

具有阴极电泳涂层 AM50 镁合金与钢接触电偶腐蚀

张 津^{1,2}, 沈 阳², 吴超云¹, 曾荣昌²

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 重庆工学院, 重庆 400050)

摘 要: 研究了 AM50 裸镁合金及在裸镁合金上进行阴极电泳处理、硅烷预处理再阴极电泳处理 3 种不同样件与 Q235 钢螺栓连接在 5%NaCl 水溶液中浸泡的腐蚀规律, 仔细观察对比 3 种不同表面状态的镁合金在不同时间浸泡后的表面腐蚀情况, 测定各自的腐蚀速率, 对腐蚀后的区域进行微观分析, 并用腐蚀模型对其腐蚀的行为规律进行了解释。结果表明: 镁合金可以通过阴极电泳处理获得耐蚀防护涂层, 硅烷预处理可以进一步提高电泳膜层与基体的附着力, 从而大大提高镁合金与钢螺栓接触的耐电偶腐蚀性; AM50 镁合金与 Q235 钢螺栓接触电偶腐蚀的影响区面积不随腐蚀时间的延长而增大, 其电偶腐蚀速度沿纵深方向(与螺栓接触方向)比横向的均匀腐蚀速度快。

关键词: 电偶腐蚀; 镁合金; Q235 钢; 阴极电泳

中图分类号: TG 147

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1158-06

镁合金由于电极电位低, 与其它任何金属结构件连接都形成一个电偶对, 且相对于其它工程用金属而言都是阳极, 在大气环境和有电介质的环境下就会发生电偶腐蚀^[1]。随着镁合金在汽车工业和航空航天领域使用量的持续增加, 镁合金部件与异质金属部件的装配连接是不可避免的(如汽车阀盖、变速箱和齿轮箱, 飞机的主起落架支柱上镁合金电动液压开关^[2]等), 因此电偶腐蚀是镁合金在腐蚀环境中使用所面临的主要问题。为此国内外学者对此展开了相应的研究, 如北京科技大学^[3-5]开展了镁合金在大气环境中电偶腐蚀行为及规律的研究, 发现镁合金与普通碳钢、不锈钢、铝合金及黄铜等材料偶接后在大气环境下其主要腐蚀产物为 Mg(OH)₂, 微弧氧化层/有机涂装膜对镁合金在大气环境中的电偶腐蚀有一定的抑制作用^[6], 但在比较苛刻的腐蚀环境下, 微弧氧化与涂装的组合对腐蚀的抑制作用有限; AZ91 与 A3 钢在 NaCl 水溶液中的电偶腐蚀主要发生在镁合金与 A3 钢接触部附近; 镁合金与纯铝在 NaCl 水溶液中的电偶腐蚀表现为与之接触的纯铝表面出现穿透性的蚀坑^[7], 即产生铝的阴极腐蚀。这是由于镁合金的腐蚀导致碱化, 而铝为两性金属, 既溶于酸溶液, 又溶于碱溶液。国外对镁合金电偶腐蚀研究比国内要成熟, 相对来说更关注各种镁合金内部第二相与基体差异引起的电偶腐蚀, 即微观电偶腐蚀^[8-10], 研究发现, β 相在溶解测试中非常稳定,

如果 β 相较少并且作为晶粒间沉淀物出现在 α 相基体中, 那么 β 相主要作为电偶的阴极, 而且增加了 α 相基体的腐蚀, 所以随着铝含量的升高腐蚀变快; 如果 β 相体积分数高, 那么 β 相主要作为阳极的障碍物, 合金的腐蚀会受到一定的抑制, 腐蚀速度随着铝含量的进一步上升而变小。就镁合金的宏观电偶腐蚀, AZ91D 与锌、A380 铝合金和 4150 钢铁在盐雾环境下连接, 阳极和阴极的电偶电流密度分布不同, 即使镁阳极和阴极之间放置一种绝缘隔离体也不能消除电偶腐蚀^[9]。

由此可见, 电偶腐蚀对镁合金的应用具有极大的阻碍作用。为避免电偶腐蚀发生, 有必要对镁合金和异种金属表面都进行涂装保护。但目前国内外对镁合金涂层的电偶腐蚀规律和机制的研究不多。本实验针对某汽车镁合金底盘与支架用钢螺栓连接出现严重腐蚀的问题, 采用阴极电泳的方式进行镁合金表面处理, 然后模拟实际工作服役环境, 进行 AM50 合金与镀锌钢螺栓接触盐水加速腐蚀试验研究。

