

环氧富锌涂层对AZ91D镁合金的 腐蚀防护能力研究

杨小奎^{1,2}, 张涛^{1,2}, 张世艳^{1,2}, 何建新^{1,2}, 牟献良^{1,2}

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039;

2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 目的 研究环氧富锌涂层对AZ91D镁合金的腐蚀防护能力。方法 采用机械喷涂法在AZ91D镁合金表面制备一种保护性的环氧富锌涂层。采用电化学阻抗谱(EIS)研究环氧富锌涂层在0.5 mol/L的Na₂SO₄腐蚀溶液中的电化学腐蚀行为及其对镁合金的腐蚀防护能力。结果 浸泡初期,环氧富锌涂层的阻抗谱中只出现一个时间常数,暗示着环氧富锌涂层优异的阻挡层作用;浸泡48 h后,环氧富锌涂层阻抗谱中出现两个时间常数,高频和低频时间常数分别对应环氧富锌涂层中高聚合的介电性质和锌粉的活性溶解;浸泡336 h后,环氧富锌涂层仍具有很高的阻抗模值,表明此时环氧富锌涂层对镁合金仍能提供良好的腐蚀防护。结论 环氧富锌涂层在0.5 mol/L Na₂SO₄腐蚀溶液中能对AZ91D镁合金提供很好的腐蚀防护。

关键词: 镁合金; 环氧富锌涂层; 电化学阻抗谱

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.01.004

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)01-0018-06

Research on the Corrosion Protection Properties of Zn-rich Epoxy Coating Provided for AZ91D Magnesium Alloy

YANG Xiao-kui^{1,2}, ZHANG Tao^{1,2}, ZHANG Shi-yan^{1,2}, HE Jian-xin^{1,2}, MU Xian-liang^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the corrosion protection properties of Zn-rich epoxy coating provided for AZ91D magnesium Alloy. **Methods** A protective Zn-rich epoxy coating was prepared on AZ91D magnesium alloy by a method of mechanical spray. The electrochemical corrosion behavior and corrosion protection properties of Zn-rich epoxy coating provided for magnesium were investigated with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.5 mol/L Na₂SO₄ corrosive media. **Results** In the initial immersion stage, the coating presented only one time constant suggesting the

收稿日期: 2013-09-02; 修订日期: 2013-11-03

Received: 2013-09-02; Revised: 2013-11-03

作者简介: 杨小奎(1982-),男,河南濮阳人,工学硕士,工程师,主要从事环境试验与评价工作。

Biography: YANG Xiao-kui (1982-), Male, from Puyang, Henan, Master, Engineer, Research focus: environmental test and evaluation.

excellent barrier-type coating. At an immersion time of 48 h, two time constants were observed in the electrochemical impedance spectroscopy which corresponded to the dielectric properties of polymer in the high-frequency range and the active dissolution of Zn particles in the low-frequency range. At an immersion time of 336 h, the Zn-rich epoxy coating exhibited highly resistant module which suggested that Zn-rich epoxy coating still provided excellent corrosion protection for AZ91D magnesium alloy. **Conclusion** The Zn-rich epoxy coating could provide excellent corrosion protection for the AZ91D magnesium alloy in 0.5 mol/L Na_2SO_4 corrosive media.

KEY WORDS: magnesium alloys; Zn-rich epoxy coating; electrochemical impedance spectroscopy

镁合金具有密度低、比强度高的特点,同时具有良好的散热性、回收性、抗电磁干扰和屏蔽性能,以及能量衰减系数大等特性,被誉为21世纪的绿色工程材料,在军用装备、汽车工业、航空航天、光学仪器等领域具有广泛的应用前景^[1]。虽然镁合金具有丰富的储量和诸多优良性能,但其应用仍然非常有限。这主要是由于镁合金的化学性质活泼,耐腐蚀性能差,因而大大制约了其应用^[2-4]。

为了提高镁合金耐腐蚀性能,各种表面处理手段,如阳极氧化、转化膜、气相沉积、激光表面处理等,都已经应用于镁合金的腐蚀防护领域^[5-11]。环氧富锌涂层在国内外钢结构防腐蚀中得到广泛使用,如石油钻井平台、铁路钢桥等^[12]。到目前为止,环氧富锌涂层在镁合金表面的制备却鲜有报道。因此,笔者在镁合金表面制备了环氧富锌涂层,采用电化学阻抗谱研究了环氧富锌涂层在0.5 mol/L的 Na_2SO_4 腐蚀溶液中的腐蚀电化学行为及其对镁合金的腐蚀防护性能,以期为扩大镁合金的应用范围提供一定参考。

