

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.10.001

Fe²⁺对镁合金电化学磷化改性研究

李佳霖, 郝建军, 牟世辉

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 采用FeSO₄对电化学磷化膜进行改性,以提高AZ91D镁合金的耐腐蚀性能。通过电化学曲线、X射线衍射仪(XRD)、激光共聚焦显微镜(LSCM)和扫描电子显微镜(SEM)研究了FeSO₄添加量对电化学磷化膜表面形貌和耐蚀性的影响。结果表明,磷化液中加入FeSO₄后,磷化膜主要组成为Fe₄(P₂O₇)₃、Zn₃(PO₄)₂和Mn₃(PO₄)₂。当FeSO₄加入量为0.3 g/L时,电化学磷化膜腐蚀电位为-1.512 V,自腐蚀电流密度为2.346×10⁻⁵ A/cm²,极化电阻为1626.3 Ω/cm²,耐腐蚀性能最好。

关键词: 镁合金; 电化学磷化; 腐蚀电流; 耐蚀性

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

Study on Electrochemical Phosphating Modification of Magnesium Alloy by Fe²⁺

LI Jialin, HAO Jianjun, MOU Shihui

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: The electrochemical phosphating film was modified by FeSO₄ in order to improve the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. The effects of FeSO₄ on the surface morphology and corrosion resistance were investigated by electrochemical curves, X-ray diffraction (XRD), laser confocal microscopy (LSCM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the main components of the electrochemical phosphating film were Fe₄(P₂O₇)₃, Zn₃(PO₄)₂, Mn₃(PO₄)₂ after adding FeSO₄ to the phosphating solution. When the additive amount of FeSO₄ was 0.3 g/L, the film showed the best corrosion resistance, and the corrosion potential was -1.512 V, the self-corrosion current density was 2.346×10⁻⁵ A/cm², the polarization resistance was 1626.3 Ω/cm².

Keywords: magnesium alloy; electrochemical phosphating; corrosion current; corrosion resistance

镁及其合金的化学活性较高,尤其在海洋和工业大气环境中的耐蚀性较差^[1-3],若不加以防护会发生严重的腐蚀,失去其可用价值^[4]。因此,镁合金的表面处理尤为重要。常见的镁合金表面处理技术有阳极氧化法、离子注入法、磷化处理、微弧氧

化处理法、气相沉积等。其中,磷化处理具有设备简单、成本低、易于操作等优点。根据磷化处理方式的不同,可分为化学磷化和电化学磷化^[5]。化学磷化是将金属浸在酸性溶液中,经过化学反应在表面形成一种有一定防腐能力且难溶于水的保护

收稿日期: 2019-03-03

修回日期: 2019-04-07

通讯作者: 郝建军, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为金属表面处理和功能材料, Email: hjj68881@163.com

膜^[6]。电化学磷化是在外加电压的条件下,在阳极处金属发生溶解,在阴极处发生析氢,从而磷化速度会加快,获得一个紧密结实的磷化膜^[7]。磷化膜具有良好的耐蚀性,可起到保护金属基体的作用^[8]。

本研究采用 FeSO_4 对镁合金的电化学磷化过程进行改性,并采用电子显微镜、电化学曲线等方法研究 FeSO_4 对电化学磷化膜的结晶形貌和腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 磷化工艺

基体为AZ91D镁合金,规格为 $20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 。基体处理工艺流程为:打磨→冷水洗→除油(碳酸钠 40 g/L ,洗净为止)→热水洗($50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$)→蒸馏水洗→表面调整(胶体钛 5 g/L ,常温, $5\sim 10\text{ s}$)→电化学改性磷化(马日夫盐 $5\sim 25\text{ g/L}$ 、硝酸锌 5 g/L 、磷酸 $4\sim 20\text{ g/L}$ 、硫酸亚铁 $0.1\sim 0.5\text{ g/L}$,电化学磷化温度 $50\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$,电流密度 $1.16\sim 4\text{ A/dm}^2$,时间 $1\sim 20\text{ min}$)→蒸馏水洗→吹干。配置 0.2 L 电化学磷化液,依据上述流程进行电化学磷化,其中以AZ91D型镁合金作阴极,阳极采用不溶性钛板。

1.2 测试表征

采用CHI660E电化学工作站测试电化学磷化膜的极化曲线和电化学阻抗,电化学测试采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,试样为工作电极,测试温度为室温,电解液为 $3.5\%\text{ NaCl}$ 溶液。采用6100型X射线衍射仪(XRD)对膜层进行物相分析,采用OLS4100系列激光共聚焦显微镜(LSCM)以及SSX-550型扫描电子显微镜(SEM)观察电化学磷化膜的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 磷化膜XRD测试

图1为磷化电解液加入 FeSO_4 后的镁合金电化学磷化膜XRD谱图。由图1可见,在衍射角 17.2° 、 22.8° 、 26.2° 、 39.4° 、 46.6° 、 53.8° 、 69.4° 等处出现了 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 特征峰,在衍射角 18.1° 、 19.9° 、 33.6° 、 36.8° 、 42.8° 、 49.6° 等处出现了 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 特征峰,在衍射角 31.1° 、 61.3° 处出现了 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 特征峰,即磷化电解液加入 FeSO_4 后镁合金电化学磷化膜的主

