

有机添加剂对 AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜性能的影响

邵忠财, 王 明, 张庆芳

(沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 采用化学转化法在镁合金表面制备锡酸盐转化膜。采用硫酸铜点滴实验、电化学交流阻抗(EIS)测试和 Tafel 曲线、扫描电子显微镜(SEM)测试和 X 射线衍射分析(XRD)等方法检测膜层的性能。研究了几种有机添加剂 (Tartaric acid、Citric acid、Phytic acid、EDTA、Sodium dodecyl sulfate) 对膜层耐蚀性的影响, 结果表明溶液中添加 SDS 后, 转化膜的硫酸铜点滴时间由 35 s 提高到了 86 s, 明显提高转化膜的耐腐蚀性能, 膜层的形貌为呈“颗粒”状紧凑的连接到一起, 该膜层的主要成分为 $MgSn(OH)_6$ 、 $Mg(OH)_2$ 。

关键词: 镁合金; 锡酸盐; 添加剂; 耐蚀性

中图分类号: TG146.2*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1541-05

随着科技的发展, 镁合金在航空、汽车、计算机、通讯、电子仪器等各个领域的应用越来越受到重视, 这要得益于镁合金的优异性能^[1,2]。例如: 质量轻、比强度高、抗冲击性能好、电磁屏蔽功能好、导热导电性好以及易于回收利用等等。加之我国的镁储量居世界首位, 镁合金的应用会越来越广泛。然而, 其具备了诸多优点的同时又存在着一个严重限制其发展的不利因素—电极电位为-2.34 V, 这使得镁合金的耐蚀性能极差^[3,4]。现有的提高镁合金耐蚀性能的表面处理方法主要有: 化学转化处理、阳极氧化、等离子微弧氧化、表面渗层处理、金属涂层处理、激光表面处理、有机涂层处理等^[2-5]。其中化学转化处理的方法工艺要求最为简单, 主要体系包括高锰酸盐、钼酸盐、锡酸盐、钴酸盐、有机转化膜、稀土等^[6-13]。在现有的镁合金锡酸盐转化膜处理方法中, 尚未有对化学转化液的有机添加剂进行对比筛选的文献。本实验采用化学转化处理方法, 采用几种不同的有机添加剂对 AZ91D 镁合金进行锡酸盐化学转化处理, 以制备具有一定耐蚀性能的锡酸盐转化膜。

1 实 验

将规格为 20 mm×20 mm×3 mm AZ91 镁合金作为基体试样进行化学转化处理, 在打磨机上进行机械抛光, 进行如下前处理: 50 g L⁻¹ NaOH、15 g L⁻¹ Na₃PO₄ 溶液 50 °C 下碱洗 20 min; 75% 磷酸常温酸洗 10 s; 最后用 40% 的氢氟酸室温活化 30 s。将处理试片浸入化

学转化液 (温度 70 °C) 下进行化学转化处理 50 min, 将处理后的试样吹干待测。

在实验的基础上选取基础溶液组成见表 1。将 Tartaric acid、Citric acid、Phytic acid、EDTA、SDS (Sodium dodecyl sulfate) 几种有机添加剂各分别添加到基础转化液中进行化学转化处理。转化溶液中添加剂的浓度均为 0.5 g L⁻¹, 将转化处理后所得的化学转化膜进行电化学交流阻抗测试和硫酸铜点滴实验, 筛选出对膜层耐蚀性能提高较大的添加剂。选取不同用量的添加剂制备的转化膜, 进行电化学交流阻抗测试和硫酸铜点滴实验, 优化出较佳的添加剂浓度。

采用上海辰华公司生产的 CHI660D 电化学工作站进行电化学测试, 通过电化学交流阻抗 (EIS)、Tafel 曲线和 3% 硫酸铜点滴实验相结合, 评定膜层的耐蚀性好坏, 用三电极体系, 其中辅助电极为 213 型铂电极, 参比电极为 217 型饱和甘汞电极, 测试溶液为用去离子水配制的质量分数为 3.5% NaCl 溶液。扫描速率为 0.005 V/s, 扫描频率为 100 000 Hz 至 0.1 Hz, 测

