

AZ31 镁合金钼酸盐转化膜

杨黎晖，李峻青，于湘，张密林

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院，哈尔滨 150001)

摘要：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)和X射线光电子能谱(XPS)对膜层的形貌和组分进行研究，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；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 ；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 683 mV，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。同时对镁合金表面钼酸盐转化膜的成膜机理进行初步探讨。

关键词：镁合金；钼酸盐；转化膜；耐蚀性

中图分类号 : TG 174.4 文献标识码 : A

Molybdate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy

YANG Li-hui, LI Jun-qing, YU Xiang, ZHANG Mi-lin

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: A brown-yellow conversion coating was obtained on the surface of AZ31 magnesium alloy in molybdate solution. The morphology, composition and corrosion resistance of the coating were studied by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and potentiodynamic polarization analysis, respectively. Potentiodynamic polarization analysis was used to study the corrosion resistance of the coating. The results show that the conversion coatings consist of spherical particles and the thickness of the coating is about $12 \mu\text{m}$. The exterior conversion coating consists of MoO_3 . However, the inner conversion coating mainly consists of MoO_2 and $\text{MoO}(\text{OH})_2$ as well as a little amount of MoO_3 . An obvious passivation occurs on the molybdate conversion coating during anodic polarization. The corrosion potential shifts 683 mV positively, and the corrosion current density decreases two orders of magnitude. The corrosion resistance of AZ31 alloy is remarkably improved by the molybdate conversion coating. The mechanism of the coating was discussed briefly.

Key words: magnesium alloy; molybdate; conversion coating; corrosion resistance

镁合金以其优异的性能被称为 21 世纪最有发展潜力的绿色材料，广泛应用于汽车制造、航空航天、电子通讯等众多领域^[1-2]，但镁合金化学活性高，耐腐蚀性差的特点又在很大程度上限制了其应用范围，因而镁合金的腐蚀与防护成为国内外学者竞相研究的热点。最常用的表面处理方法有：化学转化^[3-5]、阳极氧

化^[6]、微弧氧化^[7]和化学镀^[8]等，在镁合金表面形成保护膜，提高其耐蚀性。其中化学转化处理成本低廉、工艺简单易行，因此广泛应用于工业生产中。比较成熟的化学转化处理有铬酸盐转化，处理后膜层的耐蚀性较好，但是 Cr^{6+} 毒性很大，目前趋向于开发无铬化学转化工艺，但是这些无铬化学转化膜较薄，耐蚀性

基金项目：国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA03Z511)；国家自然科学基金资助项目(50701012)

收稿日期：2007-10-22；修订日期：2008-04-12

通讯作者：李峻青，副教授，博士；电话：0451-82519696；传真：0451-82533026；E-mail: lijunqing@hrbeu.edu.cn

和附着力都较差^[3~5]。钼酸盐是一种低毒低污染物质，人们对锌、钢铁、铝等金属材料表面进行钼酸盐转化处理^[9~12]，获得的转化膜具有良好的耐蚀性，有望替代铬酸盐转化处理。目前有关镁合金钼酸盐转化膜的研究报道还很少，仅有KATO等^[13]在专利中提到在镁铝合金表面制备钼酸盐转化膜，但并未对膜层成分及成膜机理进行研究。

本文作者在AZ31镁合金上制备钼酸盐转化膜，对其微观形貌、组成成分和耐蚀性能进行研究，对成膜机理也进行初步探讨。

1 实验

基体材料为AZ31D镁合金，尺寸为10 mm×10 mm×1 mm，用耐水砂纸逐级打磨至1500#砂纸，在丙酮溶液中用超声波清洗10 min，经碱洗、酸洗后，放入化学转化膜处理液中处理5 min后取出，用蒸馏水冲洗干净，用吹风机快速吹干。

钼酸盐处理液的主要化学成分为： Na_2MoO_4 10~20 g/L， NaF 2~4 g/L，用 H_3PO_4 调节溶液的pH值为3.0~4.0，温度40~50 °C。

采用日本JSM-6480型扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的表面和截面形貌。利用美国物理电子公司的PHI 5700 ESCA System型光电子能谱仪进行XPS分析，以Al K α (1 486.6 eV)X射线源，采用 Ar^+ 束溅射，能谱采用C1s(284.86 eV)进行校正，分峰拟合采用高斯/劳伦斯方程(高斯不低于80%)最小均方差Shirley消背底方法。

利用德国Zahner电化学工作站(IM6e)进行极化测试，腐蚀介质为3.5%NaCl溶液，测试温度为室温，采用标准三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂片，工作电极为待测试样，其有效暴露面积为1 cm²。先进行电位—时间曲线测试，待体系稳定后进行动电位极化曲线测试，扫描范围为相对开路电位-0.8~+1.0 V，扫描速度为10 mV/s。测试结束后利用相应的计算机软件拟合，求出腐蚀过程动力学参数：腐蚀电位(φ_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})。

