

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.01.010

镁合金表面硅酸盐封闭磷化膜的腐蚀失效行为

陈力^{1*}, 陈玉峰¹, 张鉴达²

(1. 石家庄职业技术学院, 河北 石家庄 050000; 2. 河北师范大学, 河北 石家庄 050000)

摘要: 在镁合金表面制备磷化膜并对其进行硅酸盐封闭, 然后以3.5%氯化钠溶液作为腐蚀介质浸泡不同时间, 采用全浸腐蚀法和电化学工作站考察硅酸盐封闭磷化膜的腐蚀失效行为。结果表明, 浸泡48 h以内, 磷化膜的腐蚀程度较轻, 晶粒间的缝隙较少, 其电化学阻抗谱表现为单一容抗弧且容抗弧半径相差不大, 能较好的抑制腐蚀发生。随着浸泡时间延长, 磷化膜表面锈斑明显增多且颜色加深, 腐蚀面积呈大幅度增加的趋势, 表面较粗糙、晶粒间形成了细长的缝隙, 电荷转移电阻和缓蚀效率都呈现先大幅度降低然后基本不变的趋势, 耐蚀性能逐步下降。当浸泡超过168 h后, 磷化膜遭到严重破坏, 表面几乎完全覆盖锈斑且形成了贯穿性缝隙, 电化学阻抗谱表现为容抗弧和感抗弧特征, 其耐蚀性能很差处于失效状态, 对镁合金起不到防护作用。

关键词: 硅酸盐封闭磷化膜; 镁合金; 腐蚀失效行为; 防护作用; 缓蚀效率

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Corrosion Failure Behavior of Silicate Sealed Phosphating Film on Surface of Magnesium Alloy

CHEN Li^{1*}, CHEN Yufeng¹, ZHANG Jianda²

(1. Shijiazhuang Vocational and Technical College, Shijiazhuang 050000, China; 2. Hebei Normal University, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: Phosphating film was prepared on the surface of magnesium alloy and then sealed with silicate, and the corrosion failure behavior of silicate sealed phosphating film was investigated by total immersion corrosion method and electrochemical workstation taking 3.5% sodium chloride solution as corrosion medium immersed for different time. The results showed that the corrosion degree of phosphating film was light and the gaps between the grains was less when immersed less than 48 h, the electrochemical impedance spectrum showed a single capacitive arc, and the radius of capacitive arc had little difference, indicating that the phosphating film could effectively inhibit the corrosion. With the prolongation of immersion time, the rust spots on the surface of phosphating film increased obviously and the color deepened, the corrosion area increased greatly, and the surface was rough and the thin cracks were formed between the grains. Moreover, the charge transfer resistance and corrosion inhibition efficiency both decreased greatly at first and then basically remained the same, indicating that the corrosion resistance weakened gradually. After immersed for more than 168 h, the phosphating film was seriously damaged and its surface was almost completely covered with rust spots and formed penetrating cracks. The electrochemical impedance spectra showed capacitive arc and inductive arc characteristics, its corrosion resistance was poor and was in failure state, and it could not play a protective effect on magne-

收稿日期: 2021-04-09

修回日期: 2021-06-03

作者简介: 陈力(1972—), 硕士, 高级工程师, 研究方向: 化工工艺、材料工程等, email: chen_education00@163.com

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(Z2019033)

sium alloy.

Keywords: silicate sealed phosphating film; magnesium alloy; corrosion failure behavior; protective effect; corrosion inhibition efficiency

磷化膜是一种不导电、性质较稳定的隔离层,能抑制镁合金表面腐蚀微电池的形成,起到较好的保护作用^[1-2]。然而磷化膜微观多孔,为进一步提高其耐蚀性能有必要进行封闭。根据文献报道,涂抹或是在防锈油中浸泡^[3]、在铬酸盐溶液中浸泡^[4]、在无机盐(如硅酸盐溶液等)中浸泡^[5]以及在有机物中浸泡^[6]等方法,都可用于磷化膜封闭。但在防锈油或有机物中浸泡封闭的效果不理想,而铬酸盐溶液毒性强,会造成严重的环境污染问题。因此,随着环保越来越受到关注和重视,开发无毒低污染的封闭溶液具有一定的现实意义。