1 试验

1.1 材料

试验材料为压铸AZ91D镁合金,其主要成分: $w(\text{Al})=8.77\%$, $w(\text{Zn})=0.74\%$, $w(\text{Mn})=0.18\%$, $w(\text{Cu})=0.001\%$, $w(\text{Ni})=0.001\%$,余量为镁。制成尺寸为100 mm×60 mm×5 mm的镁合金试样,将镁合金试样用2000目的砂纸打磨,清洗备用。

1.2 试验样品制备

用机械喷涂法在AZ91D镁合金表面制备环氧富锌涂层,涂层厚度约50 μm 。

1.3 测试

电化学腐蚀测试采用经典三电极体系:参比电极(RE)为饱和甘汞电极;辅助电极(CE)为大面积铂片;研究电极(WE)为待测试样,其有效测试面积为3.14 cm^2 。采用0.5 mol/L的 Na_2SO_4 溶液作为腐蚀测试溶液。采用含M273A恒电位仪和M5210锁相放大器的PAR电化学系统测量电化学阻抗谱。电化学阻抗谱测试采用的交流信号电压为10 mV,测试频率范围为 $10^5\sim 10^{-1}$ Hz。测试数据采用ZsimpWin 3.20软件进行处理分析。所有的电化学测试均重复3次,以检验试验结果的重现性。

采用Quanta 200环境扫描电镜(FEI Co., Ltd, the Netherlands)自带的INCA能谱分析系统(Oxford Co., Ltd, Britain)进行环氧富锌浸泡后涂层表面的成分分析。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱分析

图1为镁合金裸基体和涂覆环氧富锌涂层的镁合金浸泡1 h后的电化学阻抗图谱。

从图1a的奈奎斯特图可以看出,镁合金裸基体和涂覆环氧富锌涂层的镁合金的EIS图谱均呈现出一个完整的容抗弧,表明镁合金裸基体和涂覆环氧富锌涂层的镁合金在所研究的频率范围内只出现了1个时间常数,即1个松弛过程,分别对应着镁合金基体的法拉第反应过程和环氧富锌涂层/腐蚀介质界面的电化学腐蚀行为。图1b的波特图中相位角的变化也证明,在初期浸泡过程中(1 h),镁合金裸基体和涂覆环氧富锌涂层的镁合金只出现一个时间常数。从图1b可以看出,涂覆环氧富锌涂层的镁合

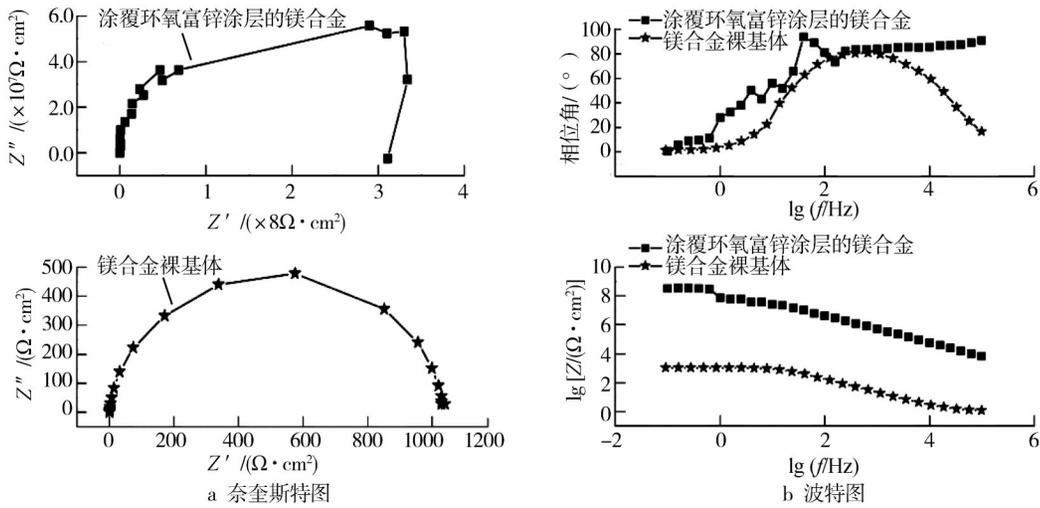


图1 镁合金裸基体和涂覆环氧富锌涂层的镁合金浸泡1 h的电化学阻抗图谱

Fig.1 Electrochemical impedance spectroscopy of bare magnesium and the coated magnesium with an immersion time of 1 h

