

AZ91D 镁合金上的有机转化膜

陈晓明

(一汽铸造公司压铸厂, 吉林 长春 130062)

摘要: 传统的化学转化膜通常是镁合金浸入到含有六价铬离子的溶液获得, 但由于铬酸盐转化液中含有有毒的六价铬离子, 受到环保的严格限制, 因此出现各种替代的处理方法。在本文中, 通过将镁合金浸入到含有苯环的有机化合物的溶液中, 获得了一种 OMCC 镁合金的有机膜, 利用 SEM、FSEM 和 XPS 方法对膜的表面形貌、厚度和结构进行了研究。研究表明: 在镁合金的表面形成均一连续的转化膜, 转化膜的主要成分是含有苯环的有机物, 它与镁合金形成了化学键。极化曲线和盐雾试验表明, 转化膜的耐蚀性远远高于传统的铬酸盐转化膜。

关键词: 无铬转化膜; 有机-镁复合物; 耐蚀性; AZ91D

1 前言

在汽车、航空、电子和移动通讯行业中, 镁合金以重量轻、良好的热传导性、高机械强度和电磁波绝缘性佳的优点成为最有潜力的材料, 镁合金在全世界范围内运输工业中的用量逐步增长, 2006 年达到每年 610,000 吨。

然而镁合金耐蚀性差的缺点限制了它的发展应用, 很多研究者研究致力于提高它的耐蚀性, 镁及其合金化学性质非常活泼, 例如潮湿的空气中或溶液中的 Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} 和有机化合物如酒精等, 都能导致镁合金的局部或全面的腐蚀^[1]。镁合金的耐蚀性通过合金化可以提高, 例如加入锰、铝、锌、锆和稀有金属。但这不能满足日常生产对镁合金耐蚀性的要求, 仍然有必要进行表面处理提高镁合金的耐蚀性, 镁合金上的表面处理方法包括化学、电化学、激光和喷涂等^[2]。

现阶段我们厂生产的 TA1 链条式罩盖就是以 AZ91D 镁合金作为原材料, 在生产和运输过程中出现了局部腐蚀情况, 因此我们研究将镁合金的表面进行处理, 提高表面的耐蚀性。

在所有的表面处理方法中, 化学转化法具有低成本和容易控制厚度的优点^[3], 转化膜能够提高合金表面的结合力, 便于后续加工处理。传统常用的方法处理是由日本的 Dow 化学工业公司发明的, 将镁合金在含有六价铬离子的 DOW 7 溶液中浸泡获得 DOW 7 化学转化膜。但是六价铬离子高致癌性的处理逐步受到限制。最近为了解决环境问题, 许多无铬化学转化膜出现, 例如: 磷酸盐转化膜、高锰酸钾转化膜、锡酸盐转化膜、铈酸盐转化膜^[4]和稀土转化膜^[5]。

有机转化膜提高后续涂装的附着力, 然而鲜有报道在镁合金的表面形成有机的化学转化膜^[6], 这表明在镁合金的表面形成有机化学转化膜有重大意义, 有机-镁复合转化膜(在本文中简称 OMCC 膜)沉积在 AZ91D 镁合金的表面, 通过扫描电镜(SEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、X-射线光电子能谱(XPS)、在 3% NaCl 溶液中的极化曲线和盐雾试验对转化膜的形貌、结构和耐蚀性进行了研究。

2 试验方法

2.1 镁合金上的转化膜的制备

压铸用 AZ91D 镁合金在线切割机上切割成长 50mm×50mm×3mm 和 200mm×200mm×3mm 的立方体样块, AZ91D 镁合金的化学成分表 1 中给出, 镁合金样块用 2000 号的砂纸打磨光滑。

表 1 AZ91D 合金的化学成分

Table 1 The chemical compositions of the magnesium alloy AZ91D									(w _B /%)
Al	Zn	Mn	Ni	Fe	Cu	Ca	Si	K	Mg
8.77	0.74	0.28	0.001	0.001	0.001	<0.01	<0.01	<0.01	余量

将镁合金样块放入 10% NaOH 水溶液中 (60~70°C)15min 洗去表面的油脂和污点, 然后在大量的流水中和去离子水洗干净表面。洗好后的样块浸泡在转化膜处理液中 5min, 溶液的成分列在表 2 中, 主要成分是有有机化合物。加入盐酸调整溶液的 pH 值到 4 左右。在镁合金的表面形成肉眼可见的转化膜, 将镁合金样块吹干。准备传统的铬酸盐化学转化膜和磷酸盐转化膜^[7]作对比。