笔者前期研究发现,硅酸盐溶液无毒环保、低污染且封闭效果较好,能进一步提高镁合金表面磷化膜的耐蚀性能。但硅酸盐封闭磷化膜的耐久性以及腐蚀失效行为尚不清晰,有必要进行研究,这对于硅酸盐封闭磷化膜实际应用具有指导意义。因此,本文在镁合金表面制备磷化膜并对其进行硅酸盐封闭,然后采用全浸腐蚀法和电化学工作站考察硅酸盐封闭磷化膜的腐蚀失效行为。

1 实验

1.1 磷化膜制备及硅酸盐封闭

AZ31B 镁合金试片(32 mm×15 mm×1 mm)作基体,经打磨、碱蚀、酸蚀、活化和清洗处理后浸入磷化液(成分见表1)中制备磷化膜。碱洗采用 50 g/L 的氢氧化钠溶液,65 °C 浸泡 5 min;酸蚀和活化分别使用磷酸溶液、氢氟酸溶液,清洗使用常温去离子水。磷化液温度控制在(50±1) °C,磷化时间为 15 min。磷化后用清水冲洗镁合金试片,然后浸入硅酸盐中对磷化膜进行封闭,溶液成分为:硅酸钠 12 g/L、硫脲 2~3 g/L、植酸 2 mL/L,封闭工艺条件为:温度 80 °C、时间 10 min。

1.2 腐蚀测试

以 3.5% 氯化钠溶液作为腐蚀介质,采用全浸腐蚀法考察硅酸盐封闭磷化膜的腐蚀失效行为,每隔 24 h 观察腐蚀情况,采用 VILTROX 型光学相机放大 4 倍拍摄硅酸盐封闭磷化膜腐蚀后的宏观形貌,采

表1 磷化液成分

Tab.1 Composition of phosphating solution

试剂	质量浓度/(g·L ⁻¹)
氧化锌	6~8
硝酸锌	4~6
磷酸	35~40
柠檬酸	2~3.5
亚硝酸钠	1~2
氟化钠	0.5~1

用配备了能谱仪的 Zeiss 的扫描电子显微镜观察硅酸盐封闭磷化膜腐蚀后的微观形貌并分析腐蚀产物成分,同时用网格法估算腐蚀面积。

采用 CorrTest 型电化学工作站测试硅酸盐封闭磷化膜在 3.5% 氯化钠溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱,三电极体系包括:参比电极(饱和甘汞电极)、辅助电极(铂电极)、工作电极(磷化膜试样)。每次测试都待开路电位稳定后再进行,正弦波激励信号为 10 mV,扫描频率为 10⁵~10² Hz。采用配套的软件拟合测试数据得到电荷转移电阻,并根据公式(1)计算缓蚀效率 η 。

$$\eta = \frac{R_{ct}^{Film} - R_{ct}^{Mg}}{R_{ct}^{Film}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_{ct}^{Film} 、 R_{ct}^{Mg} 分别表示磷化膜的电荷转移电阻、镁合金的电荷转移电阻,单位均为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀后的宏观形貌及微观形貌

图1为硅酸钠封闭磷化膜在 3.5% 氯化钠溶液中浸泡不同时间的宏观形貌,图中黄褐色的区域为锈斑。根据磷化膜腐蚀后的宏观形貌,将浸泡时间分成三个阶段:第一阶段(0~48 h)、第二阶段(48~168 h)、第三阶段(168~192 h)。可以看出,第一阶段磷化膜的宏观形貌虽有变化,但不显著。第二阶段磷化膜表面开始出现锈斑,随着浸泡时间延长,生锈区域逐渐扩大,锈斑明显增多且颜色加深。这说明磷化膜局部破坏,腐蚀介质到达磷化膜与基体界面发生了电化学腐蚀反应,并生成腐蚀产物。但在

