

镁合金电化学转化膜的组成及反应机理

刘志江¹, 朱卫国²

(1.沈阳理工大学, 沈阳 110159; 2.青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

摘要: **目的** 更好地开展镁合金防腐蚀研究, 提高其耐腐蚀性。**方法** 利用电化学法制备镁合金磷化膜, 通过单因素条件实验研究电流密度、温度以及时间对反应过程的影响, 得出制备最佳方案。通过 X 荧光光谱仪 (EDX)、X 射线衍射仪 (XRD) 及电化学测试等现代检测技术对镁合金电化学膜微观结构、沉积速率等进行测试, 得出制备的转化膜组成成分的定性及半定量分析结果, 以此推断镁合金电化学转化膜的生成机理。**结果** 电化学法制备镁合金磷化膜的最佳工艺条件为: 电流密度 0.5 A/dm^2 , 温度 30°C , 反应时间 5 min。EDX 分析结果显示, 磷化膜主要成分为 Mg、P、Zn, 其质量分数分别为 11.017%、2.105%、28.534%。**结论** 电化学转化膜的主要化学成分为 Mg、P、Zn, 还有少量其他成分, 如 Al、S、Ca、Mn、Ni、Cu。腐蚀机理复杂, 不确定性较大。镁合金磷化膜主要由结晶型磷化锌、磷化铝、锌镁金属磷化夹杂物和单质 Zn 组成, 并且还有少量的其他化合物。

关键词: 镁合金; 电化学磷化; 转化膜; 反应机理

中图分类号: TG174.45 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)07-0209-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.030

Constituents and Reaction Mechanism of Electrochemical Conversion Coating on Magnesium Alloys

LIU Zhi-jiang¹, ZHU Wei-guo²

(1.Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2.Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT: The work aims to study anti-corrosion of magnesium alloy and improve its corrosion resistance. Phosphate coating on magnesium alloy was developed in electrochemical method. Single factor experiment was carried out to study the effects of current density, temperature and time on reaction process, and the best preparation scheme was obtained. Parameters including microstructure and deposition rate of the electrochemical coating on magnesium alloy were tested by means of such modern measurement techniques as X-ray fluorescence spectrometer (EDX), X-ray diffractometer (XRD) and electrochemical test, qualitative and semi-quantitative analysis results of the conversion coating constituents were obtained, and generation mechanism of electrochemical conversion coating on magnesium alloy was deduced. The optimum conditions for preparation of phosphate coating on magnesium alloy in electrochemical method were as follows: current density of 0.5 A/dm^2 , temperature of 30°C and reaction time of 5 min. EDX analysis showed that main constituents of the electrochemical conversion coating were Mg, P, Zn, corresponding mass fraction was 11.017%, 2.105%, 28.534%, respectively. The phosphate coating consists of main consti-

收稿日期: 2018-02-04; 修订日期: 2018-04-01

Received: 2018-02-04; Revised: 2018-04-01

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(201602648)

Fund: Liaoning Province Natural Science Foundation Project (201602648)

作者简介: 刘志江 (1973—), 男, 硕士研究生, 副教授, 主要研究方向为工业分析。

Biography: LIU Zhi-jiang(1973—), Male, Master, Associate professor, Research focus: industrial analysis.

tments including Mg, P, Zn, and minor constituents such as Al, S, Ca, Mn, Ni, Cu. Corrosion mechanism is complex and uncertain. The phosphate coating of magnesium alloy mainly consists of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AlPO_4 , $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ and Zn, there is a small amount of other compounds as well.

KEY WORDS: magnesium alloys; electrochemical phosphating; conversion coating; reaction mechanism

镁合金材料性能优点较多, 普遍应用于各行各业, 发展空间较大。镁的电极电位很低 (-2.37 V), 化学性质活泼^[1]。初期使其形成金属氧化膜是解决镁腐蚀问题的一个办法, 但镁被氧化后形成的氧化膜, 不如铝氧化膜结构致密而具有保护性, 容易脱落, 易发生腐蚀^[2]。寻找镁合金耐腐蚀的解决方案, 更好地利用和开发镁合金, 是一个热门的课题。解决这个问题比较普遍的方案就是形成致密的电转化膜或化学转换膜, 以此来保护镁合金^[3]。因此, 对镁合金材料

电转化膜的形成机理进行研究, 了解转化膜的形成过程及转化膜成分组成和结构, 对解决镁合金材料的腐蚀问题具有重要的意义。

1 试验

1.1 电化学磷化膜的制备

实验选择 AZ91D 镁合金材料, 它各种成分含量大致范围见表 1^[4]。

表 1 镁合金成分
Tab.1 Constituents of magnesium alloy

Constituents	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu
Mass fraction/wt%	Bal.	8.5~9.5	0.4~0.9	0.17~0.4	≤0.08	≤0.004	≤0.025

镁合金表面处理流程为: 表面抛磨 (1000#砂纸) → 碱洗 (60 g/L NaOH + 20 g/L Na_2CO_3 混合溶液, 75 °C, 5 min) → 酒精中清洗 (20 g/L 乙醇, 室温, 1 min) → 活化 (HF 溶液, 50 s) → 电化学磷化^[5]。

1.2 性能测试及组织观察

1) 采用型号为 GX60 的倒置金相显微镜观察转化膜的组织。前处理加工试样大小为 2 cm×2 cm×0.5 cm, 试样经过人工打磨, 利用去离子水清洗干净后, 进行电转化处理。利用单因素变量法, 改变实验过程中电化学磷化的时间、电流密度、温度等工艺参数, 以确定电转化最优方案。对电化学转化膜形成后的材料, 用 GX60 金相显微镜进行镀层表面形貌观察, 通过比较得出最优工艺参数。

2) 采用 X 荧光光谱仪 (EDX) 和 X 射线衍射仪 (XRD), 按照仪器操作方法对试样形成的电化学转化膜分别进行定量及定性分析, 得出转化膜化学组成成分含量, 并分析可能存在的化合物状态。

2 结果及分析

2.1 工艺条件的确定

2.1.1 电流密度对磷化工艺的影响

电解过程中, 电流密度的大小是影响电解平衡的主要因素, 适当的电流密度可以使基体表面的沉积速率和溶解速率达到平衡, 成膜效果最佳^[6]。实验研究

了电流密度对磷化膜形成的影响, 改变磷化时电流密度条件为: 0.2、0.5、0.8 A/dm²。统一磷化的时间为 5 min, 磷化温度为 30 °C, 用金相显微镜观察在改变电流密度条件下形成的磷化膜的表面形貌。

当电流密度为 0.2 A/dm² 时, 镁合金表面产生的磷化膜比较稀疏, 因为电流密度不足, 电解反应速率较慢, 表面沉积速率小于溶解速率, 反应没达到电解速率平衡, 成膜速度较慢。此时虽有利于成膜时表面结晶细化, 但膜的生长速度较为缓慢, 不能很好地形成完整的磷化膜。可以看见镁合金基体部分裸露, 被覆盖处的基体膜层也很薄, 这样的膜耐腐蚀性较弱。当电流密度为 0.8 A/dm² 时, 由于反应电流密度大, 电解反应速率加快, 表面沉积速率大于溶解速率, 导致镁合金表面磷化膜较厚, 形成的结晶颗粒较大, 外观粗糙, 转化膜层比较容易脱落, 耐腐蚀性也相对较弱。当电流密度为 0.5 A/dm² 时, 镁合金表面磷化膜呈灰黑色, 显微镜观察到电转化膜层晶粒大小均匀, 表面光滑细致。因此, 实验最佳电流密度选择为 0.5 A/dm², 此时表现形态较好, 达到了电解速率平衡, 形成了较为满意的电化学转化膜。

2.1.2 磷化时间对磷化工艺的影响

电解析出的夹杂物晶体由颗粒状形成均匀的片状需要经过一定的时间, 若要使镁合金表面紧密覆盖一层保护膜, 磷化时间是一个很重要的影响因素^[7]。实验研究了电化学转化时间的影响, 统一电流密度为 0.5 A/dm², 反应温度为 30 °C, 改变不同的磷化时间

分别为：3、5、7 min。利用 GX60 金相显微镜观察不同磷化时间下形成的镁合金磷化膜的表面形貌。

反应时间为 3 min 时，由于电解时间短，电沉积浓度不足，镁合金表面转化膜不完全，有裸露的基体。这表明反应时间不足，没有形成致密的转化膜，膜层较薄，不能完全覆盖住基体表面，这样的膜层耐腐蚀性很差。当反应时间为 7 min 时，电转化膜外层为灰黑色，试片边缘聚集有大的颗粒，并且表面粗糙。因为电解时间较长，金属材料表面反应膜沉积物积累较多，膜层较厚，这样会导致部分沉积物不能跟基体结合，使电化学沉积膜容易脱落，这样的磷化膜耐腐蚀性也较差。当反应时间为 5 min 时，从显微镜中可以明显观察到电化学转化膜层完整、致密。这是因为镁合金表面的沉积反应和溶解反应达到了动态平衡，沉积物和基体能够紧密结合，表观呈现片状，无颗粒型晶体析出，也未见裸露基体，镁基体已大部分被磷化膜所覆盖。因此，最优的磷化时间选择反应时间为 5 min。

为了进一步优化磷化时间的影响，对不同磷化时间下制得的试片做电化学性能测试^[8]，结果见图 1，拟合数据见表 1。由图 1 可见：5 min 制备的磷化膜自腐蚀电流密度、腐蚀电位最低。从理论上分析，是因为基体表面形成了完整的磷化膜导致的结果。3 min 时成膜不足，基体裸露，导致测的数据上升；7 min 成膜后出现沉积物溶解脱落现象，数值也升高。因此最佳电解磷化时间为 5 min。

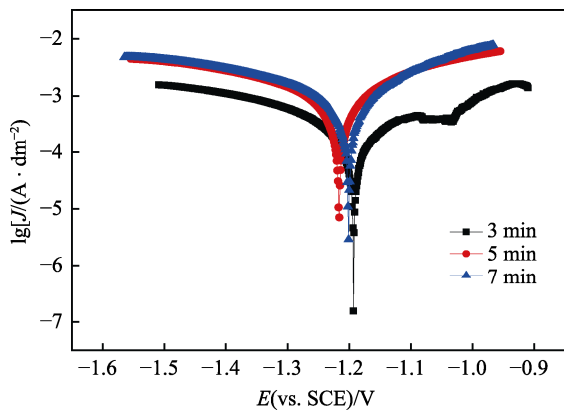


图 1 不同磷化时间下的动电位极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of different phosphating time

表 2 不同磷化时间下的动电位极化参数
Tab.2 Potentiodynamic polarization parameters of different phosphating time

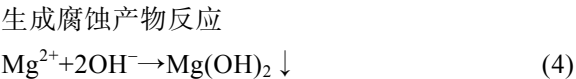
Sample	Corrosion potential/V	Current density /(A·dm ⁻²)
3 min	-1.1934	3.8807×10 ⁻⁶
5 min	-1.2215	1.3816×10 ⁻⁶
7 min	-1.2016	2.7254×10 ⁻⁶

2.1.3 温度对磷化工艺的影响

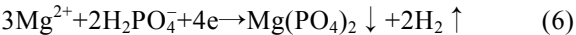
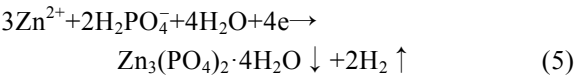
有研究表明，电化学磷化膜的形成过程是受热力学因素影响的，不同的磷化温度对基体表面形成的膜层的外观平滑度和耐腐蚀性能有着重要影响^[9]。实验研究了温度变化对镁合金电化学转化膜形成的影响，电解过程中统一电流密度为 0.5 A/dm²，电解反应时间为 5 min。改变电解过程中的磷化温度，分别在 25、30、40 ℃ 下进行磷化，用金相显微镜观察不同磷化温度下形成的电化学转化膜的表面形貌。可以看出：当温度为 25 ℃ 时，电解反应速率较低，电沉积形成较慢，膜层薄，有可见基体；当温度为 40 ℃ 时，膜层过厚，边缘有较大颗粒，易脱落；这两者耐腐蚀性都差。当温度为 30 ℃ 时，外观较为平整，结晶明显。由此可见，30 ℃ 是最优的反应温度。

