

热镀锌层柠檬酸改进型铈盐转化膜的生长机理

孔纲¹, 吴双¹, 林德鑫², 王霞², 黎汉昌², 卢锦堂¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东安恒铁塔钢构有限公司, 佛山 528000)

摘要: 将热镀锌钢板浸入含有 25 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4~6 g/L H_2O_2 (30%)、15~20 g/L H_3Cit 的处理液中, 在 70 °C 下处理 10 s~240 min, 从而在其表面获得铈盐转化膜。采用中性盐雾试验(NSS)和电化学极化曲线来分析膜层耐蚀性能, 确定最佳成膜时间范围。采用扫描电镜(SEM)观察膜层的微观形貌, 利用能谱仪(EDS)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、红外吸收光谱仪(IR)分析膜层的化学组成。结果表明: 处理时间为 10 min 左右的铈盐转化膜耐蚀性能最优, 最佳工艺条件下得到的铈盐转化膜的耐蚀性能与铬酸盐转化膜的相当; 随着处理时间的延长, 膜的厚度增加, 膜层的裂纹变宽; 处理时间超过 10 min 后膜层逐步产生脱落, 耐蚀性能也随之降低; 转化膜的生长过程中, 前期以柠檬酸铈吸附膜的沉积为主, 后期以 $\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{CeO}_2$ 的沉积占主导。

关键词: 热镀锌; 铈盐转化膜; 柠檬酸; 生长过程

中图分类号: TG 174.4

文献标志码: A

Growth mechanism of cerium salt conversion coating modified with citric acid on galvanized steel

KONG Gang¹, WU Shuang¹, LIN De-xin², WANG Xia², LI Han-chang², LU Jin-tang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Anthen Iron Tower and Steel Structure Co., Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract: Cerium salt conversion coatings modified with citric acid were obtained on galvanized steel samples by immersing the samples into an aqueous solution containing 25 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4~6 g/L H_2O_2 (30%) and 15~20 g/L H_3Cit at 70 °C for 10 s~240 min. The corrosion resistance of the modified coatings was assessed by neutral salt spray tests (NSS) and electrochemical polarization curve. The micromor-structure of the coatings was observed by scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition of the coatings was investigated by X-ray energy dispersive spectrometer (EDS), infrared spectroscopy (IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that the optimum treatment time is about 10 min and the corrosion resistance of the modified coating is closed to that of chromate film. The thickness of the coating increases and the cracks in the coating is wider with the treatment time prolonging. When the treatment time is more than 10 min, the coatings are easy to fall off, and the corrosion resistance of the coating also decreases. The growth process of the coating can be divided into two stages: at the initial time the complexes ions of cerium citrate are adsorbed on the whole surface of galvanized steel, while cerium citrate is deposited on surface, then the $\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$ and $\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{CeO}_2$ mixture are deposited on surface of the coatings.

Key words: galvanized steel; cerium salt conversion coating; citric acid; growth process

多年来, 国内外学者在金属表面稀土钝化方面做了大量的研究^[1-6]。从最初只应用在铝合金上发展到其它金属表面, 如钢、锌及锌合金、镁合金等; 处理液

从单一的稀土盐溶液发展到添加双氧水、锰酸盐等成膜促进剂以及硼酸、柠檬酸等缓蚀剂^[1-3]; 处理工艺从简单的一步法发展到两步法及多步法^[3-5]; 耐腐蚀机理

基金项目: 国际铅锌研究组织项目(ILZRO/IZA/2009023); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2009ZM0072)

收稿日期: 2011-04-21; 修订日期: 2011-10-17

通信作者: 孔纲, 研究员, 博士; 电话: 020-85511540; E-mail: konggang@scut.edu.cn

从最初的阴极抑制机理发展到阳极和阴极共同抑制机理^[6]。由于基体材料和处理工艺的差异, 稀土钝化膜成膜机理虽然还未有统一的解释, 但阴极成膜机理^[7-8]已获得了较多研究者的认同。虽然已报道的单一稀土转化膜膜层能较大程度上提高基体材料的耐腐蚀性能, 但仍然达不到铬酸盐钝化膜的水平^[1], 而多步法获得的稀土复合膜虽然在耐腐蚀性能上超过了铬酸盐, 但其工艺复杂、成本过高, 难以在工业上实际应用^[9]。

缓蚀剂被广泛地应用于金属防护中。由于一些缓蚀剂之间存在协同效应, 因此可以通过在稀土盐溶液中添加某些缓蚀剂促使其在锌和镀锌层上形成完整的、高耐蚀性的、与基体结合牢固的稀土转化膜。近期的研究^[10]发现, 柠檬酸盐对碳钢的腐蚀具有一定的缓蚀作用。柠檬酸是羧基三元羧酸的代表, 与稀土离子能够产生络合作用^[11], 因此, 可以尝试在常规的稀土钝化液中添加柠檬酸盐来改善膜层的质量及耐腐蚀性能。

KONG 等的前期研究^[2,12]是将热镀锌钢浸入添加了柠檬酸盐的钼盐处理液中, 获得了膜层耐腐蚀性能较好的改进型钼盐转化膜。铈盐和钼盐同为稀土盐, 它们在稀土盐中最具代表性。本文作者在前期常规铈盐转化膜研究^[1]的基础上着重研究热镀锌层柠檬酸改进型铈盐转化膜的生长机理。通过 SEM/EDS、XPS 和 IR 分析膜层的微观形貌、结构、化学组成, 进而分析膜层的生长过程。采用中性盐雾试验(NSS)和电化学极化曲线来评价膜层的耐蚀性能。

