硅烷改性对三价铬钝化稀土镁合金耐腐蚀性的影响研究

徐英超 齐丹 张林阳 刘博洋 赵心桥 杨清竹

（高端汽车集成与控制全国重点实验室，长春 130013）

摘要：以稀土镁合金为研究对象，采用硅烷改性三价铬钝化液，制备有机-无机复合钝化膜，为研究硅烷浓度、钝化时间等工艺参数对膜层质量及性能的影响，进行微观形貌、膜层厚度、结合力及中性盐雾试验。结果表明：硅烷与三价铬的协同机制可有效填补膜层缺陷、改善致密性，从而提升耐腐蚀性能。硅烷浓度是影响膜层致密性的关键因素，当硅烷浓度过低时，交联形成的三维网络结构无法充分填补钝化膜孔隙，防护效果有限；而合理的硅烷浓度有利于形成致密均匀的钝化膜，有效阻挡腐蚀介质，相比不添加硅烷的样品，样品的年腐蚀速率下降了65.97%（0.211 mm/a），但需控制钝化处理时长，避免试样在三价铬钝化液中长时间浸泡导致钝化膜轻微溶解，进而降低防护性能。

关键词：硅烷改性 稀土镁合金 钝化 耐腐蚀性能

中图分类号：TG174 **文献标志码：**B **DOI:** 10.19710/J.cnki.1003-8817.20260138

Study on the Influence of Silane-Modified Trivalent Chromium Passivation on the Corrosion Resistance of Rare Earth Magnesium Alloys

Xu Yingchao, Qi Dan, Zhang Linyang, Liu Boyang, Zhao Xinqiao, Yang Qingzhu

(State Key Laboratory of Advanced Vehicle Integration and Control, Changchun 130013)

Abstract: Taking the rare earth magnesium alloy as the research object, an organic-inorganic composite passivation film is prepared by using silane-modified trivalent chromium passivation solution. To investigate the effects of process parameters such as silane concentration and passivation time on the quality and performance of the film, micro-morphology, film thickness, adhesion strength, and neutral salt spray tests are conducted. To investigate the influences of process parameters such as silane concentration and passivation time on the quality and performance of the film, microscopic morphology, film thickness, adhesion force and neutral salt spray test are conducted. The results show that the synergistic mechanism between silane and trivalent chromium could effectively fill the defects of the film, improve the compactness, and thereby enhance the corrosion resistance. The silane concentration is a key factor influencing the density of the film. When the silane concentration is too low, the three-dimensional network structure formed through cross-linking could not fully fill the pores of the passivation film, resulting in limited protective effect; while a reasonable silane concentration is conducive to the formation of a dense and uniform passivation film, effectively blocking the corrosive medium. Compared with not adding silane, the annual corrosion rate of the sample decreases by 65.97% (0.211 mm/a), but the duration of the passivation treatment needs to be controlled to avoid the slight dissolution of the passivation film in the trivalent chromium passivation solution, which would subsequently reduce the protective performance.

Key words: Silane modification, Rare earth magnesium alloy, Passivation, Corrosion resistance

作者简介：徐英超（1997—），女，工程师，博士学位，研究方向为金属材料腐蚀与防护。

基金项目：吉林省、长春市重大科技专项（高性能镁合金开发与制备技术研究20250306006ZD）。

参考文献引用格式：

徐英超，齐丹，张林阳，等. 硅烷改性对三价铬钝化稀土镁合金耐腐蚀性的影响研究[J]. 汽车工艺与材料，2026(8): 58-64.

XU Y C, QI D, ZHANG L Y, et al. Study on the Influence of Silane-Modified Trivalent Chromium Passivation on the Corrosion Resistance of Rare Earth Magnesium Alloys[J]. Automobile Technology & Material, 2026(8): 58-64.

1　前言

随着镁合金材料技术的迭代升级以及原镁成本的降低,镁合金已成为汽车产品开发中最具性价比的轻量化金属结构材料之一[1]。然而,镁合金化学性质活泼,耐腐蚀性能较差,制约了其在汽车领域的应用[2]。镁合金压铸件的工艺特性使该类零件表面存在大量的微孔隙等缺陷以及不均匀分布的第二相,进一步提高了其腐蚀敏感性[3]。针对镁合金耐腐蚀性能差及与异质构件连接易发生电偶腐蚀等问题,应用表面防腐技术已成为降低其多重腐蚀风险、提升连接可靠性的关键手段之一。业内常采用阳极氧化、微弧氧化或喷粉等表面处理方法提高镁合金的耐腐蚀性能,但存在成本高、不适配汽车零部件的结构特点等问题,难以在汽车行业大批量应用。

化学转化法作为一种低成本、易操作、适配复杂结构的表面处理方法,已大范围应用于汽车零部件的表面防腐[4]。然而,由于化学转化膜结构疏松多孔[5],仅凭该工艺难以满足零部件在严苛服役环境下的耐腐蚀性能要求。常见的改善方案是通过优化转化液的成分及配比,或在多孔膜层表面构建封闭层以实现对材料基体的保护。常规封孔剂仅能对钝化层的表层孔隙进行物理封闭,不能从根本上改善钝化膜本身致密性不足的结构缺陷,在材料表面难以形成长效防护屏障[6]。对于长期处于腐蚀介质侵蚀环境中的车辆湿区的镁合金零件而言,采用现有的、常规的“单一钝化+封孔”的处理方式难以保证其耐腐蚀性能达到产品实际服役要求。镁合金材料中加入稀土元素后,稀土元素引发的自钝化效应可降低表面微观组织的电极电位差[7],但传统转化液体系及工艺无法与稀土镁合金表面形成良好适配,难以形成连续致密的防护膜层。

目前,行业内关于稀土镁合金表面防腐处理研究的报道相对较少。为此,本文以含稀土元素镧(La)的压铸镁合金为研究对象,对比研究了其在不同浓度硅烷改性的三价铬钝化液中一步处理后的耐腐蚀性能,旨在为汽车用镁合金表面处理方案的选型提供参考依据。

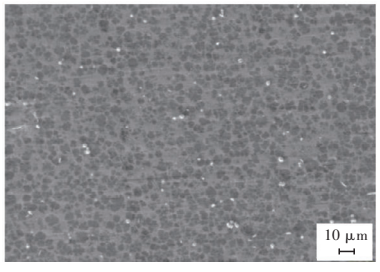
2　试验设计

2.1　试验材料

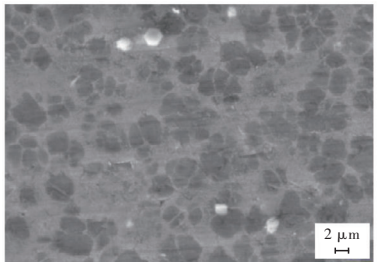
试样选用含稀土元素La的压铸镁合金,尺寸为70 mm×80 mm×3 mm,其化学成分通过电感耦合等离子体原子发射光谱法测得,如表1所示。组织组成主要包括黑色α-Mg基体和灰色网状Mg-Al相及白色点状Al-La、Al-La-Mn稀土相等[8],如图1所示。

表1　稀土压铸镁合金化学成分组成(质量分数)　%

元素	La	Al	Zn	Mn	Si	Mg
质量分数	5.70	4.30	1.30	0.57	0.02	余量



(a)500×



(b)2 000×

图1　稀土镁合金的SEM形貌

采用以无水碳酸钠和十二烷基苯磺酸钠为主的脱脂剂对压铸镁合金试样表面进行除油去污;采用复配硼酸的氢氟酸水溶液去除压铸镁合金试样表面的疏松氧化层;钝化处理采用以六水合硫酸铬、氟硼酸钾和氟锆酸钾为主的三价铬钝化液体系,并添加络合剂、缓冲剂和预水解好的硅烷偶联剂等,以去离子水配制。上述试剂均为分析纯等级。

2.2　试验方案

试验步骤如下:

a. 脱脂:采用含20.0 g/L无水碳酸钠和3.0 g/L十二烷基苯磺酸钠的水溶液,pH值控制在8.5~9.5,于室温下处理5 min,然后用流动的去离子水

冲洗试样表面1~2 min。

b. 活化：采用由10 mL/L 40%的氢氟酸水溶液、8.0 g/L硼酸及余量去离子水复配而成的活化剂，于室温下处理0.5~1 min，然后用流动的去离子水冲洗试样表面1~2 min。

c. 钝化：采用由45.0 g/L六水合硫酸铬、7.5 g/L氟硼酸钾、5.7 g/L氟锆酸钾、3.0 g/L柠檬酸、6 mL/L醋酸-醋酸钠缓冲液以及预水解好的γ-氨丙基三乙氧基硅烷等配制而成的钝化剂，分别于室温下处理4 min、室温下处理6 min、40 ℃温度下处理4 min。随后在70 ℃温度下固化30 min。其中，硅烷偶联剂、无水乙醇及去离子水以1∶8∶10的体积比稀释水解，并用稀硫酸调节pH值至3.5~4.0，于室温下搅拌2 h。预水解好的硅烷偶联剂的添加浓度分别为0、25 g/L、50 g/L。

所有试样均采用相同的脱脂及活化工艺，钝化处理采用含不同浓度硅烷改性的三价铬钝化液，具体表面钝化处理方案如表2所示。鉴于三价铬钝化与硅烷钝化对温度的响应机制不同，A方案采用效果较优的钝化温度（40 ℃）开展试验以促进其均匀成膜[9-11]；而添加硅烷的B方案、C方案、D方案在室温下处理，尽可能避免高温下硅烷的过度自缩合[12-13]，以获得理想的钝化效果，同时，在室温条件下处理还有利于降低生产能耗。

表2 稀土镁合金表面钝化处理方案

方案	样品编号	钝化工艺参数		
		硅烷浓度/g·L^{-1}	钝化温度/℃	钝化时间/min
A	A1、A2、A3、A4	0	40	4
B	B1、B2、B3、B4	25	室温	4
C	C1、C2、C3、C4	50	室温	4
D	D1、D2、D3、D4	50	室温	6

采用线切割将压铸镁合金试样尺寸加工为15 mm×15 mm×3 mm，用于膜层微观形貌分析、厚度检测及结合力测试。在脱脂处理前，依次采用240#、600#、800#的砂纸打磨，以去除线切割过程试样表面形成的黑色油污及氧化层。

2.3 膜层表征及性能测试

2.3.1 微观形貌分析

采用蔡司EVO 18扫描电子显微镜对膜层的微观形貌进行表征分析。

2.3.2 厚度检测

对经钝化处理后的稀土镁合金样品截面进行热镶嵌，随后经研磨、抛光，制备成金相试样。利用蔡司A2M金相显微镜对样品的截面进行观察和测量。为确保测量结果的准确性，每个样品在不同位置处测量3次，取算术平均值作为测量结果。

2.3.3 结合力测试

按照GB/T 9286—2021《色漆和清漆 划格试验》对样品进行划格试验，间距选择1 mm。按照GB/T 5270—2024《金属基体上的金属覆盖层 电沉积和化学沉积层 附着强度试验方法评述》中4.4节的规定进行胶带试验。使用宽度不少于25 mm、粘接强度为10 N±2 N的胶带（如tesaband 4657），将其牢固地按压在样品表面，然后在垂直于表面的方向迅速将胶带撕下，观察膜层脱落情况。

2.3.4 耐腐蚀性能测试

参考GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》中性盐雾试验的相关试验条件，放置角度参考JIS H 0541: 2003《マグネシウム及びマグネシウム合金のアルカリ性塩水腐食試験方法》，调整为垂直吊挂对样品进行168 h中性盐雾试验。采用含200.0 g/L三氧化铬和10.0 g/L硝酸银的水溶液去除试验后镁合金表面的腐蚀产物，按式（1）计算失重法的年腐蚀速率V：

$$V = \frac{87\,600 \times \Delta m}{S \times T \times \rho} \tag{1}$$

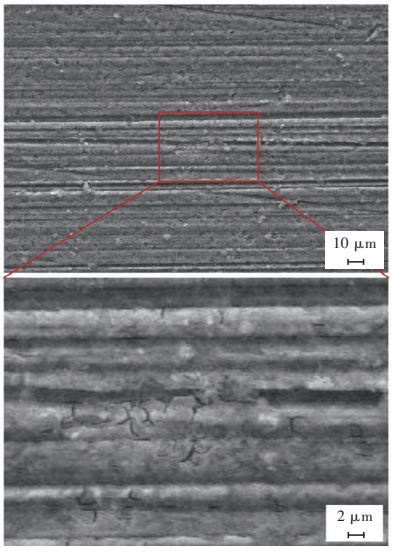
式中：V为年腐蚀速率（mm/a），Δm为试样质量损失（g），S为试样表面积（cm^2），T为试验周期（h），ρ为材料密度（g/mm^3）。

3 结果与讨论

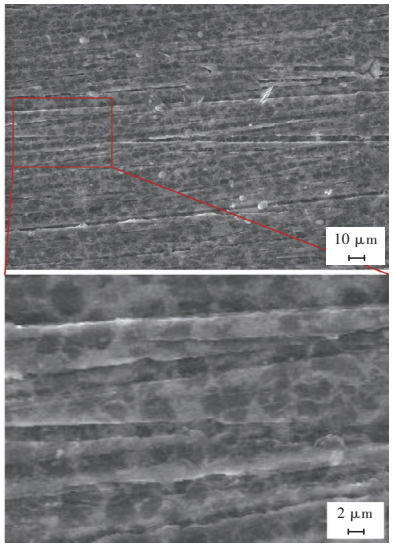
3.1 膜层微观形貌分析

图2a~图2d分别为4种经钝化处理后的稀土镁合金样品在500倍下的SEM形貌及相应方框区域内的局部放大图，对应测试样品分别为A1、B1、C1、D1。由图2可知，样品A1表面呈现明显的打磨划痕，并可见1~2 μm宽的不均匀分布的微小裂纹（图2a），在个别位置处还发现少量微孔

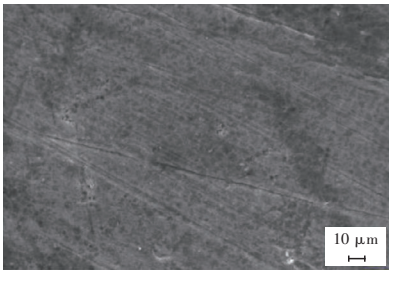
洞,与单纯三价铬钝化膜本身的结构类缺陷相吻合[14]。样品B1经硅烷改性后,表面微观结构相对致密,几乎无微裂纹(图2b),但出现少许颗粒状突起。提升钝化液中的硅烷浓度后,样品C1和样品D1表面微观结构相对平整且无微裂纹,对底层镁合金基体划痕的遮盖效果较好,但仍存在个别孔洞等缺陷。



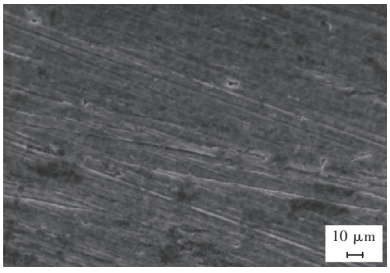
(a)样品A1



(b)样品B1



(c)样品C1



(d)样品D1

图2　4种经钝化处理后的稀土镁合金样品的SEM形貌

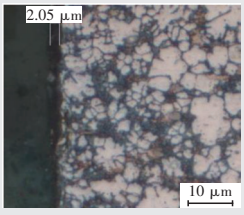
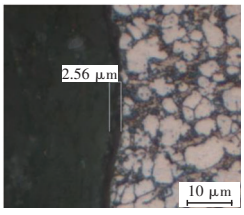
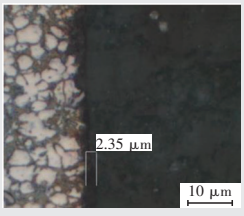
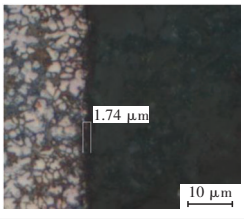
3.2　膜层厚度检测

4种经钝化处理后的稀土镁合金样品的膜层厚度测试结果如表3所示,钝化膜的厚度整体均维持在2 μm左右,这是由于三价铬钝化膜的生长机制受限于溶解-再沉积过程的动力学平衡,膜层生长易饱和。添加硅烷改性后形成的三维网络结构在填补钝化膜缺陷的同时,对总厚度仅起到微调作用。在此基础上,不同样品间的厚度差异主要由硅烷浓度、处理时间等因素协同主导。低浓度硅烷对三价铬钝化沉积过程有一定促进作用,样品B2的膜层平均厚度增加到2.46 μm。硅烷水解产生的硅羟基与Cr^{3+}水解形成的铬羟基配合物及镁合金基体表面的镁羟基通过缩聚反应形成Cr-O-Si和Mg-O-Si等共价键。当硅烷浓度较低时,该缩聚反应占主导,能够快速形成致密的三维交联网络。然而,当硅烷浓度继续增加时,样品C2的膜层平均厚度下降至2.35 μm,这可能与硅羟基之间的自缩聚交联速率增加有关,硅羟基倾向于自身缩聚,而非与铬羟基配合物及镁羟基反应,从而削弱了其对三价铬钝化沉积的促进作用。另外,过量的硅羟基将与三价铬离子产生轻微的竞争吸附,会导致三价铬钝化基底的形成速度有所降低,但仍能形成较为完整的钝化层。而当处理时间延长至6 min后,样品D2的膜层平均厚度降低至1.78 μm,可能是由于在酸性溶液中的长期浸泡,导致已形成的膜层发生轻微溶解,继而造成膜层的有效厚度降低;加之硅烷分子间的过度交联导致膜层内部应力收缩,不利于整体膜层沿厚度方向生长。

钝化层的厚度不能完全反映样品的耐腐蚀性能,薄而致密的膜层往往表现出较好的耐腐蚀性能。实际应结合膜层的表面微观形貌致密程度、

结合力情况以及中性盐雾腐蚀试验结果进行综合分析判定。

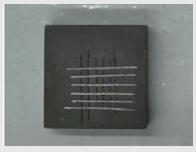
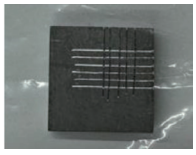
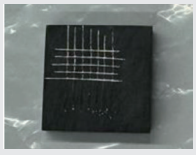
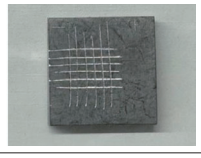
表 3 稀土镁合金表面处理样品膜层厚度

样品编号	测量厚度/μm	平均厚度/μm	测试照片
A2	2.05 2.15 1.84	2.01	
B2	2.56 2.35 2.46	2.46	
C2	2.35 2.25 2.46	2.35	
D2	1.74 1.86 1.74	1.78	

3.3 膜层结合力测试

表 4 所示为 4 种经钝化处理后的稀土镁合金样品的划格试验结果，包括试验后的宏观形貌以及评级结果。4 种稀土镁合金样品划格试验评定结果均为最高等级 0 级，即切割边缘完全平滑、网格内无脱落，说明上述 4 种处理工艺均能实现膜层与基体的有效附着。三价铬钝化依托于基体溶解-再沉积的原位成膜方式，可实现膜层与基体间稳定的化学键合。添加不同浓度的硅烷进行改性，未改变钝化膜的原位生长机制，仅对膜层的致密程度起到调控作用。与此同时，硅烷水解产生的硅羟基与 Cr^{3+} 水解形成的铬羟基配合物及镁合金基体表面的镁羟基通过缩聚反应形成的 Cr-O-Si 和 Mg-O-Si 等共价键，可进一步强化界面键合。

表 4 稀土镁合金表面处理样品划格试验结果

样品编号	宏观形貌	评级结果/级
A3		0
B3		0
C3		0
D3		0

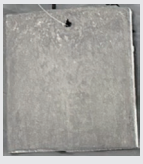
3.4 耐腐蚀性能

表 5 所示为 4 种经钝化处理后的稀土镁合金样品在 168 h 中性盐雾腐蚀测试后的试验结果，相比于单纯三价铬钝化，添加硅烷后的样品 B4、样品 C4 及样品 D4 的耐中性盐雾腐蚀能力均有不同程度的改善，其中，样品 C4 的年腐蚀速率最低，为 0.211 mm/a，较样品 A4 下降了 65.97%。而样品 D4 延长处理时间后，年腐蚀速率（0.233 mm/a）略高于样品 C4。

单纯三价铬钝化膜可在镁合金表面发挥一定的防护作用，钝化液中的 Cr^{3+} 与基体表面微量的 Mg^{2+}、OH^- 结合，生成的 $Cr(OH)_3$、$MgCr_2O_4$ 等无机化合物均匀覆盖在镁基体表面。但由于膜层本身存在孔隙、微裂纹等缺陷，腐蚀介质仍可通过结构缺陷处渗透到镁基体表面，因而腐蚀速率最大。在钝化液中添加的预水解好的硅烷偶联剂可作为成膜物质与 Cr^{3+} 发生协同作用，硅烷水解产生的硅羟基一方面与 Cr^{3+} 水解形成的铬羟基配合物及镁合金基体表面的镁羟基发生缩聚反应，形成 Cr-O-Si 和 Mg-O-Si 等共价键，实现硅烷膜与钝化膜及镁基体的有效结合；另一方面，硅烷分子间通过 Si-OH 脱水缩合形成 Si-O-Si 键发生自我交联，构成连续的三维网络结构可有效填补膜层孔隙，阻碍腐蚀

介质的渗透,从而改善三价铬钝化膜的稳定性与防护效果。硅烷浓度对膜层致密性具有显著影响,样品B4的硅烷浓度相对较低,交联形成的三维网络结构无法充分填补钝化膜的孔隙,因此,其年腐蚀速率的降低程度有限。当硅烷浓度进一步增加时,有利于在样品C4、样品D4表面形成致密均匀的钝化膜,可有效阻挡腐蚀介质向镁基体渗透,从而显著降低样品的年腐蚀速率。样品D4延长处理时间后,由于在三价铬钝化液中长时间浸泡可能导致钝化膜的轻微溶解,因此降低了防护能力。此外,样品B4、样品C4及样品D4的处理温度为室温,相较于样品A4的钝化温度较低,一定程度上避免了因温度过高导致的微裂纹。

表5　稀土镁合金表面处理样品中性盐雾腐蚀试验结果

样品编号	试验0 h照片	试验168 h照片	年腐蚀速率/mm·a^{-1}
A4			0.620
B4			0.601
C4			0.211
D4			0.233

4　结束语

本研究通过在三价铬钝化液中引入不同浓度的硅烷实现体系改性,借助三价铬与硅烷的协同作用,大幅提升了镁合金的腐蚀防护性能。通过微观形貌、膜层厚度、结合力及中性盐雾试验,探究了硅烷浓度、钝化时间等工艺参数对膜层质量及性能的影响,得出以下结论:

a. 相对于单纯三价铬钝化,经硅烷改性后的样品表面微观结构相对致密,几乎无微裂纹,这得益于硅烷分子的交联作用。

b. 钝化膜的厚度均维持在2 μm左右,硅烷改性仅对膜层厚度起微调作用,不会显著影响三价铬钝化层的生长机制。

c. 钝化膜的结合力整体均达到最高等级0级,这归因于三价铬钝化的原位成膜方式,与基体键合牢固。硅烷改性形成的Me–O–Si共价键可进一步强化界面键合。

d. 对镁合金进行硅烷改性的三价铬一步有机–无机复合钝化处理能改善其耐中性盐雾腐蚀能力。中性盐雾试验结果表明,在适宜的硅烷浓度和处理时长条件下,相对于单纯三价铬钝化,样品的年腐蚀速率下降了65.97%。

参考文献:

[1] 王慧远, 孟昭元, 贾海龙, 等. 新型低合金含量烘烤硬化镁合金研究进展及展望[J]. 金属学报, 2025, 61(3): 372–382.

[2] 张泽昭, 李亚妮, 党璐玮. 镁合金在汽车零部件上的应用现状分析[J]. 汽车工艺与材料, 2025(12): 50–55.

[3] 蒋斌, 张昂, 宋江凤, 等. 镁合金一体化压铸缺陷控制[J]. 金属学报, 2025, 61(3): 383–396.

[4] 王洺浩. 汽车轻量化材料镁合金的腐蚀防护技术应用现状与发展趋势[J]. 汽车实用技术, 2025(9): 93–98.

[5] 王伟, 刘宁华, 吴波, 等. 镁合金无机化学转化技术的研究现状和展望[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44(7): 30–40.

[6] 董丽惠, 王华, 李琳. AZ31B镁合金钒/硅烷复合转化膜的制备与表征[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 34–45.

[7] 曾小勤, 陈义文, 王静雅, 等. 高性能稀土镁合金研究新进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 2963–2975.

[8] 吴健, 郭光平, 古文全, 等. 稀土镧对ZM5铸造镁合金显微组织和性能的影响[J]. 有色金属工程, 2018, 8(1): 26–31.

[9] 左浩越, 李铭昊, 闫江蓉, 等. 5056铝箔表面新型三价铬转化膜的形成过程及影响因素[J]. 表面技术, 2024, 53(9): 75–84.

[10] 李嘉烁, 王梅丰, 黄小文, 等. 2024–T3铝合金表面三价铬化学转化膜的制备及其性能[J]. 腐蚀与防护, 2025, 46(4): 100–107.

[11] YAO L N, ZHANG M C, XIN B. Formation of an Anti–Corrosive Chemical Conversion Coating on Aluminium Substrate under Low Temperature[J]. Journal of Physics:

Conference Series, 2024, 2821(1).

[12] 张涛, 刘闯, 张一, 等. 硅烷化处理对镁合金表面微弧氧化涂层降解性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2025, 46(8): 105-112.

[13] ZHANG W X, ZHUO Z Z L, XU D, et al. Superhydrophobic and Corrosion-Resistant Siloxane-Modified MgAl—LDHs Coatings on Magnesium Alloy Prepared under Mild Conditions[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2025, 32(2): 450-463.

[14] 严寒, 赵晴, 杜楠, 等. 镀锌层三价铬钝化成膜过程及耐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(6): 547-553.

AT&M