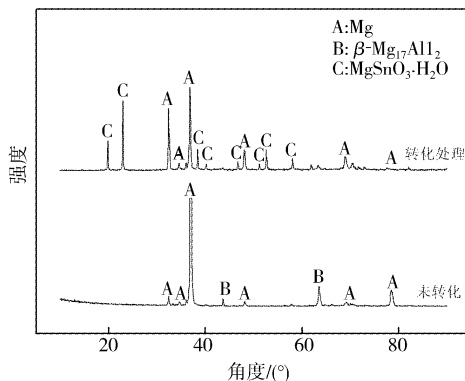


图3 AZ91D 合金锡酸盐转化处理前后的 XRD 谱图

Figure 3 X-ray diffraction spectra of the AZ91D alloy before and after stannate conversion treatment

2.3 锡酸盐转化膜的腐蚀行为

图4为AZ91D合金锡酸盐转化处理的前后在质量分数为3.5% NaCl溶液中利用集气法测得的析氢速度曲线。未转化处理的AZ91D合金在NaCl溶液中的析氢速率曲线斜率接近1,表明在整个浸泡过程中,腐蚀速率基本保持恒定;相比之下,锡酸盐转化处理之后,在100h之内,腐蚀速率明显减小,浸泡的初期更为明显,随着浸泡时间的延长,腐蚀速率逐渐增大,源于转化膜局部破损。总体而言,锡酸盐转化膜可以对AZ91D镁合金起到一定的防护作用。图5为未转化处理样品和锡酸盐转化处理的样品在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的动电位极化曲线。基体合金的自腐蚀电位为-1.53V;转化处理之后,自腐蚀电位提高到-1.33V,从热力学角度看,自腐蚀电位正移,表明材料在环境介质中与其它材料接触时发生电偶腐蚀而受到破坏的倾向性减小;在相同的极化电位下,转化处理后的样品的极化电流密度降低,腐蚀速度减小,表明锡酸盐转化膜层可以对基体起到一定的防护作用。极化测试后样品的表面形貌如图6所示,对于未转化处理的样品,其初始的腐蚀形态为点蚀,随着极化电位的提高,点蚀区逐渐向周围扩展,蔓延至整个表面;相比之下,随着阳极极化电位的提高,锡酸盐转化处理后,腐蚀区域向周围扩展程度降低,腐蚀速度减小。

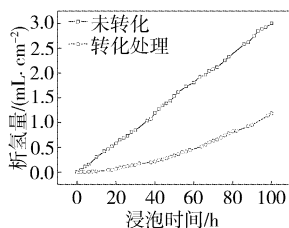


图4 AZ91D合金锡酸盐转化处理前后在质量分数为3.5% NaCl溶液中的析氢速度

Figure 4 Hydrogen evolved rate curves of AZ91D alloy with and without conversion film immersed in 3.5% NaCl solution

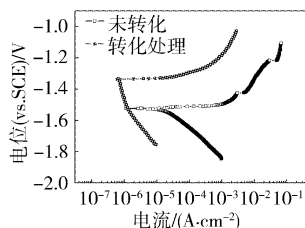
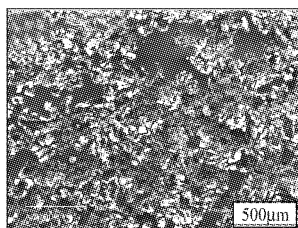
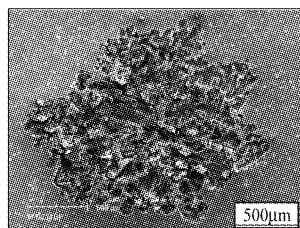


图5 锡酸盐转化处理前后的样品在质量分数为3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线

Figure 5 Potentiodynamic polarization curves of AZ91D alloy with and without conversion film in 3.5% NaCl solution



a 未转化处理样品



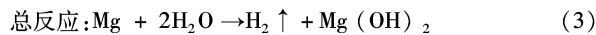
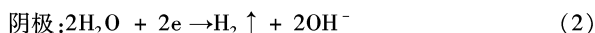
b 转化处理样品

图6 AZ91D在质量分数为3.5% NaCl溶液中极化测试后的表面形貌

Figure 6 Surface morphologies of AZ91D alloy after potentiodynamic polarization in 3.5% NaCl solution

2.4 锡酸盐转化膜的成膜机理

Song G等^[16]在研究镁合金的腐蚀机理时指出,镁合金在腐蚀介质中阴极反应主要以析氢反应为主,阳极反应主要是镁的溶解反应,腐蚀反应可写作:



空白试样浸入转化处理液后,溶液中存在的 OH^- 、 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 等离子会吸附到样品表面。 OH^- 吸附在合金表面时,会对镁合金起到一定的缓蚀作用, $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 吸附到样品表面上会提高表面自然形成的氧化膜 $[\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 的活性,形成可溶性的配离子 $[\text{Mg}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$,导致表面自然形成的氧化膜溶解而暴露出“新鲜”的镁合金表面;在转化处理液中,“新鲜”的镁合金表面将形成无数腐蚀微电池,进行上述腐蚀反应,导致表面局部地区的 $[\text{OH}^-]$ 升高,pH值上升。在碱性介质中锡酸根离子以 $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ 的形式存在,伴随着镁合金的腐蚀, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ 极易和金属表面带正电的 Mg^{2+} 结合、在金属表面发生化学吸附,形成 $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ 沉积在样品表面。当表面完全被 $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ 转化膜覆盖后,腐蚀过程的阳极反应受到抑制,锡酸盐转化膜停止生长。这也说明镁合金的化学转化处理过程是一个可控的金属腐蚀过程。从转化处理10s的转化膜SEM照片(图2b)可见,膜层首先在 β 相上形核,此外,合金中存在的缺陷,如晶界或位错等能量较高的部位都将优先形核,然后向周围扩散,最后将整个表面完全覆盖。最初形成的晶核呈球形,直径在 $2\mu\text{m}$ 以下,由于形核速度远高于晶核的生长速度,导致晶核来不及长大就密集的聚集、覆盖在样品的表面。由于镁合金表面各处的电化学反应进行的程度不同,各部位的能量起伏也不同,因而转化膜的形成在微观上是不均匀的,最佳的成膜工艺可以为形核和生长提供适宜的环境和反应条件,使最终膜层变得更加致密和均匀。

3 结论

在以焦磷酸盐和锡酸盐为主要成分的镁合金化学转化处理工艺中,锡酸盐浓度是影响膜层质量的主要因素。锡酸盐转化处理后在镁合金表面形成了以 $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的转化膜,转化膜由细小的球形颗粒密积而成。成膜机理是转化溶液中的 $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ 和 Mg^{2+} 结合、在金属表面发生化学吸附而成膜。集气法和电化学测试结果表明转化膜可对基体合金起到一定的防护作用,有望成为铬酸盐转化处理的替代工艺。

[参考文献]

- [1] 李瑛,余刚,刘跃龙,等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1-5
- [2] 师昌绪,李恒德,王淀佐,等. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 5-6
- [3] Song G L, Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 1999, 1(1): 11-33
- [4] 王洁,丁毅,徐蔚,等. AZ31 镁合金表面磷化工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 55-56
- [5] Baliga C B, Tsakiroopoulos P. Development of corrosion resistant magnesium alloys Part 1: Characterisation of splat quenched Mg-10Al and Mg-16Al alloys [J]. Materials Science and Technology, 1993, 9(6): 507-512

(下转第11页)

4 结 论

1) Ni-Co-金刚石镀层中因金刚石颗粒的介入导致了胎体微观结构的恶化,包括出现了:(1)圆顶形节瘤,其常附着于金刚石颗粒边缘,甚至当其过大或多个节瘤簇拥时会将该金刚石颗粒彻底包覆,成为更大的瘤包;(2)不规则形状的沟谷;(3)金刚石颗粒与沉积层结合部的间隙;(4)胎体表面起伏不平;(5)胎体晶粒的粗化,尤其在金刚石颗粒周围。

2) 所有这些现象可能是源自于金刚石在生产过程中残留其中的金属包裹物。它们使金刚石颗粒在磁选过程中被磁化。这些磁性金刚石颗粒可以在电沉积过程中,改变阳离子的运动:当其在金刚石颗粒上半部区域运动时,离子受到反时针旋转力和离开颗粒的排斥力;当在其下半部运动时,则受到顺时针旋转力和靠近颗粒的吸引力。旋转运动造成了镀层的晶粒粗化,排斥力造成了颗粒与镀层间隙的出现,吸引力使金刚石颗粒周围的镀层有相对鼓起。最后,在电场吸引力和电磁吸引力的作用下,金刚石颗粒表面分散的金属导电质点就产生了瘤结和过度包镶。

[参 考 文 献]