1 实验

试验基体材料选用尺寸为 50 mm×40 mm×0.8 mm 的 Q235 冷轧钢板。热镀锌试样的制备过程如下: 热碱水浴除油→热水冲洗→15% HCl 酸洗除锈→冷水冲洗→助镀剂助镀(助镀剂溶液为 150 g/L NH₄Cl + 150 g/L ZnCl₂)→烘干, 再置于 SG2-7.5-10 型坩埚电炉中盛有 10 kg 锌液的石墨坩埚中热浸镀锌, 镀锌温度为(450±5) °C, 浸渍时间约为 1 min, 之后缓慢提出锌液面, 立即水冷后, 获得试验所需试样。采用 STH-1 型测厚仪测得镀锌层厚度为 40~50 μm。

将热浸镀锌试样用蒸馏水洗净后, 用乙醇擦洗, 然后用蒸馏水冲洗。再将试样浸泡在成膜溶液中, 恒温 70 °C 浸泡 10 s~24 h 后取出, 在室温条件下自然干燥。处理液成分如下: Ce(NO₃)₃·6H₂O 25 g/L, H₂O₂ 4~6 mL/L, 柠檬酸 15~20 g/L, 溶液 pH 值 1.5~2.0。常规铈盐钝化处理工艺为前期探索的最优处理工艺, 即将热镀锌试样浸入含有 20 g/L Ce(NO₃)₃·6H₂O、20 mL/L H₂O₂ 且 pH 值为 3.5 的常规处理液中处理 30 min, 室

温下自然干燥^[1]; 常规铬酸盐钝化工艺为在室温下将热镀锌试样浸入 2 g/L Na₂CrO₇ 溶液中处理 30 s 后取出, 放置于室温下自然干燥^[9]。

采用型号为 1530VP 的 SEM 以及型号为 Inca300 的 EDS 分别来观察膜层的微观形貌和确定化学成分。镀层组织分布以及组成元素价态通过型号为 ESCALAB 250 的 XPS 来分析。XPS 分析实验参数为: 真空度为 2×10⁻⁷ Pa; 使用的 X 光源为单色化的 Al K_α 源(Mono Al K_α), 能量为 1 486.6 eV, 电压为 15 kV, 功率为 150 W, 束斑大小为 500 μm; 扫描模式为 CAE; 透镜模式为 Large Area XL; 定性、定量分析采用 Wagner(Al 靶) Library; 全谱扫描通能为 150 eV, 窄谱扫描通能为 20 eV, 刻蚀速率约为 0.2 nm/s, 通过刻蚀时间可以近似得到膜层对应的深度位置。IR 分析仪器为 Vector 33 型(德国 Bruker 公司生产), 扫描次数 32, Harrick 型镜反射附件, 入射角 80°, 波数 4 000~400 cm⁻¹。

通过中性盐雾试验来评价膜层的耐腐蚀性能。中性盐雾试验采用 YWX/Q-150 型盐雾箱, 5% NaCl 水溶液, pH 6.5~7.0, 箱内温度为(35±2) °C, 试样与垂直方向成 30°放置, 试样以每天连续喷 8 h、停 16 h 为一个周期, 记录锌的腐蚀面积随喷雾周期的变化。腐蚀面积通过网格法来确定, 即在一片与试样同等大小的透明塑料板上依据经纬方向均匀分割成 100 小格(10×10), 再将它蒙在腐蚀试样上, 统计出现腐蚀的小格数, 除以 100 就是产生腐蚀的面积。塔菲尔极化曲线的测量是在 CHI604B 电化学工作站上进行的, 采用传统的三电极体系, 待测试样为工作电极, 工作电极的面积为 1 cm², 辅助电极为 10 cm² 铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 测试溶液为室温、不除气的 5% NaCl 水溶液。阳极极化和阴极极化分别是在腐蚀电位正方向和负方向 0.2 V 的范围内以 1 mV/s 的速度进行动电位扫描, 并用电化学工作站附带软件求得极化电阻 R_p 、自腐蚀电位 φ_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 等电化学腐蚀参数。

2 结果与分析

2.1 膜层形貌及组成分析

肉眼观察成膜 10 s 时试样表面无明显变化, 呈现出镀锌层光亮银白色; 成膜时间 1 min 后, 试样表面转为浅灰色; 5 min 后试样表面灰色加深; 而处理 10 min 后试样表面转为淡黄色; 处理时间进一步延长, 膜层的颜色逐渐加深; 30 min 以后膜层呈现出深黄色; 处理时间进一步延长, 膜层颜色没有明显变化。图 1 所示为不同处理时间所获得的铈盐转化膜表面的