1 材料及方法

实验材料采用某汽车底盘支架用 AM50 镁合金, 在试样中心先钻 8 mm 的孔, 然后再分别进行两种表面处理^[11]: 一种是直接进行阴极电泳处理; 另一种先硅烷预处理, 然后再阴极电泳。最后再采用商用

收到初稿日期: 2008-06-21; 收到修改稿日期: 2009-05-08

基金项目: 教育部重点项目(207095)和重庆市教委项目资助(KJ070617)

作者简介: 张 津, 女, 1963 年生, 博士, 教授, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-82377393

Q235 钢螺栓(直径为 8 mm)与裸镁及表面处理后的镁合金分别连接, 形成 3 组电偶对。

采用 5%NaCl 溶液作腐蚀介质, 实验温度为室温。在试样浸泡之前, 采用胶带将镁合金四棱边封闭避免棱角处优先腐蚀导致影响实验的总体效果, 电偶对试样的装配如图 1 所示。

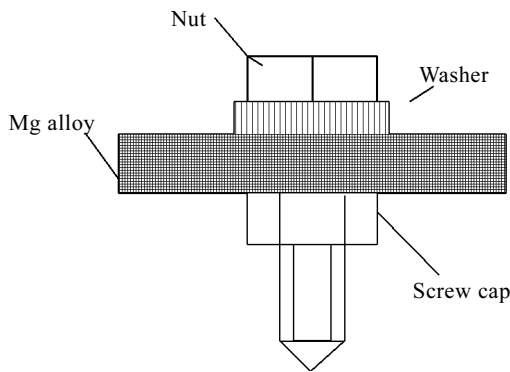


图 1 盐水浸泡实验中镁合金电偶对试样示意图

Fig.1 Scheme of assembled sample for salt immersion

试样腐蚀前后的表面和截面形貌采用 DSM-III 体式显微镜观察和 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜观察。浸泡 48 h 后, 取下螺栓, 清除表面的腐蚀产物, 测定不同表面处理的试样腐蚀后的失重并将其转换成腐蚀速率。

2 结果及分析

2.1 腐蚀前后宏观形貌

裸镁(第 1 列)、裸镁/阴极电泳(第 2 列)、裸镁/硅烷处理/阴极电泳(第 3 列)3 种相同镁合金基表面处理状态不同但具有相同面积大小的样件与镀锌螺栓连接接触后, 形成 3 种不同的电偶组合试样(见图 2)。

在 5%NaCl 溶液中浸渍后观察各电偶组合试验发现, 裸镁试样在与盐水接触后, 试样表面立即发生剧烈反应, 螺栓周围区域不断有气泡生成, 同时基体表面区域也有大量气泡析出, 这是由于发生了电化学反应有氢气生成, 气泡析出的同时产生了腐蚀斑点, 且在螺栓周围点蚀现象较为严重(见图 2 第 1 列)。随着浸渍时间的延长, 裸镁表面所形成的点蚀连成片, 并且向四周扩展; 不仅整个表面受到腐蚀而且腐蚀不断由表层向内部发展。在与阴极螺栓接触较近的区域, 镁合金表面有大量呈疏松孔状附着的白色腐蚀产物, 表面上有肉眼可见的蚀坑, 距偶接位置越近, 则蚀坑越深, 在螺栓周围区域出现一圈很深的腐蚀坑。

阴极电泳试样(第 2 列)在浸渍过程中, 最初没有气泡产生, 3 h 后逐渐在不同区域开始产生气泡, 从图可见, 在其右上方的腐蚀坑较多, 而并不像裸镁合金那样集中在螺栓周围, 但随着时间的延长, 7 h 后螺栓周围的气泡开始增多(图 2i), 蚀坑很快超过前期试样右上方部分, 且 30 h 浸泡样件在螺栓周围的蚀坑逐渐往基体发展, 离螺栓距离越远, 腐蚀越缓慢。分析上述原因, 主要是阴极电泳涂层控制不到位, 涂层表面的膜厚均匀性差异所致。在盐水浸泡初期, 涂层薄弱部分没能很好地保护基体镁合金, 但阴极电泳涂层明显的延缓了螺栓与镁合金的电偶腐蚀, 浸泡时间越长, 电偶腐蚀的速度远远大于均匀腐蚀的速度, 经 48 h 浸渍后, 其涂层表面并没有像裸镁试样一样发生全面腐蚀, 螺栓周围的腐蚀产物也比裸镁合金的少得多。

