

吴海江◎著

环境友好型 热镀锌钢和镁合金 无铬保护膜的研究

HUANJIANG YOUHAOXING REDUXINGANG HE MEIHEJIN
WUGE BAOHUMO DE YANJIU



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

环境友好型热镀锌钢和镁合金 无铬保护膜的研究

吴海江 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

• 北京 •

内 容 提 要

本书系统地研究了热镀锌钢表面钼酸盐转化膜、铈盐转化膜、硅烷膜和钼酸盐、铈盐改进型硅烷复合膜及镁合金表面硅烷膜、碳纳米管/硅烷复合膜的制备工艺,分析了膜层的生长、结构和耐蚀性能,重点探讨了各种膜层的成膜机制和耐蚀机理。各章内容即相互独立又密切联系,以作者的研究成果为主,同时兼顾了本领域的其他主要成就。

本书主要适用于从事金属材料腐蚀与防护领域研究的科技工作者、在校研究生、大学生,也可供工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境友好型热镀锌钢和镁合金无铬保护膜的研究 /
吴海江著. — 北京:中国水利水电出版社, 2016. 12
ISBN 978-7-5170-5110-7

I. ①环… II. ①吴… III. ①钢—热浸锌—金属涂层
—研究②镁合金—金属涂层—研究 IV. ①TG174.443
②TG146.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第324226号

书 名	环境友好型热镀锌钢和镁合金无铬保护膜的研究 HUANJING YOUHAOXING REDUXINGANG HE MEIHEJIN WUGE BAOHUMO DE YANJIU
作 者	吴海江 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京智博尚书文化传媒有限公司
印 刷	北京市媛明印刷厂
规 格	170mm×240mm 16开本 11.75印张 181千字
版 次	2017年4月第1版 2017年4月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	42.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换
版权所有·侵权必究

前 言

热浸镀锌钢板的耐蚀性能优良,在建筑、汽车、电力、机械、家电等领域有着广泛的应用。镁合金具有密度低、导热性好、比强度高、减震性良好、生物相容性好、电子屏蔽能力强、机加工性能稳定和易回收等一系列优点,被认为是 21 世纪最富有开发和应用潜力的“绿色工程材料”,广泛用于航空航天飞行器、汽车制造、生物医学、电子通信、光学仪器和计算机制造等领域。不过,热镀锌件以密排堆放的方式在湿热和通风不好的环境中储运时,在镀层表面常常产生严重影响产品使用性能的白锈,而镁合金的化学性质亦非常活泼,极易与氧、水汽等发生作用,耐蚀性差成为限制其应用的重要阻碍。传统上采取铬酸盐钝化处理来提高热镀锌钢和镁合金的耐蚀能力,但因处理液中的六价铬有剧毒且致癌,污染环境和危害人体健康。因此,随着近年来国家对节能减排和环境的日益重视,研发环境友好型无铬钝化工艺有着十分的紧迫性。

本书系统地研究了热镀锌钢表面钼酸盐转化膜、铈盐转化膜、硅烷膜和钼酸盐、铈盐改进型硅烷复合膜及镁合金表面硅烷膜、碳纳米管/硅烷复合膜的制备工艺,提出了各类膜层的最佳成膜工艺参数范围;分析了热镀锌钢表面钼酸盐转化膜和铈盐转化膜的生长过程;借助中性盐雾腐蚀试验、点滴试验、全浸盐水浸泡试验和 $E-t$ 曲线、线性极化曲线、电化学阻抗谱等测试手段,对各膜层的耐蚀性能进行了研究;采用 SEM、EDS、XRD、XPS、AES 和红外光谱等分析测试技术,对各膜层的表面微观形貌、化学成分和结构进行了观察和分析;详细探讨了各类膜层的成膜机制和耐蚀机理。

本书作者于 21 世纪初攻读博士学位始涉足金属材料腐蚀与防护领域,它凝聚了作者十余年的心血。该书从选题、结构安排、写作直至最后定稿,作者的博士生导师卢锦堂教授都给予了精心的指导。书稿凝结着卢老师的心血与睿智,学生谨向导师致上最诚挚的谢意!

