

# 镁合金铈基转化膜研究

谢昭明<sup>1</sup>, 邹勇<sup>1</sup>, 高焕方<sup>1,2</sup>, 胡玲<sup>2</sup>, 赵波<sup>2</sup>, 李羽<sup>2</sup>

(1. 重庆大学, 重庆 400030; 2. 重庆理工大学, 重庆 400050)

**[摘要]** 采用了单因素实验对镁合金表面硝酸亚铈转化膜制备的实验条件进行了研究,发现在一定条件下硝酸亚铈能在镁合金表面生成宏观上较致密的转化膜。对镁合金表面硝酸亚铈转化膜在 3.5%(质量分数,下同)NaCl 溶液中浸泡析氢,用极化曲线(Tafel)以及扫描电镜(SEM),对转化膜进行了测试,结果表明:在 pH=3,双氧水体积分数为 4 mL/L 时,转化膜的效果较好。

**[关键词]** 单因素实验;转化膜;浸泡析氢;极化曲线

**[中图分类号]** TG174.45

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)05-0084-04

## Study on Ce Based Conversion Coating of Magnesium Alloy

XIE Zhao-ming<sup>1</sup>, ZOU Yong<sup>1</sup>, GAO Huan-fang<sup>1,2</sup>, HU Ling<sup>2</sup>, ZHAO Bo<sup>2</sup>, LI Yu<sup>2</sup>

(1. Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

**[Abstract]** Using single factor experiments, the experimental conditions of magnesium alloy preparation's cerium nitrate conversion film were studied and found under certain conditions, cerium nitrate could generate macro-dense conversion coating on the surface of magnesium alloy. By immersion hydrogen in 3.5% NaCl solution, polarization curves (Tafel), and scanning electron microscopy (SEM), the conversion coating was tested. The results show that at pH = 3, hydrogen peroxide concentration = 4 mL/L, the conversion film is better.

**[Key words]** single factor experiments; conversion film; immersion hydrogen; polarization curves

镁合金具有质量轻、比强度高、吸震性能高、铸造性能良好、模铸生产率高、切削性和再生性良好、散热性高、抗电磁干扰能力强和对环境友好等优点,在航空航天、汽车、电子以及军事等工业上有广阔的应用前景。但镁及其合金的耐蚀性能很差,在潮湿大气环境或酸性、中性、弱碱性溶液中都容易发生腐蚀,这在很大程度上阻碍了镁合金发挥其性能优势。因此,进行适当的表面处理以增强镁及其合金的耐蚀性能对于拓展和加快镁合金的应用具有重要意义。

化学转化处理是提高镁合金耐蚀性能的一种重要方法<sup>[1]</sup>,传统的镁合金化学转化处理通常使用毒性高且致癌的六价铬。随着环保意识的增强,人们开始致力于寻找六价铬处理的环保型替代工艺。稀土化学转化处理因为无毒、无污染以及对多种金属所表现出的优良防护效果,已经引起镁合金表面处理工作者的兴趣<sup>[2-7]</sup>。

作者对镁合金表面硝酸亚铈转化膜进行了单因素实验,研究转化过程中 pH 值和双氧水浓度变化对成膜情况的影响,进而研究其最佳的防护条件,并初步探

讨其成膜机制。

## 1 实验

实验材质为 AZ31B 镁合金,实验样品规格 70 mm × 40 mm × 1 mm。

试样在 80 °C 的脱脂剂 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10.8 g/L) 和 NaOH (15 g/L) 混合溶液中脱脂 5 min,然后用蒸馏水洗净,热风吹干后备用。将已脱过脂的镁板,浸在不同的 pH 值和不同双氧水浓度下的硝酸亚铈溶液中,生成转化膜。其中,为了保证双氧水的稳定性,双氧水均在溶液温度升高到反应温度时,再加入,并快速搅拌均匀,然后将已处理好的镁合金基板放入溶液中。形成转化膜的镁板均用蒸馏水漂洗,然后用热风吹干。

## 2 性能测试

### 2.1 浸泡析氢

形成转化膜的镁合金板,当浸泡在 3.5% 的 NaCl

溶液中时,Cl<sup>-</sup>会逐渐穿透镁合金表面的转化膜,从而作用在镁合金的基材上,引起镁合金析氢。通过记录一定时间内不同镁板析氢的速率,就可以比较出镁板在不同条件下,转化膜防腐蚀性能的优劣情况。