镁合金硅烷预处理后再进行阴极电泳主要是改善阴极电泳涂层的均匀性和增强其与基体的附着力和耐腐蚀性^[11,12], 图 2 第 3 列裸镁合金经硅烷预处理之后再阴极电泳与螺栓连接浸泡 3 h 后, 电偶组合样件没有发生什么变化, 试验观察也没有气泡产生, 只发现在镁合金基体上随即出现一个小突出点。分析原因还是由于膜层缺陷所致, 但与未硅烷预处理试样相比, 大大延缓了镁合金的电偶腐蚀及均匀腐蚀。浸泡 7 h 后, 在螺栓周围慢慢发现有非常细小的小突出点, 这是由于硅烷预处理大大提高了阴极电泳涂层的附着力, 但腐蚀液慢慢通过有缺陷的电泳涂层渗透到基体时, 涂层缺陷部位略微鼓起, 与硅烷膜层脱离, 但与基体紧密结合的硅烷膜层还可以阻挡腐蚀液继续往镁合金基体浸渗, 但如果膜层制备出现缺陷点, 涂层先破裂, 随着浸泡时间的延长, 腐蚀液浸渗到镁合金基体中, 就会出现与裸镁合金和纯粹阴极电泳涂层处理的镁合金相同的现象。经过硅烷处理+阴极电泳的试样在浸泡初期外观上无变化, 经过 36 h 后在螺栓周围出现个别小气泡; 浸渍末期仅在螺栓周围出现 2 个小孔。由此可见, 镁合金经硅烷预处理再阴极电泳处理, 可以大大提高镁合金的耐电偶腐蚀能力, 阴极电泳的试样其次, 裸镁合金的表面状况最差。将裸镁合金在 5%NaCl 溶液中浸渍 118 h 后, 测量得到电偶腐蚀的影响区在 5~20 mm, 其影响区面积不随时间延长而改变。

2.2 腐蚀区微观形貌

腐蚀浸泡结束后, 将螺栓取出并将试样沿其中心孔切开, 可以发现, 沿螺栓垫圈边缘腐蚀非常严重, 有极深的腐蚀沟槽(见图 3), 沟槽宽度大于 1 mm, 深度与宽度大致相当(见图 4), 且在表面沟槽的宽度较纵深方向窄, 这是因为表面镁合金基体与 Q235 钢螺栓的接触面积相对较小所致。而远离螺栓区域, 试

样表面附着一层白色腐蚀产物, 腐蚀坑较浅(见图 5), 但腐蚀的面积相对与螺栓接触部分的要大, 这是因为远离钢螺栓之后, 镁合金属于均匀腐蚀加微观电偶腐蚀, 腐蚀电解质中, β 相作为阴极, α 镁基体作为阳极, 形成微观电池, 点蚀优先出现在 β 相周围, 而螺栓连接处由于异种金属的直接接触, 螺栓作为阴

极, 镁基体作为阳极, 两者形成了宏观腐蚀原电池, 发生了电偶腐蚀。腐蚀主要是沿着螺栓纵向发展, 其纵向延伸速度明显大于横向扩展速度, 腐蚀产物附着在试样表面, 试样的点蚀坑较深, 其点蚀坑深度是均匀腐蚀的几倍。