本书的部分研究工作获得了湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ2064)和湖南省教育厅资助科研项目(15B213)的资助。对杨飞英在本书的撰写过程中的协助表示感谢,同时也衷心地感谢本著作中被引用文献资料的作者们。

由于作者水平所限,本书中难免存在错误和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

吴海江

2016 年 8 月

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 热镀锌钢和镁合金的腐蚀	1
1.2.1 热镀锌钢的腐蚀	1
1.2.2 镁合金的腐蚀	2
1.3 热镀锌钢和镁合金的铬酸盐钝化	2
1.4 无机盐钝化研究现状	4
1.4.1 钼酸盐钝化	4
1.4.2 稀土金属盐处理	8
1.4.3 硅酸盐钝化	13
1.4.4 钨酸盐钝化	15
1.4.5 锆盐钝化	15
1.4.6 含钴溶液钝化	16
1.5 有机物钝化研究现状	16
1.5.1 硅烷处理	16
1.5.2 植酸钝化	21
1.5.3 单宁酸钝化	22
1.5.4 乙烯共聚物乳液钝化	23
1.5.5 有机螯合物钝化	24
1.5.6 丙烯酸树脂钝化	25
1.5.7 新型无铬树脂处理	25
1.5.8 环氧树脂钝化	26
1.6 研究背景和研究意义	27
参考文献	28
第2章 热镀锌钢钼酸盐转化膜的研究	41
2.1 引言	41
2.2 实验部分	41
2.2.1 实验基体材料	41
2.2.2 热镀锌试样的制备	41
2.2.3 实验主要试剂及仪器	42

2.3	研究方法	42
2.3.1	膜层结合力的测定	42
2.3.2	膜的生长试验	43
2.3.3	耐蚀性能研究方法	43
2.3.4	膜层的组织形貌、结构及成分分析	45
2.4	钼酸盐转化膜工艺研究	45
2.4.1	成膜工艺的选择和确定	45
2.4.2	正交试验设计	46
2.4.3	正交试验数据分析	46
2.4.4	补充试验	50
2.4.5	最佳成膜工艺范围的确定	52
2.5	钼酸盐转化膜的组成与结构研究	53
2.5.1	转化膜的成分分析	53
2.5.2	深度分析	54
2.5.3	转化膜中元素价态分析	55
2.5.4	X 射线相分析	57
2.6	钼酸盐转化膜的成膜机理研究	57
2.6.1	钼酸盐转化膜的生长热力学分析	57
2.6.2	钼酸盐转化膜的生长动力学规律	59
2.6.3	钼酸盐转化膜的生长过程	60
2.6.4	钼酸盐转化膜的成膜机理	62
2.7	钼酸盐转化膜耐蚀性能及其耐蚀机理研究	64
2.7.1	钼酸盐转化膜的盐雾试验 (NSS)	64
2.7.2	钼酸盐转化膜的耐盐水浸泡性能	65
2.7.3	钼酸盐转化膜的电化学测试	66
2.7.4	钼酸盐转化膜的耐蚀机理	71
2.8	本章小结	72
	参考文献	73
第 3 章	热镀锌钢钼盐转化膜的研究	75
3.1	引言	75
3.2	实验部分	75
3.2.1	实验基体材料	75
3.2.2	热镀锌试样的制备	75
3.2.3	实验主要试剂及仪器	75
3.3	研究方法	76
3.3.1	膜层结合力的测定	76