析氢实验装置如图 1 所示,将形成转化膜后的镁合金试样垂直放入盛有 3.5% NaCl 溶液的烧杯中,由于腐蚀产生的氢气会全部通过漏斗进入到滴定管,置换出滴定管中的溶液,因而收集的气体的量,可以清楚地显示在滴定管的刻度上显示出来。每隔一定时间记录一次滴定管里气体的量,通过式(1)就可以计算试样的腐蚀速度。

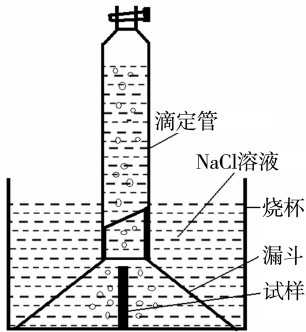


图 1 析氢速率测量装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the set-up for measurement of the hydrogen evolution rate

$$v_{H_2} = \frac{V}{S \cdot t} \tag{1}$$

式中: $v_{H_2}$ 为析氢速率; $V$ 为氢气的总析出量; $S$ 为试样面积; $t$ 为浸泡时间。

2.2 极化曲线

实验采用动电位扫描方法,对 AZ31B 镁合金表面稀土盐转化膜进行极化曲线测试。利用 CHI604C 型电化学工作站测试试样的电化学性能。采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),工作电极为已形成稀土盐转化膜的镁板,腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液。待开路电压稳定后再开始测量。极化曲线的扫描速度为 10 mV/s,以自腐蚀电位为基点从-300 mV 扫描到+300 mV,测试各转化膜的 Tafel 极化曲线,并用相应软件计算了涂层的腐蚀电位( $E_c$ )和腐蚀电流密度( $J_c$ )。

3 结果讨论

3.1 pH 值变化对成膜的影响

从图 2 中可以看出,在 pH=3 的时候,析氢的速率最低,其成膜的效果最好。而在 pH=1 及 pH=2 时,由于成膜溶液的酸性太强,导致镁合金基体的腐蚀速率过快,溶解快于成膜,使得形成的膜层很薄,以至

于致密性不好。而在 pH=4 及进一步增大的时候,析氢的速率相对于 pH=3 也变得较快,可能是因为 pH 较高或者过高的时候,成膜的速度就会很快,虽然膜厚度增加,但膜的结构很疏松,反而降低了膜的耐腐蚀性能<sup>[8]</sup>。所以在图中可见其相对于 pH=3 来说,析氢速率升高了,抗腐蚀性能降低。

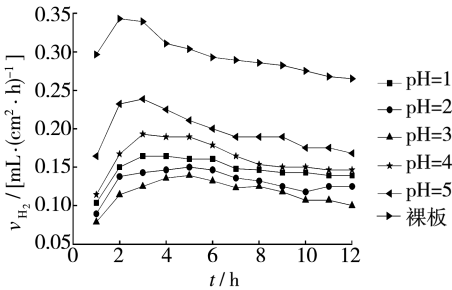


图 2 pH 对 AZ31B 镁合金析氢速率的影响

Fig. 2 The effect of pH value on the hydrogen evolution rate of magnesium alloy AZ31B

从图 3 中可以看出,形成转化膜的镁板,相对于裸板来说,腐蚀电位都向正移动了,说明转化膜对于镁板起着阳极缓蚀的作用。

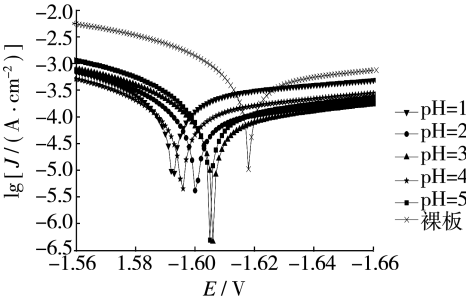


图 3 样品的极化曲线

Fig. 3 The polarization curves of simpels

从表 1 中可以看出,pH=3 时的腐蚀电流最小,其抗腐蚀性能最好。在 pH=1 和 pH=2 时,腐蚀电流都较大;在 pH=4 及进一步增大时,腐蚀电流也较 pH=3 时大。表明抗腐蚀都不同程度的下降。而这一结果和浸泡析氢的结果能较好地吻合。