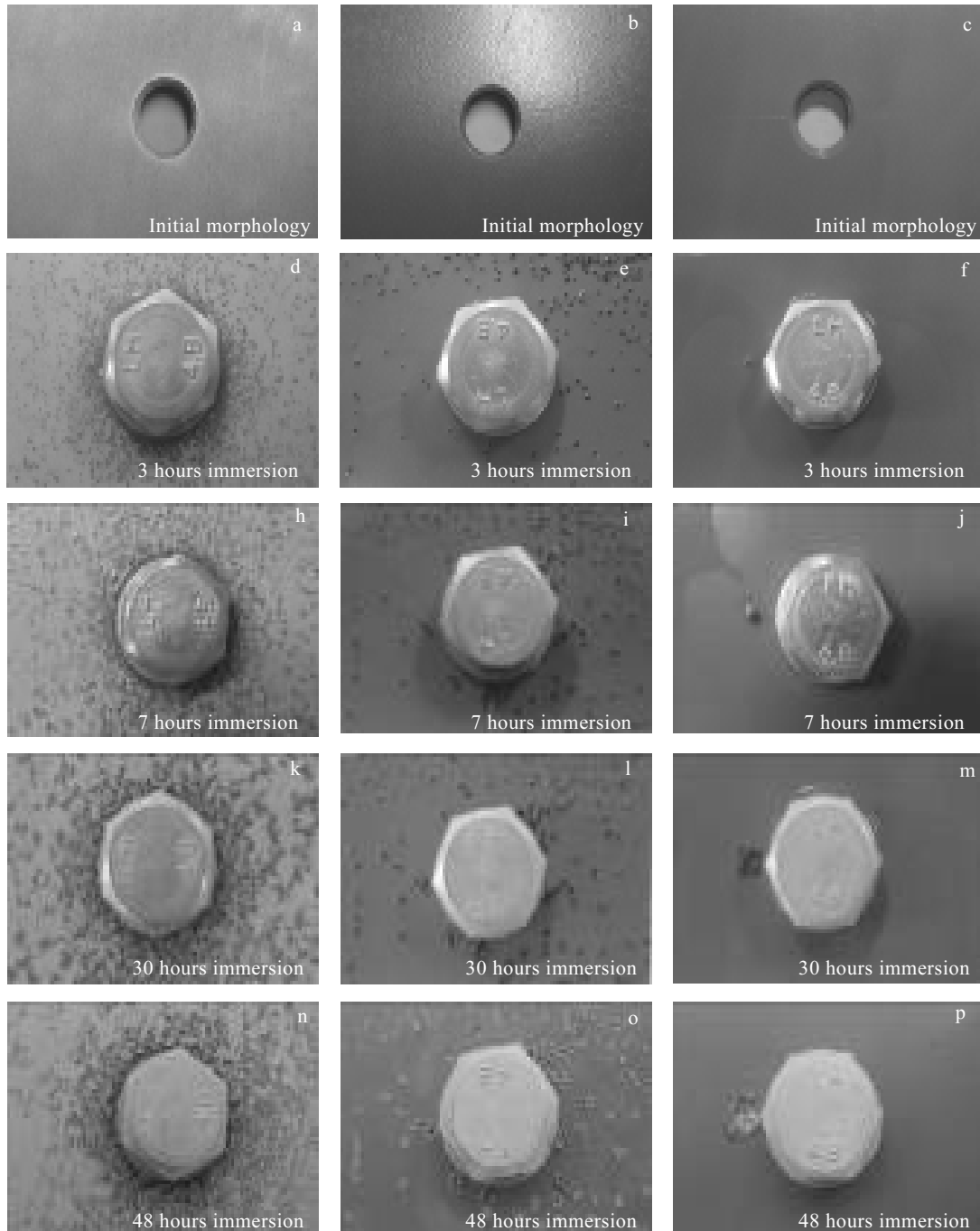


图 2 AM50 不同预处理试样腐蚀过程宏观形貌

Fig.2 Macroscopical morphologies of magnesium alloy AM50 treated by different pre-processes in corrosion process: (a,d,h,k,n) denote the bare magnesium alloy; (b,e,i,l,o) denote sample treated by cathode electrophoresis; and (c,f,j,m,p) denote sample treated by cathodic electrophoresis after silane treatment

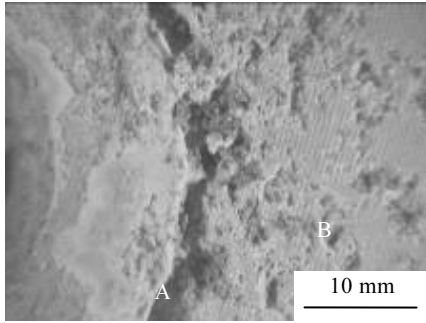


图 3 AM50 裸镁合金中心孔表面腐蚀形貌

Fig.3 Central hole corrosion morphology of bare AM50 magnesium alloys

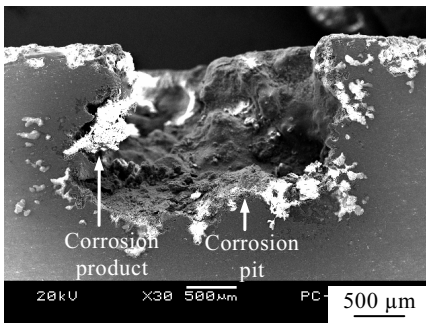


图 4 螺栓连接处 A(图 3)的截面 SEM 照片

Fig.4 SEM morphology of bolt-joint cross section of A(Fig.3)