2 结果与讨论

2.1 转化膜的形貌和成分

AZ31镁合金钼酸盐转化膜呈棕黄色，图1所示为钼酸盐膜层的表面和截面形貌。由图1(a)可见，膜

层由大小不等的球状颗粒构成，存在一些小于1 μm宽的微裂纹，但从转化膜的截面形貌(图1(b))可以看出，膜层与基体结合良好，厚度约为12 μm，所以对基体有较好的覆盖作用。

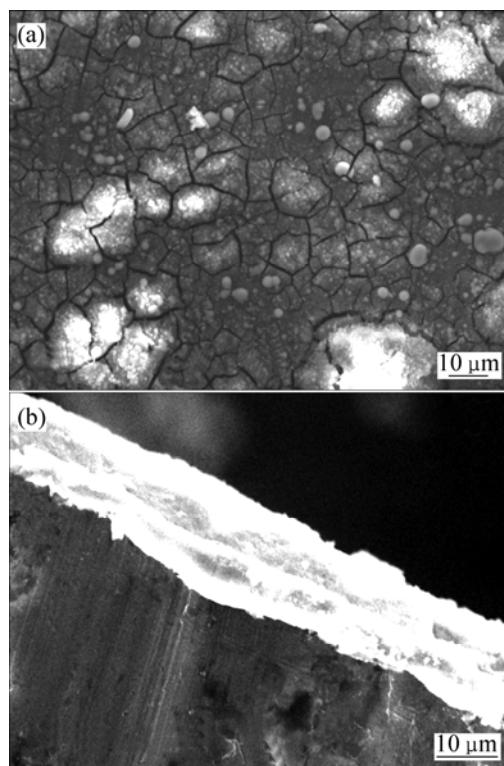


图1 钼酸盐转化膜的表面和截面形貌

Fig.1 Surface(a) and cross-sectional(b) morphologies of molybdate conversion coating

图2所示为钼酸盐转化膜表面的全元素扫描谱，由图可知，钼酸盐转化膜所含有的主要元素为O、Mo、Mg和F，而C元素是因外界污染所致。

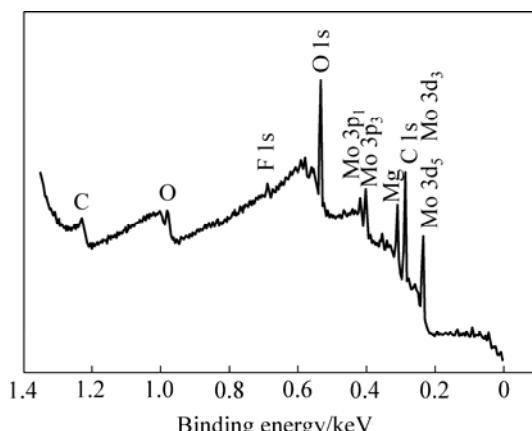


图2 钼酸盐转化膜表面的全元素XPS谱

Fig.2 Typical XPS spectra of molybdate conversion coating

采用分峰软件对Mo 3d峰进行分峰处理, 确定钼元素在膜层中的化学状态, Mo 3d_{5/2}和Mo 3d_{3/2}峰总是成对出现^[14~15], 并且其强度比I(3d_{5/2})/I(3d_{3/2})=3/2, 并且两个峰位间距为固定值3.13 eV^[16], 在窄峰扫描谱图中, 锯齿线为XPS测得的原始数据, 而虚线为采用分峰软件双拟合对测得结果所进行的分峰结果。溅射前Mo的窄峰扫描谱分峰处理结果(见图3(a))显示, 溅射前两个分峰结合能232.17 eV和235.31 eV分别与MoO₃的Mo 3d_{5/2}(232.5 eV)和3d_{3/2}(235.6 eV)相接近, 表明膜层中有MoO₃存在。经Ar⁺溅射8 min后, 结合能相比溅射前有所降低, 表明Mo元素的价态发生了变化, 分峰结果进一步证实。

图3(b)所示为溅射后Mo的窄峰扫描谱分峰结果。曲线1、2和3所示为Mo 3d_{5/2}峰位, 曲线4、5和6所示为相应Mo 3d_{3/2}峰位。Mo 3d_{5/2}结合能峰中, 第1个分峰结合能229.14 eV与MoO₂中Mo 3d_{5/2}(232.1 eV)的结合能接近, 表明膜层中存在MoO₂, 第2个分峰