表 1 不同 pH 值下的  $E_c$  和  $J_c$

Tab. 1  $E_c$  and  $J_c$  under different pH value

pH	$E_c$ /V	$J_c$ /(A · cm <sup>-2</sup> )
1	-1.593	$8.524 \times 10^{-4}$
2	-1.600	$4.995 \times 10^{-4}$
3	-1.606	$3.814 \times 10^{-4}$
4	-1.596	$4.990 \times 10^{-4}$
5	-1.605	$5.977 \times 10^{-4}$
裸板	-1.618	$2.514 \times 10^{-3}$

3.2 双氧水浓度的变化对成膜的影响

双氧水作为成膜促进剂,在成膜的过程中起着两

个方面的作用:一是加快阴极的反应,从而加快成膜的速度;二是能够将三价的铈离子氧化成四价的铈离子,四价的铈离子形成的转化膜抗腐蚀性要比三价的铈离子效果好<sup>[9]</sup>。所以从图4中可以看出,随着双氧水浓度的增加,析氢的速率逐渐降低,在4 mL/L时候效果最好,抗腐蚀性能最强。而随着双氧水浓度的进一步增加,反应的速率会加快,而导致镁合金的基体腐蚀速率过快,使得转化膜在基体表面的覆盖不够致密。因而,从6 mL/L开始,析氢的速率开始加快,转化膜的抗腐蚀能力渐渐降低。

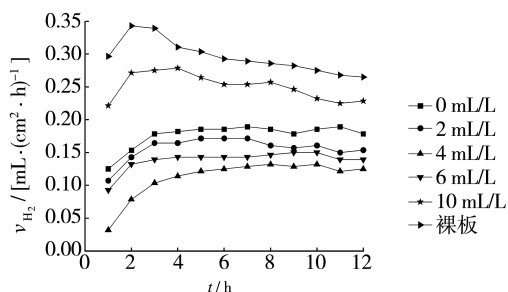


图4 双氧水浓度的变化对AZ31B镁合金析氢速率的影响

Fig. 4 The effect of hydrogen peroxide concentration on the hydrogen evolution rate of the magnesium alloy AZ31B

在双氧水浓度变化的极化曲线图5上可以看出,形成转化膜的镁板较裸板的腐蚀电位也向正移动了。

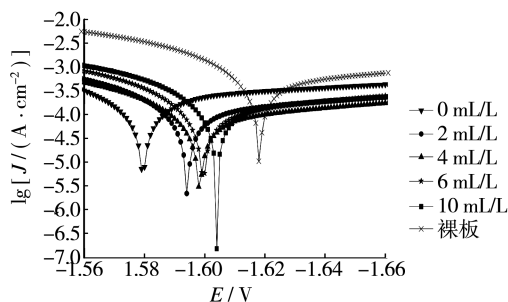


图5 样品在不同双氧水浓度下的极化曲线

Fig. 5 The polarization curves of samples under hydrogen peroxide concentrations

在极化曲线的解析结果表2中可以看出,从不加双氧水到加至4 mL/L的过程中,腐蚀电流密度逐渐

表2 不同双氧水浓度下转化膜的极化曲线解析结果

Tab. 2 The analytical results of the polarization curves of the conversion coatings under different hydrogen peroxide concentrations

参数	$E_c/V$	$J_c/(A \cdot cm^{-2})$
0ml/L	-1.579	$8.403 \times 10^{-4}$
2 ml/L	-1.594	$6.117 \times 10^{-4}$
4 ml/L	-1.598	$3.814 \times 10^{-4}$
6 ml/L	-1.6	$5.417 \times 10^{-4}$
10 ml/L	-1.604	$7.609 \times 10^{-4}$
裸板	-1.618	$2.514 \times 10^{-3}$

减小。从6 mL/L开始以及浓度再逐渐增加的过程中,腐蚀电流密度的变化,又表现出逐渐增大的趋势。因而在4 mL/L时的抗腐蚀性最好。整体的变化趋势和浸泡析氢较一致。