要组成为 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

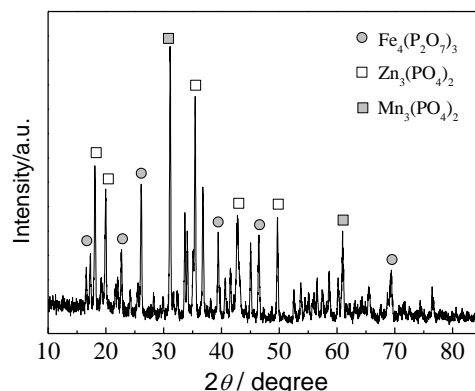


图1 镁合金电化学磷化膜XRD谱图

2.2 磷化膜微观形貌

图2为磷化电解液含有 Fe^{2+} 与不含 Fe^{2+} 的镁合金电化学磷化膜的SEM照片。可以看出,电解液不含 Fe^{2+} 时制备的磷化膜表面呈圆球状,晶粒互相堆积,表面整体较疏松。而电解液加入 Fe^{2+} 后,制备磷化膜表面无明显的颗粒状,表面变的平整均匀且致密。

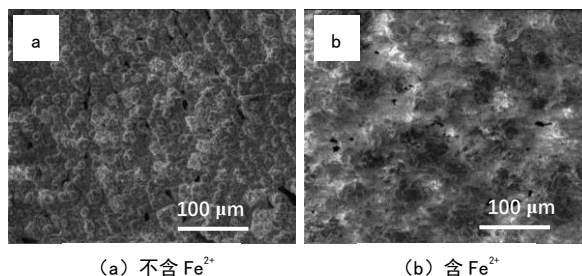


图2 镁合金电化学磷化膜的SEM照片

图3为磷化电解液加入不同量的 FeSO_4 制备的镁合金电化学磷化膜的LSCM图。由图可以看出,电解液不含 Fe^{2+} 时,镁合金电化学磷化膜的表面为尺寸不同的圆球状晶体。随着 Fe^{2+} 含量的增加,磷化膜表面的球状晶体之间的缝隙内出现明显的结晶物质,表面形貌由小尺寸圆球状堆积变为大尺寸圆球状包覆,电化学磷化膜的表面粗糙度逐渐降低。当 FeSO_4 加入量达到 0.3 g/L 时,电化学磷化膜晶粒明显细化,球状晶体周围被结晶物质填满,并且包裹更致密,晶簇分布更均匀,粗糙度达到最低值。若继续加大 FeSO_4 的加入量,磷化膜表面晶粒变为条形结晶,边缘变的高低不平,圆球状晶体逐渐消失,且晶体颗粒的尺寸差距增大,粗糙度也开

始增大。

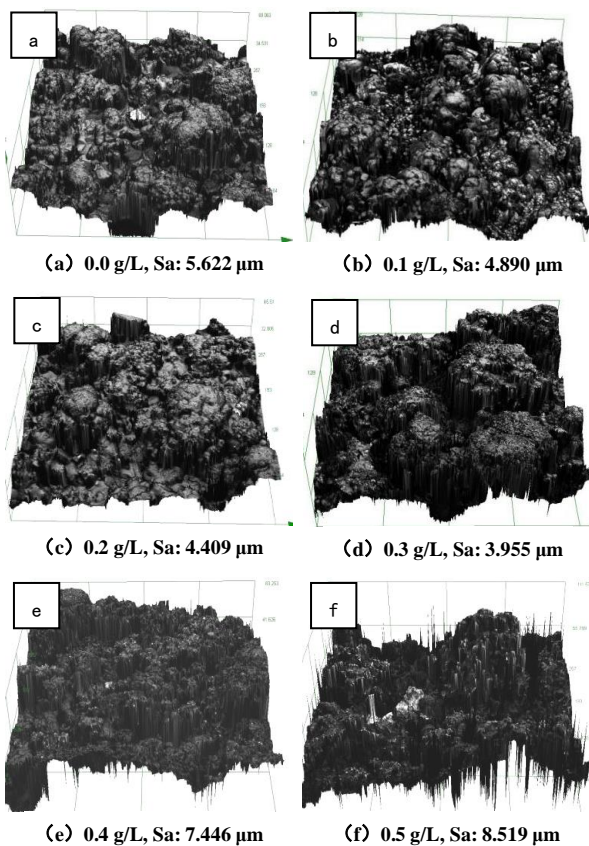


图3 不同浓度 FeSO_4 下制备的镁合金电化学磷化膜的 LSCM 图

2.3 磷化膜的耐腐蚀性能

图4为磷化电解液加入不同量的 FeSO_4 制备的镁合金电化学磷化膜的 Tafel 极化曲线,拟合的 Tafel 曲线参数如表1所示。可以看出,随着 Fe^{2+} 的加入,电化学磷化膜腐蚀电位发生正移,说明磷化膜的耐蚀性能提高。当 FeSO_4 加入量达到 0.3 g/L 时,磷化膜的腐蚀电位为 -1.512 V,自腐蚀电流密度为 $2.346 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,极化阻值为 $1626.3 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$,此时电化学磷化膜的耐蚀性能最好。这是由于 Fe^{2+} 的加入在电化学磷化膜表面形成结晶,填补了磷化膜上晶粒间的缝隙,起到了阻碍 Cl^- 的作用,提高了电化学磷化膜耐腐蚀性能。当加入量大于 0.3 g/L 后,过量的 Fe^{2+} 会破坏磷化膜圆球状晶粒,导致腐蚀电位负移,电化学磷化膜耐腐蚀性能降低。