3.3.2	膜的生长试验	76
3.3.3	耐蚀性能研究方法	76
3.3.4	膜层的组织形貌、结构及成分分析	77
3.4	铈盐转化膜工艺研究	77
3.4.1	成膜工艺的选择和确定	77
3.4.2	正交试验设计	78
3.4.3	正交试验数据分析	78
3.4.4	补充试验	83
3.4.5	最佳成膜工艺范围的确定	83
3.5	铈盐转化膜的组成与结构研究	84
3.5.1	铈盐转化膜的成分分析	84
3.5.2	深度分析	86
3.5.3	铈盐转化膜中元素价态分析	87
3.5.4	X 射线相分析	88
3.6	铈盐转化膜成膜机理的研究	89
3.6.1	铈盐转化膜成膜的热力学分析	89
3.6.2	铈盐转化膜的成膜动力学规律	92
3.6.3	铈盐转化膜的生长过程	93
3.6.4	铈盐转化膜的成膜机理	96
3.7	铈盐转化膜的耐蚀性能及其耐蚀机理研究	97
3.7.1	铈盐转化膜的盐雾试验 (NSS)	97
3.7.2	铈盐转化膜的耐盐水浸泡性能	98
3.7.3	铈盐转化膜的电化学测试	99
3.7.4	铈盐转化膜的耐蚀机理	103
3.8	本章小结	104
	参考文献	105
第 4 章	热镀锌钢硅烷化处理研究	108
4.1	引言	108
4.2	实验部分	108
4.2.1	实验基体材料	108
4.2.2	热镀锌试样的制备	109
4.2.3	实验主要试剂及仪器	109
4.3	研究方法	109
4.3.1	耐蚀性能研究方法	109
4.3.2	膜层的组织形貌、结构及成分分析	110
4.4	硅烷膜成膜工艺研究	110

4.4.1	试验用硅烷的化学性质	110
4.4.2	硅烷的水解	110
4.4.3	硅烷膜成膜工艺的选择和确定	111
4.4.4	正交试验设计	112
4.4.5	正交试验数据分析	112
4.4.6	单因素补充说明试验	116
4.4.7	硅烷膜最佳成膜工艺范围的确定	120
4.5	硅烷膜与热镀锌层的结合机理研究	120
4.5.1	硅烷膜的微观形貌	120
4.5.2	反射吸收红外光谱 (RA-IR) 分析	121
4.5.3	XPS 分析	122
4.5.4	AES 分析	124
4.5.5	硅烷膜与热镀锌层的结合机理	125
4.6	硅烷膜的耐蚀性能及其耐蚀机理研究	127
4.6.1	硅烷膜的盐雾试验 (NSS)	127
4.6.2	硅烷膜的耐盐水浸泡试验	128
4.6.3	硅烷膜的电化学测试	128
4.6.4	硅烷膜的耐蚀机理	132
4.7	本章小结	133
	参考文献	134
第 5 章	热镀锌钢改进型硅烷复合膜层的研究	137
5.1	引言	137
5.2	实验部分	137
5.2.1	实验基体材料	137
5.2.2	热镀锌试样的制备	137
5.2.3	实验主要试剂及仪器	138
5.3	研究方法	138
5.3.1	耐蚀性能研究方法	138
5.3.2	膜层的组织形貌、结构及成分分析	138
5.4	改进型硅烷复合膜层的制备	139
5.4.1	两步处理工艺的确定	139
5.4.2	一步处理工艺的确定	139
5.5	改进型硅烷复合膜的微观形貌	141
5.6	改进型硅烷复合膜层的组成与结构研究	142
5.6.1	反射吸收红外光谱 (RA-IR) 分析	142
5.6.2	XPS 分析	143

5.6.3 AES 分析	148
5.7 改进型硅烷复合膜层的耐蚀性能及其耐蚀机理	151
5.7.1 改进型硅烷复合膜的盐雾试验 (NSS)	151
5.7.2 改进型硅烷复合膜的耐盐水浸泡试验	152
5.7.3 改进型硅烷复合膜的电化学测试	153
5.7.4 改性硅烷复合膜的耐蚀机理	155
5.8 本书研究的几种膜层耐蚀性能的比较	156
5.8.1 盐雾试验 (NSS)	156
5.8.2 极化曲线结果比较	157
5.8.3 EIS 结果比较	158
5.9 本章小结	159
参考文献	160
第 6 章 镁合金碳纳米管/硅烷复合膜的研究	162
6.1 引言	162
6.2 实验部分	163
6.2.1 基体前处理	163
6.2.2 实验主要试剂及仪器	163
6.3 研究方法	165
6.3.1 耐蚀性能研究方法	165
6.3.2 膜层的组织形貌、结构及成分分析	166
6.4 单一硅烷膜的研究	166
6.4.1 单一硅烷膜制备	166
6.4.2 碳纳米管/硅烷复合膜制备	166
6.4.3 正交试验设计	167
6.4.4 正交试验数据分析	167
6.4.5 硅烷膜的表面形貌和成分	169
6.5 碳纳米管对硅烷膜耐蚀性能的影响	170
6.5.1 点滴试验	170
6.5.2 中性盐雾试验	171
6.5.3 全浸腐蚀试验	172
6.5.4 $E-t$ 曲线	173
6.6 本章小结	174
参考文献	175

