

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.08.001

钼酸钠对 AZ31B 镁合金磷化膜耐蚀性能的影响

孟学林¹, 梁金禄², 尹 丽^{1*}

(1. 广西工业职业技术学院, 广西南宁 530001; 2. 北部湾大学, 广西钦州 535011)

摘要: 为进一步提高 AZ31B 镁合金表面磷化膜的耐蚀性能, 在磷化液中添加钼酸钠。研究了钼酸钠质量浓度对磷化膜的表面形貌、成分和耐蚀性能的影响, 结果表明: 随着钼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 1.4 g/L, 磷化膜的元素组成未变, 都以 Zn、O 和 P 元素为主, 但 Mo 元素的质量分数呈先升高后降低的趋势, 磷化膜先趋于平整致密而后变差, 导致耐蚀性能先逐步改善而后下降。钼酸钠质量浓度为 1.0 g/L 时获得的磷化膜较平整致密, 其溶液电阻和电荷转移电阻分别达到 $69.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $6.36 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 耐点滴时间长达 218 s, 该磷化膜的耐蚀性能最好, 主要归因于适量钼酸钠促进磷化膜更快形成并使磷化膜的致密性提高, 有效阻碍腐蚀介质渗透, 抵抗腐蚀能力增强。

关键词: 磷化膜; 耐蚀性能; AZ31B 镁合金; 钼酸钠

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Influence of Sodium Molybdate on Corrosion Resistance of Phosphating Film on AZ31B Magnesium Alloy

MENG Xuelin¹, LIANG Jinlu², YIN Li^{1*}

(1. Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry, Nanning 530001, China;

2. Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China)

Abstract: Phosphating film was prepared on AZ31B magnesium alloy from the phosphating solution containing sodium molybdate in order to improve its corrosion resistance, and the influence of the mass concentration of sodium molybdate on the surface morphology, components and corrosion resistance of phosphating film was studied. The results showed that with the increase of the mass concentration of sodium molybdate from 0 g/L to 1.4 g/L, the elemental composition of phosphating film was unchanged, mainly composed of Zn, O and P, however the mass fraction of Mo increased first and then decreased, the flatness and compactness improved first and then worsened, leading to the gradual improvement of corrosion resistance and then decreasing. The phosphating film obtained with 1.0 g/L sodium molybdate was smooth and compact, of which the solution resistance and charge transfer resistance was $69.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $6.36 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively, and the resistance time to copper sulfate corrosion reached 218 s. This phosphating film exhibited the best corrosion resistance, which was mainly attributed to moderate sodium molybdate promote faster formation of phosphating film and improve the compactness, which can effectively hinder the penetration of corrosive media and enhance the corrosion resistance.

Keywords: phosphating film; corrosion resistance; AZ31B magnesium alloy; sodium molybdate

收稿日期: 2021-08-12

修回日期: 2021-10-10

*通信作者: 尹丽(1981—), 硕士, 副教授, 研究方向: 化学工程、材料工程, email: longjun_6666@126.com

基金项目: 广西高校中青年教师基础能力提升项目(2017KY1171)

镁合金的耐蚀性能不理想,制约其应用范围进一步拓展。通过表面处理提高镁合金的耐蚀性能,成为拓展镁合金应用范围的关键。研究表明,采用微弧氧化、化学转化、化学镀、气相沉积和电沉积等工艺,都能有效提高镁合金的耐蚀性能^[1-5]。磷化是常用的化学转化工艺之一,具有工艺简单、成本低廉等优点,而且不导电、性质稳定的磷化膜能抑制镁合金表面微电池的形成,起到良好的腐蚀防护作用。

为进一步提高镁合金表面磷化膜的耐蚀性能,国内外学者在磷化液配方改进、磷化工艺参数优化等方面做了大量工作,取得一些成果^[6-8]。其中,在磷化液中添加钼酸钠被证实具有较好的效果,可以明显提高磷化膜的耐蚀性能。然而这方面的研究尚处于探索阶段,有待于继续研究,优化钼酸钠质量浓度对进一步镁合金表面磷化膜的耐蚀性能具有重要意义。笔者在磷化液中加入钼酸钠,并通过单因素实验考察钼酸钠质量浓度对磷化膜的表面形貌、成分和耐蚀性能的影响,以期为提高镁合金的耐蚀性能提供参考。