结合能230.81 eV与MoO(OH)₂中的Mo 3d_{5/2}(230.1 eV)接近, 表明膜层中存在MoO(OH)₂, 第3个分峰结合能为232.65 eV与MoO₃中Mo 3d_{5/2}结合能(232.5 eV)接近, 表明仍然存在MoO₃。表1中峰面积比对应该元素的价态比, 可以看出, 膜层内部主要为MoO₂, 占50%, MoO(OH)₂和MoO₃的比例分别为24.8%和25.2%。

表1 溅射8 min后Mo 3d电子XPS分峰结合能及峰面积比

Table 1 XPS binding energies (eV) of Mo 3d after 8 min of Ar⁺ cleaning and percents of peak area

Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}	Total
229.14 (30%)	232.27 (20%)	(50%)
230.81 (14.9%)	233.94 (9.90%)	(24.8%)
232.65 (15.1%)	235.78 (10.1%)	(25.2%)

Values in parenthesis are percents of peak area.

2.2 转化膜的耐蚀性

图4所示为钼酸盐转化膜试样和空白试样在3.5%NaCl溶液中测得的动电位极化曲线。由图可知, 钼酸盐转化膜试样自腐蚀电位正移, 且在阳极极化过程中出现明显的钝化现象, 表明转化膜对镁合金有钝化屏蔽的作用。通过对图4中测得的极化曲线进行线性拟合, 得出腐蚀过程中的动力学参数, 结果列于表2。成膜试样的自腐蚀电位提高683 mV, 腐蚀电流密度降低2个数量级, 因此, 钼酸盐转化膜的存在有效地提高了镁合金的耐蚀性。

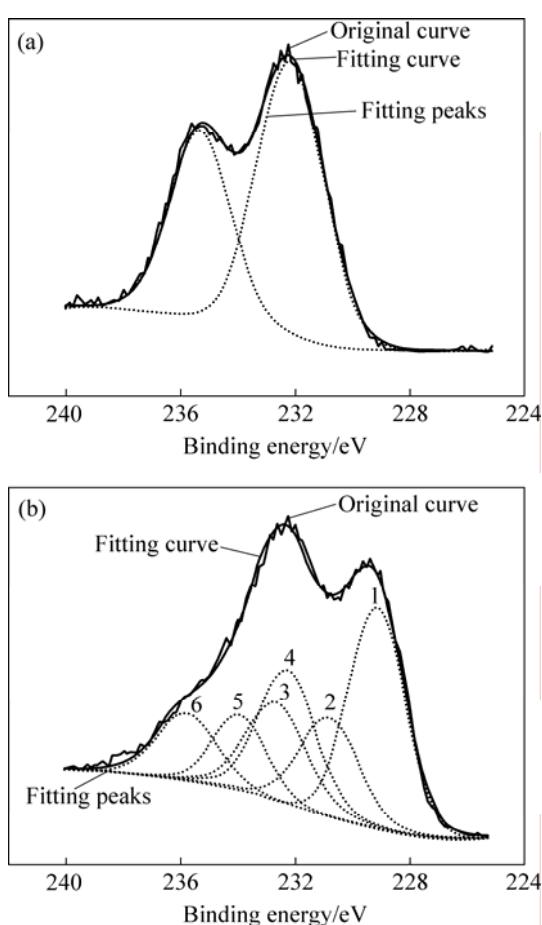


图3 Mo元素的窄峰XPS扫描谱

Fig.3 Narrow scanning XPS spectra for Mo before Ar⁺ cleaning(a) and after Ar⁺ cleaning for 8 min(b): 1, 2, 3—Mo 3d_{5/2}; 4, 5, 6—Mo 3d_{3/2}

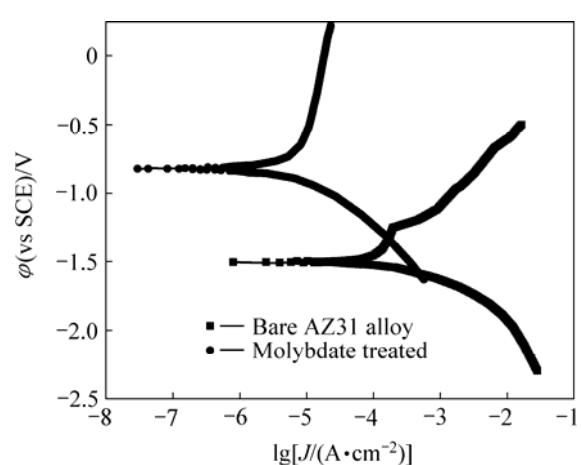


图4 AZ31镁合金钼酸盐转化前后在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves for AZ31 alloy before and after molybdate treated

表2 AZ31镁合金在3.5%NaCl溶液中电化学极化曲线拟合结果

Table 2 Fitting results from polarization curves for AZ31 Mg alloy in 3.5% NaCl solution