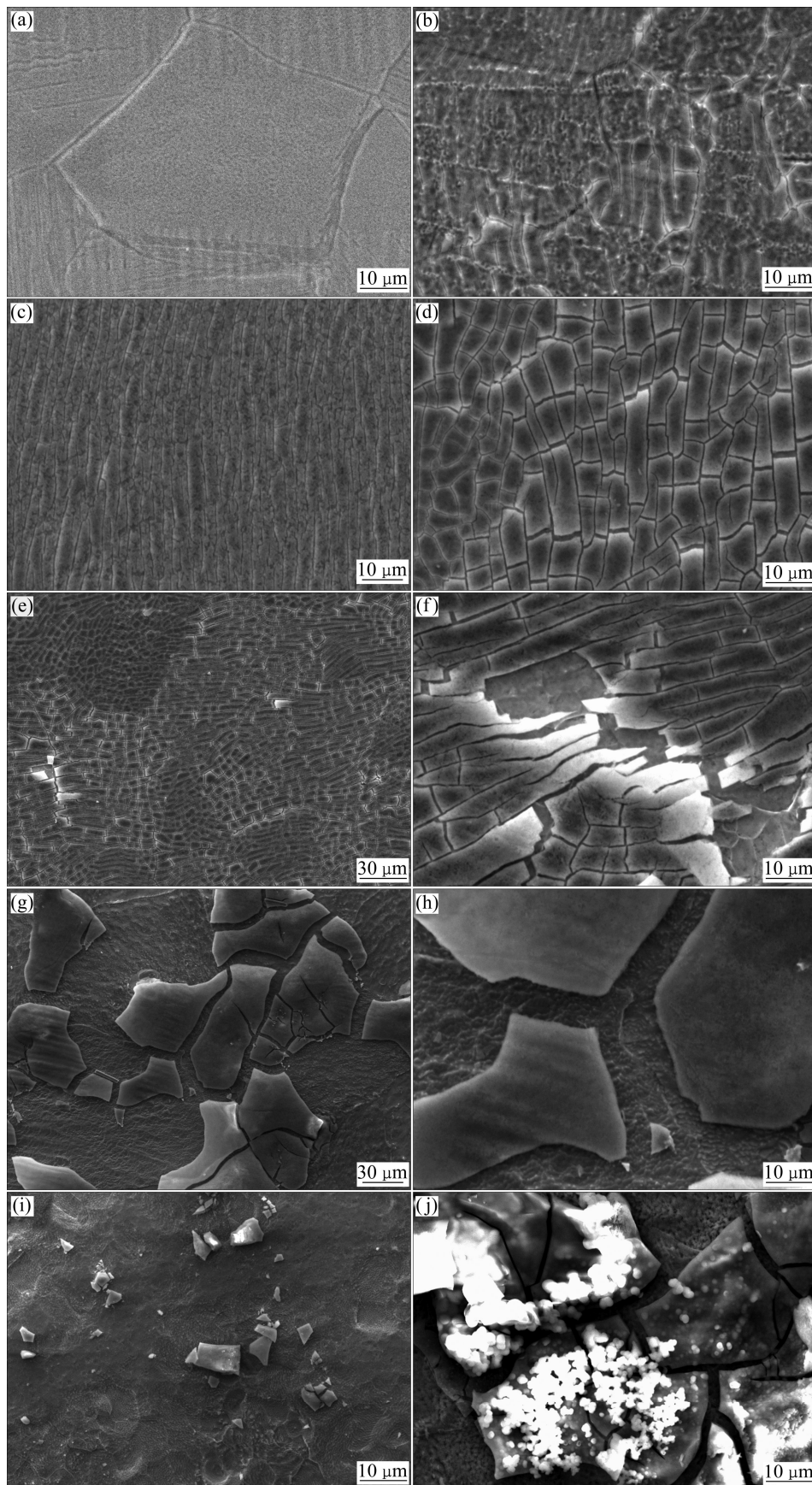


图 1 不同处理时间下转化膜的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of samples with different treatment times: (a) 10 s; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e), (f) 10 min; (g), (h) 30 min; (i) 60 min; (j) 240 min

SEM 像,与文献[1]未加柠檬酸的常规铈盐转化膜相比较,可以看出两者存在着显著的不同。当处理时间为 10 s 时,可清晰观察到锌晶界(见图 1(a))。当处理时间延长到 1 min 时,膜层均匀地覆盖整个基体,隐约可观察到锌晶粒的晶界(见图 1(b))。裂纹是跨越晶界的、均匀分布,这说明转化膜在锌晶粒内部和锌晶界处的生长速度是基本一致的。当处理时间为 3 min 时,试样表面已经观察不到锌晶界,膜层表面更平整,并出现长条状的裂纹,裂纹取向基本一致(见图 1(c))。当处理时间为 5 min 时,膜层均布表面裂纹成不规则网状分布,呈龟裂状(见图 1(d)),裂纹变宽。当处理时间为 10 min 时,试样膜层整体连续完整(见图 1(e)),但在微小局部区域开始出现上翘和脱落现象(见图 1(f)),这可能是由于膜层增厚内应力增大的结果。而常规铈盐膜在处理时间小于 10 min 时,膜层在锌晶界处理快速生长并出现明显的翘起脱落,锌晶界一直可清晰观察^[1]。当处理时间为 30 min 时,膜层的形貌变得与未加柠檬酸的常规铈盐膜相似^[1],膜层不连续,膜层脱落现象较为严重,试样表面明显分成两层膜层,较厚膜层的较多区域已脱落,脱落处明显有新膜层形成(见图 1(g)和(h))。当处理时间延长到 60 min 时,原来较厚的膜层绝大部分已经脱落,只剩下零星的膜层碎片,新生膜层已经布满整个表面(见图 1(i))。当处理时间增加到 240 min 时,在转化膜表面局部附着一些白色球状颗粒,颗粒在膜层表面分布极不均匀,部分区域成团聚集,表面膜层高低不平,颗粒边缘模糊(见图 1(j))。这与早期 ARNOTT 等^[13]在铝合金上获得的铈盐转化膜以及热镀锌层改进型铈盐转化膜^[2]有些类似。