表 1 锡酸盐转化液的工艺参数

Table 1 Process parameters of stannate conversion solution

Material	$\rho/g L^{-1}$
Sodium stannate	30
Sodium pyrophosphate	45
Sodium acetate trihydrate	8
Sodium tetraborate	4
Sodium hydroxide	6

收稿日期: 2014-06-01

作者简介: 邵忠财, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159, 电话: 024-24680345, E-mail: zhongcsh@126.com

试区为试片的 1 cm² 面积。硫酸铜点滴实验是测试颜色由蓝色变为红色所需的时间, 时间越长证明膜层的耐蚀性能越好。

采用日立公司生产的 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜观察膜层表面形貌。用附带的 EDS 分析元素组成。采用掠射角 X 射线衍射(GXRD, Philip s X'Pert 型)对复合涂层进行物相分析, 衍射波长为 0.154 nm, 参数为步长 0.02°, 扫描角度范围为 20°~90°。

2 结果与讨论

2.1 不同添加剂的耐蚀性对比

将 AZ91D 镁合金分别在基础液和添加不同添加剂的转化液中进行处理, 膜层进行硫酸铜点滴实验测试, 其测试结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出选取的有机添加剂均能提高转化膜的硫酸铜点滴时间, 提高转化膜的耐腐蚀性能。其中添加 0.5 g L⁻¹ SDS 后, 转化膜的点滴时间提高了一倍多, 由原来的 35 s 提高到 78 s。由硫酸铜点滴实验的时间可以清晰地看出, 基础液的耐蚀性能相对最低, 以 SDS 作为添加剂的转化膜耐蚀性能最好。

2.2 添加剂用量的优化

通过 2.1 确定了能够显著增强膜层耐蚀性的添加剂 SDS。为了进一步改善膜层的性能, 实验分别选取转化溶液 SDS 的浓度为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 g L⁻¹, 制备膜层的硫酸铜点滴时间测试结果见表 3。

表 2 基础液和不同添加剂的 CuSO₄ 点滴时间

Table 2 Drip time of CuSO₄ for base fluids and different additives

Testing item	t/s
Basic formula	35
Tartaric acid	47
Citric Acid	50
Phytic acid	53
EDTA	67
SDS	78

表 3 SDS 的用量及其点滴实验结果

Table 3 Amount of SDS and its results of drip experiment

SDS dosage/g L ⁻¹	t/s
0.5	78
1.0	86
1.5	67
2.0	70
2.5	65
3.0	51

根据表 3 中的数据可以清楚地看到, SDS 的用量由 0.5 g L⁻¹ 增加到 1.0 g L⁻¹, 其硫酸铜点滴时间有明显的增加, 但随着 SDS 用量的继续增多, 膜层的耐蚀性不但没有出现继续增大的趋势, 反而越来越差。这说明其他条件不变的条件下, 随着 SDS 的用量逐渐增多, 膜层的耐蚀性呈现先增后减的趋势, 最佳添加量为 1.0 g L⁻¹。

为了进一步说明问题, 实验通过电化学交流阻抗进行验证说明。电化学交流阻抗测试结果如图 1 所示。

图 1 所示的测试结果可以说明, 不同添加剂的用量对膜层的影响。在 SDS 用量为 1.0 g L⁻¹ 时, 其容抗弧半径最大。这证明了该添加剂用量下得到的膜层的极化电阻最大, 即膜层的耐蚀性最好。

图 2 为不同添加剂制备膜层的 Tafel 曲线对比图, 其分析数据如表 4 所示。

结合图 2 和表 4 分析可以看出, 1.0 g L⁻¹ 的添加量下膜层的腐蚀电流最低, 极化电阻最大, 又一次说明了该添加剂用量在 1.0 g L⁻¹ 时为最佳添加量。