第 1 章 绪论

1.1 引言

热浸镀锌涂层是钢铁防大气腐蚀的一种经济、有效的方法。与其他防腐蚀方法相比,在镀层的物理屏障保护与电化学保护结合保护特性、镀层的致密性、镀层的耐久性、镀层免维护性、镀层与基体的结合力、镀层的经济性以及工艺对钢件形状、尺寸的适应性、生产的高效性上,热浸镀锌都具有独特的、无可比拟的优势。多年来世界各国除大量生产用于汽车行业及日常民用的镀锌钢板、钢管及钢丝等半成品热镀锌产品外,对许多成品工件如输电铁塔、线路金具、高速公路护栏、路灯杆及标志牌等均采用热浸镀锌方法防护。随着近年来热镀锌钢在桥梁、建筑钢结构及钢筋、通信微波塔、矿山机械、造船等方面的成功应用,更拓宽了热浸镀锌技术的应用前景^[1]。

镁合金具有密度低、导热性好、比强度高、减震性良好、生物相容性好、电子屏蔽能力强、机加工性能稳定和易回收等一系列优点,被认为是 21 世纪最富有开发和应用潜力的“绿色工程材料”,广泛用于航空航天飞行器、汽车制造、生物医学、电子通信、光学仪器和计算机制造等领域^[2-5]。在《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020 年)》中就指出,预计到 2020 年,以高强轻质镁合金等为代表的新型材料将得到大规模应用^[6]。

1.2 热镀锌钢和镁合金的腐蚀

1.2.1 热镀锌钢的腐蚀

通常, Zn 在大气暴露环境中几乎不发生变化,具有良好的耐蚀性能。不过,

如果新镀好的热镀锌件以密排堆放的方式在湿热和通风不好的环境中储运时,在镀层表面会形成白色或灰色的粉状腐蚀产物,这种腐蚀产物就是通常所说的“白锈”^[7,8],它是一种含 ZnO 、 ZnCO_3 、 $4\text{ZnCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 非水溶性碳酸锌盐及氧化锌盐的混合物。一般说来,当镀件表面白锈的量不多时,不会对镀层的防腐性能造成影响,它会随着镀锌件表面干燥而逐渐消失。但是如果运输或储存方式不当,白锈也可能变得很严重,不但影响产品的外观,甚至会降低镀锌件的使用寿命。热镀锌层白锈的产生长期以来都是影响镀锌产品和工程质量的难题,是产品和工程质量验收争论的焦点,镀锌企业和施工单位也经常为此而困扰。

1.2.2 镁合金的腐蚀

镁合金化学性质非常活泼,极易与氧、水汽等发生作用,在其表面上会形成一层很薄的多孔状氧化膜^[9],这种结构对镁合金基体起不到有效的腐蚀防护作用,而且膜层较脆,远不像铝合金氧化膜那么结实,所以镁合金的耐蚀性较差^[10,11],发展遇到瓶颈,大大限制了它的实际应用。

一般而言,腐蚀是一个电化学过程,在电势差的驱动下,金属离子或离子团向一个电极移动(氧化反应),在另一个电极上发生析氢(还原反应)。这两个半电池通过其中一半上的金属和另一半上的电解质联系起来,形成回路。因此,降低回路中的电流可以控制腐蚀。基于此,添加膜层使之成为基体与腐蚀环境之间重要的屏障,实现了抑制金属材料腐蚀的目的。