该阶段,磷化膜仍能起到较好的防护作用。第三阶段磷化膜表面几乎完全覆盖锈斑,该阶段磷化膜遭到严重破坏,腐蚀介质很容易到达磷化膜与基体界

面发生电化学腐蚀反应,导致磷化膜逐渐失效,丧失了防护作用。

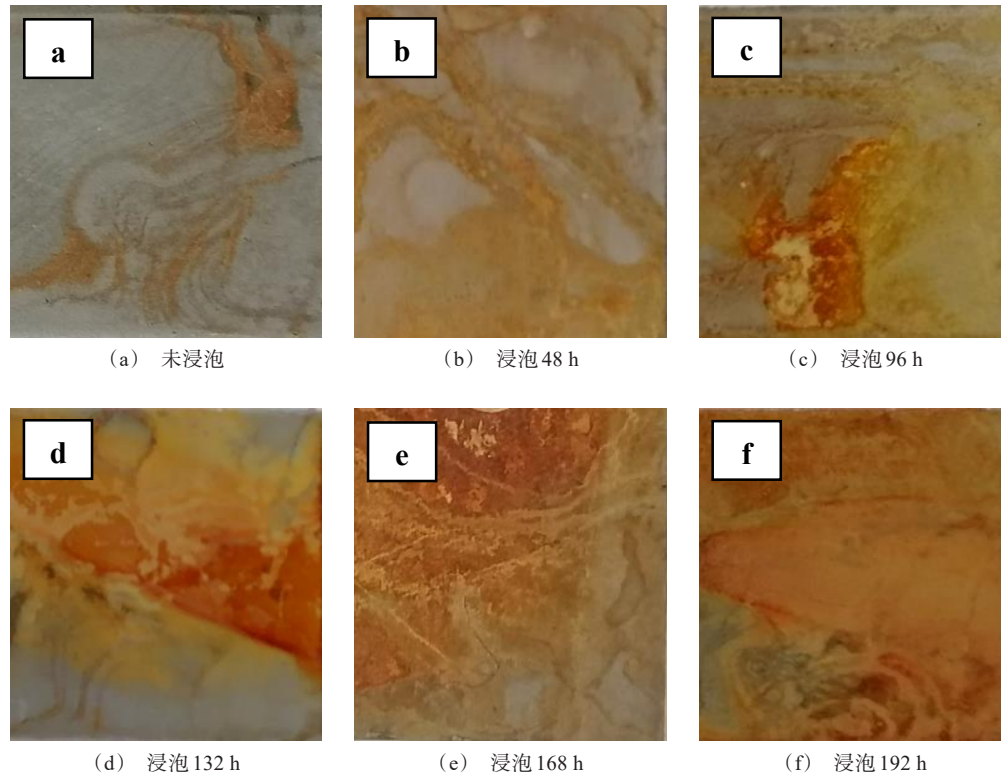


图1 硅酸钠封闭磷化膜浸泡不同时间的宏观形貌(4×)

Fig.1 Macro-morphology of silicate sealed phosphating film immersed for different time (4×)

图2为硅酸钠封闭磷化膜在3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的微观形貌。可以看出,浸泡48 h以内,磷化膜的微观形貌由表面较平整、晶粒间的缝隙较少转变为表面粗糙、晶粒间形成了细长的缝隙,而且在缝隙处沉积有腐蚀产物。氯离子活性很强,易吸附在磷化膜晶粒间的缝隙等缺陷处,使其处于活跃状态,导致腐蚀加快。浸泡超过48 h,磷化膜表面粗糙程度加重,晶粒间的缝隙明显加深,而且伴有晶粒开裂现象出现了较多微裂纹。浸泡超过132 h,磷化膜表层到基底形成了贯穿性缝隙,且随着浸泡时间延长缝隙明显变宽,而且腐蚀产物增多。这是由于磷化膜缺陷处的腐蚀倾向较强,随着吸附的氯离子增多,腐蚀逐步向深处发展。当浸泡192 h,磷化膜遭到严重破坏,晶粒残缺不完整,而且在晶粒间有大量颗粒状腐蚀产物堆积。腐蚀产物含有Zn、P、O、C、Si和少量Cl元素,其中Cl元素是由于析出的

少量氯化钠晶体沉积在磷化膜表面。

图3为硅酸钠封闭磷化膜在3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的腐蚀面积。可以看出,第一阶段的腐蚀面积不超过10%,说明磷化膜腐蚀程度较轻。第二阶段腐蚀面积随着浸泡时间延长呈大幅度增加的趋势,说明磷化膜腐蚀程度逐渐加重。第三阶段腐蚀面积都超过80%,说明磷化膜腐蚀很严重,基本处于失效状态。