表 2 OMCC 膜的处理液成分(g/l)

Table 2 The ingredients of the OMCC conversion bath (g/l)				
HCl	Na ₃ PO ₄	Na ₂ B ₇ O ₄	Organic compound	NH ₄ VO ₃
0.4	1.0	5.0	0.8	4

2.2 XPS/SEM/FSEM 检验

SEM, FSEM 和 XPS 用于检验转化膜的表面形貌、厚度和结构。通过扫描电子显微镜(SEM JSM-5310, Japan electronics)观察转化膜的表面。X-光电子能谱(XPS ESCALABMk II)用于分析转化膜的化学成分。

2.3 极化曲线和盐雾试验

极化曲线和盐雾试验检验 OMCC 膜的耐蚀性, 极化曲线由电化学分析装置(VersaSTAT 3)分析, 极化曲线的测量在室温下在 3% NaCl 溶液中用线性扫描伏安法。甘汞电极(SCE)做参考电极。表面仅留有 1cm² 的转化膜, 其余的部分涂上环氧树脂用来绝缘。在做极化曲线之前样块在电解液中浸泡 30min, 用来稳定开路电压, 所有试样的扫描速度均为 50mV/min。盐雾试验是在 SF850 喷雾间中进行, 采用的是 ASTM B117-03 标准^[8]。

3 结果和讨论

3.1 形貌和化学成分分析

图 1 所示为 AZ91D 上 OMCC 膜的宏观照片, 显然 AZ91D 生成了均匀的转化膜, 膜很薄以致打磨时的擦痕都能看到。

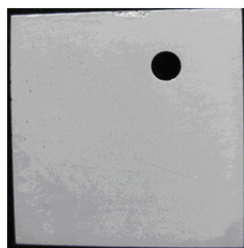


图 1 AZ91D 上 OMCC 膜的宏观照片

图 2a 所示为 AZ91D 上 OMCC 膜的微观形貌, 可以看到镁合金的表面覆盖了转化膜, 转化膜表面上具有规则的裂纹, 但这些裂纹并非穿透到合金的表面。沿着图 2a 标出的白线做了元素线性扫描, 相应的 EDS 元素分析如图 2b 所示。元素分析表明转化膜中含有 Mg、Al、O 和 C 元素, 膜的表面形貌结构与基体的结构相似^[9], 镁合金具有两相: 一个是富含 Mg 的 α 相, 另一个是富含铝的 β 相, 白色的网状是 α 相, 黑色部分是 β 相 (如图 2a 所示)。图 2c 所示为膜断面的场发射图。膜的厚度为 7.5 μ m。断面照片进一步证实了转化膜是紧密并附着在基体的表面。