1.3 热镀锌钢和镁合金的铬酸盐钝化

热镀锌钢和镁合金最常见的附加防护措施是铬酸盐钝化处理。钝化处理就是金属表面经阳极氧化或化学方法处理,由活泼态转变成不活泼态(钝化态)的过程。实际的钝化处理过程依赖于金属表面的电化学反应过程,其中包括一个阳极溶解步骤,这个过程中金属表面被氧化,与之伴随的阴极过程使钝化液中的某些

离子被还原,产生的低价离子与金属的腐蚀产物一起组成表面的钝化膜^[12]。热镀锌钢和镁合金经铬酸盐钝化后,可在其表面形成一层含有三价铬和六价铬的双氧化态致密钝化膜层,前者为不溶性,构成了钝化膜的骨架,使膜层具有一定厚度和强度,产生绝缘障碍层效应,当钝化膜局部破坏时,后者将产生再钝化作用,使钝化膜具有自修复效应,故耐蚀性很好^[13, 14]。

由于铬酸盐钝化成本低廉,使用简单,而且钝化后所得膜层耐蚀性极好,可满足多种要求,因而在航空、电子和其他工业部门得到了广泛的应用,一直受到人们重视而沿用至今。但钝化液中含有的六价铬酸盐属极毒且致癌性物质,具有诱变作用^[15-17]。钝化处理过程中产生的气雾及生产中的废水排放对生物体及环境都有严重危害。随着环境意识的增强及世界各国近年来在环保法规中对铬酸盐的使用和废水排放作出日益严格的立法限制,2003年2月13日,欧盟官方公报公布了《电气设备中限制使用某些有害物质》(RoHS)指令(2002/95/EC),规定从2006年7月1日起在电器中禁止使用六种有害物质,其中包括存在于金属防腐蚀涂层中的铬(六价)。继而在2011年7月21日,用RoHS 2.0即RoHS指令修订版(2011/65/EU)取代了旧版RoHS指令,相应的限制条件更加严苛。为了解决这个问题,基本上有两条路可走^[18]:一条路是用更安全的生产工艺,包括使用防护服、防毒面具,采用将 Cr^{VI} 还原为 Cr^{III} 的工艺(Cr^{III} 毒性比 Cr^{VI} 毒性低100倍),以及尽量采用低铬钝化工艺。但是鉴于以后对铬酸盐的限制可能更加严格,同时该方法没有最终解决铬酸盐的排放问题,所以效果不能令人满意;另一条路是寻找铬酸盐的替代物。沿着这条思路,人们从无机物和有机物(盐)方面着手,做了大量的研究工作,试图能从中找到一种替代物、替代工艺。在大量繁杂的无铬钝化替代工艺中,钼酸盐、稀土金属盐等无机盐钝化是潜在的可能替代者;20世纪90年代以来,金属表面硅烷处理的研究也方兴未艾。

1.4 无机盐钝化研究现状

1.4.1 钼酸盐钝化

钼与铬同属ⅥB族，钼酸盐已广泛用作钢铁及有色金属在各种腐蚀环境下的缓蚀剂^[19]和钝化剂。近年来，许多研究者研究了钼酸盐作为钝化剂使用的可能性，以及不同处理工艺对钝化膜性能的影响。

英国 Loughbrough 大学的 Bijimi 和 Wilcox 等研究了钼酸盐钝化过程中的电化学特性^[20-24]和纯锌表面的化学浸泡处理^[25]。Wilcox 等^[25]观察了在 pH=5 的 5g/L、10g/L 和 30g/L 的钼酸钠溶液中和三种不同的温度（20℃、40℃和 60℃）下浸渍处理的外观，发现钼酸盐钝化膜的外观与溶液的酸度（pH）、浓度和温度有关，膜的颜色随浓度和处理温度的升高和处理时间的延长而变深。低温、30min，膜的颜色从蓝灰色到暗棕色；提高温度至 60℃、15min 为无光的黑色膜；提高钼酸盐的浓度，可迅速形成黑色膜，例如 30g/L、40℃钼酸钠，浸 1min 即可形成黑色膜。还注意到用较高浓度（10g/L 和 30g/L）的钼酸钠可能引起粉状沉淀在暗淡膜上，一般在后阶段生长中等大小羽毛状。10g/L、60℃和 30g/L、各种温度都形成无光泽与鳞片（片状脱落）一致的黑色膜，这种现象特别是在高浓度（30g/L 钼酸钠）和 40℃、60℃情况下更明显。对选择各种工艺参数获得的不同颜色膜进行盐雾腐蚀试验，结果表明，钼酸盐钝化膜可明显提高锌层的耐蚀性，但要逊于铬酸盐钝化膜。