金阻抗模值要比镁合金裸基体的阻抗模值高出5个数量级以上,表明涂覆环氧富锌涂层的镁合金耐腐蚀性能远远高于镁合金裸基体。

2.2 浸泡测试

为了进一步研究环氧富锌涂层对镁合金的腐

蚀保护能力和电化学腐蚀行为,将涂覆环氧富锌涂层的镁合金浸没于0.5 mol/L的 Na_2SO_4 腐蚀溶液中336 h,每24 h为一周期取样进行电化学阻抗谱测试。

图2是涂覆环氧富锌涂层的镁合金在不同浸泡时间段的波特图。

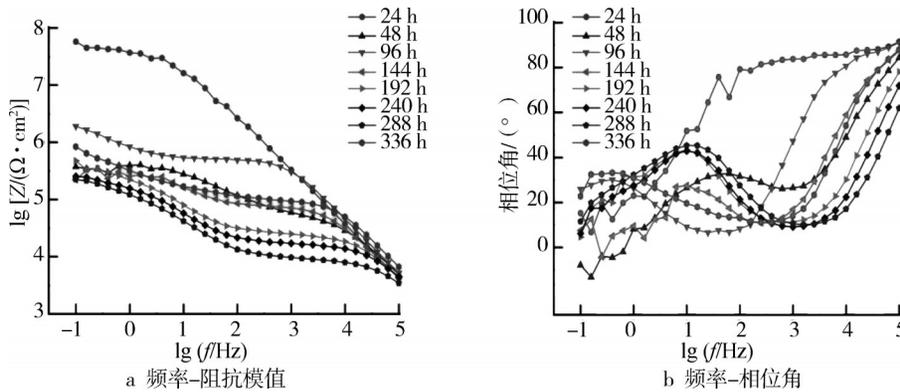


图2 涂覆环氧富锌涂层的镁合金浸泡不同时间的波特图

Fig.2 Bode plots of the coated magnesium with different immersion time

从图1和图2可以看出,随着浸泡时间的延长(1~48 h),阻抗模值呈现不断下降的趋势,浸泡48 h的时候,阻抗模值与浸泡1 h的时候相比,下降了约3个数量级,表明环氧富锌涂层的腐蚀防护性能随浸泡时间的延长不断降低。随着浸泡时间的进一步增加(48~96 h),阻抗模值又上升了约1个数量级,表明环氧富锌涂层的腐蚀防护性能随着浸泡时间的延长有所提高。此后,随

着浸泡时间的进一步延长(96~316 h),阻抗模值又出现下降趋势,阻抗模值下降了约1个数量级,表明环氧富锌涂层的腐蚀防护性能随着浸泡时间的延长又有所降低。随着浸泡时间的进一步延长(316~336 h),阻抗模值又开始增加,此时涂覆环氧富锌涂层的镁合金仍保持着较大的阻抗模值($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上)。浸泡测试结果表明:在0.5 mol/L的 Na_2SO_4 腐蚀溶液中,环氧富锌涂层在