Sample	ϕ_{corr}/V	$J_{corr}/(A\cdot cm^{-2})$
AZ31	-1.505	1.514×10^{-4}
Molybdate treated	-0.822	3.930×10^{-6}

2.3 成膜机理分析

在实验过程中观察到镁合金试片上有气泡析出，并且试片附近溶液变蓝色，表明发生氢气的析出和钼酸根离子的还原。镁合金在酸性溶液中发生腐蚀反应，阴极过程为析氢反应，阳极发生镁的溶解，总反应方程式：

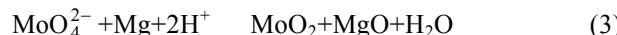


F^- 作为促进剂的同时也参与成膜， F^- 与一部分游离出来的 Mg^{2+} 生成极难溶的 MgF_2 ，通过原位生成作用沉积于基体表面：



难溶性 MgF_2 的存在为钼酸盐转化膜的形成和附着提供了有利条件。

钼酸盐在酸性介质中具有弱氧化性^[17]，在镁合金表面发生还原反应，依据XPS的分析结果，钼酸盐转化膜的形成可以分为2个阶段：首先是钼酸根吸附在镁合金表面；之后吸附的钼酸根发生3种不同的反应：



这3种反应的产物共同构成转化膜，而在表层中主要是发生式(5)所示的反应，钼酸根与金属/溶液界面处的 H^+ 形成钼酸，在吹风机吹干过程中分解为 MoO_3 。

3 结论

1) 在AZ31镁合金上制备棕黄色钼酸盐转化膜，膜层较厚，对基体有很好的覆盖作用。

2) 转化膜中钼在表层中主要以六价的形式存在，内层主要是四价，部分为六价。

3) 动电位极化曲线表明，钼酸盐转化膜大大提高了AZ31镁合金的耐蚀性能，在阳极极化过程中发生明显的钝化，腐蚀电位正移683 mV，腐蚀电流密度降低2个数量级，可对基体起到良好的防护作用。

REFERENCES

- [1] SONG G L, BOWLES A L, STJOHN D H. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 336(1): 74–86.
- [2] 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 Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1087–1098.
- [3] ZUCCHI F, FRIGNANI A, GRASSI V, TRABANELLI G, MONTICELLI C. Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2007, 49(12): 4542–4552.
- [4] YANG K H, GER M D, HWU W H, SUNG Y, LIU Y C. Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 101(2/3): 480–485.
- [5] 金华兰, 杨湘杰, 危仁杰, 陈祥. 化学转化膜对镁合金抗腐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 963–967. JIN Hua-lan, YANG Xiang-jie, WEI Ren-jie, CHEN Xiang. Effect of chemical conversion film on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 963–967.
- [6] WU H L, CHENG Y L, LI L L, CHEN Z H, WANG H M, ZHANG Z. The anodization of ZK60 magnesium alloy in alkaline solution containing silicate and the corrosion properties of the anodized films[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(24): 9387–9394.
- [7] BARCHICHE C E, ROCCA E, JUERS C, HAZAN J, STEINMETZ J. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(2): 417–425.
- [8] ZHANG W X, HE J G, JIANG Z H, JIANG Q, LIAN J S. Electroless Ni-P layer with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(8): 4594–4600.
- [9] 王成, 江峰, 林海潮. LY12铝合金钼酸盐转化膜研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 130–133. WANG Cheng, JIANG Feng, LIN Hai-chao. The molybdate conversion coating on LY12 aluminum alloy[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2003, 32(2): 130–133.

- [10] MAGALHÃES A A O, MARGARIT I C P, MATTOS O R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 572(2): 433–440.
- [11] KONNO H, NARUMI K, HABAZAKI H. Molybdate/Al() composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(8): 1889–1900.
- [12] HAMDY A S. A clean low cost anti-corrosion molybdate based nano-particles coating for aluminum alloys[J]. *Progress in Organic Coating*, 2006, 56(2/3): 146–150.
- [13] KATO T, OHANA K. 镁合金构件及应用. 中国专利 1234455A[P]. 1999-03-18.
KATO T, OHANA K. Magnesium alloy components and application. CN 1234455A[P]. 1999-03-18.
- [14] CHOI J G, THOMPSON L T. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides[J]. *Applied Surface Science*, 1996, 93(2): 143–149.
- [15] GESHEVA K A, IVANOVA T, MARSEN B, COLE B, MILLER E L, HAMELMANN F. Structural and surface analysis of Mo-W oxide films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition[J]. *Surface and Coating Technology*, 2007, 201(22/23): 9378–9384.
- [16] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, BOMBEN K D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*[M]. Minnesota: Physical Electronics Inc, 1995: 42.
- [17] CHENG T P, LEE J T, TSAI W T. Passivation of titanium in molybdate-containing sulphuric acid solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(14): 2069–2076.

(编辑 龙怀中)