丹麦现代电镀中心的 Tang 等^[26-28]开发了一种以钼酸盐和磷酸盐为主要成分的钝化溶液，其处理电镀锌钢试样的过程与铬酸盐钝化处理一样，只是钝化溶液的温度要求较高，在 60℃左右，钝化时间也较长，需 80~180s。与铬酸盐钝化膜相比，这种钝化膜在偏酸性条件下的耐蚀性较好，在中性盐雾腐蚀试验中却稍差，但在室外大气暴晒中没有什么差异。该钝化膜的接触电阻比铬酸盐钝化膜要低一些，其结合力和可涂覆性较好。

Magalhaes 等^[29]研究了经过钼酸钠溶液简单浸泡的电镀锌表面的形貌和电化学特性。为了评估酸对膜层性能的影响,分别用磷酸、硫酸和硝酸调节 0.3mol/L 钼酸钠水溶液 pH 为 3 和 5,浸泡时间为 1min、5min、10min,温度为 47℃,浸泡之后将试样水洗,然后于 60℃下干燥 1min,并置于干燥器中 24h 备用。SEM 和电化学结果表明,膜层的形貌和耐蚀性对调节溶液 pH 酸的类型非常敏感,对比于磷酸调节,使用硫酸和硝酸调节获得的膜层较灰暗、较薄且有裂纹。试验结果还显示,使用磷酸调节 pH 为 3 的钼酸盐溶液处理 10min 获得的膜层耐蚀性能最佳。同时电化学阻抗测试说明,虽然不如铬酸盐处理,但却与其有着相似的保护机理。

Cowieson 和 Wharton 等研究了电镀锡锌合金^[30]和电沉积锌-镍合金^[31]表面的钼酸盐处理后生成的膜的情况,SEM 显示钝化膜呈“干河床”状,原因是形成的膜层为类凝胶结构,干燥时失水形成微裂纹状,pH 为 3 和 5 时耐蚀性最好,但存在的主要问题是黏附性差。腐蚀试验表明,虽然钼酸盐钝化膜耐蚀性不具有自修复作用,但仍可明显提高合金镀层的耐蚀性,但效果不如铬酸盐。

Yong 等^[32]研究了镁合金钼酸盐/磷酸盐复合转化膜,分析了影响复合转化膜性能的因素。结果表明:当钼酸盐/磷酸盐复合转化液 pH 为 5,钼酸盐与磷酸盐摩尔比为 1:2 时,镁合金钼酸盐/磷酸盐复合转化膜腐蚀电流最低,耐蚀性能较好,微观表面呈均匀“蜂窝”状,具有最佳防腐蚀性能。

刘小虹等^[33]电镀锌试样上钼酸盐转化膜的耐蚀性能,处理液由 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 30g/L、适量 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和添加剂组成,调节溶液 pH 为 3.0,然后将电镀锌试样浸入 60s 后取出,去离子水冲洗干净,自然干燥,得到与基体结合良好、均匀、黄色的钼酸盐转化膜。5% NaCl 溶液中的极化曲线和交流阻抗结果表明,以钼酸铵为主盐的钝化处理液,对镀锌层的钝化处理能显著地提高镀锌层的耐腐蚀能力。