由此可见,加入柠檬酸后对热镀锌层铈盐膜初期生长(10 min 内)有显著的影响,铈盐膜在锌层表面可均匀生长而不似常规铈盐膜在锌晶界处不均匀生长,表明柠檬酸的加入改变了铈盐膜的初期生长规律。

对图 1 中不同处理时间所获试样表面作 EDS 分析,各元素含量随处理时间变化曲线如图 2 所示。由图 2 可见,在较短的处理时间(10 min)内,随着处理时间的延长,膜层中 Zn 含量快速减小而 C、O 及 Ce 含量迅速增加,表明膜层在初期反应迅速;当处理时间大于 30 min,膜层中 Zn 含量减小及 O、Ce 含量增加趋缓,表明膜层虽然随着处理时间持续增厚但生长较慢。而膜层中的 C 含量基本保持不变。

根据 EDS 的分析结果,当处理时间为 1~10 min 时, $x(\text{O}):x(\text{C})=1.6\sim1.9:1$,与 CeCit 分子式($x(\text{O}):x(\text{C})=1.17:1$)相比, O 含量较高;同时 $x(\text{C}):x(\text{Ce})$ 明显大于 CeCit 的 $x(\text{C}):x(\text{Ce})=6:1$,表明在成膜初期,除了主要是 CeCit 成膜外,仍可能有少量微溶的 $\text{Zn}_3(\text{Cit})_2$ 以及

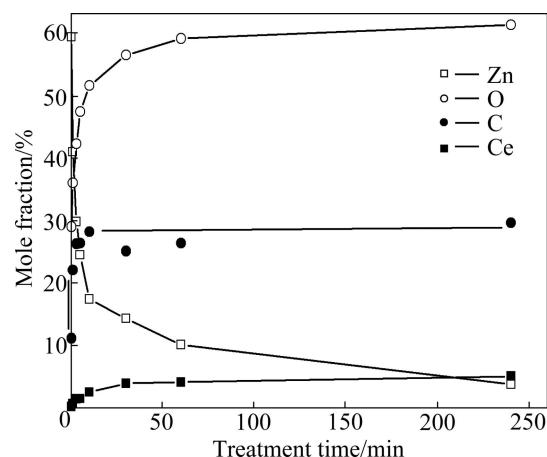


图 2 通过 EDS 测得的改进型稀土铈转化膜膜层上各元素摩尔分数随处理时间的变化曲线

Fig. 2 Curves of mole fraction of each element on coatings of modified cerium conversion film with different treatment times by EDS

Zn 的氧化物以及氢氧化物参与成膜。当处理时间大于 10 min 时, O 和 Ce 含量继续增大, 而 C 含量并没有明显的增加趋势, 这可能是因为成膜后期以 Ce 的氧化物及氢氧化物, 以及少量 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ 等难溶物的沉积为主。

2.2 膜层 XPS 分析

图 3 所示为采用 XPS 表面分析技术对处理时间为 1 min、试样刻蚀 20 s 获得的元素全谱图。由图 3 可知, 整个转化膜主要含有 O、Zn、C、Ce 4 种元素。