浸泡336 h之后仍保持较高的耐腐蚀性能,对镁合金基体具有良好的腐蚀保护能力。

图3是涂覆环氧富锌涂层的镁合金在不同浸泡时间段的电化学阻抗谱。

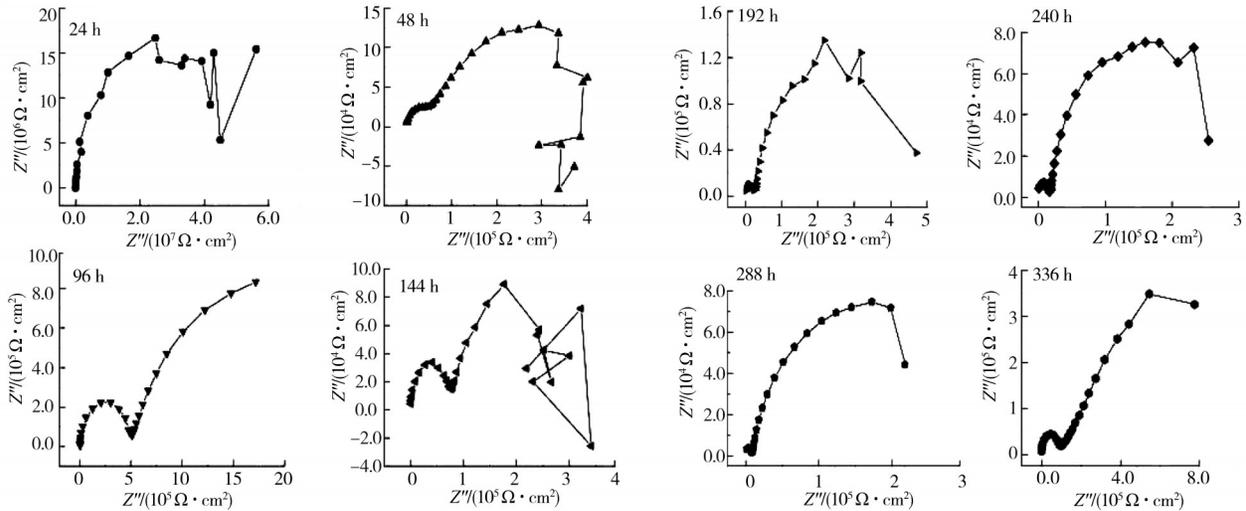


图3 涂覆环氧富锌涂层的镁合金浸泡不同时间的奈奎斯特图

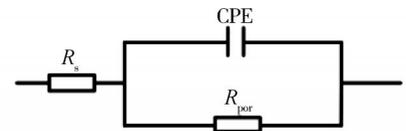
Fig.3 Nyquist plots of the coated magnesium with different immersion time

从图3可以看出,在涂覆环氧富锌涂层的镁合金浸泡至48 h的时候,奈奎斯特图谱上出现了两个容抗弧,表明环氧富锌涂层在所研究的频率范围内出现了2个时间常数,即2个松弛过程。图2b中相位角的变化也表明涂覆环氧富锌涂层的镁合金在浸泡至48 h的时候出现了2个时间常数。高频区的时间常数体现了环氧富锌涂层中聚合物本身的介电性质,低频区的时间常数表明环氧富锌涂层中的Zn粉有电子转移过程^[13-14]。

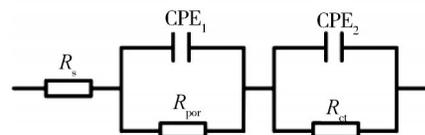
为了进一步研究涂覆环氧富锌涂层的镁合金在0.5 mol/L的Na₂SO₄腐蚀溶液中的腐蚀机理,采用图4所示的不同电化学等效电路(EEC)对所测得的电化学阻抗谱进行拟合^[15]。

图4a所示EEC用于拟合涂覆环氧富锌涂层的镁合金在0.5 mol/L的Na₂SO₄腐蚀溶液中,浸泡时间为1~48 h的电化学阻抗谱数据;图4b所示EEC用于模拟涂覆环氧富锌涂层的镁合金在0.5 mol/L的Na₂SO₄腐蚀溶液中,浸泡时间为48~336 h的电化学阻抗谱数据。图4a所示EEC由以下参数组成:溶液电阻(R_s)、微孔电阻(R_{por})、取代双电层电容(C_{dl})的常相位角元件(CPE)。CPE的阻抗公式如下^[16]:

$$Z_{CPE}(\omega) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (1)$$



a 拟合1~48 h的电化学阻抗谱数据



b 拟合48~336 h的电化学阻抗谱数据

图4 电化学等效电路

Fig.4 Electrochemical equivalent circuits used for fitting EIS data

式中: Y_0 是一个与频率无关的常数; ω 是角频率; $j = \sqrt{-1}$; n 是弥散效应的指数幂。当 $n=0$ 时,CPE代表纯电阻; $n=1$ 时,CPE代表理想电容。

图4b所示EEC由以下参数组成:溶液电阻(R_s)、微孔电阻(R_{por})、电荷转移电阻(R_{ct})、取代双电层电容(C_{dl})的常相位角元件(CPE)。此时,整个涂层系统的阻抗数学表达式为:

$$Z_{CPE}(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{por}} + Y_{01}(j\omega)^{n_1}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Y_{02}(j\omega)^{n_2}} \quad (2)$$