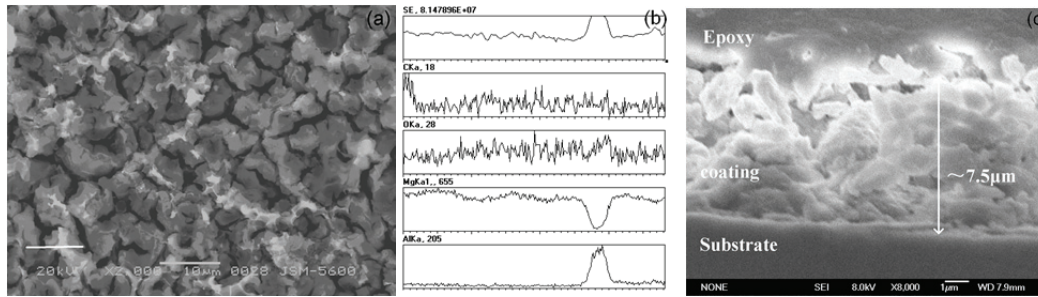


图 2 (a) AZ91D 镁合金上的 OMCC 膜的微观形貌; (b)沿着图(a)所示线中的元素扫描照片;
(c) OMCC 膜断面场发射照片

图 3a 所示为 OMCC 膜的 XPS 图, 除了 Mg 峰和 Al 峰, 还有 C 峰和 O 峰, 图 3b-图 3d 所示为 Mg2p, C1s 和 O1s 峰的详细分析, 如图 3b 所示, 可见 Mg2p 峰在 49.6eV 处和 50.3eV 处, 这是因为分别含有 Mg-Mg 键和 Mg-O 键。如图 3c 所示, C1s 含有三个峰, 分别在 284.4eV, 285.7eV 和 288.4eV 处。284.40eV 处的峰值是由实验过程中的污染引起的, 285.84eV 峰是因为高聚物中的 $-C_6H_4-C(O)-$ 的官能团中的 C=O 键, 这可能是有机物的反应产物, 288.7eV 处的峰是 C(O)-O 官能团中的 C=O 键的峰。O1s 的详细分析如图 3d 所示, 含有四个峰, 分别在 530.9eV, 531.6 eV, 532.3 eV 和 533.1eV 处。530.9eV 处的峰表明含有 Mg-O 键, 531.6eV 处的峰是由 $-(O)C-$ 官能团中的 C=O 键引起。532.3eV 处的峰是由 C(O)-OH 官能团中的 O-H 键引起, 533.2 处的峰由于 $-C(O)-O-$ 官能团中 C=O 键引起^[10]。从 XPS 的分析结果中我们推导出 OMCC 膜主要是由含有苯环的有机物组成, 且有机物与镁形成了化学键。

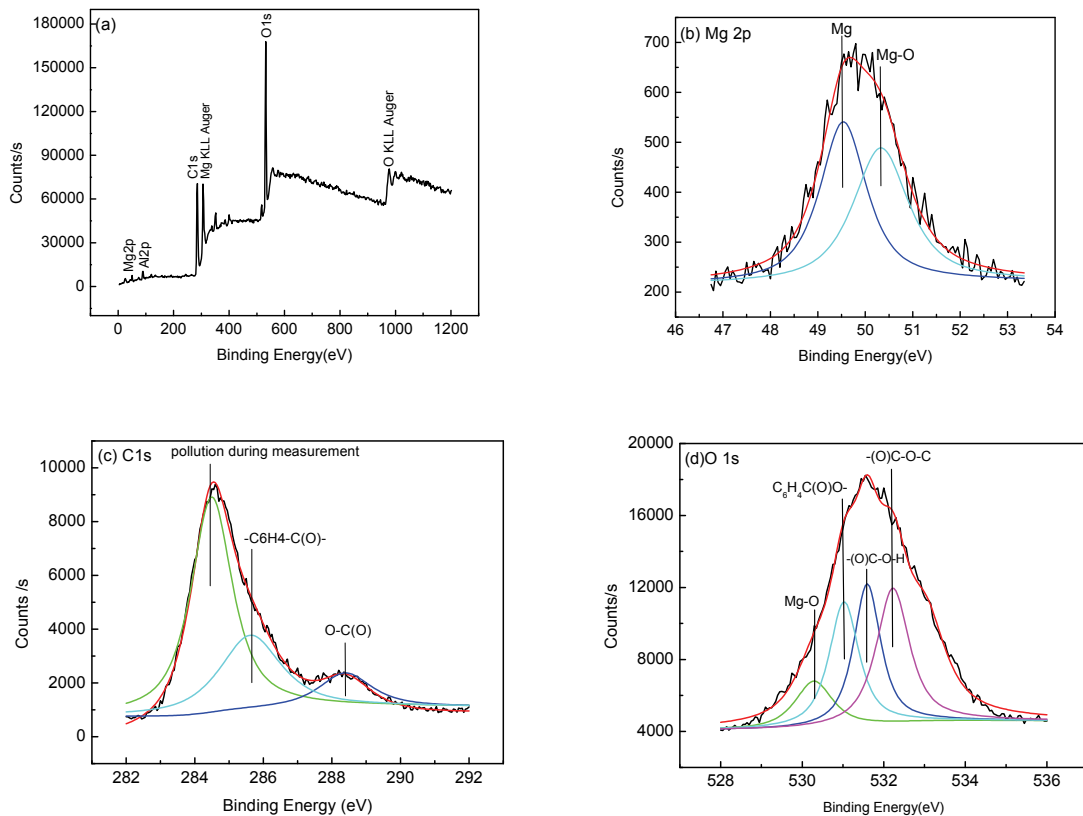


图 3 OMCC 膜的 XPS 图

3.2 膜的耐蚀性

图 4 所示分别为室温下 AZ91D 镁合金基体的极化曲线 (线 a), AZ91D 镁合金上磷酸盐极化曲线 (线 b), AZ91D 镁合金上 Dow7 膜极化曲线 (线 c) 和 AZ91D 镁合金上 OMCC 膜极化曲线 (线 d)。极化曲线中的阴极曲线对应于析氢反应, 阳极曲线对应于金属的腐蚀反应, 是膜的耐蚀性的体现。极化电流随着阳极电压的升高而增大。AZ91D 镁合金基体的、磷酸膜的、Dow7 膜的和 OMCC 膜的腐蚀电压 E_{corr} 分别为 -1.43 V, -1.10 V, -0.99 V 和 -0.47 V。OMCC 膜的腐蚀电压最正, 这表明在相同的环境下腐蚀最难发生在 OMCC 膜上。AZ91D 镁合金基体的、磷酸膜的、Dow7 膜的和 OMCC 膜的腐蚀电流分别为 $927\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $6.84\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $39.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $3.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。OMCC 膜的腐蚀电流最低, 这说明膜被击穿前的抗腐蚀能力持续时间最长, 极化曲线分析表明 OMCC 膜相对于磷酸膜的、Dow7 膜更能有效的保护镁合金基体不受腐蚀。