2.2 电化学阻抗谱

图4为硅酸钠封闭磷化膜在3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱。可以看出,第一阶段磷化膜的电化学阻抗谱表现为单一容抗弧,容抗弧半径相差不大,说明浸泡48 h以内磷化膜能保持完整覆盖的状态,有效阻挡腐蚀介质向其内部渗透,抑制腐蚀扩展,从而起到较好的防护作用。第二阶段后期磷化膜的电化学阻抗谱明显不同,表现为

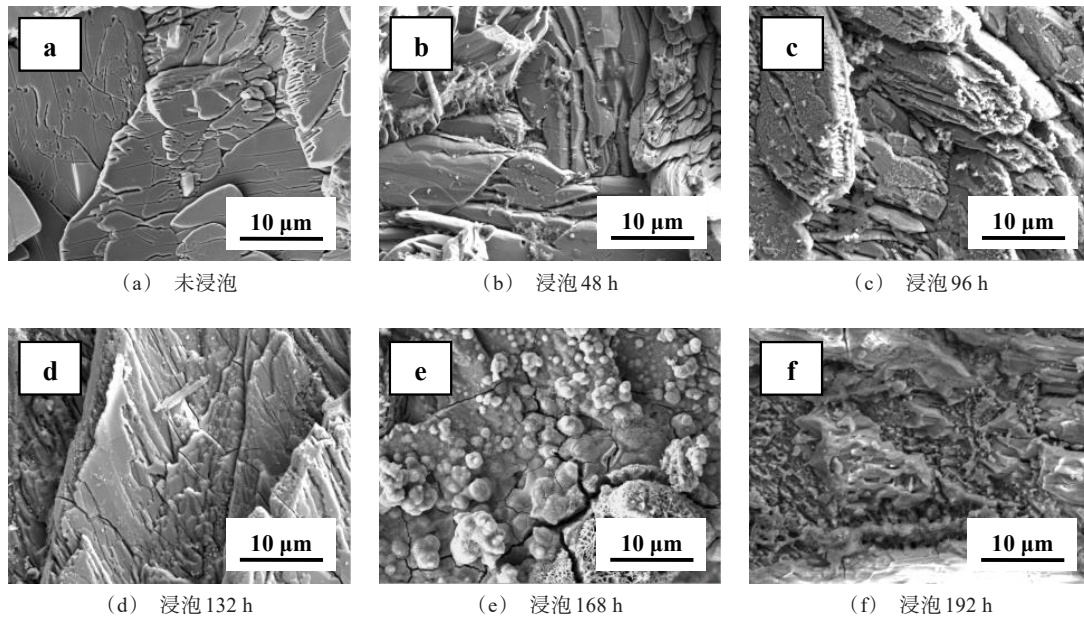


图2 硅酸钠封闭磷化膜浸泡不同时间的微观形貌

Fig.2 Micro-morphology of silicate sealed phosphating film immersed for different time

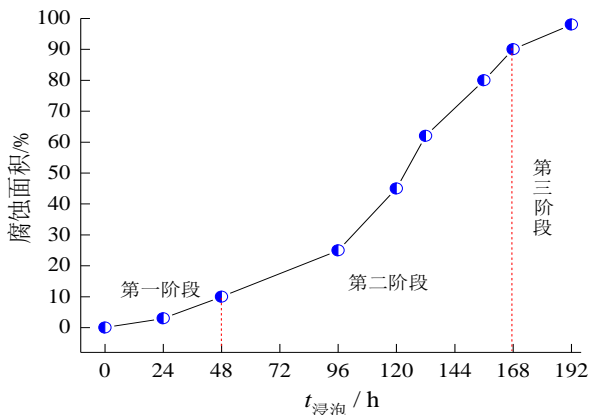


图3 硅酸钠封闭磷化膜浸泡不同时间的腐蚀面积

Fig.3 Corrosion area of silicate sealed phosphating film immersed for different time