1 实验

1.1 材料和试剂

AZ31B镁合金试片的尺寸为34 mm×20 mm×3 mm,依次经打磨、脱脂、活化、清洗和吹干处理。预处理使用的试剂主要有氢氧化钠、碳酸钠等,磷化使用的试剂主要有氧化锌、硝酸锌、磷酸、柠檬酸、氟化钠等。

1.2 磷化膜制备

磷化液配方为:氧化锌 6~8 g/L、硝酸锌 4~6 g/L、磷酸 38~40 g/L、柠檬酸 3~5 g/L、氟化钠 1~2 g/L。磷化工艺参数为:温度 50 °C、时间 15 min。在磷化液中分别添加 0.3 g/L、0.6 g/L、1.0 g/L、1.4 g/L 钼酸钠,搅拌使钼酸钠溶解后,将镁合金试片浸入磷化液中,镁合金表面发生化学和电化学反应生成磷化膜。

1.3 表征与测试

采用配备了能谱仪的JSM-6480LV型扫描电镜对磷化膜的表面形貌和成分进行表征,加速电压为 10 kV,放大倍数为 800 倍,采集模式为面扫描。

采用 SJ-210 型表面粗糙度仪测量磷化膜的表面粗糙度,每个试样都测量 3 次,结果取平均值。

采用 CHI660E 型电化学工作站测试阻抗谱,对磷化膜的耐蚀性能进行评价。采用标准三电极体系:磷化膜试样作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片作为辅助电极。先将试样在 3.5% 氯化钠溶液中浸泡一段时间,待体系达到稳态后开始测试,扫描频率为 10^{-2} ~ 10^5 Hz。测试结束后,采用电化学工作站配置的软件进行拟合,得到溶液电阻(R_s)、膜层电阻(R_f)和电荷转移电阻(R_{ct})。

采用点滴实验测试磷化膜的耐点滴时间,检测溶液配方为:硫酸铜 41 g/L、0.1 mol/L 的盐酸 15 g/L、氯化钠 35 g/L。取一滴溶液滴在试样表面,液滴从淡蓝色变成淡黄色经历的时间称为耐点滴时间。此外,在 3% 氯化钠溶液中进行全浸腐蚀实验,实验周期为 48 h。每隔 12 h 观察试样的腐蚀情况并记录,实验后清洗试样随即吹干,采用扫描电镜观察腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 钼酸钠对磷化膜表面形貌的影响

图 1 所示为不同磷化膜的表面形貌。可以看出,随着钼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 1.0 g/L,磷化膜晶粒间的空隙变小,致密性提高。结合钼酸钠的作用机理,认为主要有两方面原因^[9-10]:(1)钼酸钠在呈酸性的磷化液中展现出强氧化性,使基体表面去极化,促进磷化膜更快形成。(2)钼酸根离子与磷化液中的正磷酸根发生反应,生成杂多钼酸根离子吸附在磷化膜表面,也能促进磷化膜更快形成,同时在磷化膜表面形成一层钼酸盐络合膜,有助于修复磷化膜的结晶缺陷。因此,适当增加钼酸钠质量浓度,钼酸钠起到越来越好的氧化加速和缓蚀成膜双重作用,使磷化膜的致密性提高。如图 1(d)所示,钼酸钠 1.0 g/L 时所获得磷化膜的致密性较好。但随着钼酸钠质量浓度从 1.0 g/L 增加到 1.4 g/L,磷化膜结晶粗化,致密性降低。其原因是钼酸钠质量浓度超过一定限度,由于磷化液中过量的钼酸钠氧化性太强,导致基体表面出现一定程度的钝化,磷化成膜过程受到阻碍。