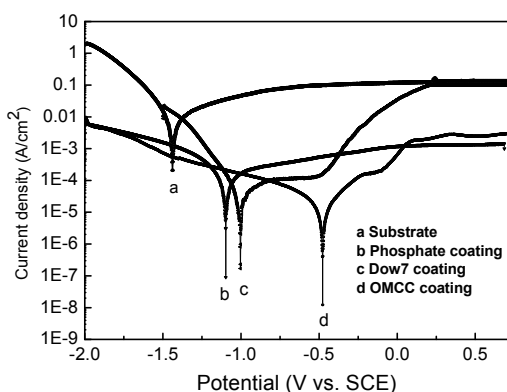


图 4 在 3wt.% NaCl 溶液中的极化曲线

为进一步验证 OMCC 膜的耐蚀性, 我们进行了盐雾试验。图 5a 和图 5b 所示分别为 OMCC 膜和 Dow7 膜盐雾试验三天后的照片。可以看出 Dow7 膜三天后腐蚀的面积大概为 40%, 但 OMCC 膜仅仅腐蚀几个点, 这表明即使发生了腐蚀, 腐蚀蔓延受到了膜的阻止, 降低了腐蚀速度。同时表明 OMCC 膜的耐蚀性高于 Dow7 膜。这一结果和极化曲线的结果一致。

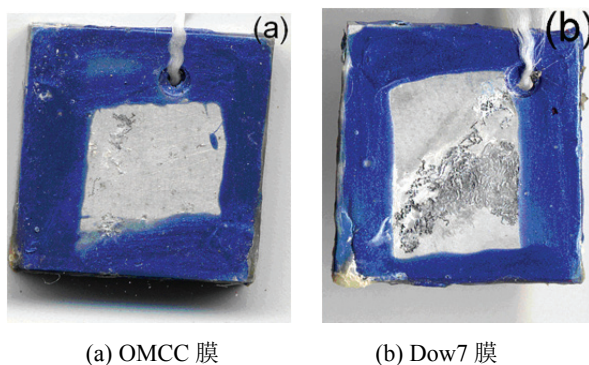


图 5 盐雾试验三天后的表面照片

4 结论

获得了 OMCC 化学转化膜。膜的主要成分是由含有苯环的有机物-镁复合物。极化曲线表明: 与传统的铬酸盐转化膜和最新发展起来的磷酸盐转化膜相比, OMCC 膜具有最正的腐蚀电压和最低的腐蚀电流密度。盐雾试验表明 OMCC 膜具有高于传统铬酸盐转化膜的耐蚀性。总之, OMCC 转化膜能够替代传统的化学转化膜, 适用于进一步涂装。

参考文献:

- [1] ARDELEAN H. FRATEUR I. MARCUS P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings [J]. Corrosion Science, 2008,50:1907–1918.
- [2] CHEN Xiao-ming. LI Guang-yu. LIAN Jian-she. JIANG Qing. An organic chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2322–2328.
- [3] GRAY J E. LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review [J]. Alloys Compd, 2002, 336(1-2): 88–113.
- [4] YANG K H. GER M D. HWU W H. SUNG Y. LIU Y C. Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 101(2-3): 480–485.
- [5] HEMINGWAY R. LAKES P. Plant Polyphenols [D]. New York: Plenum Press ,1992.
- [6] KULICK L. SAAD K I, U.S. Patent. 3,975,214, 1976.
- [7] LI G Y. LIAN J S. NIU LY. JIANG Z H. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface Coating and technology, 2006, 201(3-4), 1814-1820.
- [8] Annual book of ASTM standards, Volume: 03.02, paints, related coatings, and aromatics, ASTM B117-03, Practice for Operating Salt Spray, 2004, ASTM International <http://www.nnnastm.org>.
- [9] LUNDER O. WALMSLEY J C. MACK P. NISANCIOGLU K. Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium [J].Corrosion Science, 2005, 47 (7): 1604-1624.
- [10] XPS data: http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx.