

## 腐蚀与防护

# AZ31B 镁合金钒/硅烷复合转化膜的制备与表征

董丽惠, 王华\*, 李琳

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** **目的** 改善钒酸盐转化膜表面形貌, 提高单一钒酸盐转化膜的耐蚀性能。**方法** 使用偏钒酸盐和硅烷通过两步法在镁合金表面制备钒/硅烷复合转化膜, 比较不同硅烷制备的复合膜的耐蚀性能, 从而确定使用硅烷的种类, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱 (EDS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和傅里叶红外光谱 (FT-IR) 观察转化膜的微观形貌并分析转化膜的组成和结构, 通过交流阻抗测试 (EIS)、Tafel 极化曲线测试和全浸腐蚀实验评价转化膜的耐蚀性能, 并采用划格实验和接触角测试评价转化膜的结合力和疏水性。**结果** 确定使用 BTEPST (双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物) 作为成膜组分, 使用偏钒酸钠和 BTESPT 在镁合金表面成功制备钒/BTESPT 复合膜, 复合膜表面均匀平整, 致密无裂纹, 与基体结合力好, 具有疏水性, 该复合膜的组成元素为 Mg、V、C、O、Si 和 S, 且元素分布较均匀, 膜层是包含 Si—O—S、Si—O—Mg、Si—O—V 等共价键的交联结构。交流阻抗测试结果显示, 钒/BTESPT 复合转化膜的膜层电阻为  $1.17 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 电荷转移电阻为  $1.076 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。极化曲线测试结果表明, 复合膜的腐蚀电位为  $-1.457 \text{ V}$ , 腐蚀电流密度为  $1.498 0 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 腐蚀电流密度相较于基体降低约 2 个数量级, 对镁合金的保护效率达到 99.6%。复合转化膜在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中长期浸泡 10 d 未发生明显腐蚀, 全浸实验浸泡 14 d 腐蚀速率为  $0.058 0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 未处理的镁合金腐蚀速率则为  $0.518 6 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。**结论** 钒/BTESPT 复合膜能进一步提高钒酸盐转化膜对 AZ31B 镁合金的保护性能。

**关键词:** 镁合金; 表面处理; 化学转化膜; 钒酸盐; 硅烷; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)04-0034-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.04.003

## Preparation and Characterization of Vanadium/Silane Composite Conversion Coating on AZ31B Magnesium Alloy

DONG Lihui, WANG Hua\*, LI Lin

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China)

**ABSTRACT:** A single vanadate conversion coating can improve the corrosion resistance of magnesium alloy, but there are cracks and holes on the surface of vanadate conversion coating. In order to improve the surface morphology and corrosion resistance of vanadate conversion coating, the work aims to use vanadate and silane to prepare vanadate/silane composite conversion coating on the AZ31B magnesium alloy by two-step method.

收稿日期: 2023-02-08; 修订日期: 2023-03-28

Received: 2023-02-08; Revised: 2023-03-28

基金项目: 国家自然科学基金 (21978034)

Fund: National Natural Science Foundation of China (21978034)

引文格式: 董丽惠, 王华, 李琳. AZ31B 镁合金钒/硅烷复合转化膜的制备与表征[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 34-45.

DONG Lihui, WANG Hua, LI Lin. Preparation and Characterization of Vanadium/Silane Composite Conversion Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 34-45.

\*通信作者 (Corresponding author)

Firstly, the AZ31B magnesium alloy was used as the substrate, the AZ31B magnesium alloy after processing and pretreatment was immersed in conversion solution (2 g/L  $\text{NaVO}_3$ , pH 2.5) at 30 °C for 15 min to obtain vanadate conversion coating (VCC), and then the vanadate/silane composite conversion coating was obtained by secondary coating formation treatment in silane conversion solution. Finally, the sample was dried and solidified in the oven, and taken out for testing. The corrosion resistance of the vanadate/silane composite coatings prepared by BTESPT (bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]-tetrasulfide) and KH550 was compared, so as to determine the type of silane used. The morphology of conversion coating was observed by scanning electron microscopy (SEM). X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to analyze the composition and structure of the conversion coating. The corrosion resistance of the conversion coating was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization curve (Tafel) and full immersion corrosion weight loss method. Adhesion force between the conversion coating and the AZ31B magnesium alloy was studied through cross cut test. The hydrophobicity of the conversion coating was measured by performing contact angle test.

According to the EIS experimental results, the corrosion resistance of vanadium/BTESPT composite coating was obviously better than that of vanadium/KH550 composite coating, so the vanadium/BTESPT(V/BTESPT) composite conversion coating was prepared on the surface of AZ31B magnesium alloy with  $\text{NaVO}_3$  and BTESPT. The surface of the V/BTESPT composite conversion coating was uniform, smooth and dense, without cracks. The V/BTESPT composite conversion coating had hydrophobicity and good adhesion. The V/BTESPT composite conversion coating was composed of Mg, V, C, O, Si and S, and the elements were evenly distributed in the coating, in which vanadium existed in the form of pentavalent. The V/BTESPT composite conversion coating was a cross-linked structure composed of  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{V}$  and other covalent bonds. The results of EIS showed that the coating resistance of V/BTESPT composite conversion coating was  $1.17 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , and the charge transfer resistance was  $1.076 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Tafel curves showed that the corrosion potential of the V/BTESPT composite conversion coating was -1.457 0 V, which was positively shifted by 80.2 mV compared with the AZ31B magnesium alloy, and the corrosion current density was  $1.498 0 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , which was about 2 orders of magnitude lower than that of the AZ31B magnesium alloy and the protection efficiency reached 99.6% for the AZ31B magnesium alloy. The V/BTESPT composite coating was immersed in 3.5% NaCl solution for 10 days without obvious corrosion. The corrosion weight loss rate after 14 days of full immersion corrosion test was 0.058 0 g/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) and the corrosion weight loss rate of the AZ31B magnesium alloy was 0.518 6 g/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ). In summary, V/BTESPT composite conversion coating can be prepared by two-step method on the AZ31B magnesium alloy, the morphology of the V/BTESPT conversion coating is uniform and dense, and the corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy can be greatly improved.

**KEY WORDS:** magnesium alloy; surface treatment; chemical conversion coating; vanadate; silane; corrosion resistance

镁合金具有密度小、比强度高、电磁屏蔽性好等诸多优点,被广泛应用于汽车工业、电子产品、航空航天、医疗等领域。但镁合金化学性质活泼,在工作环境中易发生腐蚀,降低了镁合金的使用寿命,限制了镁合金的应用。化学转化处理工艺技术简单、成本低廉,同时形成的膜层结合力好,是工业中应用较为广泛的表面处理技术,传统的铬酸盐转化技术能提高基体的耐蚀性能,但转化液中含有六价铬,对人体和环境危害极大<sup>[1]</sup>。开发无铬环保转化处理技术成为研究热点,无铬转化处理工艺包括:稀土盐、高锰酸盐、钼酸盐、锡酸盐、偏钒酸盐、有机化合物转化工艺等<sup>[2-3]</sup>,偏钒酸盐是一种良好的缓释剂,已经在钢铁<sup>[4-5]</sup>、铝合金<sup>[6-7]</sup>和镁合金<sup>[8-11]</sup>的化学转化处理中取得了一定的研究进展。Hamdy 等<sup>[8]</sup>用 50 g/L 偏钒酸盐制备钒酸盐转化膜,膜层|Z|值约 1 200  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。单一钒酸盐转化膜膜层存在裂纹,耐蚀性还有待进一步提高,复合

转化膜可以改善钒酸盐转化膜的不足。吕涛等<sup>[12]</sup>以锡酸钠、偏钒酸钠为主盐,通过化学转化处理在镁合金表面制备 Sn-V 复合转化膜,同单一钒酸盐转化膜相比,裂纹数量减少,耐蚀性得到了提高。李金枝<sup>[11]</sup>等通过向偏钒酸盐转化液中添加表面活性剂 OP10,使转化膜阻抗值达到 5 990  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。赵建等<sup>[13]</sup>在 50 °C 的转化温度下在镁合金表面制备新型绿色钒钨化学转化膜,与镁合金基体相比,腐蚀电流密度降低一个数量级。硅烷化处理工艺是有效的表面防护处理技术,硅烷偶联剂可以与金属形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  键,交联的硅烷膜结构能隔绝腐蚀介质,提高金属的耐蚀性。为了改善单一钒酸盐转化膜表面形貌,进一步提高钒酸盐转化膜耐蚀性能,采用无机物与有机物相结合的钒/硅烷复合体系,通过筛选硅烷种类,在镁合金表面制备钒/硅烷复合转化膜,通过 SEM、EDS、XPS、FT-IR 分析了转化膜的微观形貌和成分,通过