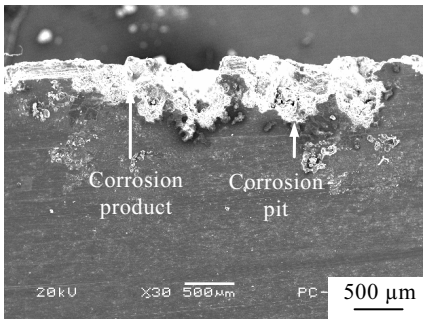


图 5 远离试样中心孔处 B(图 3)的截面 SEM 照片

Fig.5 SEM morphology of B cross section (Fig.3) in the place which is far from central hole

经硅烷预处理再阴极电泳表面处理后的样件 48 h 盐水浸泡后，在螺栓周围由于有电泳漆膜层的保护没有发现上述裸镁腐蚀后(图 3)的电偶腐蚀情况，在远离螺栓周围膜层非常有效地保护了镁合金基体。仅有一个因电泳产生的缺陷部位因漆膜鼓起起泡后，电解腐蚀液进入该区域，形成小的腐蚀电池，将此区域的镁

合金基体逐渐腐蚀掉，形成大的腐蚀坑(见图 6)，属于典型的点蚀。腐蚀坑周围的斜条纹是在镁合金加工过程中留下的，腐蚀坑的深度较深，白色的腐蚀产物覆盖在基体表面，腐蚀坑周围的涂层外观良好，而不像裸镁合金周围均由白色的腐蚀产物所覆盖。

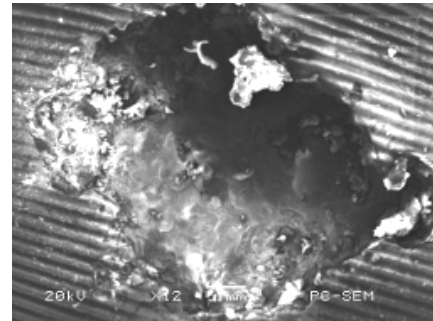
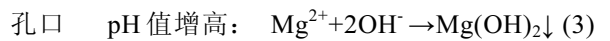
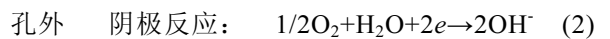
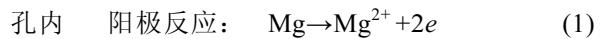


图 6 AM50 裸镁+硅烷+阴极电泳试样表面的腐蚀坑形貌 ×12

Fig.6 Pit corrosion morphology of magnesium alloy AM50 after processing

这可以通过闭塞电池理论进行解释：

蚀孔一旦形成，孔内金属处于活化状态(电位较负)，蚀孔外的金属表面仍处于钝态(电位较正)，于是蚀孔外成了膜-孔电池。



$Mg(OH)_2$ 沉积在孔口形成多孔的蘑菇状壳层。使孔内外物质交换困难，孔内介质相对于孔外介质呈滞留状态。孔内 O_2 浓度继续下降，孔外富氧，形成氧浓差电池。孔底 H^+ 去极化的发生及孔外氧去极化的综合作用，加速了孔底金属的溶解速度。从而使孔不断向纵深迅速发展，严重时可达穿金属断面。

2.3 腐蚀速率

浸泡之后测量各试样的腐蚀速率。裸镁合金、阴极电泳镁合金和硅烷预处理再阴极电泳镁合金的腐蚀速率分别为 1.8796，0.7765 和 0.4798 $g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ ，裸镁合金的腐蚀速率是阴极电泳涂层样件的 2.4 倍，比硅烷阴极电泳涂层样件快近 4 倍。结合上面的宏观形貌观察分析，说明良好的阴极电泳涂层可以非常有效地延缓镁合金的腐蚀速率。

