

AZ31 镁铝合金铈盐转化膜的致密化处理

徐洛民, 王 昕, 雷 黎, 左 轲

(中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 青岛 266100)

摘 要: 采用磷酸盐对 AZ31 镁铝合金铈转化膜进行致密化处理, 利用扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和电化学方法等对致密化处理之后的膜层性能进行表征, 探讨转化膜致密化处理的作用机理。结果表明: 转化膜经过致密化处理之后, 膜表层裂纹减少, 致密性得到改善, 提高了对基体的覆盖度, 在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能提高。转化膜中 Ce^{4+} 的含量减少, 部分铈的氧化物/氢氧化物转变为 CePO_4 , 降低了膜层中结晶水的含量, 减少了裂纹的产生与发展, 提高了膜层的性能。

关键词: 镁合金; 转化膜; 后处理; 裂纹; 腐蚀

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

Densification process of cerium-based conversion coatings on AZ31 magnesium alloy

XU Luo-min, WANG Xin, LEI Li, ZUO Ke

(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The densification process of cerium-based conversion film on AZ31 magnesium alloy was achieved by phosphate. The properties of the film and the densification mechanism were investigated exhaustively by scanning electronic microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical methods. The results reveal that after the post-treatment the denseness of the cerium-based conversion coatings is improved, which benefits a lot from the reduced number of cracks. As a result, the corrosion resistance of the conversion film in NaCl solution is strengthened. The less Ce^{4+} ion, the transformation of hydrated cerium oxides to stable CePO_4 and lower crystal water content in the films attribute to the reduce of the crack number and the improvement of the film performance.

Key words: magnesium alloys; conversion coatings; post-treatment; crack; corrosion

镁及镁合金密度小, 比强度、比刚度高, 减振性能好, 抗辐射能力强, 是十分重要的金属结构材料和功能材料^[1]。但其电位低、电化学活性高, 导致镁合金抗腐蚀性能差^[2]。利用表面化学处理在镁合金表面形成转化膜既能保护基体金属, 又能提高漆膜的附着性^[3]。由于铬酸盐法使用受到限制, 国内外近年来相继开展了对环境友好型稀土转化膜的研究, 尤其是铈基转化膜, 在铝合金和镁合金防腐应用中取得了一定的成果^[4-9]。LIN 等^[10]研究了用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液处理

AZ31 镁合金, 能够在镁合金基体上依次形成由多孔层、紧密层和纤维层组成的转化膜。CHEN 等^[11]研究了添加剂对制备环境友好型镁合金铈基稀土转化膜的作用, 结果表明: 添加剂能够促进室温下成膜效果并提高转化膜的致密性与耐蚀性能。以往研究中制备的稀土转化膜存在开裂严重等缺陷, 影响了膜层的保护作用, 这主要是由转化膜干燥脱水引起的^[12]。HELLER 等^[13]采用磷酸盐对铈基转化膜进行致密化处理, 结果表明转化膜的开裂得到明显改善, 耐蚀性能得到较大

基金项目: 国家自然科学基金项目(51172217); 山东省科技计划项目(2010GGX10310)

收稿日期: 2012-12-11; **修订日期:** 2013-04-07

通信作者: 王 昕, 教授; 0532-66781321; E-mail: wangxinhd@ouc.edu.cn

提高。但镁合金表面稀土转化膜的致密化处理工艺尚未成熟,其作用机理仍然有待深入探索。

本文作者在 AZ31 镁铝合金表面制备了铈基稀土转化膜,并对其进行了磷酸盐致密化处理,获得了更为致密的膜层,对转化膜的表面微观形貌、化学组成、耐蚀性能进行了表征和分析,探讨了磷酸盐致密化处理的作用机理。

1 实验

基材为 AZ31 镁铝合金,尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。成膜溶液采用 CeCl_3 和 H_2O_2 ,磷酸盐致密化处理溶液采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。实验工艺流程为:镁合金打磨→丙酮去油→水洗→碱洗→水洗→化学浸泡→水洗→磷酸盐致密化处理→水洗→烘干。

采用 JEOL JSM-6700F 扫描电镜(SEM)观察转化膜的表面微观形貌。采用美国 Thermo ESCALAB 250 X 光电子能谱仪(XPS),单色 $\text{Al K}_\alpha(h\nu=1\,486.6\text{ eV})$ 测试膜层的化学组成,利用 XPSPEAK 软件分析 XPS 测试数据。采用 Autolab Pgstat302N(Metrohm, Netherlands) 电化学工作站以及相应的测试分析软件,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,测定试样在 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液中的电化学阻抗谱。测量在开路电位条件下进行,频率扫描范围为 $1\times 10^4\sim 1\times 10^{-2}\text{ Hz}$ (高频到低频),外加正弦波扰动的幅值是 10 mV 。同时测量转化膜在溶液中的极化曲线,扫描范围为相对开路电位 $-2.0\sim -1.2\text{ V}$,扫描速率为 1 mV/s 。电化学测试均采用三电极体系,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,研究电极为工作电极,有效暴露面积为 1.0 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 转化膜的形貌

镁合金表面铈转化膜经磷酸盐致密化处理前后的 SEM 像对比如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,转化膜的层状结构,膜层存在宽而深的裂纹,裂纹的深度已经扩展到了基体,严重影响了转化膜的连续性,降低了膜层对基体的覆盖度;转化膜表面呈现颗粒团聚状的疏松形态,存在许多微小的孔洞,在腐蚀过程中容易脱落,难以控制腐蚀的发生与发展,对基体的保护作用有限。由图 1(b)可以看出,转化膜表面裂纹数量减少,宽度减小,只存在数量有限的微裂纹;转化膜表面呈现出平整致密的形态,提高了膜层的连续性和

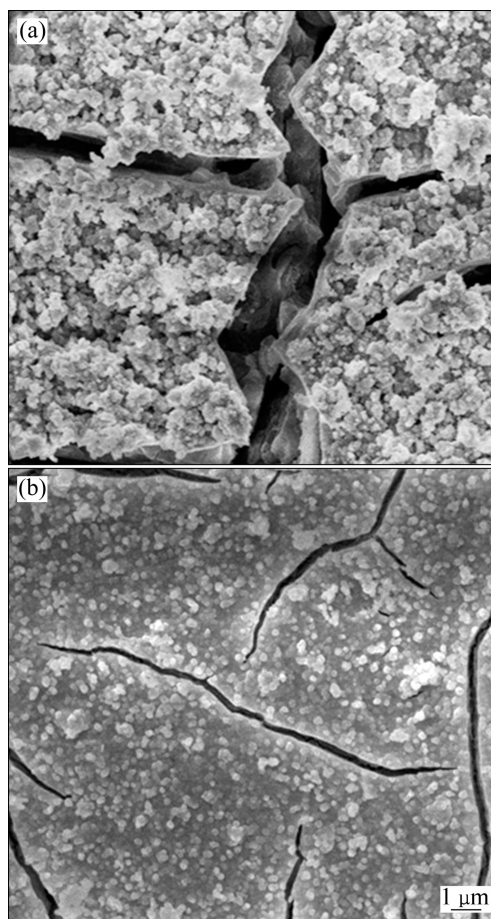


图 1 镁合金铈盐转化膜的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of conversion films on magnesium alloy: (a) Without post-treatment; (b) After phosphate post-treatment

对基体的覆盖度。磷酸盐致密化处理对转化膜的表面形貌起到了明显的改善作用,致密性良好的转化膜在腐蚀过程中能够有效地隔绝腐蚀介质与基体的接触。

2.2 电化学测试

图 2 所示为镁合金铈转化膜致密化处理前后的试样在 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液中测得的动电位极化曲线。由图 2 可见,转化膜经致密化处理后自腐蚀电位明显正移,腐蚀倾向降低,腐蚀电流密度从 $8.65\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 下降至 $4.1\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 。对比阴极极化曲线分支可看出,经致密化后的转化膜更有效地抑制了镁合金表面阴极析氢过程,而阳极极化过程出现钝化现象,表明致密的膜层能够发挥更好的钝化屏蔽作用,有效地阻止了腐蚀介质和金属表面的接触,抑制了阳极溶解反应。腐蚀的热力学和动力学均表明铈转化膜致密化处理后耐蚀性能提高,这与转化膜表面形貌的改善是一致的。

室温下,转化膜及其致密化处理之后在 $3.5\%\text{NaCl}$

溶液中的 Nyquist 图及 Bode 图如图 3 所示。由图 3(a) 可见, 原转化膜的 Nyquist 图由高频容抗弧和低频感抗弧组成, 而经致密化处理后由高频和中频两个容抗弧及一个低频感抗组成。高频容抗弧的形成与铈盐转化膜有关, 转化膜具有腐蚀防护作用, 能够阻碍电荷

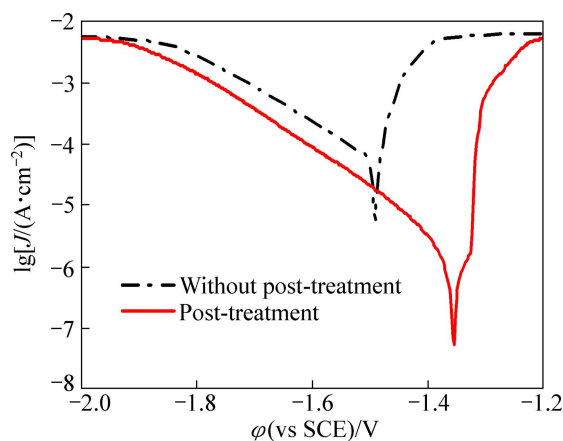


图 2 转化膜致密化处理后在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of conversion films with and without post-treatment

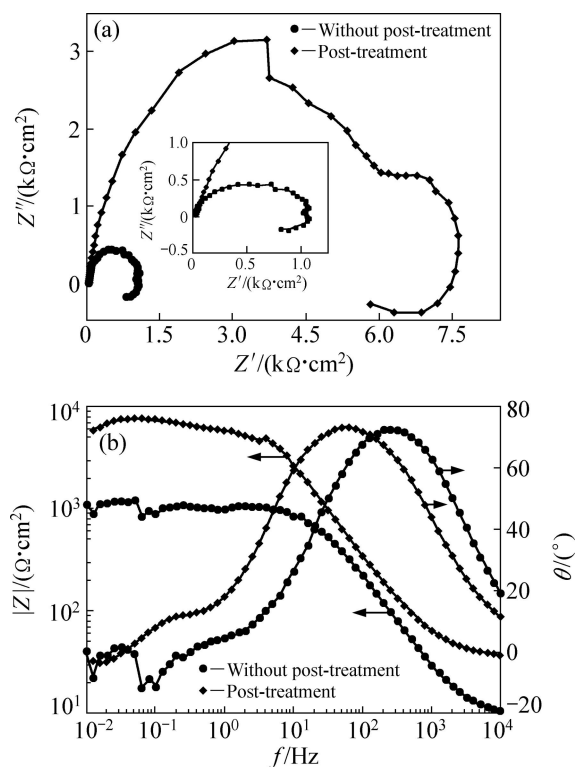


图 3 转化膜致密化前后的 Nyquist 图及 Bode 图

Fig. 3 Impedance diagrams of conversion films with and without post-treatment: (a) Nyquist plots; (b) Bode diagrams ($|Z|$ versus f and θ versus f)

的转移, 弧半径的大小表示转化膜膜层性能的优劣。转化膜致密化后阻抗明显增大, 是由于致密性得到明显改善, 隔绝作用增强, 因此耐蚀性能得到提高。低频感抗弧的形成与膜层的裂纹及分层结构有关, 是由于腐蚀介质穿透转化膜与镁合金基体直接接触造成的; 初始转化膜表层粗糙疏松, 裂纹数量多, 腐蚀介质可迅速穿透膜层与基体接触造成腐蚀破坏, 而经磷酸盐致密化处理之后的转化膜表面得到改善, 但仍存在裂纹, 随着腐蚀的进行, 腐蚀介质仍可穿透膜层, 造成腐蚀。

从图 3(b)所示转化膜的 Bode 谱可见, 初始转化膜及经致密化处理之后的膜层都存在两个时间常数, 高频容抗弧的相位角 θ 都接近 75° , 表现出电容特性, 但后者的曲线向低频端位移, 表明在腐蚀过程动力学中延迟了腐蚀的发生^[14], 而且, 后者明显表现出更高的阻抗值, 比前者高出约一个数量级, 表明致密化处理之后的膜层具有良好的耐腐蚀性能。

2.3 转化膜的组成分析

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对镁合金表面铈转化膜及磷酸盐致密化处理所得转化膜的组成进行了分析。图 4 所示为原铈转化膜的 XPS 全谱图以及 Ce 3d 和 O 1s 高分辨谱图。由图 4(a)可见, 全谱中出现了很强的 Ce 和 O 两种元素的峰, 表明转化膜的主要组成元素是 Ce 和 O, 全谱中还出现了 Mg 1s 峰, 表明 Mg 也是转化膜的组成元素, 同时, 由于膜层覆盖度较差, 下层膜及基体裸露也会导致 Mg 1s 峰的出现, 这与 SEM 像的分析结果是相一致的。由图 4(b)可见, Ce 3d 高分辨谱的分析表明, 谱图是由 4 组 Ce 3d 的自旋-轨道耦合双线组成^[15], 其中 882.8 和 900.6、889.0 和 908.6 eV 以及 898.1 和 916.6 eV 这 3 组是 Ce^{4+} 的自旋-轨道耦合双线, 而 885.2 和 903.7 eV 是 Ce^{3+} 的自旋-轨道耦合双线。

SHYU 等^[16]提出, 916.6 eV 是 Ce^{4+} 的特征峰, 标记为 μ''' 峰。通过计算 μ''' 峰与 Ce 3d 谱图所有峰的强度比可以得出 Ce^{4+} 所占的比例。转化膜表层 Ce^{4+} 的比例 $R(\text{Ce}^{4+})$ 计算公式如下:

$$R(\text{Ce}^{4+}) = \frac{\mu'''}{14} \times 100\% \quad (1)$$

式中: μ''' 为 Ce 3d 谱图中 μ''' 峰的面积与总面积的比值。

根据式(1)计算可得, 转化膜中 Ce^{4+} 的比例达到

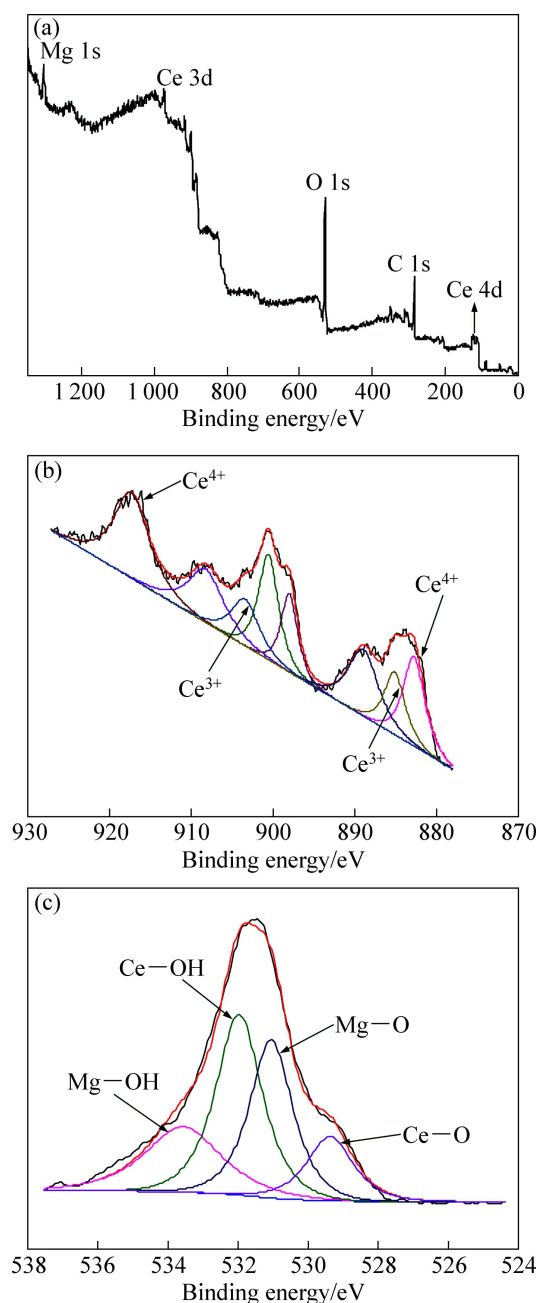


图4 镁合金铈盐转化膜的XPS谱

Fig. 4 XPS spectra of conversion films without post-treatment: (a) Survey spectrum; (b) Ce 3d peaks; (c) O 1s peaks

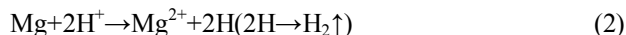
85%，表明转化膜中铈元素主要以 Ce(IV) 的化合物存在。在图 4(c) 所示的 O 1s 高分辨谱中，529.4 和 531.9 eV 两峰分别对应为 Ce—O 键和 Ce—OH 键，同时 531.0 和 533.6 eV 两峰分别对应 Mg—O 键和 Mg—OH 键。综合考虑 Ce 和 O 的结合情况，可以判断铈转化膜主要由 CeO_2 、 Ce(OH)_4 (即 $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和 Ce(OH)_3 组成，同时存在 MgO 和 Mg(OH)_2 。由于铈的氧化物和氢氧化物带有较多的结晶水且不稳定，在转化膜干燥过程中易脱水，导致膜层开裂，组织粗糙疏松，影响

了膜层的耐腐蚀性能。

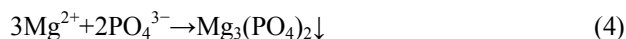
图 5 所示为铈转化膜经磷酸盐致密化处理之后的 XPS 谱。由图 5(a) 可见，全谱中 O 1s 峰强度明显增强，出现 P 2p 峰，表明转化膜组成物发生了变化，生成了新物质，同时 Mg 1s 峰减至微弱，表明转化膜表层 Mg 元素的减少，同时由于膜层对基体覆盖比较完全，也使得 Mg 元素难以检测到。由图 5(b) 可见，Ce 3d 高分辨谱表明，经过致密化处理， Ce^{4+} 峰明显减弱，通过式(1)计算可得出 Ce^{4+} 的比例降低至 60%， Ce^{3+} 的含量上升；由图 5(c) 可见，O 1s 高分辨谱中 Ce—O 和 Ce—OH 峰减弱，表明转化膜中铈的氧化物和氢氧化物含量降低，同时出现 531.0 eV 特征峰，这与 Ce—PO_4 的结合能是相一致的；由图 5(d) 可见，P 2p 的高分辨谱中 133.3 eV 结合能与 CePO_4 中的 P 的数值是相一致的^[17]。上述结果表明，铈转化膜经磷酸盐致密化处理之后，转化膜中部分 CeO_2 、 Ce(OH)_4 和 Ce(OH)_3 转变为新的铈盐 CePO_4 ，在表面形成了新的致密的转化膜。

2.4 致密化转变机理分析

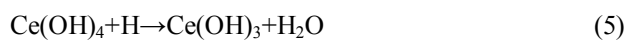
在致密化处理过程中，首先观察到试样表面有气泡析出，表明在转化膜暴露出基体的缺陷处发生了基体的溶解反应和氢气的析出，反应如下：



基体发生溶解的同时， Mg^{2+} 与溶液中的 PO_4^{3-} 发生反应生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀填补在缺陷处，对转化膜的裂纹有一定的修补作用：



随着反应的进行，H 扩散至膜层表面，同时溶液中 PO_4^{3-} 吸附在转化膜表面， Ce(OH)_4 和 Ce(OH)_3 参与反应，生成 CePO_4 ，宏观上表现为转化膜的颜色由黄褐色转变为金黄色：



通过上述反应，转化膜中部分含结晶水较多的铈氧化物/氢氧化物转变为稳定的 CePO_4 ，表层粗糙疏松的组织转变为致密的组织，含铈的大尺寸颗粒数量减少，在表面形成平整致密的膜层。同时，转化膜中的结晶水含量降低，在转化膜干燥或放置的过程中，裂

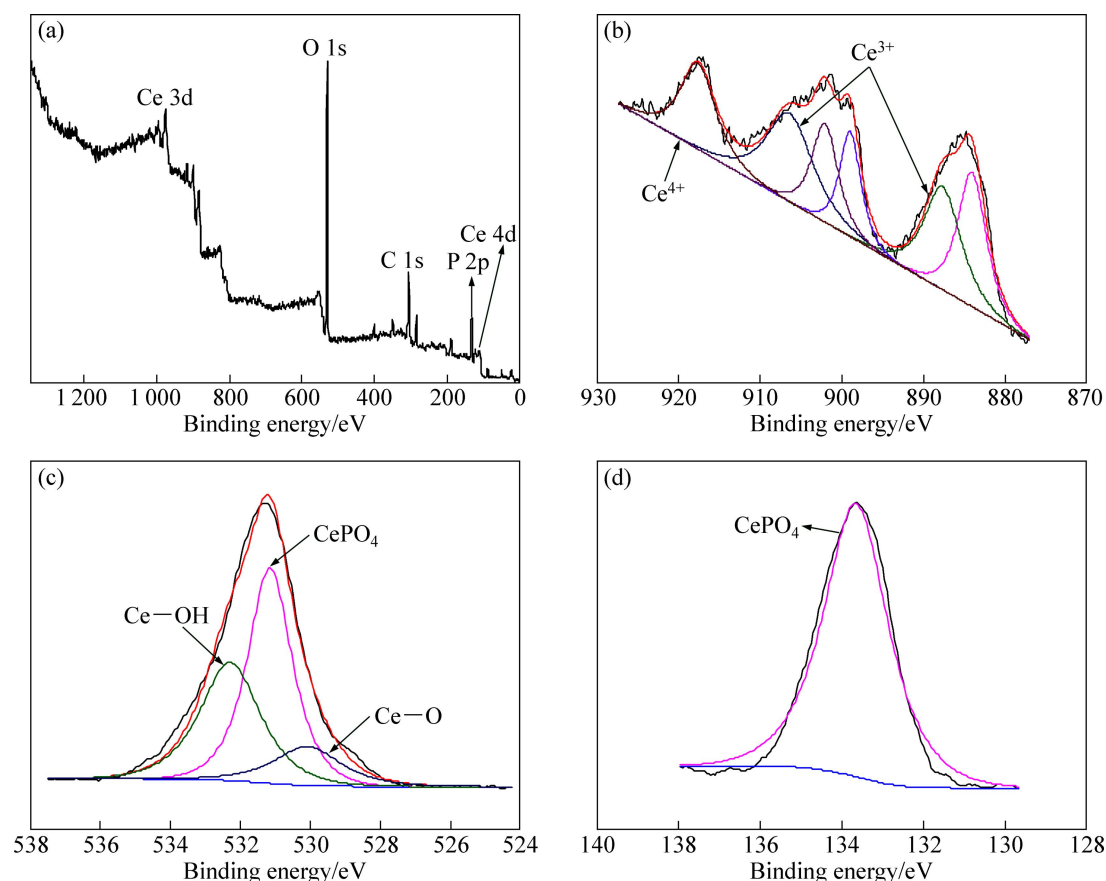


图 5 经磷酸盐致密化处理后转化膜的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of conversion films with phosphate post-treatment: (a) Survey spectrum; (b) Ce 3d peaks; (c) O 1s peaks; (d) P 2p peak