图 4a 所示电路中, R_{por} -CPE 电路描述的是环氧富锌涂层中高聚物的介电性质。图 4b 所示电路中, R_{por} -CPE₁ 电路描述的是环氧富锌涂层中高聚物的介电性质, 对应于阻抗谱的高频区; R_{ct} -CPE₂ 描述的是环氧富锌涂层中锌粉的电极法拉第过程, 即锌粉的活性溶解, 对应于阻抗谱的低频区。

图 5 是电化学等效电路元件参数 R_{por} 和 R_{ct} 随浸泡时间的变化图。

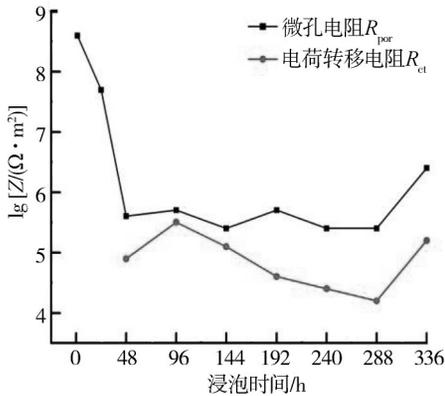


图 5 电化学等效电路元件参数随浸泡时间的变化

Fig.5 Variations of the impedance parameters with different immersion time

微孔电阻 R_{por} 是一个用来衡量涂层孔隙率和老化程度的物理量, 反映了电解质对涂层的渗透作用程度。 R_{por} 与涂层孔隙数目或毛细通道数目有关, 其数学表达式如下^[14]:

$$R_{por} = d/\kappa NA_c \quad (2)$$

式中: κ 是电解质的电导率; N 是毛细通道数目; A_c 是毛细通道的平均横截面面积; d 是毛细通道的长度, 也就是涂层的厚度。在浸泡初期(1~48 h), 由于电解质对涂层的不断渗透以及涂层表面孔隙或毛细通道数目的不断增加, 导致 R_{por} 出现较为明显的下降。随着浸泡时间的延长(48~316 h), 由于涂层中的锌粉开始溶解, 产生大量腐蚀产物堵塞涂层表面的孔隙或毛细通道, 使得涂层的 R_{por} 变化非常小,

处于一个较为稳定的状态。随着浸泡时间的进一步延长(316~336 h), 锌粉大量溶解产生的腐蚀产物堆积造成涂层 R_{por} 增加。

R_{ct} 是描述涂层中锌粉与周围电解质作用产生电化学反应快慢以及锌粉/环氧树脂界面稳定性的物理量。在浸泡初期(1~48 h), 锌粉表面被环氧树脂以及表面所形成的一层薄薄的氧化膜覆盖, 未能接触电解质溶液, 因此没有与周围电解质作用产生电化学反应。随着浸泡时间的延长(48~336 h), 电解质溶液不断渗透涂层, 锌粉表面氧化膜开始溶解, 锌粉活性表面增加, 发生电荷转移反应, 即涂层的奈奎斯特图低频段出现第 2 个容抗弧。

图 6 给出了涂覆环氧富锌涂层的镁合金在浸泡之前与浸泡 336 h 之后的表面形貌。

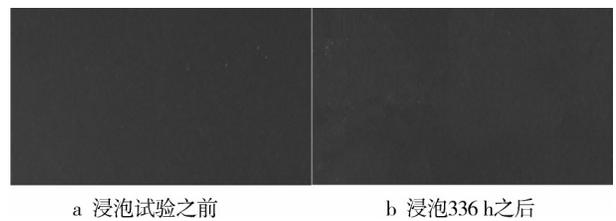


图 6 涂覆环氧富锌涂层的镁合金浸泡试验之前与浸泡 336 h 之后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of coated magnesium before immersion test and with an immersion time of 336 h

从图 6 可以看出: 浸泡 336 h 之后的环氧富锌涂层与浸泡之前的环氧富锌涂层表面相比, 并无明显变化。浸泡后环氧富锌涂层表面的 EDS 分析结果表明: 涂层表面仅探测到 C, Zn, H 和 O 元素, 未检测到 Mg 元素。根据 EIS 图谱与 EDS 的结果可以得出结论: 浸泡时间达到 336 h, 镁合金基体仍未遭到腐蚀。由此可知: 在 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 腐蚀溶液中, 环氧富锌涂层对镁合金具有很好的腐蚀保护能力。