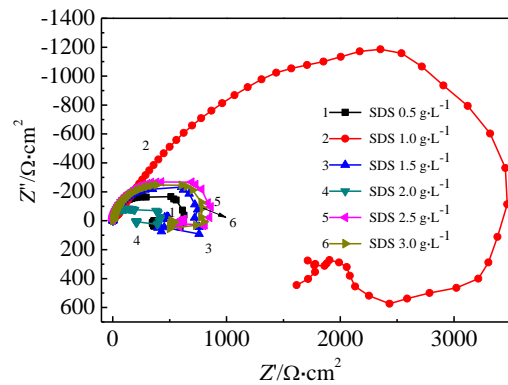


图 1 SDS 不同添加量的交流阻抗 Nyquist 测试结果

Fig.1 Test results of AC impedance Nyquist of SDS in different added amount

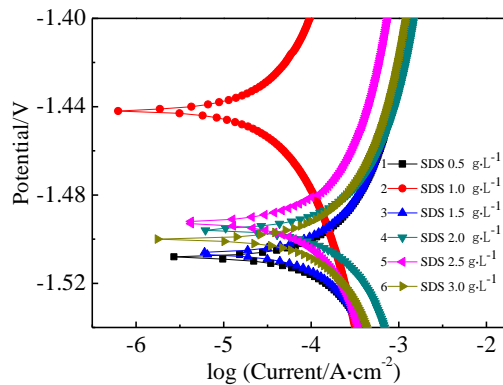


图 2 SDS 不同添加量的 Tafel 曲线对比

Fig.2 Comparison chart of Tafel curves of SDS in different added amount

表 4 SDS 不同添加量 Tafel 测试结果分析

Table 4 Analysis of Tafel test results of SDS in different added amount

SDS Dosage/g L ⁻¹	I _{corr} /A cm ⁻²	R _p /Ω
0.5	6.355 × 10 ⁻⁴	79.8
1.0	7.810 × 10 ⁻⁵	399.8
1.5	6.813 × 10 ⁻⁴	79.1
2.0	8.972 × 10 ⁻⁴	60.3
2.5	4.041 × 10 ⁻⁴	117.8
3.0	6.671 × 10 ⁻⁴	82.1

2.3 最佳添加量膜层的性能测试

图 3 为添加 1.0 g L⁻¹SDS 制备膜层与基体的电化学阻抗对比图。

通过图 3 可以看出进行锡酸盐转化处理的容抗弧半径较镁基体要大得多，进行电化学反应的电阻较大，这证明转化膜膜层的耐蚀性能较基体有了很大程度上的提高。

2.4 硫酸铜点滴实验

将所得转化膜和空白镁合金试样分别进行硫酸铜点滴实验，同时做 3 组平行实验以提高测试结果的准确性，测试结果进行对比如表 5 所示。可以看出添加 1.0 g L⁻¹SDS 后，锡酸盐转化膜的变色时间较基体和无添加剂时分别高出了 80 和 51 s，这证明锡酸盐转化膜有效提高了 AZ91D 耐蚀性能。

2.5 扫描电子显微镜测试

图 4 所示为获得转化膜在不同倍数下的 SEM 照片，可以清楚地看出该锡酸盐转化膜的表现形貌为紧凑颗粒状，在 10 000 倍数下依然可以看出颗粒间紧密的堆积，未见裂纹。这说明该膜层已经很好地覆盖了镁合金基体，对镁合金起到了有效的防护。

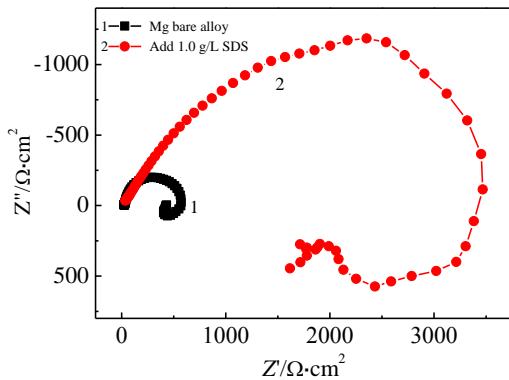


图 3 镁基体与添加 1.0 g L⁻¹SDS 转化膜的交流阻抗 Nyquist 对比图

Fig.3 AC impedance Nyquist comparison of magnesium matrix and conversion coating after adding 1.0 g L⁻¹SDS

表 5 镁基体与添加 1.0 g L⁻¹SDS 转化膜的硫酸铜点滴时间对比

Table 5 Drip time comparison between magnesium matrix and CuSO₄ of adding 1.0 g L⁻¹ SDS conversion coating