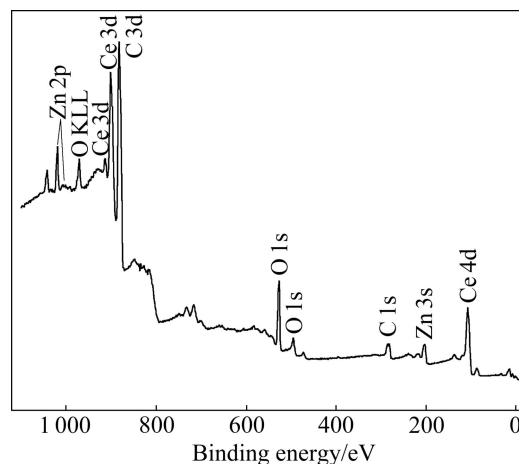


图 3 铈盐转化膜的 XPS 全谱图

Fig. 3 XPS spectra obtained on cerium coating

为了详细了解转化膜中各元素的价态, 采用 XPS 高分辨技术进行了分析。图 4 所示为经添加柠檬酸的

铈盐处理液处理所获得的铈盐转化膜的 XPS 高分辨谱图。从 Zn 2p 的高分辨图(见图 4(a))可知, 峰值对应的结合能为 1 021.1 eV 和 1 044.2 eV, 它们分别与 ZnO 的 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}^[14]一致。图 4(b)所示为 Ce 3d 的 XPS 高分辨谱图, 图中共有 5 个峰: 结合能 880.0 eV 到 890.0 eV, 与 Ce 3d_{5/2} 相关; 结合能为 882.3 eV 的峰与 CeO₂ 的峰值为 882.4 eV 的 Ce 3d_{5/2} 峰相近, 峰值为 885.5 eV 的峰则与 Ce₂O₃ 的结合能为 885.8 eV 的 Ce 3d_{5/2} 峰相近^[15]; 结合能 890.0 eV 到 910.0 eV, 为 Ce 3d_{5/2} 和 Ce 3d_{3/2} 的混合区域; 峰值为 916.0 eV 的峰是 Ce 3d_{3/2} 的卫星峰, 它是四价铈存在的标志^[16], 可以推断 CeIV 的存在。将此峰与四价铈的标准谱图相比可知, 该峰与其他峰的相对峰高或峰的面积较低, 这表明处理较短时间的铈盐转化膜中四价铈含量较少, 铈主要以三价的形式存在。图 4(c)中 C 1s 谱分峰拟合为 3 个峰值, 它们分别是 284.6、286.3、289.2 eV, 其中 284.6 eV 对应 C—H 键, 286.3 eV 是 C—O 键的结合能, 289.2 eV 则是 C=O 键的结合能。图 4(d)中 O 1s 的谱带分峰拟合为 3 个峰, 分别

是 529.7、531.3、533.3 eV。查标准谱图可知, 结合能为 529.7 eV 的峰是 Ce—O 键中的氧; 533.3 eV 对应于 C=O 键或者 C—O 键。531.3 eV 处的峰为 Ce—OH 键中的氧^[13]。

根据转化膜 XPS 谱分析并结合图 2 中 EDS 分析结果可推测: 柠檬酸改进的铈盐转化膜主要是由 CeCit、Ce₂O₃/Ce(OH)₃、CeO₂/Ce(OH)₄ 以及少量的 Zn(OH)₂/ZnO 组成。由观察到的膜层宏观颜色变化可知, 黄色四价铈氧化物和氢氧化物随处理时间延长而增多。

2.3 膜层红外光谱分析

图 5 所示为处理时间为 1 min 的试样表面的红外反射吸收光谱图。将铈盐转化膜的红外光谱图(见图 5)与柠檬酸的红外光谱相比^[17], —COOH 的伸缩振动峰(1 756 和 1 706 cm⁻¹)消失, 而在 1 400~1 560 cm⁻¹ 之间出现两个强吸收峰, 分别为—COO⁻的对称伸缩振动 ν_{as} (1 555 cm⁻¹)和不对称伸缩振动 ν_s (1 406 cm⁻¹), 在 2 774~2 570 cm⁻¹ 处的几个宽而小的峰($\nu(\text{OH})$)也相应地偏移至 2 864~2 923 cm⁻¹; 在 3 455~3 195 cm⁻¹