3 结论

1) 在镁合金表面成功制备了具有优异腐蚀防护性能的环氧富锌涂层。

2) 环氧富锌涂层在浸泡初期(48 h 前), 阻抗谱中只出现了 1 个时间常数, 体现出环氧富锌涂层优异的阻挡层作用; 浸泡 48 h 后, 环氧富锌涂层的阻抗

谱中出现2个时间常数,高频和低频时间常数分别对应环氧富锌涂层中高聚合的介电性质和锌粉的活性溶解。

3) 环氧富锌涂层浸泡336 h后对镁合金仍具有良好的保护能力。

参考文献:

- [1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium Properties—Applications—Potential [J]. *Materials Science and Engineering*, 2001(A302): 37—45.
- [2] 朱绒霞. 服役环境下镁合金材料腐蚀的研究[J]. *装备环境工程*, 2006, 3(2):50—52.
ZHU Rong-xia. Research on Corrosion of Magnesium Alloy in Service Environment [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2006, 3(2):50—52.
- [3] LIU L J, SCHLESINGER M. Corrosion of Magnesium and Its Alloys [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 1733—1737.
- [4] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. 镁合金在模拟污染气体环境中的初期腐蚀规律[J]. *装备环境工程*, 2006, 3(5): 21—26.
XIAO Kui, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, et al. Study of Magnesium Alloys Initial Corrosion in Simulation Atmosphere [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2006, 3(5): 21—26.
- [5] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等. 镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2001, 33(6): 753—757.
XU Yue, CHEN Xiang, LYU Zu-shun, et al. Corrosion Characteristic and Protection Technique for Mg Alloy [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2001, 33(6) : 753—757.
- [6] 李文钊, 王波, 郭毅, 等. AZ91D镁合金表面铈转化膜及环氧/氟碳涂层附着性研究[J]. *表面技术*, 2013, 42(3): 63—66.
LI Wen-zhao, WANG Bo, GUO Yi, et al. Adhesive Performance of Ce Conversion Coating/Epoxy Resin (Fluorocarbon Resin) Composite Coating on AZ91D Magnesium Alloy [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(3): 63—66.
- [7] ZUCCHI F, GRASSI V, FRIGNANI A, et al. Influence of a Silane Treatment on the Corrosion Resistance of a WE43 Magnesium Alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200: 4136—4143.
- [8] ZUCCHI F, FRIGNANI A, GRASSI V, et al. Organosilane Coatings for AZ31 Magnesium Alloy Corrosion Protection [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 110: 263—268.
- [9] LAMAK S V, MONTEMOR M F, GALIO A F, et al. Novel Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of AZ31B Magnesium Alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 4773—4783.
- [10] ZHANG Ying-jun, SHAO Ya-wei, ZHANG Tao, et al. High Corrosion Protection of a Polyaniline/Organophilic Montmorillonite Coating for Magnesium Alloys [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76: 804—811.
- [11] 程英亮, 吴海兰, 李玲玲, 等. ZK60镁合金磷酸盐及锡酸盐化学转化膜[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 676—682.
CHENG Ying-liang, WU Hai-lan, LI Ling-ling, et al. Phosphate and Stannate Chemical Conversion Coatings on ZK60 Magnesium Alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5):676—682.
- [12] SHI Hong-wei, LIU Fu-chun, HAN En-hou. The Corrosion Behavior of Zinc-rich Paints on Steel: Influence of Simulated Salts Deposition in an Offshore Atmosphere at the Steel/Paint Interface [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205:4532—4539.
- [13] ABREU C M, IZQUIERW M, KEDDAM M, et al. Electrochemical Behaviour of Zinc-rich Epoxy Paints in 3% NaCl Solution [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41: 2405—2415.
- [14] LU Xiang-yu, ZUO Yu, ZHAO Xu-hui, et al. The Study of a Mg-rich Epoxy Primer for Protection of AZ91D Magnesium Alloy [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53:153—160.
- [15] 王辉, 宣卫芳, 刘静, 等. 飞机蒙皮用氟聚氨酯涂层老化原因分析[J]. *装备环境工程*, 2011, 8(5):43—46.
WANG Hui, XUAN Wei-fang, LIU Jing, et al. Weathering Analysis of Fluorine Containing Polyurethane Coating for Aircraft Skin [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2011, 8(5): 43—46.
- [16] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002:20—35.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002:20—35.