

AZ91D 镁合金表面铈转化膜及环氧/氟碳涂层附着性研究

李文钊¹, 王波², 郭毅¹, 鲁彦玲¹, 杜仕国¹

(1. 军械工程学院, 石家庄 050003; 2. 中国人民解放军 62191 部队, 华县 714100)

[摘 要] 利用化学浸泡法在 AZ91D 镁合金表面制备铈盐转化膜, 优化了铈盐转化处理工艺, 研究了铈盐转化膜的微观形貌、组织结构及耐蚀性能。在转化膜表面分别涂覆环氧树脂和氟碳树脂涂层, 测试了两种复合涂层的力学性能。结果表明: 铈盐转化膜由双层膜组成, 在优化的工艺条件下进行转化处理能够提高镁合金的耐腐蚀能力; 铈盐转化膜对环氧树脂的适应性要优于氟碳树脂。

[关键词] 镁合金; 铈盐转化膜; 涂层; 耐蚀性; 附着力

[中图分类号] TG174. 46

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0063-04

Adhesive Performance of Ce Conversion Coating/Epoxy Resin (Fluorocarbon Resin) Composite Coating on AZ91D Magnesium Alloy

LI Wen-zhao¹, WANG Bo², GUO Yi¹, LU Yan-ling¹, DU Shi-guo¹

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. The 62191th Unit of PLA, Huaxian 714100, China)

[Abstract] Ce conversion coating was prepared on the surface of AZ91D magnesium alloy by chemical immersion, cerium conversion treatment process was optimized and the morphology of the cerium conversion coating, organizational structure and corrosion resistance were studied. Epoxy resin and fluorocarbon resin were respectively brushed on the conversion coating, and the mechanical properties of the two composite coating were tested. The results showed that the Ce conversion coating was consisted by two-layer-coatings and conversion processing in the optimization of process conditions is able to improve the resistance of basement to corrosion, the adaptability of Ce conversion coating to epoxy resin was better than to fluorocarbon resin.

[Key words] magnesium alloy; Ce conversion coating; coating; corrosion resistance; adhesion

镁合金由于低密度、高能量吸收率、良好的 EMI 性能、高比强度等, 被誉为 21 世纪的绿色工程材料, 并在军用和民用方面具有极广泛的前景^[1-3]。但是镁合金的自腐蚀电位较低, 耐腐蚀性较差, 这又限制了它的实际应用, 因此需对其进行适当的表面处理, 提高环境适应能力。

相对于铬转化, 稀土转化是一种绿色环保的表面处理技术, 常用稀土元素有镧、铈、铈等。Amy L. Rudd 等人^[4]研究发现, 这三种稀土元素在转化膜中都能形成三价的化合物, 但是只有铈可以形成更加稳定的四价化合物。铈盐转化膜的耐腐蚀性更强, 所以铈盐转化受到格外关注。文中通过化学浸泡法在 AZ91D 镁合金表面转化生成一层铈盐转化膜, 然后在转化膜表面涂覆有机涂层, 综合研究复合涂层的力学性能, 探索铈盐转化膜的实际应用性。

1 实验

1.1 铈转化膜-环氧/氟碳复合涂层制备

所用 AZ91D 镁合金的成分(以质量分数计)如下: Al 9.03%, Zn 0.73%, Mn 0.205%, Si 0.001 83%, Cu 0.0010%, Ni 0.0003%, Fe 0.0012%, 其余为 Mg。将镁合金加工为直径 8 mm 的柱状试样和 15 mm×10 mm×3 mm 的试片(工作面积为 150 mm²), 表面经过 300[#], 600[#], 1000[#], 2500[#]砂纸逐级打磨并抛光后, 用无水乙醇清洗, 吹干, 备用。

转化处理之前, 镁合金表面先进行一系列的前处理, 以确保转化膜的质量, 其工艺流程为: 试样超声波清洗→碱洗→蒸馏水洗→酸洗→蒸馏水洗→活化→蒸馏水洗→化学转化→蒸馏水洗→晾干。各步工艺参数见表 1。

表1 前处理工艺参数

Tab.1 Pre-treatment process

工艺名称	工艺参数
超声波清洗	丙酮(清洗液),时间 1 min
碱洗	Na_3PO_4 50 g/L, Na_2CO_3 50 g/L, Na_2SiO_3 20 g/L, 温度(50±5) °C, pH 值 6~10, 时间 5~10 min
酸洗	H_3PO_4 50 mL/L, 室温, 时间 1 min
活化	HF 200 mL/L, 室温, 时间 10 s

镁合金稀土转化膜的主要影响因素包括处理液中硝酸铈的浓度、成膜温度、成膜时间、过氧化氢浓度(实验中 pH 恒定为 2)。采用正交实验优化成膜工艺,选择四因素三水平进行正交实验设计,因素水平见表 2。

表2 成膜工艺因素及其水平

Tab.2 Film forming technology elements and levels

水平	硝酸铈浓度 (A) /(mol·L ⁻¹)	成膜温度 (B) /°C	成膜时间 (C) /min	H ₂ O ₂ (33%)用量 (D) /(mL·L ⁻¹)
1	0.02	30	10	5
2	0.04	40	20	10
3	0.06	50	30	15

注:H₂O₂ 浓度以质量分数计。

进行 L₉(3⁴) 正交实验,评价标准为各条件下制备的转化膜在 3.5% NaCl 溶液(以质量分数计,全文同)中浸泡 24 h 后未被腐蚀的面积,以此确定四因素的最优组合,试样采用镁合金试片。试验结果及数据分析见表 3。

表3 正交试验表及数据分析

Tab.3 Orthogonal test list and data analysis

编号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	未腐蚀面积 / mm ²
1	1	1	1	1	145
2	1	2	2	2	139
3	1	3	3	3	127
4	2	1	2	3	124
5	2	2	3	1	137
6	2	3	1	2	133
7	3	1	3	2	131
8	3	2	1	3	129
9	3	3	2	1	140
K_1/mm^2	411	400	407	422	
K_2/mm^2	394	405	403	403	
K_3/mm^2	400	400	395	380	
\bar{K}_1/mm^2	137.0	133.4	135.7	140.7	
\bar{K}_2/mm^2	131.4	135.0	134.4	134.4	
\bar{K}_3/mm^2	133.4	133.4	131.7	126.7	
极差/mm ²	3.6	1.6	4.0	14.0	
优方案	A1	B2	C1	D1	

根据表 3 中极差的大小可以判断:H₂O₂ 用量对转

化膜耐蚀性的影响最大,其次为成膜时间,再次为硝酸铈浓度,影响最小的为成膜温度。依据正交试验的结果,确定在 AZ91D 镁合金表面成膜的优化条件为:硝酸铈浓度 0.02 mol/L,温度 40 °C,成膜时间 10 min,成膜促进剂 H₂O₂ 用量 5 mL/L。

在形成铈转化膜的试片表面分别均匀刷涂一层环氧树脂和氟碳树脂,烘干后,待测。

1.2 分析测试

1) 采用日立 S-4800I 冷场发射高分辨率扫描电镜观察镁合金转化膜表面的形貌特点。

2) 通过 Tafel 曲线和 EIS 图谱研究镁合金转化膜的耐腐蚀性能,用于转化处理的为柱状试样。测试仪器为上海辰华 CHI600E 电化学工作站,采用三电极体系:饱和甘汞电极为参比电极;铂电极为辅助电极;转化处理后的柱状镁合金为工作电极,圆面用硅橡胶密封,底面为工作面。测试介质为 3.5% NaCl 溶液,在室温下进行测试。

3) 采用 QHQ-A 型涂膜铅笔划痕硬度仪测定镁合金表面涂层的铅笔硬度。采用 QFZ 型漆膜附着力试验仪考察镁合金表面涂层的附着力情况。采用 QCJ 型漆膜冲击器评价镁合金表面涂层的耐冲击能力。采用 LP/JYWX-150 型盐雾箱测试复合涂层的耐盐雾能力,试验室温度(35±1) °C,饱和空气桶温度(47±1) °C,试验液为 5% NaCl 溶液。

2 结果与分析

2.1 转化膜

图 1 为在优化条件下形成的转化膜的 SEM 形貌。

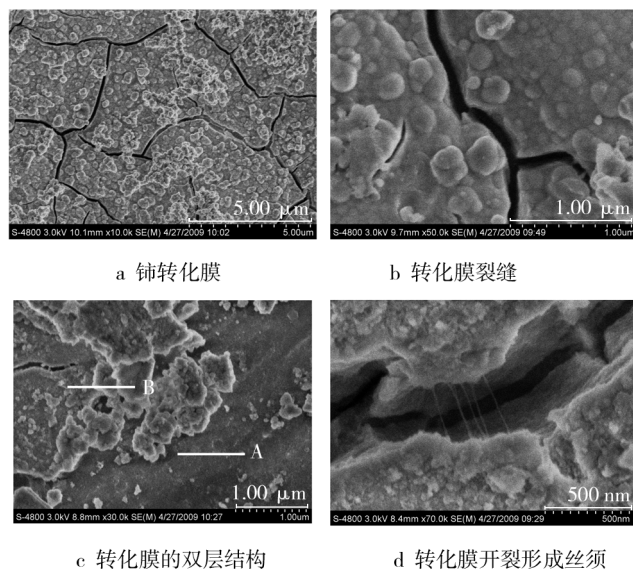
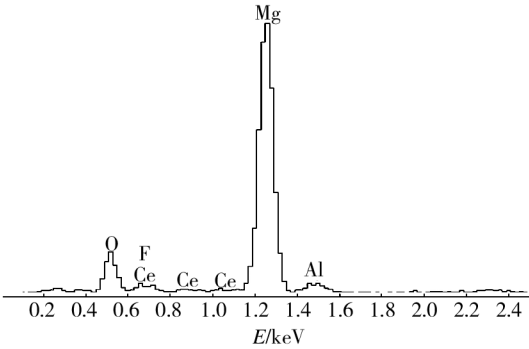


图1 铈转化膜表面的 SEM 形貌

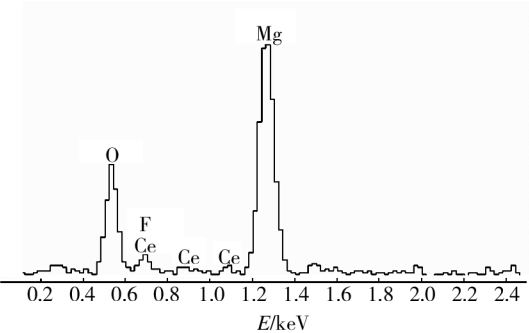
Fig.1 SEM of cerium conversion coatings

图 1a 中可明显看到膜层表面呈现龟裂状,并且有很深的裂纹。从图 1b 推测,裂纹可能直达镁合金基体表面。在腐蚀介质中,腐蚀应该首先从这些裂缝开始,再扩展至整个转化膜。图 1c 很直观地反应出铈转化膜分为两层^[5-7]:上层呈鳞片状(B 处),不均匀,在腐蚀介质中很容易被浸蚀;下层膜(A 处)比较平整、致密。另外,从图 1d 可以看到,在裂纹上残留有裂纹形成时的丝须,由此可以推测,转化膜裂纹的形成有可能是成膜后干燥处理时产生的残余应力所致。

进一步对图 1c 中 A、B 两处进行了元素分析,结果见图 2。可以看到,膜中不仅含有镁基体元素,而且含有铈元素,说明转化膜中含有铈的化合物。此外,图 2 中出现氟元素,这是由于在预处理的过程中用氢氟酸活化,使得转化膜中含有氟化物。图 2a 是内层转化膜的 EDX 图谱,分析得知铈的质量分数为 10.30%,与外层膜(图 2b)的 24.04% 相比,其铈含量较低。推测可能是由于镁合金浸入到硝酸铈溶液中,反应比较剧烈,Ce³⁺和 Mg²⁺与 OH⁻反应生成沉淀,随着生成的内层膜覆盖镁合金表面,只发生铈化合物在内层膜上的堆积,使得内层膜的铈含量低于外层膜。



a 图 1c 的 A 处



b 图 1c 的 B 处

图 2 铈转化膜的 EDX 能谱图

Fig. 2 EDX patterns of cerium conversion coating

图 3 为空白镁合金试样和转化膜试样的 Tafel 曲线,图 4 为它们的 EIS 谱。由图 3、图 4 和表 4 可知,成膜试样的自腐蚀电位比空白试样提高了 0.405 V,腐蚀电流密度约减小至空白试样的 1/6500。腐蚀的热

力学和动力学研究均表明,经优化的工艺条件处理得到的铈盐转化膜明显改善了 AZ91D 镁合金表面的耐腐蚀性能。

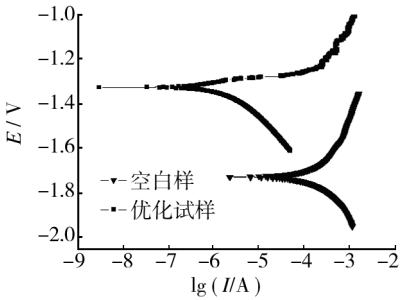


图 3 两种对比试样的 Tafel 曲线

Fig. 3 Tafel curves of two comparison samples

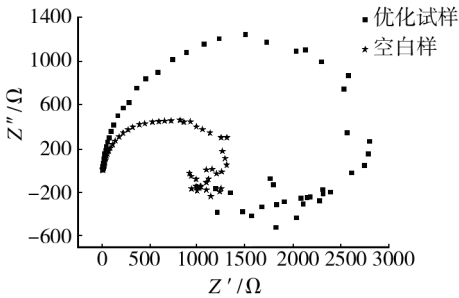


图 4 两种对比试样的 EIS 谱

Fig. 4 EIS spectrum of two comparison samples

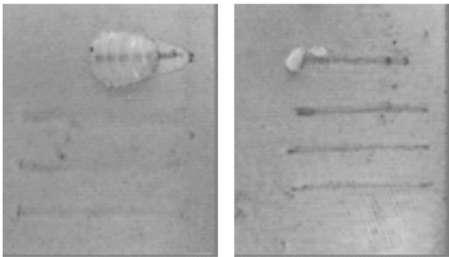
表 4 Tafel 曲线的电化学参数

Tab. 4 Electrochemical parameters of Tafel curves

样品	E_{corr} /V	I_{corr} /(A · cm ⁻²)	b_a /mV	b_c /mV	R_p / (Ω · cm ²)
转化膜试样	-1.323	1.323×10^{-6}	8.275	13.546	1.6862×10^3
空白镁合金	-1.728	8.647×10^{-3}	4.173	5.854	1.2231×10^{-1}

2.2 复合涂层的性能

经铅笔硬度测试后的涂层如图 5 所示。图 5a 为氟碳涂层,划破涂层的铅笔为 3H,只留下划痕的是 2H 铅笔,所以氟碳涂层的铅笔硬度为 2H;图 5b 为环氧涂层,划破涂层的铅笔为 4H,只留下划痕的是 3H,所以环氧涂层的铅笔硬度为 3H。