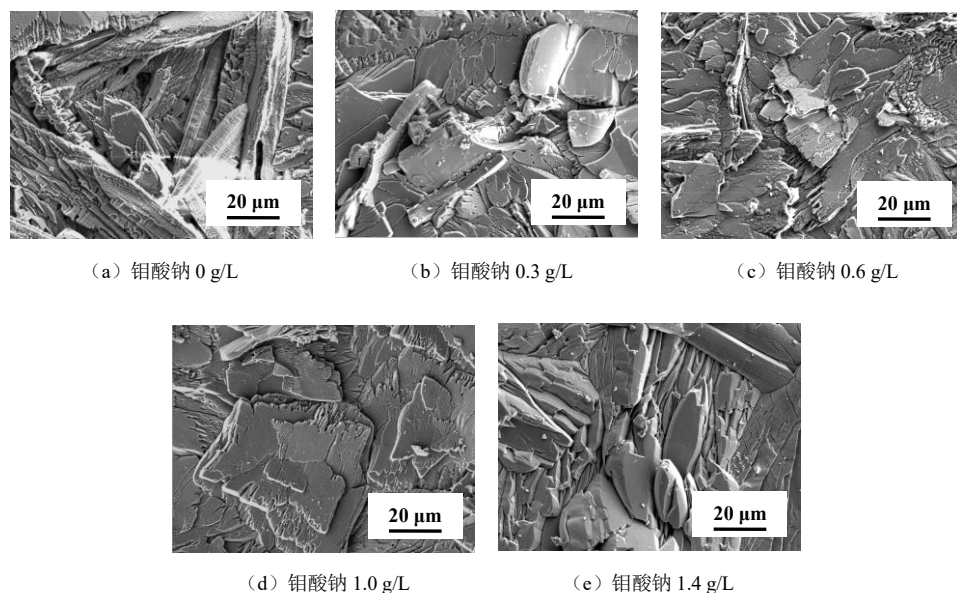


图 1 不同磷化膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of different phosphating films

图 2 所示为不同磷化膜的表面粗糙度。随着钼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 1.0 g/L, 表面粗糙度从 1.137 μm 减小到 0.986 μm , 反映出磷化膜表面微观平整度逐步改善, 也说明磷化膜的致密性提高。但随着钼酸钠质量浓度从 1.0 g/L 增加到 1.4 g/L, 表面粗糙度从 0.986 μm 增大到 1.013 μm , 反映出磷化膜表面微观平整度变差, 即磷化膜的致密性降低, 与表面形貌分析结果相吻合。

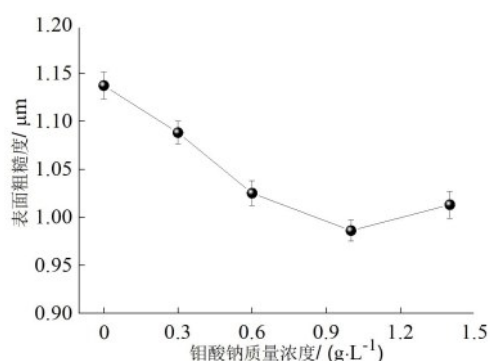


图 2 不同磷化膜的表面粗糙度

Fig.2 Surface roughness of different phosphating films

2.2 钼酸钠对磷化膜成分的影响

表 1 所示为不同磷化膜的成分。可知不同磷化膜都含有 Zn、P、O、C 和 Mo 元素, 且都以 Zn、O 和 P 元素为主。钼酸根离子与磷化液中的正磷酸根发生反应会在磷化膜表面形成一层钼酸盐络合膜, 因此

在磷化膜中检测到 Mo 元素。

随着钼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 1.0 g/L, 磷化膜中 Mo 元素的质量分数呈升高的趋势, 证实了适当增加钼酸钠质量浓度, 钼酸钠起到越来越好的氧化加速和缓蚀成膜双重作用。但随着钼酸钠质量浓度从 1.0 g/L 增加到 1.4 g/L, 磷化膜中 Mo 元素的质量分数呈降低的趋势, 证实了当钼酸钠质量浓度超过一定限度会阻碍磷化膜成膜。

表 1 不同磷化膜的成分

Tab.1 Components of different phosphating films

| $C_{(\text{钼酸钠})}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 元素质量分数 / % | | | | |
|---|------------|-------|-------|------|------|
| | Zn | P | O | C | Mo |
| 0.0 | 38.48 | 14.36 | 37.85 | 9.31 | — |
| 0.3 | 39.44 | 14.08 | 37.14 | 9.07 | 0.27 |
| 0.6 | 39.31 | 13.91 | 37.05 | 9.04 | 0.69 |
| 1.0 | 40.02 | 14.26 | 36.43 | 8.36 | 0.93 |
| 1.4 | 39.28 | 14.02 | 36.79 | 9.13 | 0.78 |

2.3 钼酸钠对磷化膜耐蚀性能的影响

2.3.1 阻抗谱

图 3 所示为不同磷化膜的 Nyquist 图。可以看出, 不同磷化膜都呈单一容抗弧, 随着钼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 1.0 g/L, 容抗弧半径逐渐增大, 但随着钼酸钠质量浓度从 1.0 g/L 增加到 1.4 g/L, 容抗弧半径反而减小。

研究表明,容抗弧半径与耐蚀性能之间存在相关性,容抗弧半径越大,腐蚀过程中发生电荷转移越困难,即磷化膜的耐蚀性能越好^[11-12]。依据容抗弧大小可以判定钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜的耐蚀性能最好,其次为钼酸钠 1.4 g/L 所获得磷化膜、钼酸钠 0.6 g/L 所获得磷化膜、钼酸钠 0.3 g/L 所获得磷化膜,未添加钼酸钠所获得磷化膜的耐蚀性能最差。

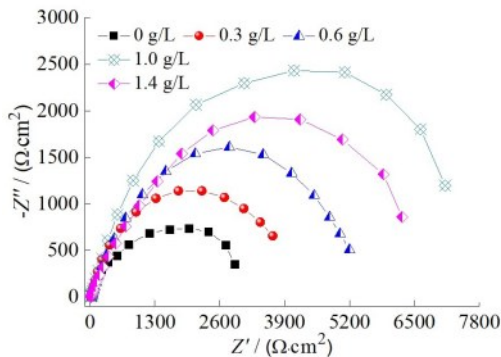


图3 不同磷化膜的Nyquist图

Fig.3 Nyquist plot of different phosphating films

不同磷化膜的膜层电阻为 $28 \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 62 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 都很小,可以忽略其影响。膜层电阻反映磷化膜阻碍腐蚀介质向其内部渗透的能力,电荷转移电阻则表征磷化膜表面发生电荷转移的难易程度,两者都是越大对应磷化膜的耐蚀性能越好^[13-14]。不同磷化膜的电荷转移电阻分别为 $2.45 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $3.25 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $4.52 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $6.36 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $5.47 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,可知随着钼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 1.0 g/L,电荷转移电阻均呈增大的趋势,表明磷化膜阻碍腐蚀介质向其内部渗透的能力逐渐增强,磷化膜表面发生电荷转移更困难。但随着钼酸钠质量浓度从 1.0 g/L 增加到 1.4 g/L,电荷转移电阻均呈减小的趋势,表明磷化膜阻碍腐蚀介质向其内部渗透的能力减弱,磷化膜表面发生电荷转移的难度降低。钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜的电荷转移电阻最大,该磷化膜展现出较强的阻碍腐蚀介质渗透和电荷转移的能力。

2.3.2 耐点滴时间

图4所示为不同磷化膜的耐点滴时间。可以看出,随着钼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 1.0 g/L,耐点滴时间从 174 s 延长到 218 s,说明磷化膜的耐蚀性能逐步提高。但随着钼酸钠质量浓度从 1.0 g/L 增加到 1.4 g/L,耐点滴时间从 218 s 缩短到 209 s,表明钼酸钠质量浓度超过一定限度使磷化膜的耐蚀性能下降。

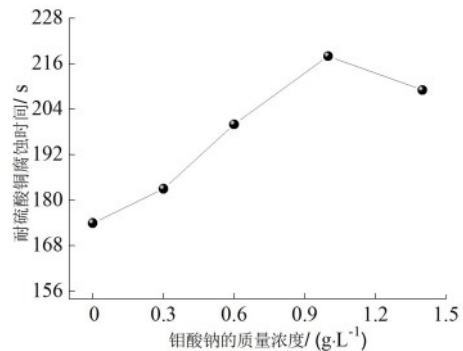


图4 不同磷化膜的耐腐蚀时间

Fig.4 Corrosion resistance time of different phosphating films

2.3.3 全浸腐蚀情况

表2所示为不同磷化膜在 3% 氯化钠溶液中浸泡不同时间的腐蚀情况。在 3% 氯化钠溶液中浸泡 12 h 后,未添加钼酸钠所获得磷化膜出现了零散黄褐色的锈斑,而其它 4 种磷化膜均未出现明显的腐蚀。浸泡 24 h 后,未添加钼酸钠所获得磷化膜局部出现黄褐色锈斑,锈斑覆盖面积超过 10%。此时钼酸钠 0.3 g/L、钼酸钠 0.6 g/L 和钼酸钠 1.4 g/L 所获得磷化膜也出现了不同程度的锈蚀,而钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜仍未出现明显的腐蚀。随着浸泡时间延长,所有 5 种磷化膜的腐蚀程度明显加重。当浸泡 48 h 后,未添加钼酸钠所获得磷化膜的腐蚀程度很严重,锈斑覆盖面积超过 50%。此时钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜腐蚀程度相对较轻,锈斑覆盖面积约占 20%。

表 2 不同磷化膜的腐蚀情况
Tab.2 Corrosion situation of different phosphating films

| $C_{\text{钼酸钠}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 腐蚀情况 | | | |
|---|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 浸泡 12 h | 浸泡 24 h | 浸泡 36 h | 浸泡 48 h |
| 0.0 | 出现零散黄褐色的锈斑 | 轻度腐蚀,锈斑覆盖面积超过 10% | 腐蚀加重,锈斑覆盖面积约占 30% | 腐蚀严重,锈斑覆盖面积超过 50% |
| 0.3 | 出现腐蚀迹象 | 轻度腐蚀,出现零散黄褐色的锈斑 | 腐蚀加重,锈斑覆盖面积约占 30% | 腐蚀严重,锈斑覆盖面积超过 40% |
| 0.6 | 未出现锈斑 | 轻度腐蚀,出现零散黄褐色的锈斑 | 腐蚀加重,锈斑覆盖面积约占 20% | 腐蚀严重,锈斑覆盖面积接近 40% |
| 1.0 | 未出现锈斑 | 出现腐蚀迹象 | 轻度腐蚀,锈斑覆盖面积接近 10% | 腐蚀加重,锈斑覆盖面积超过 20% |
| 1.4 | 未出现锈斑 | 轻度腐蚀,出现零散黄褐色的锈斑 | 轻度腐蚀,锈斑覆盖面积超过 10% | 腐蚀加重,锈斑覆盖面积超过 30% |

2.3.4 腐蚀形貌

图 5 所示为不同磷化膜在 3% 氯化钠溶液中浸泡 48 h 后的表面形貌。可以看出,未添加钼酸钠和钼酸钠 1.4 g/L 所获得磷化膜的腐蚀程度都很严重,钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜的腐蚀程度相对较轻。这进一步证实钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜展现出良好的耐蚀性能。

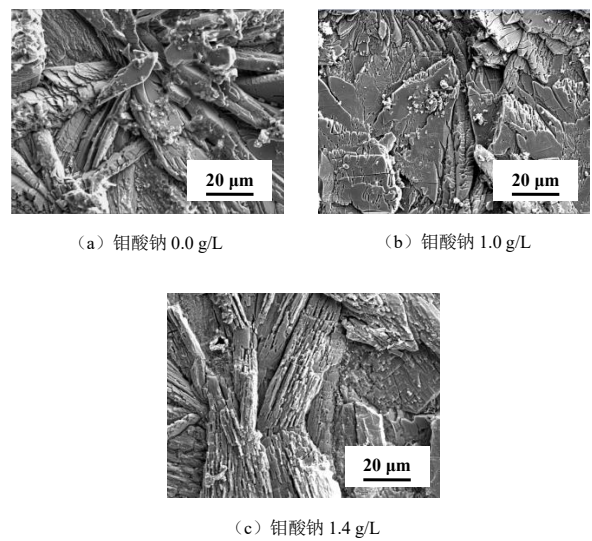


图 5 不同磷化膜的腐蚀形貌
Fig.5 Corrosion morphology of different phosphating films

综上所述,电化学测试、点滴实验与全浸腐蚀实验结果相吻合。钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜的耐蚀性能最好,主要归因于适量钼酸钠促进磷化膜更

快形成并使磷化膜的致密性提高,有效阻碍腐蚀介质渗透,抵抗腐蚀能力增强。

3 结 论

(1)钼酸钠对磷化膜的表面形貌、成分和耐蚀性能都有一定影响。适当增加钼酸钠质量浓度使磷化膜表面平整度和致密性明显改善,耐蚀性能逐步提高。但钼酸钠质量浓度超过一定限度会阻碍磷化成膜,导致磷化膜的耐蚀性能下降。

(2)适量钼酸钠能促进磷化膜更快形成并使磷化膜的致密性提高,有效阻碍腐蚀介质渗透,抵抗腐蚀能力增强。钼酸钠 1.0 g/L 所获得磷化膜的膜层电阻和电荷转移电阻均最大,分别达到 $5.92\times10^2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $6.36\times10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,耐点滴时间长达 218 s,该磷化膜展现出良好的耐蚀性能。

参考文献

[1] 李文杰, 马安博. AZ91D 铸造镁合金微弧氧化技术应用研究[J]. 轻合金加工技术, 2018, 46(10): 48-53.

[2] 崔作兴, 顾云飞, 邵忠财, 等. 镁合金化学转化膜的制备及其性能研究[J]. 分子科学学报, 2012, 28(1): 57-61.

[3] 蔡毅仁, 王旭东, 刘俊珺, 等. 镁合金化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层及腐蚀防护机理研究[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 47-52.

[4] Arthanari S, Ananth A, Boo J H, et al. Protective performance of plasma-enhanced chemical vapor-deposited ethyl cyclohexane coating on magnesium alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(9): 11665.

[5] Huang G, Fu W, Zhou J, et al. Comparison of cold

- sprayed and arc sprayed Zn15Al alloy coating on AZ91D magnesium substrate[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, 66(4): 454-463.
- [6] 周虎亮, 周勇, 陈钇江, 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.
- [7] 陈阳, 郝建军, 郭雪, 等. 镁合金磷化工艺的研究[J]. *电镀与环保*, 2015, 35(4): 49-51.
- [8] Hafeez M A, Farooq A, Saleem A, et al. Phosphate chemical conversion coatings for magnesium alloys: a review [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17(4): 827-849.
- [9] 李现涛. 钼酸钠常温磷化液的研究与应用[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2008.
- [10] 李现涛, 魏雨. 钼酸钠在常温磷化中的作用[J]. *材料保护*, 2009, 42(2): 35-36.
- [11] 董庚益, 沙桂英, 刘腾, 等. Sr 含量对 Mg-1Ca-1.4Zn 合金组织与腐蚀行为的影响[J]. *轻合金加工技术*, 2019, 47(8): 57-61.
- [12] 陈俊超, 张林海. 工艺参数对 Q345 钢锌系磷化膜耐腐蚀性能的影响[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(8): 18-21.
- [13] 汪敏, 蔡兰坤, 唐艺婧, 等. 带锈青铜表面超疏水薄膜的制备及防腐性能研究 [J]. *表面技术*, 2020, 49(11): 50-57.
- [14] 陈琳, 张刘叶, 魏帆, 等. AZ31B 镁合金在硝酸镧复合电解液中的电化学行为[J]. *轻合金加工技术*, 2017, 45(12): 47-52.