纹的产生与扩展都被抑制,膜层的连续性和对基体的覆盖度大幅度提高,对基体的保护性能得到提高。

3 结论

1) 采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对 AZ31 镁铝合金铈转化膜进行致密化处理,有效地抑制了转化膜的开裂行为,膜层致密性得到改善,对基体的覆盖度提高。

2) 经致密化处理之后的转化膜能够有效隔绝腐蚀介质与基体的接触,腐蚀倾向及腐蚀速率都减小,同时具有更高的阻抗值,耐腐蚀性能良好,提高了对镁合金基体的防护。

3) 原铈转化膜主要由铈的氧化物和氢氧化物组成,转化膜中结晶水含量高,在成膜后的干燥和放置过程中容易脱水而导致开裂;而经磷酸盐致密化处理后,膜层中 Ce^{4+} 的含量减少,部分铈的氧化物/氢氧化物转变为稳定的铈盐 CePO_4 ,使得膜层中的结晶水含量下降,减少了干燥与放置过程中裂纹的产生与扩展。

REFERENCES

- [1] 余 刚, 刘跃龙, 李 瑛, 叶立元, 郭小华, 赵 亮. Mg 合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1087-1098.
YU Gang, LIU Yue-long, LI Ying, YE Li-yuan, GUO Xiao-hua, ZHAO Liang. Corrosion and protection of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1087-1098.
- [2] 许 越, 陈 湘, 吕祖舜, 周德瑞, 赵连城. 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, LÜ Zu-shun, ZHOU De-rui, ZHAO Lian-cheng. Corrosion characteristic and protection technique for Mg alloy[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2001, 33(6): 753-757.
- [3] 张永君, 严川伟, 王福会. Mg 及 Mg 合金表面稀土转化处理及其耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(S1): 467-470.
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, WANG Fu-hui. Rare earth conversion treatment for Mg and its alloys and their corrosion performance[J]. Corrosion Science and Protection Technology,

- 2001, 13(S1): 467–470.
- [4] HINTON B R, ARNOTT D R, RYAN N E. Inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations[J]. *Metals Forum*, 1984, 7(1): 211–217.
- [5] CAMPESTRINI P, TERRY H, HOVESTAD A, WIT J H W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 176(3): 365–381.
- [6] MISHRA A K, BALASUBRAMANIAM R. Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(3): 1027–1044.
- [7] RUDD A L, BRESLIN C B, MANSFELD F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(2): 275–288.
- [8] MONTEMOR M F, SIMOES A M, CARMEZIM M J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(16): 6922–6931.
- [9] TAKENAKA T, ONO T, NARAZAKI Y, NAKA Y, KAWAKAMI M. Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(1): 117–121.
- [10] LIN C S, FANG S K. Formation of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloys[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(2): 54–59.
- [11] CHEN Dong-chu, WU Jian-feng, LIANG Yi-qing, YE Shu-lin, LI Wen-fang. Preparation of cerium oxide based environment-friendly chemical conversion coating on magnesium alloy with additives[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1905–1910.
- [12] HUGHES A E, GORMAN J D, MILLER P R, SEXTON B A, PATERSON P J K, TAYLOR R J. Development of cerium based conversion coatings on 2024 T3 Al alloy after rare earth desmutting[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(4): 290–303.
- [13] HELLER D K, FAHRENHOLTZ W G, O'KEEFE M J. The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al2024-T3[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 360–368.
- [14] CORREA P S, MALFATTI C F, AZAMBUJA D S. Corrosion behavior study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(4): 739–747.
- [15] MONTEMOR M F, SIMOES A M, FERREIRA M G S, CARMEZIM M J. Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(6): 1806–1814.
- [16] SHYU J Z, OTTO K, WATKINS W L H, GRAHAM G W, BELITZ R K, GANDHI H S. Identification of platinum phases on γ -alumina by XPS[J]. *Applied Surface Science*, 1988, 32(1/2): 246–252.
- [17] National Institute of Standards and Technology. NIST XPS database version 3.5[EB/OL]. 2007. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- (编辑 何学锋)