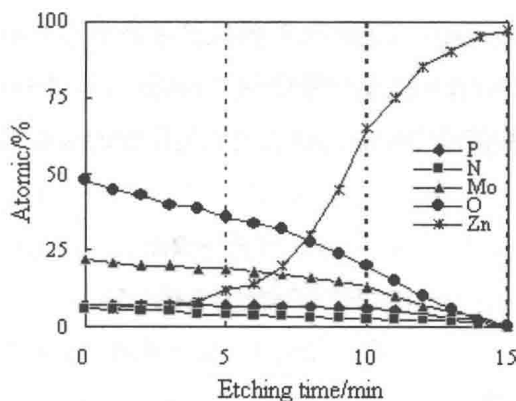
郭志丹等^[34, 35]采用不同配比的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NaF}$ 钼酸盐溶液对 AZ91D 和 AZ31 镁合金表面进行化学转化。经金相组织、SEM、EDS 检测,结果表明:所得转化膜均匀、致密,在 20% $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NaF}$ 溶液转化后的镁合金 3.5% NaCl 溶液中的腐

蚀率显著下降。

杨黎晖等^[36]利用钼酸盐溶液在 AZ31 镁合金表面获得棕黄色的转化膜。用扫描电镜(SEM)对膜层的形貌进行观察,采用动电位极化曲线测试对膜层的耐蚀性进行研究。结果表明:膜的微观形态由球形颗粒构成,膜层厚度约 $12\mu\text{m}$,对镁合金的覆盖作用良好;钼酸盐转化膜在阳极极化过程中发生明显的钝化,腐蚀电位正移 683mV ,腐蚀电流密度降低 2 个数量级,明显提高 AZ31 镁合金的耐蚀性能。

刘俊瑶等^[37]以 Na_2MoO_4 为主盐,与氧化剂 H_2O_2 、成膜促进剂 NaF 和 Na_2SiO_3 一起组成化学转化液,在 AZ31 镁合金表面制备钼酸盐转化膜,利用扫描电镜观察转化膜的形貌,通过电化学阻抗测试研究转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。结果表明:转化液的优化组成为 $0.2\text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4 + 0.12\text{ mol/L NaF} + 0.014\text{ mol/L Na}_2\text{SiO}_3 + 0.012\text{ mol/L H}_2\text{O}_2$;优化工艺条件为 $\text{pH}=5$,温度 60°C ,转化时间 30 min ;转化膜为黄棕色,宏观上完整均匀,存在网状微裂纹;钼酸盐转化膜能有效提高 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能,对基体合金有一定的保护作用。

钼酸盐钝化膜的成分和结构非常复杂。Kurosawa 等^[38]用 X 射线证明了中碳钢表面的钼酸盐钝化膜是非晶态的,同时还用 AES 测出钝化膜中含有 Mo、Fe、O、P 等元素,并认为钝化膜由 FeMoO_4 或 FeMoO_4 和 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 的混合物组成。而方景礼等^[39]在不锈钢表面钼酸盐阴极极化钝化膜同样测出 Mo、Fe、O、P 等元素,认为 P 以 PO_4^{3-} 形式存在,Mo 在表面为六价 (MoO_3 或 MoO_4^{2-}),在膜内则有 Mo^{VI} 和 Mo^{IV} 两种状态,并认为这是阴极还原的结果。杨黎晖等^[36]认为 AZ31 镁合金表面棕黄色钼酸盐转化膜表层中 Mo 元素主要以 MoO_3 形式存在,在膜的内部钼主要以 MoO_2 和 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 存在,并含有部分 MoO_3 。对于锌表面的钼酸盐钝化膜,Wilcox 等^[24]认为纯锌表面钝化膜中钼以 Mo^{VI} 和 Mo^{V} 存在。韩克平等^[40]则认为锌片上钼酸盐转化膜表面以 Mo^{VI} (MoO_3 或 MoO_4^{2-}) 存在,而膜内则以 Mo^{IV} 和 Mo^{VI} (MoO_2) 两种状态存在。Tang 等^[26,27]认为电镀锌表面钼酸盐钝化膜表面几个原子层有 Mo^{VI} 和 Mo^{V} 存在,而膜内则以 MoII 存在。AES 的研究结果表明这种钝化膜层主要由 Zn、O、Mo、P、N 等元素组成,如图 1-1 所示^[27]。

图 1-1 钼酸盐钝化电镀锌表面 AES 图^[27]