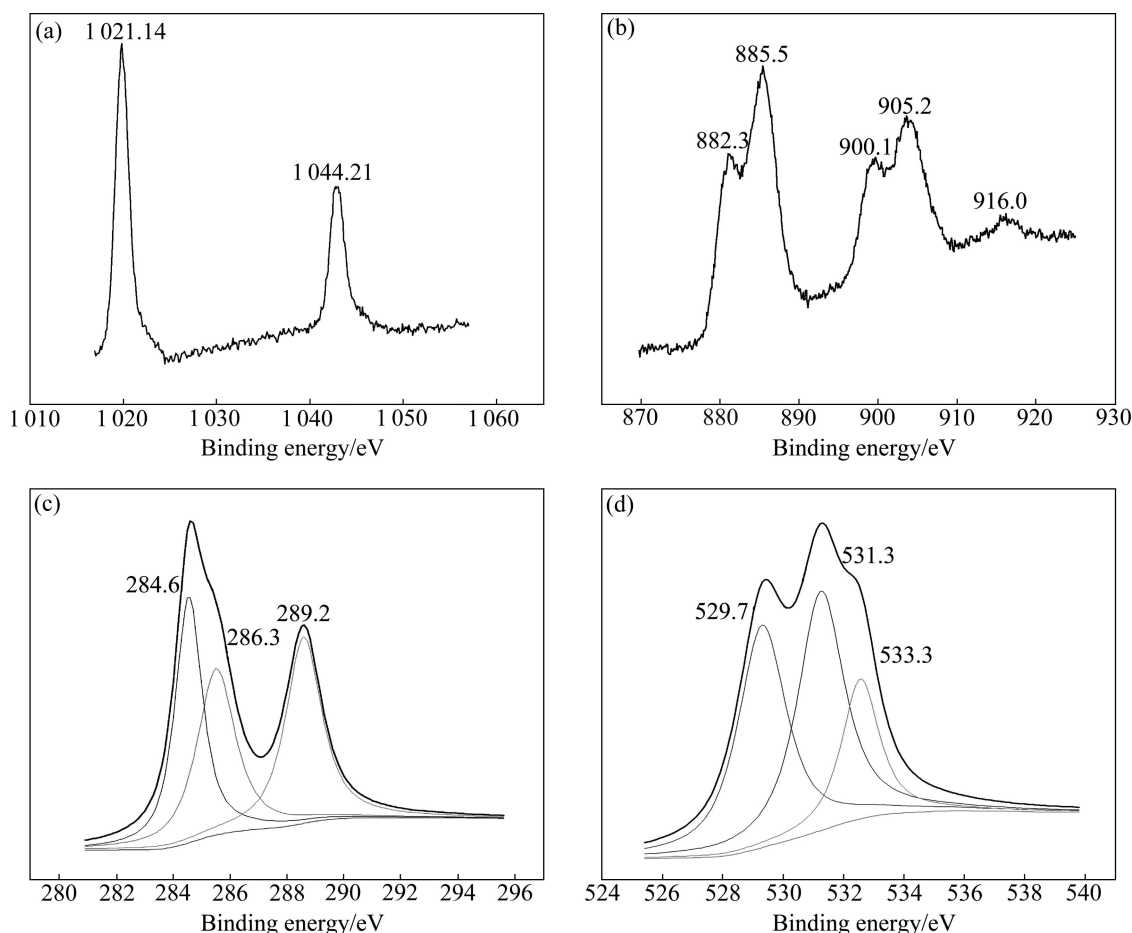


图 4 铈盐转化膜中各元素 Zn 2p (a), Ce 3d (b), C 1s (c), O 1s (d) 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of Zn 2p (a), Ce 3d (b), C 1s (c), O 1s (d) region for cerium coating

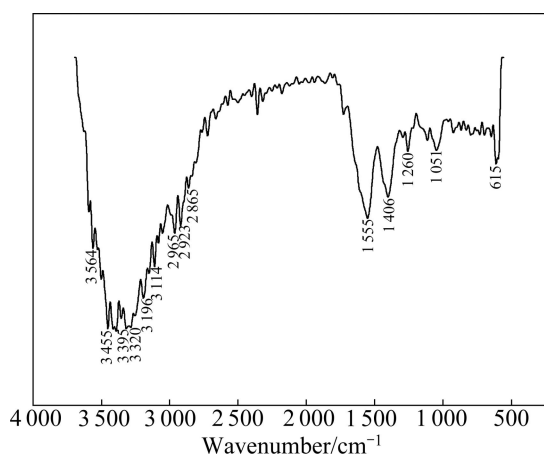


图5 铈盐转化膜的红外光谱图

Fig. 5 Infrared(IR) spectrum of Ce salt conversion coating

之间的宽峰(缔合的醇羟基—OH)和 $1\,070\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C—O})$)附近的峰依然存在,在 $500\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间也依然存在一些小峰($\nu(\text{C—H})$),波数为 $3\,114\text{ cm}^{-1}$ 的峰,对应了结晶水的伸缩振动,表明了膜层中结晶水的存在。以上特征说明,膜层中含有带结晶水的柠檬酸铈。

根据实验结果,成膜试样 $\nu_{\text{as}}(\text{—COO})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{—COO})$ 的红外吸收光谱位置在这2个峰之间的差值 $\Delta\nu=\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ 的值为 149 cm^{-1} ,与桥连结构的 $\Delta\nu$ 值($120\sim160\text{ cm}^{-1}$)比较接近,由此推知配合物中的羧基氧是以桥连的方式与 Ce^{3+} 配位成键^[2],说明柠檬酸加入后,有机酸根能进入配合物的内界,与 Ce^{3+} 发生了化学反应,使羧酸根离子与 Ce^{3+} 以螯合的方式结合,形成螯合物。

2.4 NSS 测试结果

图6所示为中性盐雾测试结果。由图6可知,未经处理的热镀锌试样(标记为 HDG)经过一个周期的喷雾,白锈面积就已经接近 100%;经成膜溶液处理 10 min 左右的试样,经中性盐雾腐蚀 3 周期以上白锈面积仅为 5%,这与铬酸盐钝化膜(标记为 Cr)相当。处理时间为 30 和 60 min 的试样经过两个周期的喷雾之后,白锈面积大大增加,主要是由于外层较厚的膜层出现大量脱落。综合耐蚀性、附着力以及经济方面的考虑,认为处理 10 min 左右得到的转化膜最优,此时膜层较厚且仅细微处脱落,对膜层耐蚀性没有显著影响。

2.4 电化学极化曲线分析

不同处理时间的试样与未经处理的热镀锌试样的塔菲尔极化曲线见图7。从图7可知,与未经处理的 HDG 试样相比,经过成膜溶液处理,试样极化曲线

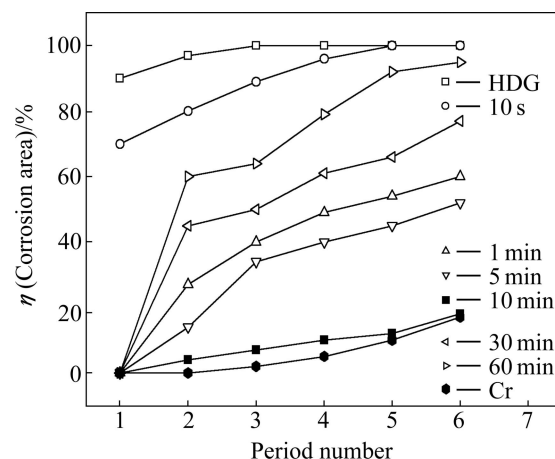


图6 处理不同时间获得的改进型铈盐转化膜与铬酸盐处理和未经处理的热镀锌试样的NSS结果

Fig. 6 Results of NSS test of hot dip galvanized steel treated by modified Ce salt solution for various times and Cr conversion coating