2.4 腐蚀模型

通过上述分析，对于 AM50 镁合金连接件的腐蚀行为通过如下的模型^[13](图 7)加以解释。

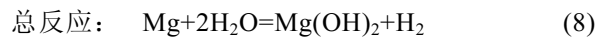
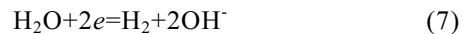
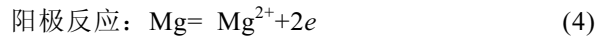
对于远离螺栓连接区域，其腐蚀过程可分为如下 4 个阶段：

(a)Cl⁻的吸收: Cl⁻很容易在晶界的 α-镁基体、β 相间有缺陷的氧化膜处被吸收;

(b)氧化膜的破坏。一旦试样沉浸在 NaCl 溶液中,氧化膜就开始与水化合,晶界处 α、β 相间的氧化膜优先被 Cl⁻所浸蚀;

(c)邻近 β 相的 α 相的溶解。当氧化膜破坏以后,邻近 β 相的 α 相优先开始溶解,这是因为 α 相与 β 相间形成微观电池的缘故;

(d)腐蚀坑的形成。腐蚀过程可按以下反应描述:



因此,在 α 相的溶解期间,一层腐蚀产物在未发生腐蚀的 α 相析出,对远离 β 相的 α 相提供了有效保护。各个点蚀坑逐渐连成片,最终形成全面腐蚀。

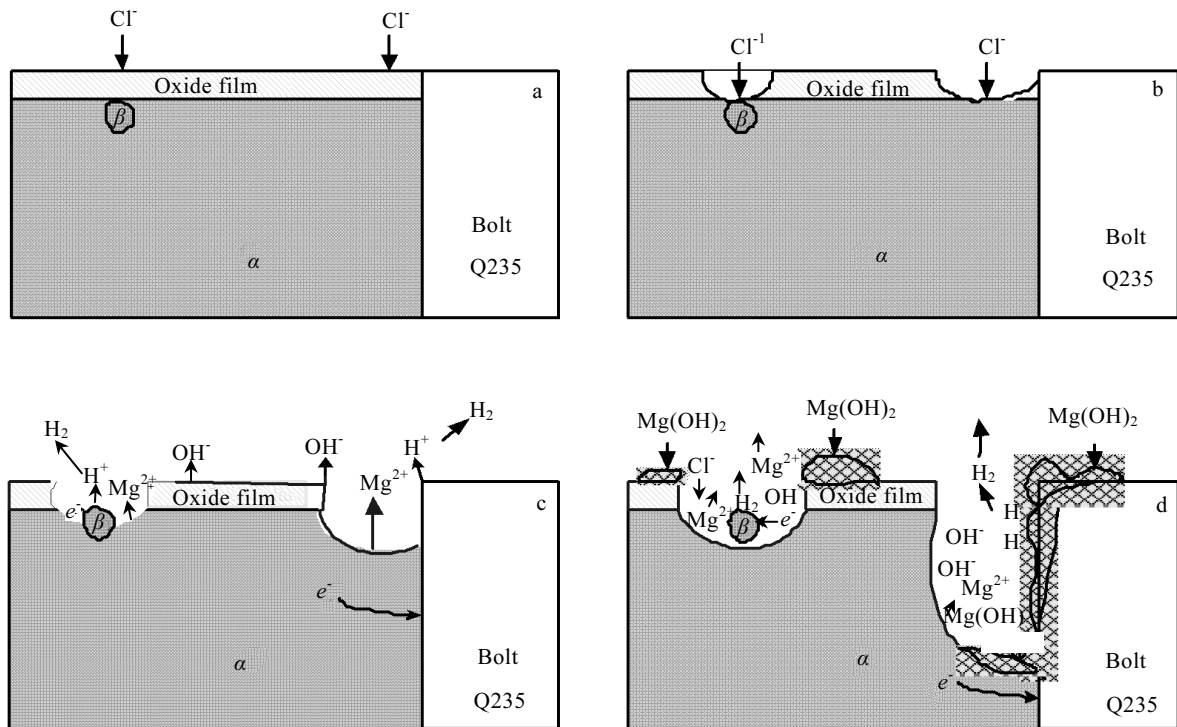


图 7 AM50 裸镁合金腐蚀模型

Fig.7 The corrosion model of bare magnesium alloy AM50: (a) stage 1; (b) stage 2; (c) stage3; and (d) stage 4