双容抗弧特征,高频区容抗弧较完整,而低频区容抗弧不完整。容抗弧特征变化是由于磷化膜局部发生破坏,腐蚀介质渗透到磷化膜与基体界面发生了电化学反应^[7-10],并且腐蚀产物发生扩散。相比于第一阶段,第二阶段磷化膜的耐蚀性能逐步下降,但仍能起到一定的防护作用。第三阶段磷化膜的电化学阻抗谱表现为容抗弧和感抗弧特征,容抗弧仍较完整,感抗弧则具有相似的特征。在该阶段,磷化膜遭到严重破坏,腐蚀介质很容易到达磷化膜与基体

界面发生电化学反应,由于生成的腐蚀产物和磷化膜相互作用,导致电化学阻抗谱出现感抗特征。相比于第一阶段和第二阶段,第三阶段磷化膜的耐蚀性能很差,处于失效状态。

采用图5所示的等效电路对电化学阻抗谱进行拟合,得到硅酸钠封闭磷化膜在3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的电荷转移电阻,如图6所示。电荷转移电阻(R_c)表示磷化膜与基体界面间发生电化学反应转移电子的难易程度,越高说明磷化膜对电荷转移的阻碍能力越强。从图6看出,随着浸泡时间延长,电荷转移电阻呈现先大幅度降低然后基本不变的趋势。浸泡168 h以内,电荷转移电阻似线性降低,从1917.2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到202.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,说明磷化膜阻挡腐蚀介质渗透的能力下降,磷化膜与基体间发生电化学反应的难度降低,伴随着界面间电荷转移及腐蚀产物扩散。浸泡超过168 h后,电荷转移电阻基本维持在200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,此时磷化膜处于失效状态,已经无法阻挡腐蚀介质渗透。

图7为硅酸钠封闭磷化膜在3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的缓蚀效率。可以看出,随着浸泡时间延长,缓蚀效率也呈现先大幅度降低然后基本不变的趋势,与图6的趋势一致。缓蚀效率是磷化膜阻挡腐蚀介质渗透、抑制腐蚀能力的体现,可表征

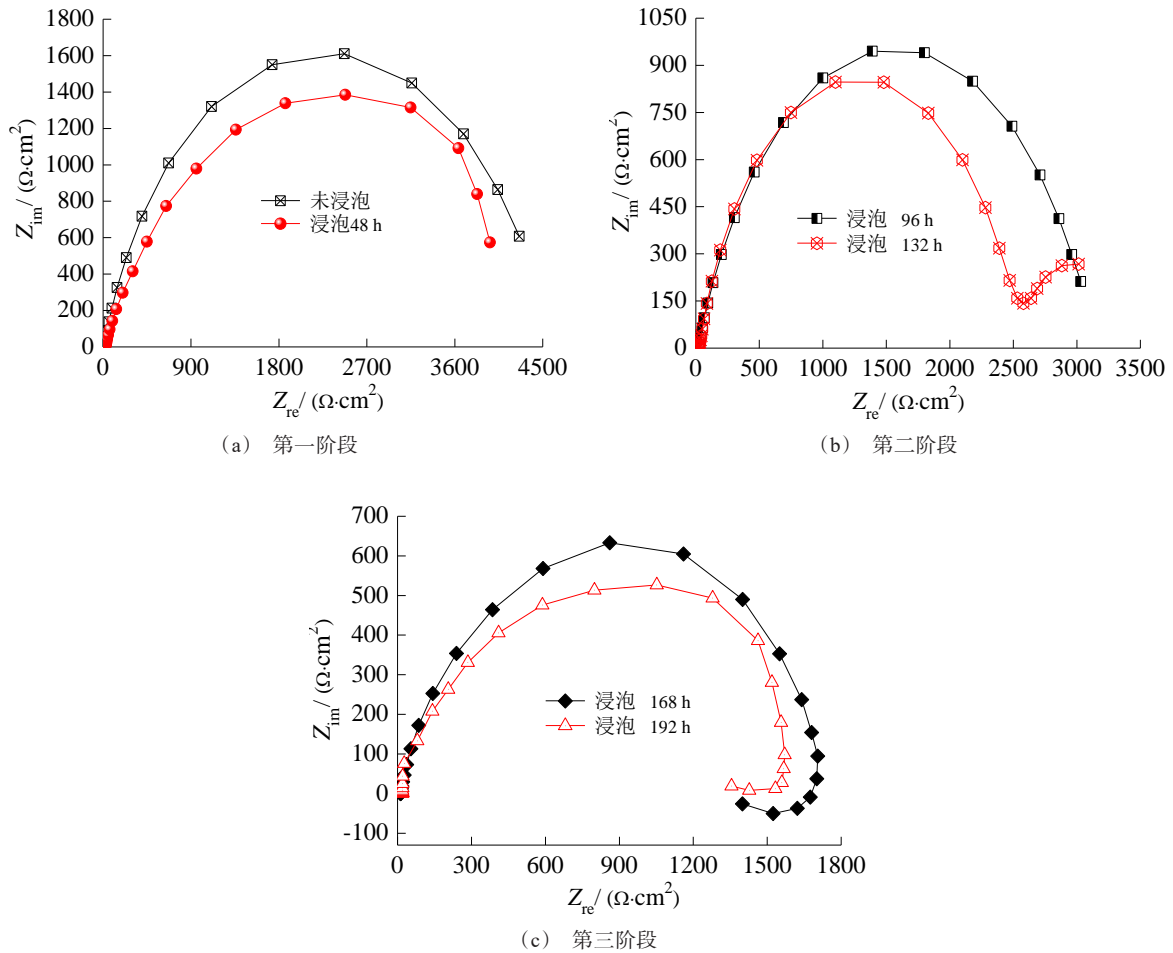


图4 硅酸钠封闭磷化膜浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of silicate sealed phosphating film immersed for different time

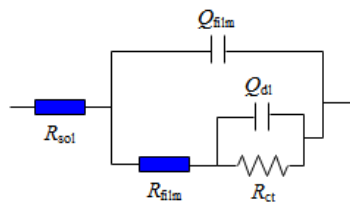


图5 等效电路

Fig.5 Equivalent circuit

磷化膜对镁合金的防护作用强弱^[11-12]。缓蚀效率越高,磷化膜对镁合金基体的防护作用越强,反之,磷化膜对镁合金基体的防护作用较弱。浸泡120 h以内,缓蚀效率维持在80%以上,说明在一定周期内磷化膜起到较好的防护作用,有效阻挡腐蚀介质渗透,抑制腐蚀扩展。浸泡超过120 h后,缓蚀效率大幅度降低,说明磷化膜抑制腐蚀的能力下降。当浸泡超过168 h后,缓蚀效率降低到32%左右基本不

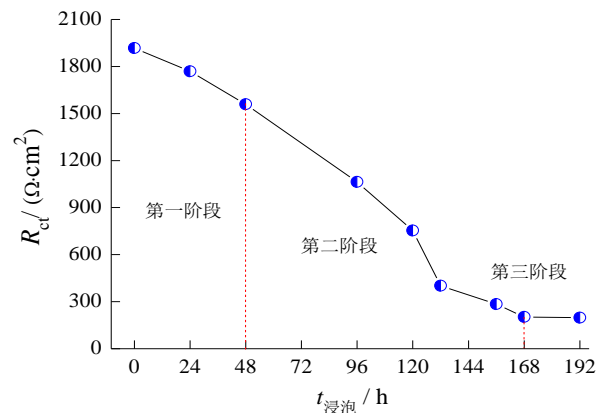


图6 硅酸钠封闭磷化膜浸泡不同时间的电荷转移电阻

Fig.6 Charge transfer resistance of silicate sealed phosphating film immersed for different time

变,此时磷化膜起不到防护作用。本身会发生严重腐蚀,并且腐蚀产物堆积有利于腐蚀介质渗透,将进

一步加重镁合金基体腐蚀。

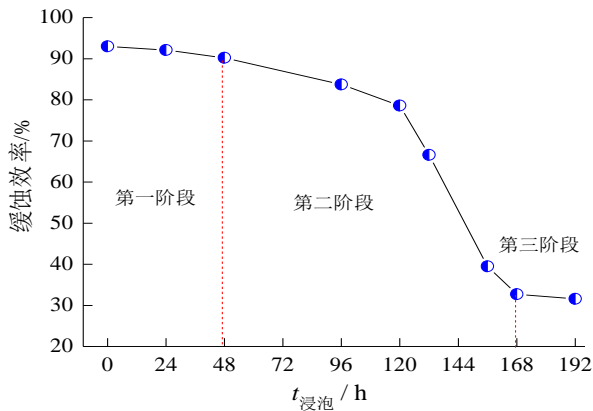


图7 硅酸钠封闭磷化膜浸泡不同时间的缓蚀效率

Fig.7 Corrosion inhibition efficiency of silicate sealed phosphating film immersed for different time

3 结论

(1)在3.5%氯化钠溶液中浸泡时间延长,磷化膜腐蚀形貌发生变化,由局部破坏逐渐转为严重破坏,腐蚀面积大幅度增加且锈斑增多,电荷转移电阻和缓蚀效率明显降低,对镁合金基体的防护作用下降,直至处于失效状态起不到防护作用。

(2)在一定周期内磷化膜能保持完整覆盖的状态及较平整致密的形貌,腐蚀程度较轻,缓蚀效率维持在80%以上,对镁合金基体起到较好的防护作用,有效提高镁合金的耐蚀性。

参考文献

[1] 周虎亮,周勇,陈钰江,等.高锰酸盐对镁合金表面磷化膜形貌和防护性能的影响[J].材料保护,2018,51(10):84-87.
Zhou H L, Zhou Y, Chen Y J, et al. Effects of permanganate anions on surface morphology and corrosion resistance of phosphate conversion coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Materials Protection, 2018, 51(10): 84-87 (in Chinese).

[2] 曹京宜,王臣业,徐敏,等.镁铝合金表面磷化膜的改性及其腐蚀性能研究[J].材料导报,2017,31(z2):282-285.
Cao J Y, Wang C Y, Xu M, et al. Modification of strontium phosphate film on magnesium-aluminum alloy surface and its corrosion properties[J]. Materials Review,

2017, 31(z2): 282-285 (in Chinese).

[3] 张涵.镀锌钢板表面磷化膜的制备与性能研究[D].新乡:河南师范大学,2018.

[4] 陈晓明.镁合金上单宁酸系转化膜和钙系磷化膜的制备和性能的研究[D].长春:吉林大学,2010.

[5] 安成强,刘新院,陈梨,等.锌锰系磷化膜硅酸钠封闭工艺研究[J].表面技术,2012,41(3):84-86.
An C Q, Liu X Y, Chen L, et al. Study on process of sodium silicate sealing for zinc-manganese phosphate coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 84-86 (in Chinese).

[6] Lin B L, Lu J T. Self-healing mechanism of composite coatings obtained by phosphating and silicate sol post-sealing[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2723-2728.

[7] 齐迎萍,李振兴,邵帅,等.磷化与封护处理对铁质文物的保护作用[J].腐蚀与防护,2018,39(4):318-322.
Qi Y P, Li Z X, Shao S, et al. Protection of phosphating and sealing for iron cultural relics[J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(4): 318-322 (in Chinese).

[8] 张彤丹,曹中秋,张媛,等.纳米化对Ag-50Ni在H₃PO₄介质中腐蚀电化学行为影响[J].沈阳师范大学学报(自然科学版),2012,30(1):85-89.
Zhang T D, Cao Z Q, Zhang Y, et al. On corrosion electrochemical behaviors of nanocrystalline bulk Ag-50Ni alloy in H₃PO₄ solution[J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science Edition), 2012, 30(1): 85-89 (in Chinese).

[9] Chen H X, Kong D J. Effects of laser remelting speeds on microstructure, immersion corrosion, and electrochemical corrosion of arc-sprayed amorphous Al-Ti-Ni coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019 (771): 584-594.

[10] Xu Y Z, Liu L, Xu C B, et al. Electrochemical characteristics of the dynamic progression of erosion-corrosion under different flow conditions and their effects on corrosion rate calculation[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020(24): 2511-2524.

[11] 吕丹丹.铁表面构建烷基硅烷超疏水涂层及其耐蚀性能研究[D].济南:山东大学,2017.

[12] 高正源,曹献龙,刘浪,等.镁合金表面有机/无机杂化涂层的性能[J].材料研究学报,2017,31(3):211-218.
Gao Z Y, Cao X L, Liu L, et al. Properties of organic/inorganic hybrid coatings formed on magnesium alloy surface[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31 (3): 211-218 (in Chinese).