a 氟碳涂层

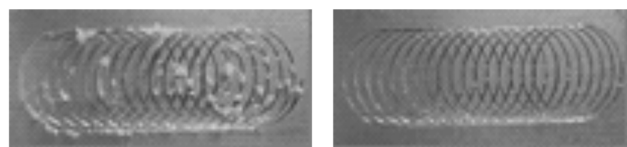
b 环氧涂层

图 5 涂层的铅笔硬度测试

Fig. 5 Pencil hardness test of the coatings

经附着力测试后的涂层样品如图 6 所示。对照附

着力评定等级标准,氟碳涂层的附着力等级为七级,环氧涂层的附着力等级为三级。



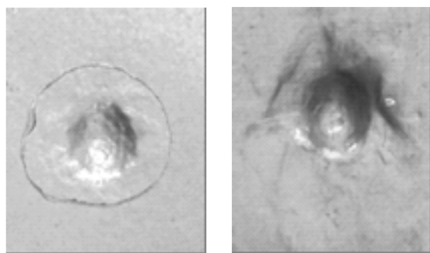
a 氟碳涂层

b 环氧涂层

图6 涂层的附着力测试

Fig. 6 Adhesion test of coatings

经冲击实验后的涂层样品如图7所示。氟碳涂层在冲击后,冲击坑周围的漆膜全部脱落,说明氟碳涂层的耐冲击性较差。相比之下,环氧涂层在冲击后,膜层无脱落,说明环氧涂层的耐冲击性能较好。



a 氟碳涂层

b 环氧涂层

图7 涂层冲击实验后

Fig. 7 Impact test of coatings

试样经过盐雾试验后的腐蚀情况如图8所示,从左至右依次为空白试样、铈转化膜试样、氟碳涂层和环氧涂层。空白试样经过1~2 h后,出现腐蚀,且腐蚀较为严重;转化膜试样经过6~7 h之后出现腐蚀;氟碳涂层试样经过24 h后,出现膜层剥落,使得镁合金基体暴露在盐雾环境中而发生腐蚀;环氧树脂试样基本无变化。

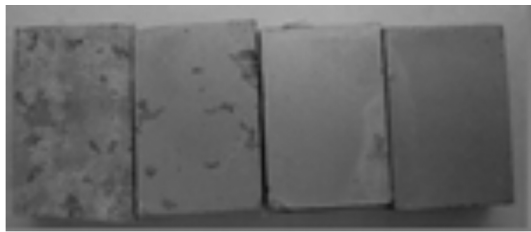


图8 试样盐雾试验后

Fig. 8 Salt atmosphere corrosion test

3 结论

1) 优化的镁合金转化成膜工艺如下:硝酸铈浓度0.02 mol/L,温度40℃,成膜时间10 min,成膜促进剂H₂O₂用量5 mL/L,pH=2。通过Tafel和EIS分析,在

优化的工艺条件下成膜能够提高镁合金表面的耐腐蚀能力。

2) 镁合金铈盐转化膜表面龟裂,膜层为双层结构,下层膜的铈含量少于上层膜。

3) 通过对铈盐转化膜/环氧复合涂层、铈盐转化膜/氟碳复合涂层进行力学性能测试,认为铈盐转化膜对环氧树脂的适应性要优于氟碳树脂。

[参考文献]

- [1] 郭毅,鲁彦玲,杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术,2009,38(4):63—65.
- [2] 霍宏伟,李华为,陈庆阳,等. AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜形成机理和腐蚀行为研究[J]. 表面技术,2007,36(5):1—3.
- [3] 朱绒霞. 服役环境下镁合金材料腐蚀的研究[J]. 装备环境工程,2006,3(2):50—52.
- [4] AMY L R, CARMEL B B, MANSFELD F. The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275—288.
- [5] 鲁彦玲,郭毅,陈言坤,等. AZ91D 镁合金铈转化膜的制备及结构表征[J]. 功能材料,2011,42(S2):218—222.
- [6] 郭毅,鲁彦玲,杜仕国,等. 成膜时间对镁合金铈盐转化膜的影响[J]. 材料保护,2010,43(10):30—32.
- [7] 鲁彦玲,郭毅,陈言坤,等. H₂O₂ 对 AZ91D 镁合金表面铈转化膜形成及耐腐蚀性能的影响研究[J]. 功能材料,2011,42(S2):275—279.