- [1] 吕正茂,李成明,吕反修. 金刚石复合镀层的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 1-3
- [2] 钟世安,彭漪. 工艺条件对电沉积镍-金刚石复合镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 9-12
- [3] 郑广花,张守学. 精密内镀铰刀金刚石复合镀层制备工艺[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 48-50
- [4] Sung C M. Brazed diamond grid: a revolutionary design for diamond saws [J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1540-1543
- [5] Lin C R, Kuo C T. Improvement of mechanical properties of electroplated diamond tools by microwave plasma CVD diamond process [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 110: 19-23
- [6] 唐春华. 电镀金刚石工具工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(4): 61-64
- [7] Li Y D, Li G S, Jiang H, et al. New type of matrix material for the manufacture of electroplated diamond tools [J]. Industrial Diamond Review, 2002, 62: 259-262
- [8] Li Y D, Jiang H, Pang L J. Novel application of nanocrystalline nickel electrodeposit: Making good diamond tool easily, efficiently and economically [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 5925-5930
- [9] Sato K, Yokoyama T, Suzuki K. Production of electrodeposited diamond wheels and grinding performance for hard metals and ceramics [J]. J. Mater. Processing Technology, 1996, 62: 303-308
- [10] Sato K, Suzuki K, Yokoyama T, et al. Some problems in the manufacturing of an electro-deposited diamond wheel [J]. J. Mater. Processing Technology, 1997, 63: 829-832
- [11] 李享德,张红稻. 人造金刚石的磁性对其强度及热稳定性的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1997, 98(2): 2-5
- [12] 罗中平. 人造金刚石磁分离研究[J]. 超硬材料与工程, 1999, (3): 10-13
- [13] 彭放,张美光,陈超. 人造金刚石合成中黑色低磁金刚石的研究[J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 179-182
- [14] 罗湘捷,丁立业,蔡民东. 人造金刚石铁磁性杂质的 EPR 谱特性分析[J]. 成都科技大学学报, 1993, 73(6): 62-68
- [15] Fitzgerald C B, Venkatesan M, Douvalis A P. Magnetic properties of carbonado diamonds [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 300: 368-372
- [16] 罗湘捷,丁立业,蔡民东. 人造金刚石铁磁性杂质的 EPR 谱特性分析[J]. 成都科技大学学报, 1993, 73(6): 62-68
- [17] Fitzgerald C B, Venkatesan M, Douvalis A P. Magnetic properties of carbonado diamonds [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 300: 368-372
- [18] Song G L, Atrens A, StJohn D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys [A]. Magnesium Technology 2001 [C]. J. Hryn, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001. 255
- [19] Song G, Atrens A, StJohn D, et al. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl [J]. Corrosion Science, 1997, 39(5): 855-875
- [20] Fukumoto S, Yamamoto A, Terasawa M, et al. Microstructures and corrosion resistance of magnesium implanted with nitrogen ions [J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1232-1238
- [21] Subramanian R, Sircar S, Mazumder J. Laser cladding of zirconium on magnesium for improved corrosion properties [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(4): 951-956
- [22] Rudd A L, Breslin C B, Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium [J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275-283
- [23] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coating for magnesium alloys [J]. Metal Finishing, 1994, 34(3): 39-44
- [24] Lee M H, Bae I Y, Kim K J, et al. Formation mechanism of new corrosion resistance magnesium thin films by PVD method [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 169/170(6): 670-674
- [25] 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): 14-16
- [26] 高瑾,涂运骅,李长青. 镁合金涂装保护体系失效特性及铬酸盐转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 169-171
- [27] 赵明,吴树森,罗吉荣,等. 镁合金磷酸盐-高锰酸盐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
- [28] Kouisni L, Azzi M, Dalard F, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part 2: Electrochemical behavior in borate buffer solution [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192(3): 239-246
- [29] Song G L, Atrens A, StJohn D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys [A]. Magnesium Technology 2001 [C]. J. Hryn, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001. 255
- [30] Song G, Atrens A, StJohn D, et al. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl [J]. Corrosion Science, 1997, 39(5): 855-875

(上接第3页)

专利名称: 新型钽化合物、其制备方法和膜的制备方法
专利申请号: 200410032544.2 公开号: CN1539841
申请日: 2004-04-08 公开日: 2004-10-27
申请人: 日本东曹株式会社

本发明提供在 CVD 法成膜中, 具有优良气化特性和热稳定性的新型钽化合物、其制备方法和膜的制备方法。还提供下述钽化合物、其制备方法和成膜法, 其特征在于, 如式 1、式 5、式 9 所示, 式中, R^1 、 R^7 表示低级烷基, R^2 、 R^8 、 R^{12} 及 R^{13} 表示低级烷基、低级烷氧基等, m 表示取代基 R^{12} 的数目, 为 0~5, n^1 、 n^2 、 n^3 分别表示取代基 R^2 、 R^8 和 R^{13} 的个数, 为 0~4, $R^3 \sim R^6$ 、 $R^9 \sim R^{11}$ 、 R^{14} 和 R^{15} 表示氢、低级烷基等(其中排除特定取代基的组合)。