钼酸盐钝化膜的生长过程和具体的形成机制目前还没有完全弄清楚。钝化膜的形成包括一系列的氧化还原反应，可归结为锌的溶解、膜的形成和膜的溶解三个过程。图 1-2 所示为纯锌和电镀锌在钼酸盐溶液中典型的电位-时间曲线，图 1-2 (a)^[25]所示在前 3min 电位下降很快，而接着则变得平缓；而图 1-2 (b)所示^[27]则表明在开始阶段电位有较快的升高，而后变缓。两种结果不同的原因可能与所用的钝化体系不一样有关。图 1-2 (b)所示结果与 Yakimento 等^[41]用 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4\text{-NH}_4\text{Cl}$ 液钝化锌时的试验结果一致。通过电位-时间曲线图 1-2 (a) 和 (b) 可以看出，在钝化处理一定时间以后，钝化膜在钝化液中的电位趋于稳定。

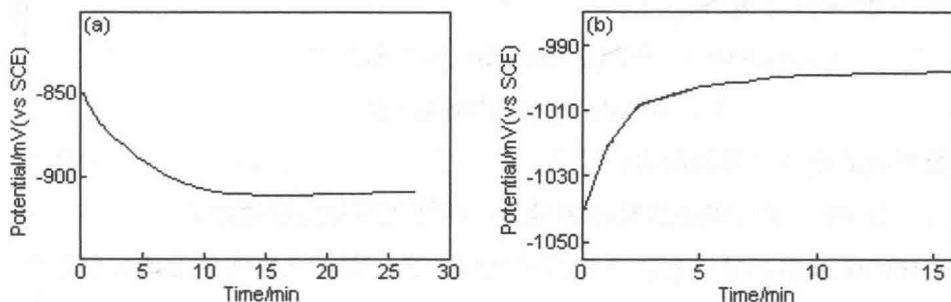
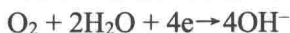
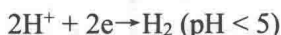
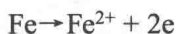


图 1-2 纯锌在 5g/L Na_2MoO_4 (pH5.0, 20℃)^[25]和电镀锌在 MolyPhos66 (pH4.6, 60℃)^[27]中的电位-时间曲线

对于钢表面的钼酸盐钝化膜，Kurosawa 等探讨了其成膜机理^[38]。因为已知

pH<10 时可以形成 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (根据 Fe 在磷酸盐溶液中的 E-pH 图), pH<11 时可以形成 FeMoO_4 (根据 Fe 在钼酸盐溶液中的 E-pH 图), 同时 Fe^{3+} 不与 MoO_4^{2-} 反应, 所以 0.1M 钼酸钠/磷酸溶液中形成的钢表面的钝化膜的成膜机理可以表述为:

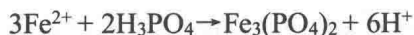
(1) 钢的腐蚀



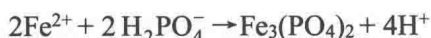
(2) 钝化膜的生成

A. 与磷酸盐的反应 ($\text{pk}_1=2.15$, $\text{pk}_2=7.20$):

pH < $\text{pk}_1 = 2.15$,

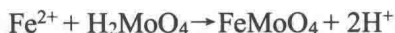
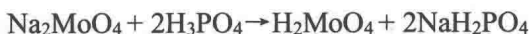


$\text{pk}_1 < \text{pH} < \text{pk}_2 = 7.20$,

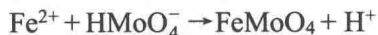


B. 与钼酸盐的反应 ($\text{pk}_2 = 6.0$):

pH < pk_1 ,



$\text{pk}_1 < \text{pH} < \text{pk}_2 = 6.0$,



膜形成的步骤可分为两步:

① 1~10min, 试样表面活性区域减少, 而钝化膜覆盖区域增大。

② 10min 以后, 试样表面活性区域面积不变, 而钝化膜的厚度通过腐蚀产物的沉淀而不断增长。

1.4.2 稀土金属盐处理

金属的稀土钝化或缓蚀研究始于 20 世纪 80 年代初, 该技术具有以下几个方