图5为加入不同量 Fe^{2+} 的电化学磷化膜的交流阻抗图。可见不同量 Fe^{2+} 的电化学磷化膜具有较明显的容抗特性,以此可得 Fe^{2+} 对于电化学磷化膜耐

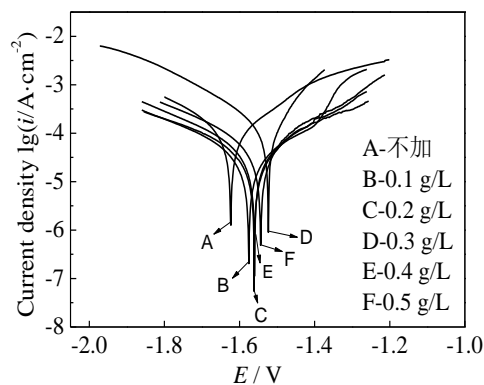


图4 加入不同量 Fe^{2+} 的电化学磷化膜 Tafel 图

表1 加入不同量 Fe^{2+} 的电化学磷化膜的 Tafel 曲线参数

实验号	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}} / (10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
A	-1.622	9.779	162.1
B	-1.572	2.456	1801.3
C	-1.588	3.027	1211.4
D	-1.512	2.346	1626.3
E	-1.548	3.730	796.1
F	-1.560	3.470	1190.2

蚀性的影响较明显。不添加 Fe^{2+} 时,阻抗弧较小,当 Fe^{2+} 含量逐渐增加,阻抗弧也随之增大。当 FeSO_4 含量为 0.3 g/L 时,电化学磷化膜的阻抗弧的半径远大于其它磷化膜的阻抗弧半径。当 Fe^{2+} 含量继续增加至 0.4 g/L 和 0.5 g/L 时,阻抗弧出现不同幅度减小。这表明 Fe^{2+} 添加 0.3 g/L 时可以显著提高电化学磷化膜的耐腐蚀性能。

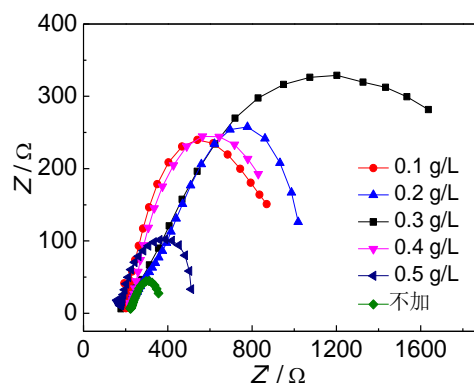


图5 加入不同量 Fe^{2+} 的电化学磷化膜交流阻抗图

3 结论

(1)磷化液中加入 FeSO_4 后,电化学磷化膜主要组成为 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

(2)磷化液中加入0.3 g/L FeSO_4 时,电化学磷化膜阻抗弧的半径远大于其它含量的磷化膜阻抗弧半径,此磷化膜的腐蚀电位为-1.512 V,自腐蚀电流密度为 $2.346 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,极化阻值为 $1626.3 \Omega/\text{cm}^2$,耐腐蚀性能最好。

参考文献

- [1] Phuong N V, Moon S, Chang D, et al. Effect of micro-structure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91 [J]. Applied Surface Science, 2013, 264(264):70-78.
- [2] Abbasi F, Sarabi A A, Farrokhpay S. Corrosion resistance of phosphate conversion coating on AZ31 magnesium alloy [J]. Chemeca Challenging Tomorrow, 2013, 3:1-6.
- [3] Cui X J, Liu C H, Yang R S, et al. Phosphate film free of chromate fluoride and nitrite on AZ31 magnesium alloy and its corrosion resistance [J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2012, 22(11):2713-2718.
- [4] 石小鹏. 电化学方法在常温磷化中的应用研究[J]. 应用化工, 2009, 38(10):1473-1475.
- [5] Zhou W Q, Tang W, Zhao Q, et al. Influence of additive on structure and corrosion resistance of manganese phosphate film on AZ91 magnesium alloy [J]. Materials Science Forum, 2011, 12:176-180.
- [6] Cui X J, Liu C H, Yang R S, et al. Preparation and characterization of phosphate film for magnesium alloy AZ31 [J]. Physics Procedia, 2012, 25:194-199.
- [7] 王福会, 杜克勤, 张伟. 镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2):29-34.
- [8] 吴丹. 乙酸钠浓度对AZ91D镁合金锡酸盐转化膜的影响[J]. 材料保护, 2011, 44(5):43-44, 55.