电化学测试方法考察了转化膜的耐蚀性,并对膜层进行附着力测试和接触角测试。

## 1 试验

### 1.1 基材前处理

采用 AZ31B 镁合金,尺寸为 20 mm×30 mm×1.5 mm,其主要成分(质量分数)为 Mg 95.75%、Al 2.96%、Zn 0.93%、Mn 0.33%,余量为 Fe、Si、Cu、Ni。

前处理工艺:砂纸打磨(500#、1000#、2000#)→水洗→碱洗(60 g/L NaOH, 10 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 70 °C, 15 min)→水洗→钒酸盐转化→水洗吹干→硅烷转化→固化。

### 1.2 钒酸盐转化处理

2 g/L NaVO<sub>3</sub>, pH=2.5, 转化时间 15 min, 转化温度 30 °C。

### 1.3 硅烷转化处理

1) KH550(3-氨丙基三乙氧基硅烷):水:乙醇=5:15:80,调节 pH=9.0,室温搅拌 2 h,转化 15 min,转化温度 30 °C,100 °C 下固化 2 h。

2) BTESPT(双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物):水:乙醇=5:5:90,调节 pH=4.0,室温搅拌 2 h,静置 48 h,转化 15 min,转化温度 30 °C,100 °C 下固化 2 h。

### 1.4 性能测试

1) 形貌和组成。采用扫描电子显微镜(SEM, NOVA Nano 450)观察转化膜表面的微观形貌,采用 INCA 型能谱仪(EDS)分析膜层主要元素组成。采用 Thermo Fisher ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱(XPS)分析元素价态,采用 Thermo Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析转化膜中的有机官能团。

2) 耐蚀性测试。在 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器公司)完成电化学性能测试。采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,工作电极为暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>的试样,辅助电极为铂电极,测试溶液为 3.5% (均以质量分数计) NaCl 溶液。在电化学测试之前,将工作电极浸入测试溶液中 30 min,以达到稳定状态。塔菲尔(Tafel)极化曲线测量的扫描速率为 1 mV/s,扫描电压范围为相对于开路电压的 -250~250 mV。电化学阻抗谱测试(EIS)的激励信号为幅值 5 mV 的正弦波,频率范围为 10<sup>-1</sup>~10<sup>5</sup> Hz。

3) 长期 EIS 监测。测试溶液为 3.5% NaCl 溶液,采用三电极体系,参比电极是饱和电极(SCE),工作电极是暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>的试样,辅助电极为铂电

极,进行 EIS 测试,测试周期为 14 d。

4) 全浸腐蚀实验。失重实验参照 GB 10124—88《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》标准执行。将 AZ31B 镁合金切割为 20 mm×30 mm×1.5 mm 的试样,腐蚀性介质为 3.5% NaCl 溶液,腐蚀面积与浸泡溶液体积之比为 1:20,温度为 25 °C,测试周期为 14 d。浸泡前,将干燥试样进行称量,记为  $W_0$ ,浸泡一定时间( $t$ )后取出,放入煮沸的 200 g/L 三氧化铬和 10 g/L 硝酸银溶液中浸泡 5 min,除去试样表面的腐蚀产物,用去离子水清洗干净,吹干后称量记为  $W$ ,然后计算试样在单位时间内单位面积上质量的变化,即为腐蚀速率  $V$ , g/(m<sup>2</sup>·h),根据式(1)计算出镁合金的腐蚀速率。

$$V_{\text{corr}} = \frac{W_0 - W}{S \times t} \quad (1)$$

$V_{\text{corr}}$  为镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速率, g/(m<sup>2</sup>·h);  $W_0$  为浸泡实验前镁合金的质量, g;  $W$  为浸泡实验后镁合金的质量, g;  $S$  为试样的表面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为浸泡时间, h。

5) 划格实验。参照 GB/T 9286—2021《色漆和清漆划格试验》测试膜层与基体之间的结合强度,利用切割刀具在膜层上横向和纵向划出网格,用软毛刷轻扫表面,用胶带粘住测试网格,并用力反复按压,保证胶带和膜层结合紧密,之后在垂直方向迅速扯下胶带,根据膜层脱落的小方格百分数大小评定结合力等级,一共分为 0~5 级,0 级为最优,5 级为最差。

6) 接触角测试。采用德国 DSA25E 接触角测试仪测量,同一样品选取 5 处位置测量接触角,计算平均值。

## 2 结果及分析

### 2.1 成膜工艺确定

将钒酸盐处理后的镁合金进行 2 种硅烷转化处理,分别制备钒/KH550 复合膜(V/KH550)和钒/BTESPT 复合膜(V/BTESPT),交流阻抗测试结果见图 1,可以发现钒/BTESPT 复合膜耐蚀性能明显优于钒/KH550 复合膜,这与硅烷的分子结构有关,硅烷形成的偶联结构 Si—O—Si 和 Si—O—Me 是硅烷具有防护能力的关键。根据图 2 可知,与 KH550 分子结构相比,BTESPT 两端都是可水解的基团,具有 6 个硅氧烷结构,水解后产生大量硅羟基,有利于后续形成 Si—O—Si 和 Si—O—Me 结构,从而提高基体的耐蚀性能,但 Si—O—Si 和 Si—O—Me 会在溶液中发生水解,从而使防护能力减弱,BTESPT 具有疏水性,有利于抑制复合膜层中硅烷偶联结构的水解,具有更强的防护能力<sup>[14]</sup>。因此确定钒/硅烷转化工艺的硅烷组分为 BTESPT,经过进一步实验确定溶液配比为 BTESPT:水:乙醇=5:5:90。

2.2 膜层形貌和组成

图 3 为钒酸盐转化膜 (VCC) 和钒/BTESPT 复合膜 (V/BTESPT) 的 SEM 图, 钒酸盐转化膜表面不均匀, 存在裂纹和孔洞, 钒/BTESPT 复合膜表面均匀, 无裂纹和孔洞, 表面有光亮斑点, 可能是硅烷在固化时形成的低聚物。

图 4 为镁合金及转化膜的 EDS 谱图, 根据谱图分析可知, V/BTESPT 复合膜的主要元素组成为 Mg、O、C、V、Si 和 S, 质量分数分别为 52.38%、11.38%、18.38%、1.23%、4.02%和 8.00%。根据各元素面扫描图 (图 5), Mg、O、C、V、Si 和 S 在膜层中分布较

均匀。在复合转化膜中 Si、S 及 C 含量的增加, 都说明了 BTESPT 在镁合金表面参与了成膜。

为了进一步确定膜层组分, 通过 XPS 分析复合转化膜的成分, 图 6a 为钒/BTESPT 复合膜的 XPS 全谱, 从图 6a 可以看出, 复合转化膜中含有 Mg、V、Si、O、C 和 S 等元素, 为了确定转化膜中各元素的化学结合状态和结构, 对膜层中元素进行窄幅扫描并分析。

图 6b 为复合膜表面 V 2p 的窄幅扫描谱拟合处理结果。分析得到一个结合能为 517.0 eV 的拟合峰, 对应为 V 2p3/2 的 V(V)的形态存在<sup>[15-16]</sup>, 说明 V 以 V<sup>5+</sup>形态存在于复合转化膜中。