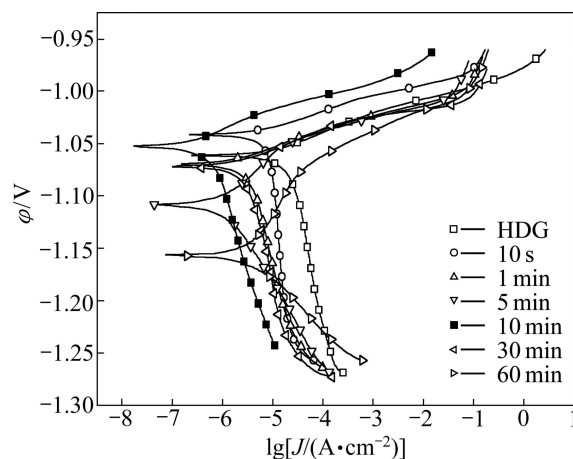


图7 处理不同时间的铈盐转化膜与未经处理的热镀锌层在 5% NaCl 溶液中的塔菲尔极化曲线

Fig. 7 Electrochemical polarization curve obtained under immersion in 5% NaCl for HDG and HDG treated for different time in Ce salt solution

的阳极分枝与阴极分支均向低电流密度的方向偏动,但阳极分支偏动幅度较小,而阴极分支偏动幅度较大。由此可见,铈盐转化膜能够同时抑制腐蚀反应的阳极过程和阴极过程,主要抑制了阴极过程,从而有效地抑制了整个腐蚀反应。表1所列图7中极化曲线经过电化学工作站自带处理软件拟合所得的相关电化学腐蚀参数。由表1可知,与未经处理的 HDG 试样相比,经铈盐钝化液处理 10 min 的试样的极化电阻提高了 40 多倍,腐蚀电流密度降低了 2 个数量级;而与常规铈盐膜^[17]相比,极化电阻提高了约 4 倍,腐蚀电

表1 塔菲尔曲线的相关电化学腐蚀参数

Table 1 Electrochemical parameter obtained from Tafel polarization

Sample	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
HDG	-1.061	0.489	17.77
10 s	-1.041	0.984	5.398
1 min	-1.069	3.092	1.771
5 min	-1.108	10.483	0.815
MCe/10 min	-1.052	23.475	0.274
30 min	-1.072	3.568	1.672
60 min	-1.156	3.216	2.654
Ce ^[18]	-0.991	5.970	2.940
Cr ^[19]	-1.027	31.40	0.250

流密度则降低为常规铈盐膜的1/10,由此可见,添加柠檬酸可以提高铈盐转化膜的耐蚀性能。

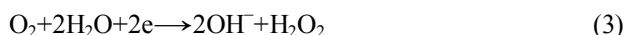
3 讨论

将热镀锌试样浸入处理液中,由于镀锌层表面存在着晶界、夹杂、吸附物或者自然氧化膜的等各种缺陷,热镀锌表面会发生众多的微电池反应。

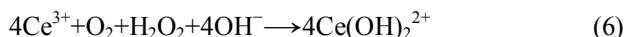
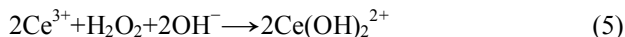
微阳极区域:



微阴极区域^[20]:



由于处理液中添加了双氧水,微阴极区域还会发生还原反应:



反应(2)、(3)、(4)均能使微阴极区域附近溶液pH值升高。

在常规铈盐溶液中加入柠檬酸后,初始溶液的pH值为1.5,在酸性溶液中,柠檬酸(H_3Cit)与稀土离子形成络阳离子 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{Cit})^{2+}]$ 和 $[\text{RE}(\text{HCit})^+]$ 。热镀锌试样浸入溶液中后,柠檬酸络合离子 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{Cit})^{2+}]$ 和 $[\text{Ce}(\text{HCit})^+]$ 迅速吸附在金属表面;微电池反应使微阴极局部区域pH值升高,当pH值达到6~8时,CeCit沉积出来,覆盖在试样表面形成膜层阻碍腐蚀的进行。

作为一种有机缓蚀剂,柠檬酸铈络合离子初期吸附在基体表面,沉积出来后就直接在表面形成吸附膜,因而前期生成的转化膜均匀平整(见图1(a)~(c))。根据Ce-H₂O系 φ -pH图(见图8),当pH增大到8.1时:



pH继续增大,达到9.4时:



pH增大到10.6时:



另外,根据Zn-H₂O系 φ -pH图,当pH处于8.4~10.4之间时,也会发生反应^[22]:



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的溶度积分别为 1×10^{-17} 、 1.6×10^{-20} 、 2×10^{-48} ,铈盐氢氧化物较锌的氢氧化物更易析出。

根据以上分析,结合EDS、XPS、IR等测试可知,成膜前期以CeCit沉积为主,可能含有少量的微溶物 $\text{Zn}_3(\text{Cit})_2$,后期以 $\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{CeO}_2$ 以及少量的 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ 沉积为主。

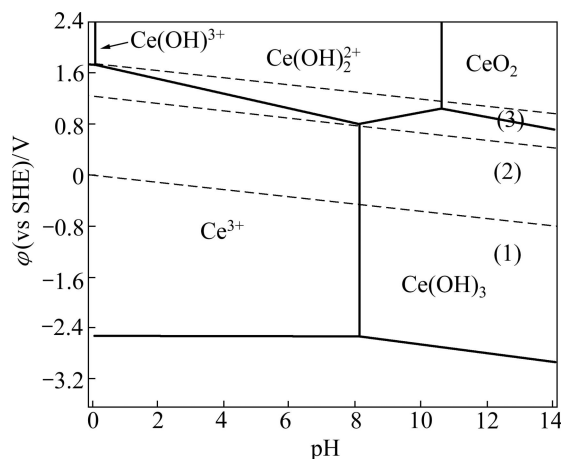


图8 Ce-H₂O系 φ -pH平衡图(25℃)^[21]