Testing item	t ₁ /s	t ₂ /s	t ₃ /s	t Average/s
Magnesium alloy	5	5	6	5
Conversion coating	85	83	90	86

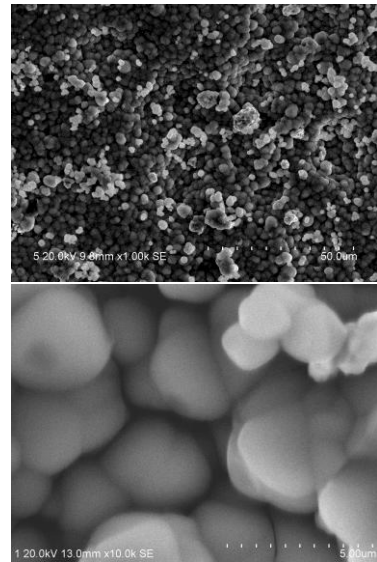


图 4 添加 1.0 g L⁻¹SDS 后的膜层 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the film after adding 1.0 g L⁻¹ SDS

2.6 X 射线能量色散谱分析测试

图 5 和图 6 分别为膜层进行 EDS 点成分分析和元素面分布结果。可以看出膜层中主要的成分为 O、Mg、Sn 3 种元素，元素的质量分数分别为：O 49.76，Mg 9.71，Sn 40.52。镁合金锡酸盐转化膜表面均匀、致密，Mg、Sn、Al 3 种元素分布的非常均匀，这证明了在基体表面的膜层分布均匀，有效地提高了膜层对镁合金基体的保护性能。

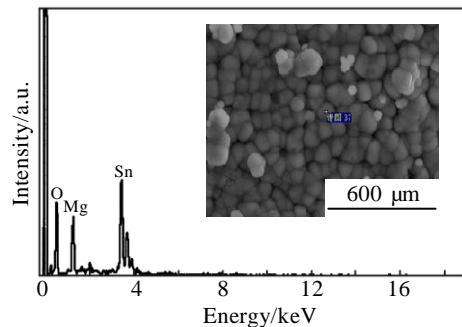


图 5 添加 1.0 g L⁻¹SDS 的锡酸转化膜 EDS 分析谱图

Fig.5 EDS spectrogram of stannate conversion coating after adding 1.0 g L⁻¹SDS

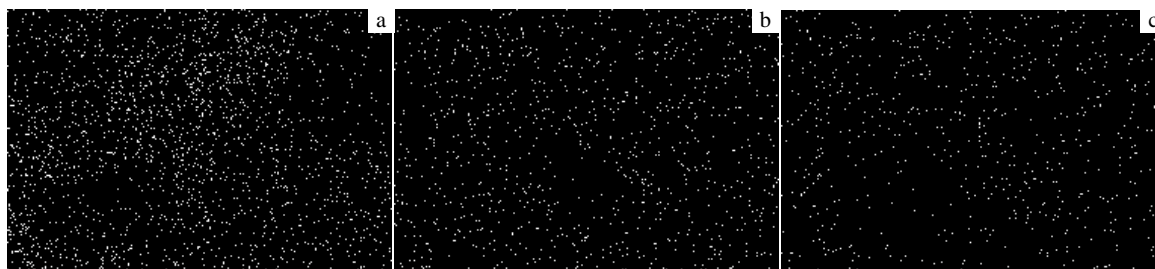


图 6 添加 1.0 g L⁻¹SDS 的锡酸转化膜中 Mg、Sn、O 3 种元素分布 EDS 测试图

Fig.6 EDS spectrogram of Mg, Sn, O in stannate conversion coating after adding 1.0 g L⁻¹SDS: (a) Mg, (b) Sn, and (c) O

2.7 X 射线衍射分析

为探究锡酸盐转化膜的成分，对膜层成分及膜层表观形貌进行表征，图 7 为锡酸盐转化膜的 XRD 图谱。通过分析可以得知该膜层的主要成分为 MgSn(OH)₆、Mg(OH)₂，与 EDS 测试结果相吻合。图上出现的 Al₁₂Mg₁₇ 为镁合金基体成分中的铝和镁发生固相反应时生成的金属间化合物的稳定合金相，为镁合金基体的组成成分之一。之所以会出现该物质的特征峰是由于转化膜层厚度一般较薄的缘故。