对于螺栓连接区域,其腐蚀过程可分为如下 4 个阶段:

(a) 螺栓连接处氧化膜的破坏。随着试样在 NaCl 溶液中浸渍时间的延长,螺栓连接区域的氧化膜被 Cl⁻ 浸蚀;

(b) 宏观腐蚀电池的形成。一旦氧化膜破坏,异种金属间就发生了直接接触,形成宏观电池;

(c) α 相的溶解。由于原电池的作用,α 相的腐蚀加剧,点蚀坑向纵向扩展;

(d) 腐蚀坑的形成。其腐蚀过程可用上述反应方程式表示。

3 结 论

1) 镁合金可以通过阴极电泳处理获得耐蚀防护涂层,硅烷预处理可以进一步提高电泳涂层与基体的附着力,从而大大提高镁合金与钢螺栓接触的耐电偶腐蚀性。

2) AM50 镁合金与 Q235 钢螺栓接触电偶腐蚀的影响区面积不随腐蚀时间的延长而增大,其电偶腐蚀速度沿纵深方向(与螺栓接触方向)比横向的均匀腐蚀速度快。

参考文献 References

[1] Song Guangling(宋光铃). *Corrosion and Protection of Magnesium Alloy*(镁合金腐蚀与防护)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006

- [2] Zhu Rongxia(朱绒霞), Ma Kangmin(马康民). *Light Metals* (轻金属)[J], 2004, 6: 39
- [3] Zhang Jixin(张继心), Zhang Wei(张 巍), Li Jiuqin(李久青). *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2006, 28(3): 263
- [4] He Jingquan(何积铨), Wang Kan(王 湛), Zhang Wei(张 巍). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2004, 16(3): 141
- [5] Xiao Kui (肖 葵), Dong Chaofang(董超芳), Li Xiaogang(李晓钢). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(11): 1716
- [6] Wang Ling(王 玲), Zhang Wei(张 巍), Li Jiuqin(李久青). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2005, 38(4): 12
- [7] Zeng Rongchang(曾荣昌), Chen Jun(陈 君), Zhang Jin(张 津). *Materials Review*(材料导报)[J], 2008, 1: 107
- [8] Otto L, Lein J E, Aune T K *et al. Corrosion*[J], 1989, 45(9): 741
- [9] Song G, Johanneson B, Hapugoda S *et al. Corrosion Science*[J], 2004, 46(4): 955
- [10] Jia J X, Song G, Atrens A. *Corrosion Science*[J], 2006, 48(8): 2133
- [11] Wu Chaoyun(吴超云). *Study on Cathode-Electrophoresis Coating of AZ31B Magnesium Alloys for Corrosion Resistance*(AZ31B 镁合金阴极电泳防腐涂层的研究)[D]. Chongqing: Chongqing Institute of Technology, 2007
- [12] Zhang Jin(张 津), Wu Chaoyun(吴超云). *Chinese Patent*: 200610095111[P], 2006
- [13] Zeng Rongchang, Han Enhou, Ke Wei. *J Mater Sci Technol*[J], 2007, 23(3): 356

Galvanic Corrosion of AM50 Magnesium Alloy with Cathodic Electrophoretic Coating and Q235 Steel

Zhang Jin^{1,2}, ShengYang², Wu Chaoyun¹, Zeng Rongchang²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: The corrosion behavior has been studied on the three different coupled samples dipped in 5%NaCl solution. The coupled samples are Q235 steel with AM50 alloys, one without any coating, the other with cathodic E and cathodic electrophoretic coating on magnesium alloy. The surface morphologies of magnesium alloys with three different surface conditions have been observed in detail after dipped. The corrosion rates have been measured and the microstructure has been examined after ending the corrosion dip. The phenomena and law of galvanic corrosion have been explained by corrosion model. The results show that the cathodic electrophoretic coating could postpone the galvanic corrosion of magnesium alloy with steel effective and pre-silane treatment with much better protection. The affection area of galvanic corrosion did not increase with the dipping time. The corrosion developed more quickly along the coupled area than along the surface extending.

Key words: galvanic corrosion; magnesium alloy; Q235 steel; cathodic electrophoresis

Biography: Zhang Jin, Ph.D., Professor, College of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377393