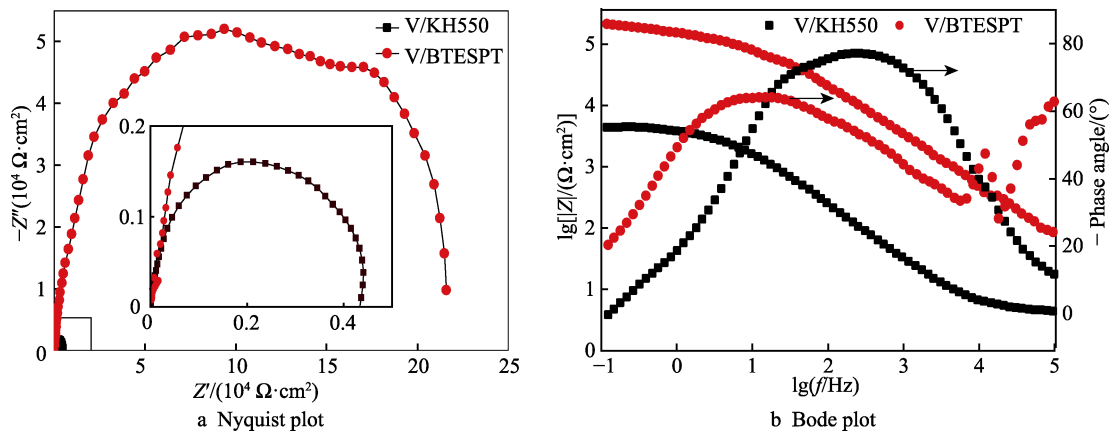


图 1 不同工艺制备的膜层交流阻抗图  
Fig.1 EIS of the coatings prepared by different processes

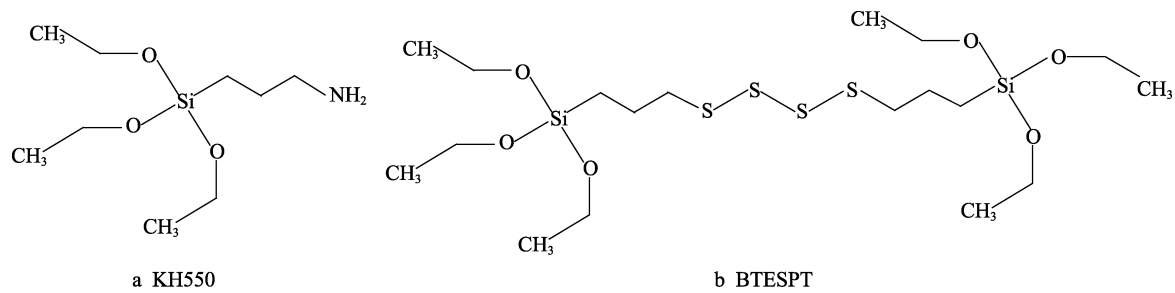


图 2 不同硅烷分子结构  
Fig.2 Molecular structure of different silanes

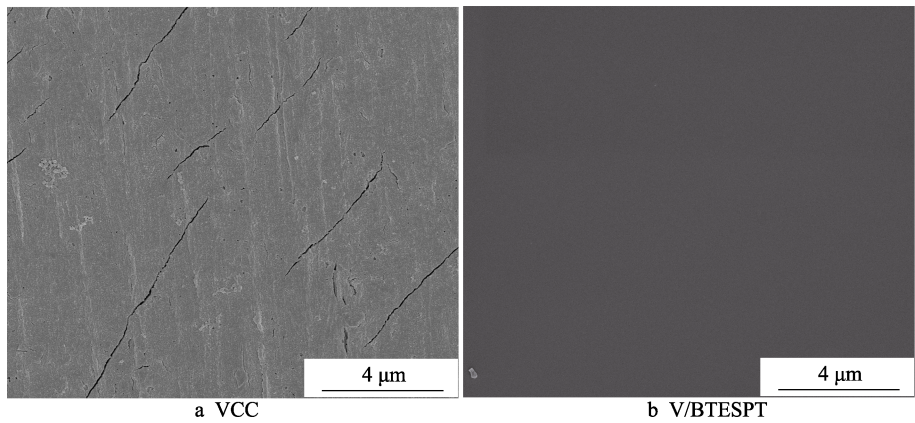


图 3 不同转化膜的 SEM 图  
Fig.3 SEM images of different conversion coatings



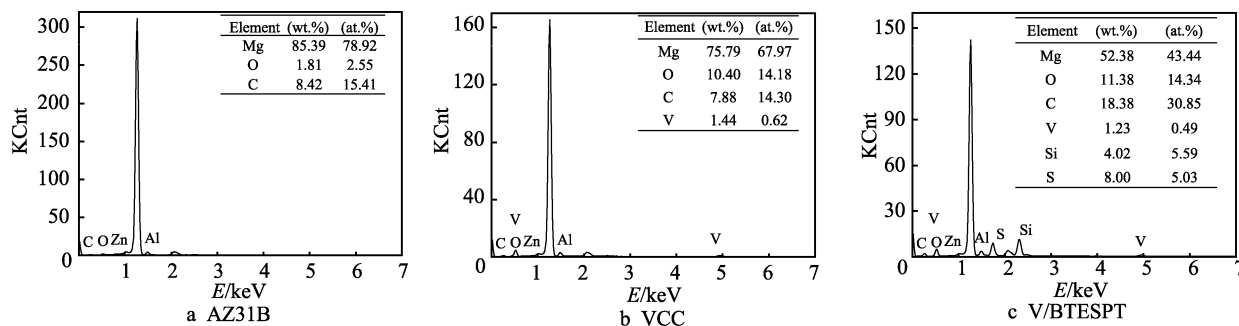


图4 镁合金及转化膜的EDS谱图

Fig.4 EDS spectra of magnesium alloy and conversion coatings

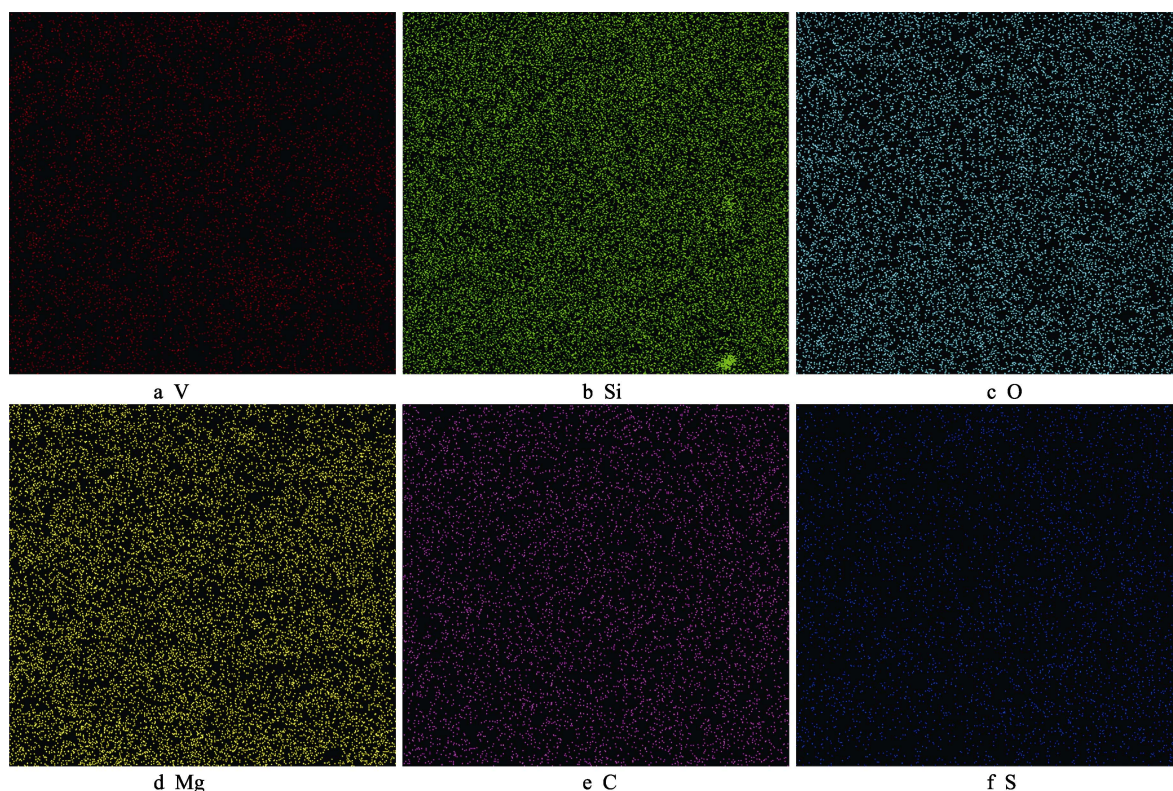


图5 钒/BTESPT复合膜元素分布

Fig.5 Distribution of elements of the V/BTESPT composite coating

图6c为复合膜表面Si 2p的窄幅扫描谱拟合处理结果,包含4个拟合峰,结合能分别为102.7、102.3、101.9和101.75 eV,分别对应Si—OH、Si—O—Si、Si—O—V、Si—O—Mg形态, Si—O—Si的存在说明硅烷分子水解后, Si—OH之间聚合,发生交联缩合。Si—OH的存在说明了硅烷分子的Si—OH结构有部分未发生偶联存在于膜层中, Si—O—V、Si—O—Mg的存在说明了硅烷的Si—OH结构与钒酸盐转化膜中的金属氢氧化物发生了交联反应<sup>[17-18]</sup>。

图6d为复合膜表面O 1s的窄幅扫描谱拟合处理结果。O 1s是由结合能为532.5、532.0、531.6和531.3 eV的4个峰组成,分别归属于Si—O—Si、Si—O—Mg、Si—O—V、—OH中的O<sup>[18-19]</sup>。

图6e为复合膜表面C 1s的窄幅扫描谱拟合处理结果。284.8 eV对应C—C/C—H, 284.2 eV对应C—

Si, 286.2 eV对应C—O,表明硅烷膜中可能存在少量未水解的C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—O—Si结构<sup>[20-22]</sup>。

为了确定复合膜层中的官能团结构,使用傅里叶红外光谱仪对复合转化膜的化学官能团进行检测。图7为硅烷及转化膜的红外光谱图。根据红外谱图分析:图7中3 693.02 cm<sup>-1</sup>和3 325.26 cm<sup>-1</sup>分别为膜层中的Si—OH和残留的乙醇分子中的自由羟基峰<sup>[23]</sup>,说明硅烷膜中仍存在少量未缩合的Si—OH, 2 919.93 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰对应膜层中—CH<sub>3</sub>与—CH<sub>2</sub>的C—H对称和不对称伸缩振动; 1 639.42 cm<sup>-1</sup>为—OH的振动特征峰, 1 407.98 cm<sup>-1</sup>及附近的峰为—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>中CH<sub>2</sub>的剪式振动峰和Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>中CH<sub>2</sub>的剪式振动峰, 1 244.26 cm<sup>-1</sup>为CH<sub>2</sub>S中CH<sub>2</sub>的摇摆振动峰<sup>[24]</sup>, 1 107.26 cm<sup>-1</sup>左右宽而复杂的吸收峰对应Si—O—Si和Si—O—Me的伸缩振动峰,推断Si—O—Me为

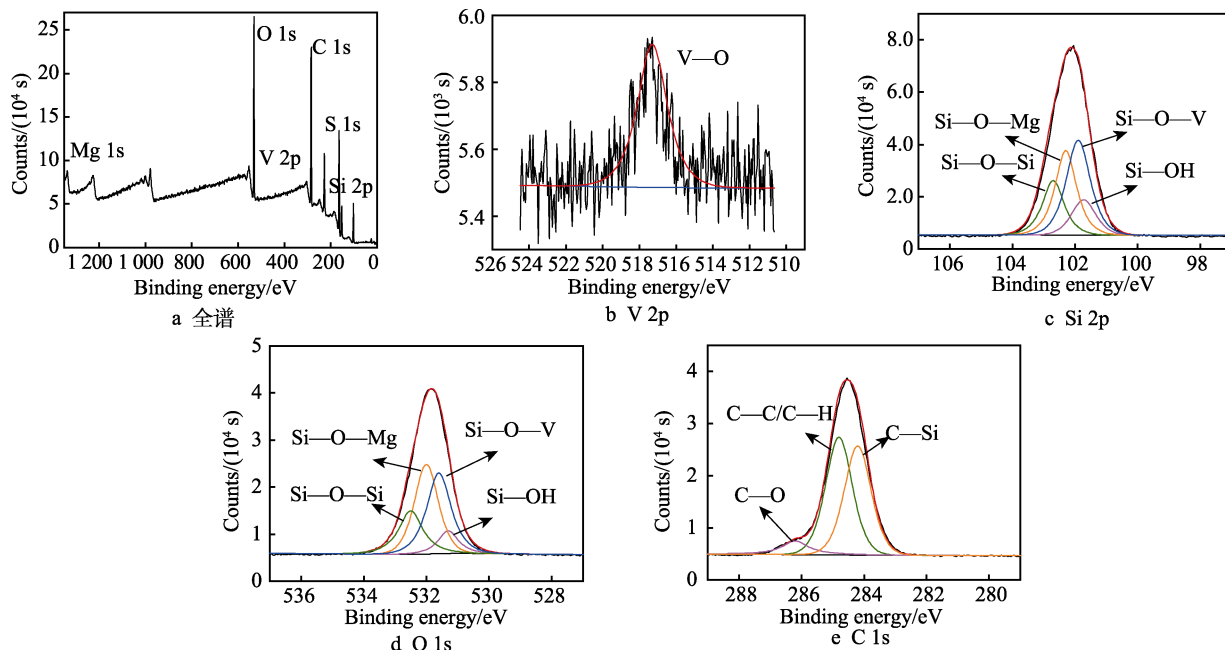


图 6 钒/BTESPT 复合膜 XPS 谱图  
Fig.6 XPS spectrum of the V/BTESPT composite coating

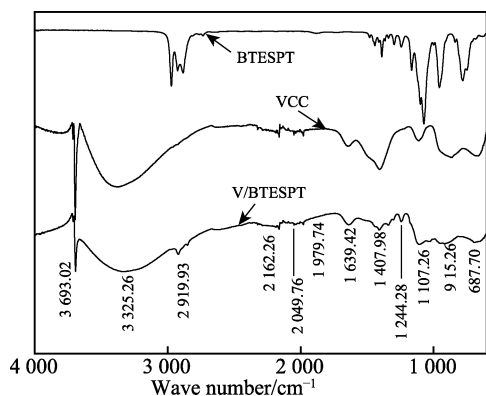


图 7 硅烷及转化膜 FT-IR 谱图  
Fig.7 FT-IR spectra of silane and conversion coatings

Si—O—V 和 Si—O—Mg 的峰,说明在成膜过程中转化液中硅烷之间以及硅烷与钒酸盐转化膜之间都发生了交联反应;钒酸盐转化膜中 V—O 和 Mg—O 特征峰出现在复合膜的谱图中<sup>[25]</sup>,并且发生了偏移,分别为  $915.26\text{ cm}^{-1}$ ,  $687.70\text{ cm}^{-1}$ ,这是由于钒酸盐转化膜的主要成分为  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  在转化液中发生水解生成  $\text{VO}(\text{OH})_3$ 、 $\text{VO}(\text{OH})_3$ ,与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中的羟基和硅烷中的 Si—OH 偶联。

FT-IR 测试和 XPS 测试结果表明,硅烷转化中的硅烷水解产生了大量的 Si—OH,并且部分 Si—OH 之间发生缩合反应生成了 Si—O—Si,而部分 Si—OH 与钒酸盐转化膜表面钒和镁的氢氧化物发生了化学吸附作用,产生了 Si—O—V 和 Si—O—Mg 键,形成了具有稳定结构的转化膜。

## 2.3 膜层耐蚀性能

### 2.3.1 电化学交流阻抗测试

图 8 为镁合金及转化膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡

30 min 的电化学交流阻抗图,在 Nyquist 图中,镁合金基体在高频和中频具有一个容抗弧,在低频有一个感抗弧,感抗弧与镁合金的溶解有关,表明基体发生腐蚀<sup>[26]</sup>。钒酸盐转化膜容抗弧半径增加了一个数量级,而钒/BTESPT 复合转化膜容抗弧半径相比于钒酸盐转化膜又增加了 2 个数量级,且没有出现感抗弧,表明在镁合金表面形成转化膜之后,耐蚀性得到明显改善,钒/BTESPT 复合转化膜的保护性能好于单层钒酸盐转化膜。可以根据图 9 的拟合等效电路通过 ZSimp Win 拟合软件对镁合金基体和转化膜数据进行拟合,  $R_s$  代表参比电极和待测样品之间的溶液电阻,  $R_{ct}$  表示镁合金表面与腐蚀介质界面处的电荷转移电阻,反映了镁合金基底与腐蚀介质之间表现出的电化学活性及转化膜与腐蚀溶液界面的稳定性。由于金属与膜层表面的缺陷和不均匀性,使表面产生“弥散效应”以及电荷的不均匀性,使其与溶液界面的双电层电容与纯电容不一致,因此引入常相位角元件 CPE 来描述固体电极双电层电容, CPE 的表达式为<sup>[27]</sup>:

$$Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (2)$$

式中:  $n$  ( $0 < n < 1$ ) 为弥散指数,与膜层的粗糙度和导电性有关,当系数  $n$  为 0 时,表示纯电阻;当系数  $n$  为 1 时,表示纯电容。 $Y_0$  表示样品对腐蚀溶液进入转化膜层和金属基体之间的界面阻力,  $Y_0$  越低,说明膜层对溶液的渗透性越低,耐蚀性能越好<sup>[5]</sup>。

$\text{CPE}_{dl}$  为界面双电层的电容,  $\text{CPE}_f$  转化膜的电容,  $R_f$  表示膜层电阻,  $L$  为等效电感,  $R_L$  为电感电阻,与 AZ31B 镁合金基体表面局部区域发生点蚀有关。表 1 为镁合金基体及转化膜的电化学阻抗拟合值,根据拟合数据,相较于镁合金和钒酸盐转化膜,钒/BTESPT 复合转化膜的  $R_f$  提高到  $1.17 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_{ct}$  提高至  $1.076 \times$



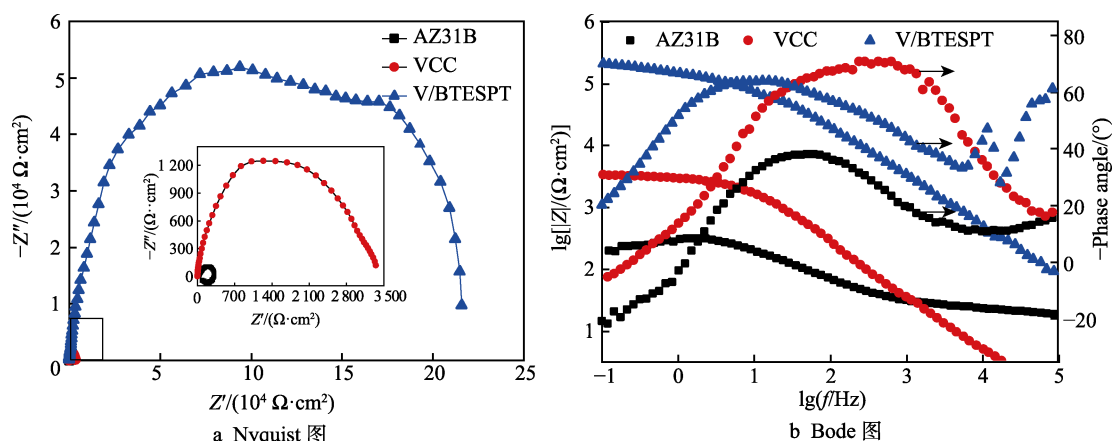


图 8 镁合金及转化膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 min 电化学交流阻图  
Fig.8 EIS of magnesium alloy and conversion coatings immersed in 3.5% NaCl solution for 30 min

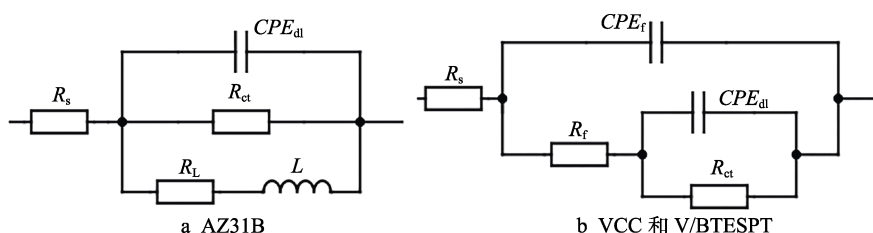


图 9 镁合金及转化膜的拟合等效电路  
Fig.9 Equivalent circuit of magnesium alloy and conversion coatings

表 1 镁合金基体及转化膜的电化学阻抗拟合结果  
Tab.1 Fitting results of EIS of magnesium alloy and conversion coatings

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_f$		$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_{dl}$		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta/\%$
		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$n$		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$n$		
AZ31B	5.430	—	—	—	$1.737 \times 10^{-4}$	0.708	302.060	—
VCC	1.229	$8.58 \times 10^{-6}$	0.922	$2.741 \times 10^3$	$3.589 \times 10^{-4}$	0.678	648.700	53.4
V/BTESPT	4.510	$2.321 \times 10^{-7}$	0.817	$1.170 \times 10^5$	$3.182 \times 10^{-6}$	0.681	$1.076 \times 10^5$	99.7

$10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $CPE_f$  的  $Y_0$  值降低至  $1.692 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ , 根据式 (3) 计算转化膜的保护效率, 钒/硅烷复合转化膜对镁合金的保护效率提高到 99.7%, 因此, 电化学阻抗谱的测试结果证实钒酸盐转化膜能够为基体提供良好的防护, 经过钒/BTESPT 复合转化处理后, 镁合金的耐性能进一步提高。

$$\eta = [1 - R_{ct(\text{uncoated})} / R_{ct(\text{coated})}] \times 100\% \quad (3)$$

### 2.3.2 极化曲线测试

图 10 是镁合金及转化膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 min 的塔菲尔曲线, 从图 10 中可以看出, 钒/BTESPT 复合转化膜的阳极和阴极极化曲线都向腐蚀电流密度减小的方向移动, 腐蚀电位向正向移动, 表明阳极极化过程受到了抑制, 转化膜的形成使镁的溶解过程受到抑制。对极化曲线进行拟合, 得到腐蚀电流密度和腐蚀电位, 并根据式 (4) 计算保护效率。

$$\eta = [1 - J_{\text{corr}(\text{coated})} / J_{\text{corr}(\text{uncoated})}] \times 100\% \quad (4)$$

Tafel 曲线拟合和计算结果见表 2, 钒/BTESPT 复合膜腐蚀电位为  $-1.457 \text{ V}$ , 腐蚀电流密度为  $1.498 \times$

$10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 相较于镁合金基体, 钒/BTESPT 复合膜

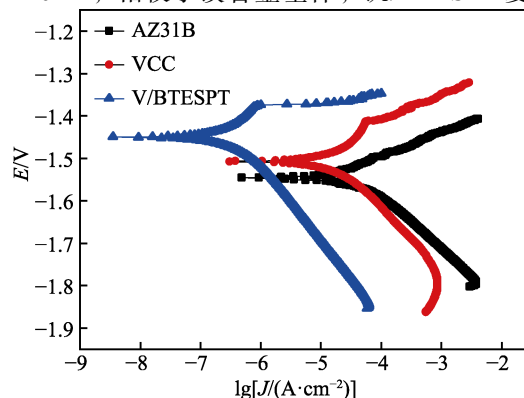


图 10 镁合金基体及转化膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 min 塔菲尔曲线  
Fig.10 Tafel curves of magnesium alloy and conversion coatings immersed in 3.5% NaCl solution for 30 min

的腐蚀电位正移了 80.2 mV, 腐蚀电流密度降低了 2 个数量级, 相较于钒酸盐转化膜, 钒/BTESPT 复合膜的腐蚀电位正移了 52.0 mV, 腐蚀电流密度降级 2 个

数量级, 钒/BTESPT 复合膜对镁合金的保护效率达

表 2 镁合金基体及转化膜的塔菲尔曲线拟合参数  
Tab.2 Tafel fitting parameters of magnesium alloy and conversion coatings

Sample	$-E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
AZ31B	1.537 2	$3.957\ 3\times 10^{-5}$	—
VCC	1.509 0	$1.266\ 9\times 10^{-5}$	70.0
V/BTESPT	1.457 0	$1.498\ 0\times 10^{-7}$	99.6

99.6%, 由此可见, 经过钒/BTESPT 复合转化处理后, 镁合金的耐蚀性能得到了显著提高。

2.3.3 长期浸泡 EIS 监测

为了评估转化膜耐蚀性能的耐久性, 对转化膜进行长期浸泡 EIS 测试。图 11 为不同样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的样品宏观形貌, 所有样品尺寸相同。镁合金基体浸泡 30 min 后, 观察到明显腐蚀痕迹, 浸泡 1 d 后, 观察到镁合金表遍布腐蚀痕迹(图 11a)。钒酸盐转化膜样品在浸泡 2 d 后, 观察到明显腐蚀痕迹, 在浸泡的第 4 天, 观察到腐蚀痕迹遍布镁合金表面(图 11b), 浸泡 14 d 后, 腐蚀严重, 观察到大面积腐蚀坑(图 11c)。钒/BTESPT 复合膜浸泡

10 d 未观察到明显腐蚀痕迹(图 11d), 在浸泡的第 11 天, 表面膜出现腐蚀点(图 11e), 浸泡 14 d 后表面膜下大面积基体腐蚀, 腐蚀坑面积小(图 11f), 相比浸泡 14 d 后钒酸盐转化膜腐蚀程度较轻。

图 12 为镁合金及转化膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学交流阻抗图。图 12a 和图 12b 为镁合金基体浸泡不同时间的 EIS 谱图, 浸泡 1 d 后阻抗模值降低至约  $200\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 浸泡第 3 天, 阻抗模值略有提高, 这是由于镁合金不断发生腐蚀, 腐蚀产物附着在镁合金表面, 使阻抗模值略有提高, 随着浸泡时间增加, 阻抗模值基本不变。

根据钒酸盐转化膜浸泡不同时间的 EIS 谱图(图 12c 和图 12d), 随着浸泡时间的增加, 钒酸盐转化膜容抗弧直径减小, 在浸泡的第 2 天阻抗模值降至  $1\ 100\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  左右, 转化膜表面有腐蚀痕迹, 说明转化膜破坏, 耐蚀性能降低, 在浸泡第 8 天阻抗模值略有提高, 归因于镁合金表面生成的腐蚀产物。

根据钒/BTESPT 复合膜浸泡不同时间的 EIS 谱图(图 12e 和图 12f), 钒/BTESPT 复合膜在浸泡 30 min 时阻抗模值最大, 随着浸泡时间的延长, 膜层阻抗模

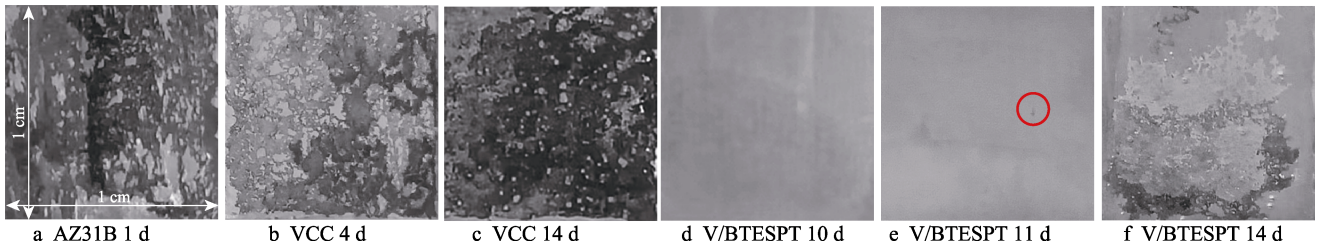


图 11 不同样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的宏观形貌

Fig.11 Macro morphologies of different samples immersed in 3.5% NaCl solution for different time

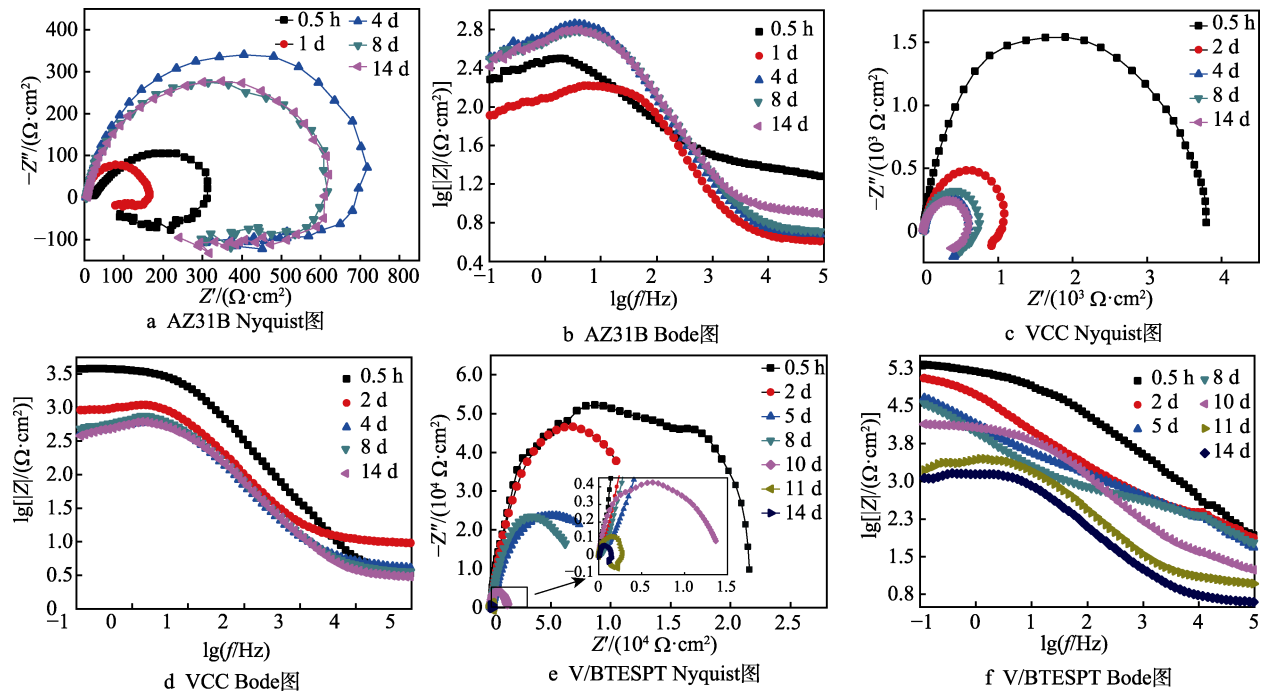




图 12 镁合金及转化膜在 3.5% NaCl 溶液中长期浸泡电化学交流阻抗图

Fig.12 EIS of magnesium alloy and conversion coatings immersed in 3.5% NaCl solution for a long time

值不断降低,说明膜层的耐蚀性在下降,浸泡第 10 d,阻抗模值减小到  $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  左右,到第 11 天阻抗模值降低至  $2\,500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  左右, Nyquist 图出现了感抗弧,说明膜层破坏与失效,镁合金表面发生腐蚀,在试样表面观察到明显腐蚀痕迹,浸泡 14 d 后降低至  $1\,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  左右,高于无膜层镁合金。实验结果表明:钒/BTESPT 复合转化膜具有很好的耐蚀性能,长

期浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 10 d 未出现明显腐蚀痕迹。

### 2.3.4 全浸腐蚀实验

参考 GB 10124-88 标准进行全浸腐蚀试验,图 13 为不同样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的全浸实验宏观形貌图,所有样品尺寸相同。镁合金基体在浸泡 2 d 后,观察到整个表面遍布腐蚀痕迹,

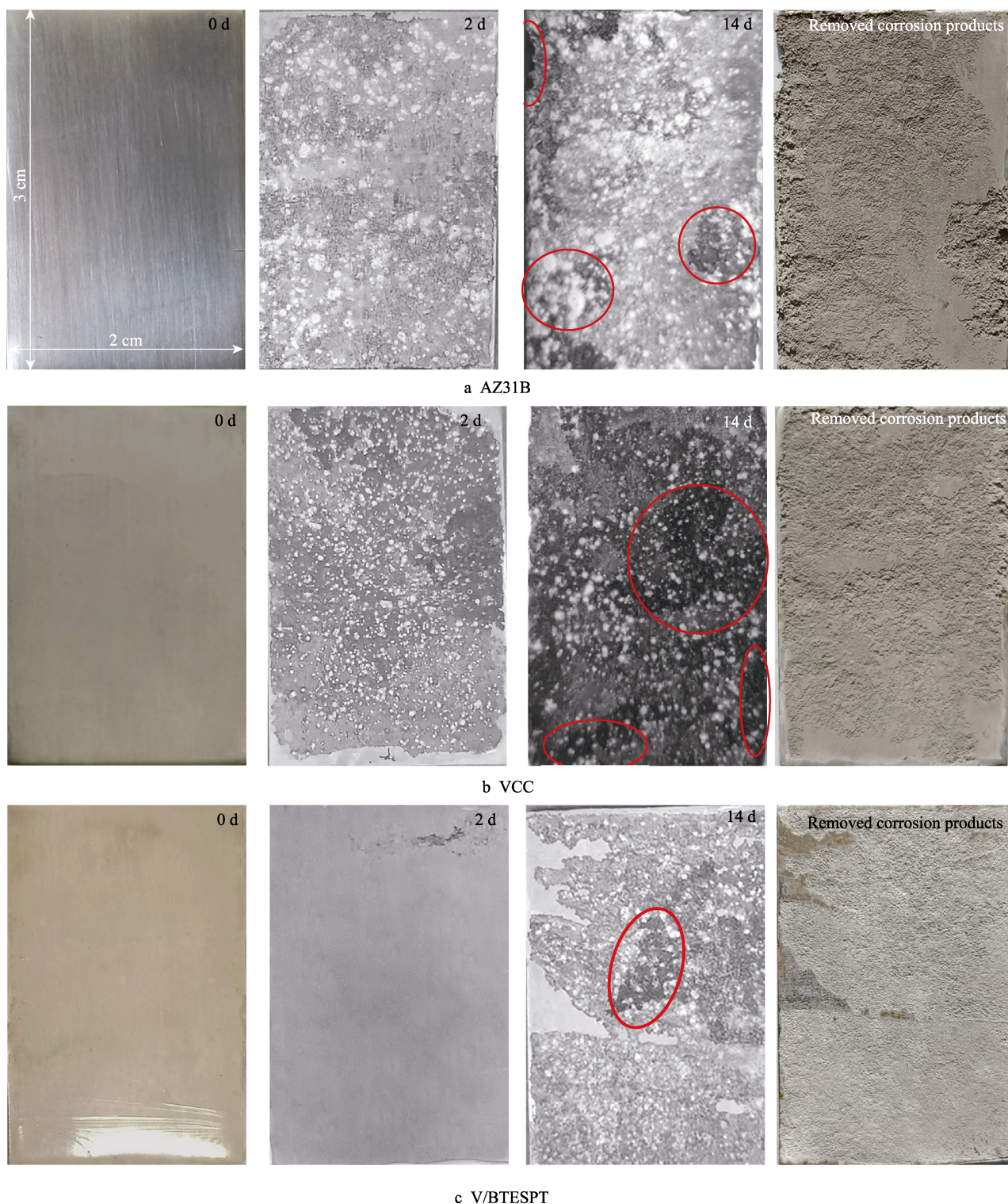




图 13 不同样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的全浸实验宏观形貌

Fig.13 Macro morphologies of different samples after full immersion test in 3.5% NaCl solution for different time