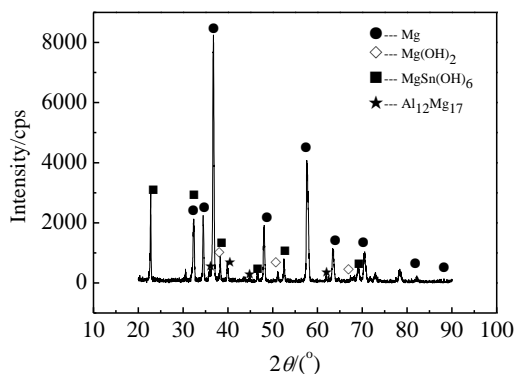


图 7 添加 1.0 g L⁻¹SDS 的锡酸转化膜 XRD 分析

Fig.7 XRD analysis of stannate conversion coating after adding 1.0 g L⁻¹ SDS

3 结 论

1) 添加剂 Tartaric acid、Citric acid、Phytic acid、EDTA、Sodium dodecyl sulfate 均能提高 AZ91D 镁合金锡酸盐化学转化膜的耐腐蚀性能，其中效果最佳的添加剂为 SDS，该添加剂的最佳用量为 1.0 g L⁻¹。

2) 添加 1.0 g L⁻¹SDS 后锡酸盐转化膜层耐硫酸铜点滴时间增加了 51 s。膜层呈颗粒紧密堆积状，其主要成分为 MgSn(OH)₆、Mg(OH)₂，元素分布较为均匀，膜层均匀的覆盖在了镁基体表面。

[1] Xie Kun(谢 鲲), Cui Hongzhi(崔洪芝), Sun Jinquan(孙金全) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 662

[2] Wang Ping(王 平), Guo Xiaoyang(郭小阳), Huang Youwei(黄有为) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 546

[3] Li Xinlei(李新雷), Hao Qitang(郝启堂), Cai Zenghui(蔡增辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 719

[4] Li Jianzhong(李建中), Tian Yanwen(田彦文), Cui Zuoxing(崔作兴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 528

[5] Yao Sujuan(姚素娟), Zhang Ying(张 英), Chu Bingwu(褚丙武) *et al. World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2004, 20(1): 26

[6] Shigematus I, Nakamura M, Satiou N *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 2000, 19(6): 73

[7] Zhang Xinping(张新平), Xiong Shoumei(熊守美), Shen Houfa(沈厚发) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2005, 13(6): 627

[8] Bian Fenggang(边风刚), Li Guolu(李国禄), Liu Jinhai(刘金海) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2002, 35(3): 1

[9] Guo Yi(郭 毅), Lu Yanling(鲁彦玲), Du Shiguo(杜仕国) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2009, 38(4): 63

[10] Shang Wei(尚 伟), Chen Baizhen(陈白珍), Shi Xichang(石西昌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 336

[11] Su Qiu Jia, Wen Ke Gao, Zhan Kui Zhao. *Materials Science Forum*[J], 2011, 686: 11

[12] Zhang W X, He J G, Jiang Z H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(8): 4594

[13] Zhang Xin. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 22(2): 169

Influences of Organic Additives on Stannate Conversion Coating Prepared on the AZ91D Magnesium Alloy Surface

Shao Zhongcai, Wang Ming, Zhang Qingfang
(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: A stannate conversion coating was prepared on the AZ91D magnesium alloy surface by a chemical conversion process. The coating performances were tested by CuSO_4 drip experiment, EIS, Tafel, SEM and XRD. The effects of some organic additives including tartaric acid, citric acid, phytic acid, EDTA, and sodium dodecyl sulfate on the coating corrosion resistance were studied. The results show that the drip time is increased from 35 to 86 s by adding sodium dodecyl sulfate and it could improve the corrosion resistance of the film to a large extent. The morphology of the membrane layer mainly contains $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ which is granular-bonded.

Key words: magnesium alloy; stannate; additives; corrosion resistance

Corresponding author: Shao Zhongcai, Ph. D., Professor, School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, P. R. China, Tel: 0086-24-24680345, E-mail: zhongcsh@126.com