2.2 反应机理及组成

有研究表明，AZ91D 镁合金基体主要由 α（基体镁）和 β（Mg₁₇Al₁₂）金属间化合物组成^[10]。由于基体结构不同，不同反应位置的电极电位也不同。由于 α 相电极电位明显低于 β 相，因此两相物质可以形成微电池。在发生电化学反应时，α 相作为阳极，发生溶解而电离出游离的 Mg²⁺；β 相作为阴极，周围溶液中的 H⁺得电子析出氢气，导致阴极区的溶液 pH 值升高。电化学反应式为^[11-12]：



微阴极区有氢气析出，随着酸度的减小，会生成不溶性的磷酸盐，附着在基体金属合金表面，形成磷化膜^[13]。在磷化液中，主要反应为：



微阳极区发生电解沉积，镁与溶液中的 Zn²⁺还可能发生金属置换反应，金属表面析出金属 Zn，并且析出的金属和磷酸盐同时沉积在镁合金表面^[14]。因此，镁合金磷化膜中往往存在金属 Zn 参杂。



以上反应为基本腐蚀反应的主要过程，详细反应机理根据材料材质不同以及伴随副反应存在，有其不确定性。

对准备好的试片进行 EDX 分析,以测定磷化膜表面的各个组成成分含量。实验表明,磷化膜的主要成分为 Mg、P、Zn,其质量分数分别为 11.017%、2.105%、28.534%,其他成分为少量添加剂,包含 0.372% Al、0.026% S、0.014% Ca、0.074% Mn、0.104% Ni、0.284% Cu (均为质量分数)。成分分析结果如图 2 所示。

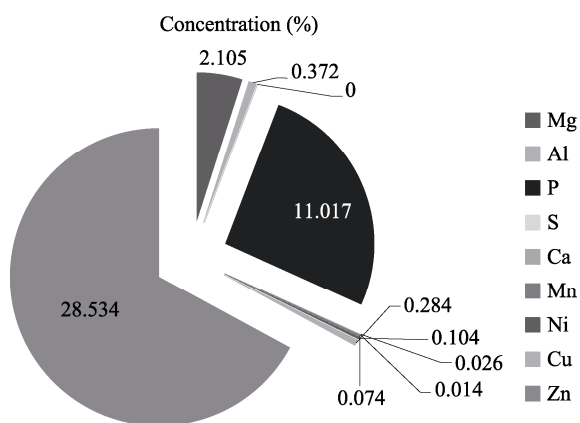


图2 磷化膜成分

Fig.2 Constituents of phosphate coating

实验为进一步确定磷化膜的化学组成成分,利用 XRD 手段对镁合金磷化膜试片进行分析。测定结果如图 3 所示。可以看出,镁合金锌系磷化膜主要由单质 Zn、四水合磷酸锌、磷酸铝和磷酸锌镁夹杂物组成。镁合金锌系磷化膜的典型特征是转化膜中有单质锌的存在,这一重要特性是区别于其他磷化膜的重要证据^[15]。

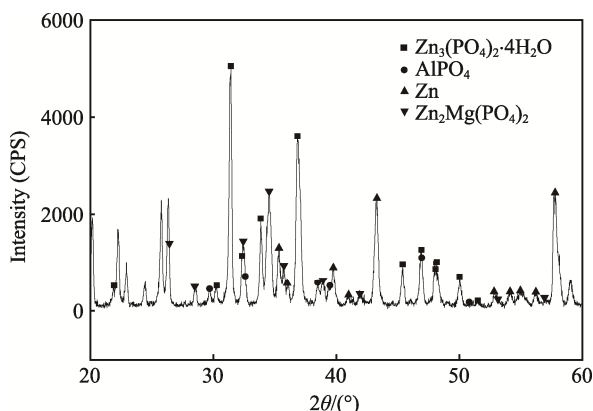


图3 镁合金磷化膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectrum of phosphate coating on magnesium alloy

3 结论

1) 镁合金电化学磷化膜的最优工艺条件: 电流密度为 0.5 A/dm², 反应温度为 30 ℃, 反应时间为

5 min。

2) 镁合金放入电镀液中, 表面会形成大量的微小阴极区域和微小阳极区域。在微阳极区发生金属置换反应, 基体中的镁金属溶解。微阴极区发生还原反应, 氢气产生。随着酸度的降低, 产生不溶性的金属磷酸盐沉积在镁合金基体表面, 最终形成磷化膜。