14 d 后镁合金边缘严重腐蚀, 表面覆盖大量腐蚀产物, 钒酸盐转化膜在浸泡 2 d 后, 表面观察到轻微的局部腐蚀痕迹, 在浸泡 4 d 后腐蚀痕迹遍布整个表面, 14 d 后表面观察到大面积腐蚀坑, 且有腐蚀产物附着, 钒/BTESPT 复合膜浸泡的前 10 d, 膜层表面无明显变化, 未观察到腐蚀痕迹, 在浸泡 10 d 后, 在膜层表面观察到轻微腐蚀痕迹, 浸泡 14 d 后, 表面膜下大面积基体腐蚀, 观察到较小面积腐蚀坑。根据实验前后失重数据计算腐蚀速率, 全浸腐蚀试验计算结果见表 3, 从表 3 中可以看出, 未经转化处理的空白镁合金腐蚀速率为  $0.5186\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 钒酸盐转化膜的腐蚀速率为  $0.2495\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 而钒/BTESPT 复合膜的腐蚀速率为  $0.0580\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , 约为镁合金基体的 1/10, 对于空白镁合金的保护效率为 88.81%, 说明钒/BTESPT 复合转化膜能够为镁合金提供良好的保护能力。

表 3 全浸实验腐蚀速率  
Tab.3 Corrosion rate in full immersion test

Sample	t/h	$\Delta W/\text{g}$	Corrosion rate/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
AZ31B	336	0.209 1	0.518 6	—
VCC	336	0.103 6	0.249 5	50.45
V/BTESPT	336	0.023 4	0.058 0	88.81

根据 EIS、Tafel 和全浸腐蚀实验测试结果, 钒/BTESPT 复合膜对镁合金的保护效率分别达 99.7%、99.6%和 88.81%, EIS 和 Tafel 是 30 min 短期测试, 试样工作面积只有  $1\text{ cm}^2$ , 而全浸实验是 14 d 长期浸泡, 试样尺寸为  $20\text{ mm}\times30\text{ mm}\times1.5\text{ mm}$ , 电化学实验和化学浸泡实验说明无论短期还是长期浸泡, 钒/BTESPT 复合转化膜在 3.5% NaCl 溶液中具有优良的耐蚀性能, 对镁合金进行钒/BTESPT 转化处理能够有效提高镁合金的耐蚀性能。

2.4 膜层结合力和疏水性测试

采用划格实验评价转化膜与基体的结合力。按照 GB/T 9286—2021《色漆和清漆划格试验》进行划格实验, 图 14 为胶带粘贴前后钒/BTESPT 复合膜外观形貌, 结果显示, 复合转化膜进行划格实验后中间网格中的膜层无脱落发生, 根据 GB/T 9286—2021《色漆和清漆划格试验》结果分级表, 钒/BTESPT 复合膜结合力分级等级为 0 级, 说明钒/BTESPT 复合膜与镁合金基体结合力较强。钒/BTESPT 复合膜中 Si—O—V 和 Si—O—M 键的存在使膜层有很好的稳定结构, 使转化膜与基体具有较强的结合力。

膜层的疏水性是衡量转化膜耐蚀性能的一个重要标准, 疏水性好的转化膜可以有效阻碍腐蚀介质进

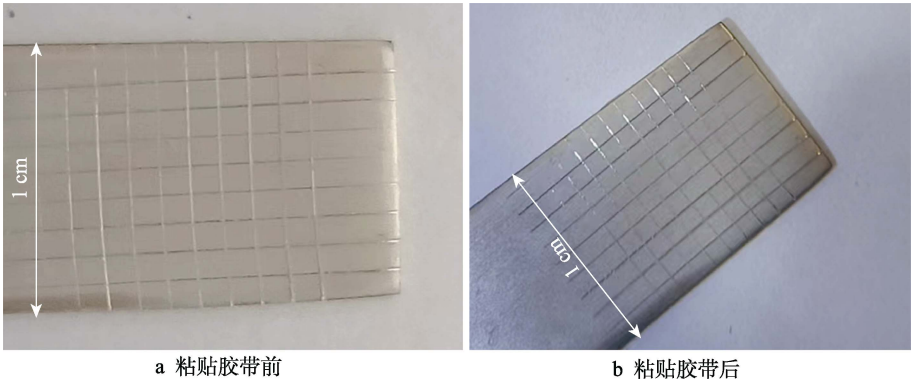


图 14 胶带粘贴前后钒/BTESPT 复合膜外观形貌  
Fig.14 Appearance of V/BTESPT composite coating before and after taping: a) before taping; b) after taping

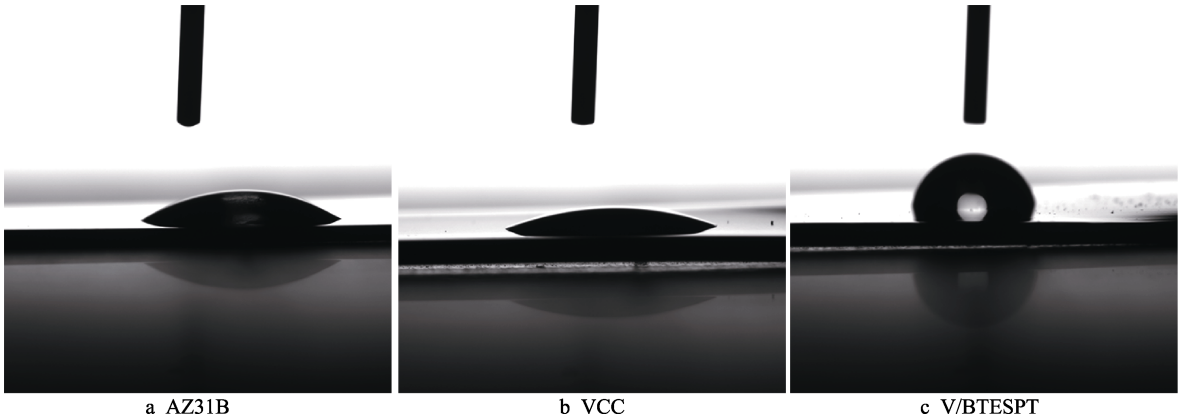




图 15 镁合金基体及转化膜接触角

Fig.15 Contact angle of magnesium alloy and conversion coatings

入膜层,而且转化膜的疏水性也会对有机涂料与转化膜间的结合力造成影响。为了评价转化膜的疏水性,对转化膜进行接触角测试,图 15 为镁合金基体及转化膜接触角。根据测试结果,镁合金基体和钒酸盐转化膜接触角分别为  $30.6^\circ$  和  $21.7^\circ$ ,不具有疏水性,经钒/BTESPT 复合转化处理后,试样接触角提高至  $103.5^\circ$ ,说明钒/BTESPT 复合转化膜具有疏水性,这是由于 BTESPT 中带有疏水基团,BTESPT 在镁合金表面参与成膜,能够使镁合金具有疏水性,从而提高镁合金的耐腐蚀性能。

### 3 结论

1) 制备钒/硅烷复合膜,使用 BTESPT,膜层耐腐蚀性能最佳。钒/BTESPT 复合膜均匀平整,致密无裂纹,膜层与基体结合力强,具有疏水性。

2) 钒/BTESPT 复合膜组成元素为 Mg、V、C、O、Si 和 S,在成膜过程中水解的 BTESPT 之间偶联形成 Si—O—Si 键,同时又与钒酸盐转化膜交联形成了 Si—O—Mg 和 Si—O—V 键,为基体提供了防护。

3) 耐蚀性测试结果表明:在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 min,钒/BTESPT 复合转化膜的膜层电阻达  $1.17 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,电荷转移电阻达  $1.076 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,钒/BTESPT 复合膜的腐蚀电位为  $-1.457 \text{ V}$ ,腐蚀电流密度为  $1.498 \text{ } 0 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,对镁合金的保护效率高达 99.6%。在 3.5% NaCl 溶液中长期浸泡 10 d 未发生明显腐蚀,全浸实验浸泡 14 d 的失重腐蚀速率为  $0.058 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,约为空白镁合金的 1/10,钒/BTESPT 复合膜能够有效提高镁合金耐蚀性能。

#### 参考文献:

- [1] 赖春明,李昭赞,陈静,等. 镁合金保护涂层技术的发展及其应用现状[J]. 科技资讯, 2021, 19(2): 65-67.  
LAI C M, LI Z Z, CHEN J, et al. Development and Application of Protective Coating Technology in Magnesium Alloy[J]. Science & Technology Information, 2021, 19(2): 65-67.
- [2] 王悦存,周凡,葛延峰,等. 镁合金表面改性与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(2): 100-112.  
WANG Y C, ZHOU F, GE Y F, et al. Recent Progress on the Surface Modification and Protection of Magnesium Alloys[J]. Materials China, 2020, 39(2): 100-112.
- [3] 卢勇,孙翠洁,何之源. 金属表面无铬转化膜研究进展[J]. 塑料助剂, 2019(3): 19-24.  
LU Y, SUN C J, HE Z Y. Research Progress of Chromium-free Conversion Coatings on Metal Surface Treatment[J]. Plastics Additives, 2019(3): 19-24.
- [4] OKAI K, MATSUZAKI A. Electrochemical Properties and Structure of Vanadium-Based Conversion Coatings on Electro-Galvanised Steel[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2018, 96(4): 193-199.
- [5] MOTAMEDI M, ATTAR M M. Nanostructured Vanadium-Based Conversion Treatment of Mild Steel Substrate: Formation Process via Noise Measurement, Surface Analysis and Anti-corrosion Behavior[J]. RSC Advances, 2016, 6(50): 44732-44741.
- [6] AHMADI P, SARABI A A, EIVAZ MOHAMMADLOO H, et al. Effect of Practical Parameters on the Structure and Corrosion Behavior of Vanadium/Zirconium Conversion Coating on AA 2024 Aluminum Alloy[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16(5): 1503-1513.
- [7] 祝闻,易爱华,廖忠森,等. 铝合金表面钛/锆/钒复合转化膜的自愈性研究[J]. 材料保护, 2021, 54(08): 21-27.  
ZHU W, YI A H, LIAO Z M, et al. Self-Healing Properties of Titanium/Zirconium/Vanadium Composite Conversion Coating on Surface of Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2021, 54(08): 21-27.
- [8] HAMDY A S, DOENCH I, MÖHWALD H. Smart Self-Healing Anti-Corrosion Vanadia Coating for Magnesium Alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(3): 387-393.
- [9] 王昕玥,黄锋,钱绪政. 镁合金表面钒酸盐转化膜研究进展[J]. 表面工程与再制造, 2022, 22(01): 30-36.  
WANG X Y, HUANG F, QIAN X Z. Research Progress of Vanadate Conversion Film on Magnesium Alloy Surface[J]. Surface Engineering & Remanufacturing, 2022, 22(01): 30-36.
- [10] 郝建军,代肇一,王薪惠,等. AZ91D 镁合金酸性钒/锆酸盐转化膜的制备[J]. 表面技术, 2018, 47(04): 201-206.  
HAO J J, DAI Z Y, WANG X H, et al. Preparation of Acidic Vanadium/Zirconate Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(04): 201-206.
- [11] 李金枝,郭瑞光,唐长斌. OP10 对镁合金表面钒酸盐转化膜的耐蚀改性研究[J]. 材料保护, 2017, 50(09): 52-55.  
LI J Z, GUO R G, TANG C B. Modification of OP10 for Corrosion Resistance of Vanadate Conversion Coating on Mg Alloy[J]. Materials Protection, 2017, 50(09): 52-55.
- [12] 吕涛,王越,杨承承,等. AZ91D 镁合金表面 Sn-V 复合转化膜的制备及其耐蚀性[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(S2): 156-160.  
LV T, WANG Y, YANG C C, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Sn-V Composite Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(S2): 156-160.
- [13] 赵建,马成骥,李丽. 转化温度对镁基钒锆转化膜耐蚀性能影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2021, 44(04): 6-10.

- ZHAO J, MA C J, LI L. Effect of Conversion Temperature on Corrosion Resistance of Magnesium-Based Vanadium-Zirconium Conversion Film[J]. *Ordinance Material Science and Engineering*, 2021, 44(04): 6-10.
- [14] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Corrosion Protection of AA 2024-T3 by Bis-[3-(Triethoxysilyl)Propyl]Tetrasulfide in Sodium Chloride Solution[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(10): 2177-2197.
- [15] SILVERSMIT G, DEPLA D, POELMAN H, et al. Determination of the V2p XPS Binding Energies for Different Vanadium Oxidation States (V5+ to V0+)[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, 135(2-3): 167-175.
- [16] ZOU Z L, LI N, LI D Y, et al. A Vanadium-Based Conversion Coating as Chromate Replacement for Electrogalvanized Steel Substrates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(2): 503-507.
- [17] YUE Y Y, LIU Z X, WAN T T, et al. Effect of Phosphate-Silane Pretreatment on the Corrosion Resistance and Adhesive-Bonded Performance of the AZ31 Magnesium Alloys[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(5): 835-843.
- [18] LEI L, SHI J, WANG X, et al. Microstructure and Electrochemical Behavior of Cerium Conversion Coating Modified with Silane Agent on Magnesium Substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 376: 161-171.
- [19] LEI L, WANG X, LIU W, et al. Surface Evaluation and Electrochemical Behavior of Cerium Conversion Coating Modified with Silane on Magnesium Alloy[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2015, 47(4): 466-473.
- [20] 郑兴睿, 刘成, 于晓华, 等. 无铬复合钝化膜的微观组织结构及耐腐蚀性能[J]. *表面技术*, 2018, 47(8): 197-203.
- ZHENG X R, LIU C, YU X H, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Chromium-Free Composite Passive Film[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(8): 197-203.
- [21] ZHOU C L, LU X, XIN Z, et al. Corrosion Resistance of Novel Silane-functional Polybenzoxazine Coating on Steel[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 145-151.
- [22] WANG L, LIU C S, YU H Y, et al. Structure and Corrosion Resistance of a Composite  $\gamma$ -Amino Propyl Triethoxy Silane and  $\gamma$ -Glycidoxyl Propyl Trimethoxy Silane Conversion Coating on Galvanized Steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2012, 19(11): 46-51.
- [23] 姜淑芳, 张亚昆, 李红玲. 纳米 CeO<sub>2</sub> 改性有机硅烷转化膜的耐蚀性[J]. *材料保护*, 2019, 52(9): 132-136.
- LOU S F, ZHANG Y K, LI H L. Corrosion Resistance of Organic Silane Conversion Films Modified by Nano-CeO<sub>2</sub>[J]. *Materials Protection*, 2019, 52(9): 132-136.
- [24] 陈明安, 谢玄, 戚海英, 等. 2A12-T6 铝合金表面双-( $\gamma$ -三乙氧基硅丙基)四硫化物薄膜的特性[J]. *物理化学学报*, 2006, (8): 1025-1029.
- CHEN M A, XIE X, QI H Y, et al. Characterization of Self-Assembled Bis-[Triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide Silane Films on Surface of 2A12-T6 Aluminum Alloy[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, (8): 1025-1029.
- [25] DERBALI L, EZZAOUIA H. Vanadium-Based Antireflection Coated on Multicrystalline Silicon Acting as a Passivating Layer[J]. *Solar Energy*, 2012, 86(5): 1504-1510.
- [26] NEZAMDOUST S, SEIFZADEH D. Application of CeH-V/Sol-Gel Composite Coating for Corrosion Protection of AM60B Magnesium Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 352-362.
- [27] HSU C H, MANSFELD F. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y<sub>0</sub> into a Capacitance[J]. *Corrosion*, 2001, 57(9): 747-748.