Fig. 8 φ -pH diagram for Ce-H₂O system at 25 °C^[21]

4 结论

1) 柠檬酸是铈盐转化膜处理液理想的添加剂,可以明显提高铈盐转化膜的耐蚀性能,处理时间10 min所获得的柠檬酸改进铈盐膜的电化学塔菲尔极化电阻可达到 $20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上,腐蚀电流密度降低到 $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下,与铬酸盐的相当。

2) 柠檬酸的添加促进了膜层初期均匀成膜, 膜层随处理时间延长而增厚, 但裂纹也扩宽并产生脱落, 处理时间超过 30 min 后膜层脱落严重。

3) 转化膜的生长过程中, 前期以柠檬酸铈吸附膜的沉积为主, 后期主要是 Ce 的氧化物及氢氧化物的沉积为主。膜层中主要含有 CeCit 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{CeO}_4$, 此外还含有少量的 $\text{Zn}_3(\text{Cit})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ 。

REFERENCES

- [1] LU Jin-tang, WU Hai-jiang, KONG Gang, CHE Chun-shan, XU Qiao-yu. Growth and corrosion behavior of rare earth film on hot-dip galvanized steel [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(6): 1397–1401.
- [2] KONG Gang, LIU Ling-yan, LU Jin-tang, CHE Chun-shan, ZHONG Zhen. Study on lanthanum salt conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(3): 461–465.
- [3] LIANG Yong-huang, MAN Rui-lin, PENG Tian-lan, WU Wen-biao, LAI Lu-lu. Joint passivation treatment by rare earth lanthanum salts and silane for galvanized steel sheet [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(3): 312–315.
- [4] CABRAL A M, TRABELSI W, SERRA R, MONTEMOR M F. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3740–3758.
- [5] ARAMAKI K. Preparation of a 16-hydroxyhexadecanoate ion self-assembled monolayer on a zinc electrode coated with hydrated cerium(III) oxide [J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4303–4315.
- [6] MONTEMOR M F, SIMOES A M, FERREIRA M G S. Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: The effect of the cation [J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(2): 111–120.
- [7] HINTON B R W, WILSON L. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride [J]. Corrosion Science, 1989, 29(8): 967–985.
- [8] HINTON B R W, ARNOTT D R, RYAN N E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations [J]. Metals Forum, 1984, 7(4): 211–217.
- [9] KONG Gang, LU Jin-tang, WU Hai-jiang. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(1): 164–168.
- [10] NARMADA P, VENKATASVARA R M, VENKATACHARI G, APPA RAO B V. Synergistic inhibition of carbon steel by tertiary butyl phosphonate, zinc ions and citrate [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2006, 53(5): 310–314.
- [11] JIANG Z C, CAI R X, ZHANG H S. Rare earth element analytical chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000: 25–26.
- [12] KONG Gang, LIU Ling-yan, LU Jin-tang, CHE Chun-shan, ZHONG Zheng. Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1 M NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1621–1626.
- [13] ARNOTT D R, RYAN N E, HINTON B R W, SEXTON B A, HUGHES A E. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminium alloy [J]. Applications of Surface Science, 1985, 22/23(1): 236–251.
- [14] BRIGGS D. Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy [M]. Cheshire, England: ICI Ltd Corporate Laboratory Runcorn, 1977: 387–391.
- [15] The Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST). Retrieve Data for a Selected Element [EB/OL]. [2011–03]. <http://srdata.nist.gov/xps/SelectEnergyType.aspx>.
- [16] DABALA M, ARMELAO L, BUCHBERGER A, CALLIARI L. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys [J]. Applied Surface Science, 2001, 172(3/4): 312–322.
- [17] 刘志广, 张 华, 李亚明. 仪器分析[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2004: 261–262.
- [18] LIU Zhi-guang, ZHANG Hua, LI Ya-ming. Instrumental analysis [M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 2004: 261–262.
- [18] 吴海江, 卢锦堂, 孔 纲. 热镀锌钢表面铈盐与硅烷处理后的耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(7): 353–356.
- [18] WU Hai-jiang, LU Jin-tang, KONG Gang. Effect of cerium salt and silane treatments on corrosion resistance of hot-dip galvanized steel [J]. Corrosion and Protection, 2007, 28(7): 353–356.
- [19] KONG Gang, LU Jin-tang, ZHANG Shuang-hong, CHE Chun-shan, WU Hai-jiang. A comparative study of molybdate/silane composite films on galvanized steel with different treatment processes [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 545–550.
- [20] ARENAS M A, DE DAMBORENEA J J. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(24): 3693–3698.
- [21] 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(44): 290–303.
- [22] 章江洪, 张英杰, 闫宇星. 锌镀层表面稀土转化膜成膜机理分析[J]. 稀土, 2010, 31(1): 69–72.
- [22] ZHANG Jiang-hong, ZHANG Ying-jie, YAN Yu-xin. Investigation on the mechanism of forming rare earth conversion coating on zinc plating [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(1): 69–72.

(编辑 何学锋)