3) 利用 EDX 和 XRD 对磷化膜进行定性及半定量分析, 得出了磷化膜的主要成分为 Mg、P、Zn, 还有其他少量 Al、S、Ca、Mn、Ni、Cu。其主要由结晶型磷酸锌、磷酸铝、锌镁金属磷化夹杂物和单质 Zn 组成, 并且还含有少量的其他化合物。

4) 镁合金电化学机理研究还有很多未知领域, 在未来的实验中还需要进一步补充与完善。

参考文献:

- [1] 张津, 章宗和. 镁合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 5-8.
ZHANG Jin, ZHANG Zong-he. Magnesium Alloy and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 5-8.
- [2] HOLLY J, HORSTEMEYER M, WANG P. Comparison of Corrosion Pitting under Immersion and Salt-spray Environment on As-cast AZ91 Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(11): 3624-3627.
- [3] AMBAT R, AUNG N N, ZHOU W. Evaluation of Microstructure Effect on Corrosion Behavior of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2001, 34(10): 1433-1436.
- [4] 于贇. 镁合金电化学磷化膜的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.
YU Ze. Preparation and Performance of Phosphating Coatings by Electrochemical Treatment on Magnesium Alloy[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013.
- [5] 兰自栋. 磷酸盐转化膜防护涂成在镁合金上的应用研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2010.
LAN Zi-dong. Study of Phosphate Conversion Coating on Magnesium Alloy[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2010.
- [6] 刘妍. AZ91D 镁合金微弧氧化工艺及成膜机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
LIU Yan. Study on Micro-arc Oxidation Process and Film Formation Behavior of AZ91D Magnesium Alloy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [7] 朱亮, 赵明, 高福勇. 外加磁场下 AZ31 镁合金磷化膜结构及耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2011, 40(4): 85-88.
ZHU Liang, ZHAO Ming, GAO Fu-yong. Study on the Structure and Corrosion Resistance of Phosphoric Conversion Coatings on AZ31 Magnesium by Applying Magnetic Field[J]. Surface Technology, 2011, 40(4): 85-88.

- [8] 陈阳, 郝建军, 郭雪. AZ91D 镁合金磷酸盐转化膜的制备与表征[J]. 电镀与环保, 2016, 36(2): 36-38
CHEN Yang, HAO Jian-jun, GUO Xue. Preparation and Characterization of Phosphate Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2016, 36(2): 36-38.
- [9] 周婉秋, 单大勇, 曾荣昌, 等. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J]. 材料保护, 2002, 35(7): 1-3.
ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, ZENG Rong-chang, et al. Corrosion Behavior and Surface Protection Methods of Magnesium Alloys[J]. Material Protection, 2002, 35(7): 1-3.
- [10] 王鹏飞. AZ91D 镁合金环保型钙系磷化膜的制备与耐腐蚀性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
WANG Peng-fei. Preparation and Corrosion Resistance of an Environment-friendly Calcium Phosphate Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014.
- [11] ZHONG Ping-yao, QI Xing-xia, LI Min-chang, et al. Structure and Properties of Compound Coatings on Mg Alloys by Micro-arc Oxidation/Hydrothermal Treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 663(6): 435-442.
- [12] 高焕方, 张胜涛, 罗天元, 等. AZ31B 镁合金表面锌系磷化膜制备工艺及性能研究[J]. 材料工程, 2009(9): 51-54.
GAO Huan-fang, ZHANG Sheng-tao, LUO Tian-yuan, et al. Phosphate Process and Performance of Zinc Phosphate Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(9): 51-54.
- [13] WU K, WANG Y Q, ZHENG M Y. Effects of Microarc Oxidation Surface Treatment on the Mechanical Properties of Mg Alloy and Mg Matrix Composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 447(1-2): 227-232.
- [14] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚, 等. 镁合金阳极氧化的研究进展与展望[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1136-1143.
ZHANG Rong-fa, SHAN Da-yong, HAN En-hou, et al. Research Progress and Prospect of Anodic Oxidation of Magnesium Alloy[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1136-1143.
- [15] ZUCCHI F, FRIGNANI A, GRASSI V, et al. Stannate and Permanganate Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2007, 49(12): 4542-4552.