### 3.3 转化膜的表面形貌

在镁合金表面生成的转化膜,均呈肉眼可见的黄色,且膜层较致密。在pH=3,双氧水浓度为4 mL/L时形成转化膜的表面形貌如图6所示。

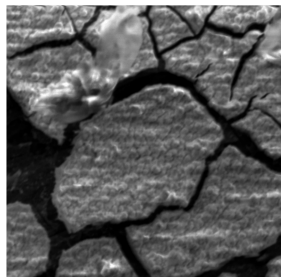


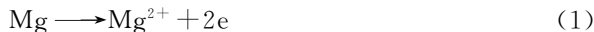
图6 AZ31B镁合金表面的SEM图

Fig. 6 The scanning electron microscopy (SEM) of the magnesium alloy AZ31B

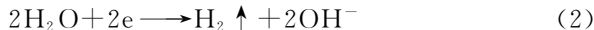
从图6中可见,在镁合金表面生成的转化膜较为致密;且存在着较多的裂纹,这些裂纹呈现网状分布于整个膜层中。由于裂纹的存在,转化膜的致密性不是太好,因而转化膜只能起到一定的抗腐蚀作用。裂纹的产生,可能是因为膜和镁合金基体两者之间的粘附性不强,再者就是膜层自身的稳定性不好,容易开裂。

## 4 稀土转化膜的成膜机制

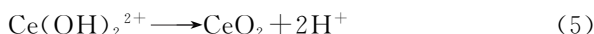
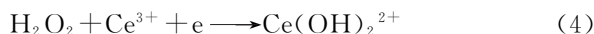
当镁合金放入到稀土铈盐溶液中时,即在其表面形成局部化学电池<sup>[10]</sup>。在有双氧水作为促进剂的反应过程中,微阳极发生如下反应:



在微阴极区,则发生如下的反应:



在这个过程中,双氧水的浓度高则会加快反应(3)的速度。随着反应(2)和(3)的进行,会使溶液本体的pH值逐渐上升。而 $Mg(OH)_2$ 、 $Ce(OH)_3$ 和 $Ce(OH)_4$ 的溶度积分别为 $8.9 \times 10^{-12}$ 、 $1.6 \times 10^{-20}$ 和 $2 \times 10^{-48}$ <sup>[9]</sup>;当pH上升到一定值的时候, $Ce(OH)_4$ 和 $Ce(OH)_3$ 会从溶液中沉淀出来,附着到镁合金基板的表面,形成转化膜,这一过程发生如下反应:



由于 $Ce(OH)_4$ 的离子浓度积最小,因而最先沉

积出来,在镁合金表面生成  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  和  $\text{CeO}_2$ ;然后三价的铈离子沉积出来,形成  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,覆盖在膜的表面上。所以形成的转化膜是双层膜,主要成分为铈的氧化物、氢氧化物<sup>[11]</sup>。

从反应中可以看出,pH 值和双氧水浓度对成膜的过程影响很大。pH 值过低,镁合金基板的微阳极反应就会过快,膜层不能很好地覆盖到基板的表面;当过高时,则生成的沉淀过快,就会导致膜层不够致密。如果双氧水浓度过低,就不能很好地对反应的速度和膜层的改性起到促进剂的作用;过高,也会发生如 pH 过高对膜层的影响,导致膜层不够致密。所以 pH 和双氧水浓度只有控制在一个合适的值和量时,才能使成膜的效果达到最好。

## 5 结论

1) 选取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  为主要成分的处理液,在 AZ31B 镁合金表面生成了稀土铈转化膜,转化膜具有一定的抗腐蚀性。

2) 探讨了转化膜在不同的转化条件下的成膜情况。通过对双氧水浓度、pH 值分别做单因素实验分析得出,在  $\text{H}_2\text{O}_2$  为 4 mL/L 和 pH=3 的条件下,转化膜的抗腐蚀性相对来说较好。

3) 稀土铈转化膜在宏观上较致密,呈黄色;经转化后形成膜的镁板相对于空白试样的腐蚀电位均向正移动,腐蚀电流有也有相应的提高。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社,

2006:281.

- [2] 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(1): 275.
- [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(5): 467.
- [4] Ardclean H, Fiaud C, Marcus P. Enhanced Corrosion Resistance of Magnesium and its Alloys through the Formation of Cerium (and aluminum) Oxide Surface Films [J]. Materials and Corrosion, 2001, 52(12): 889.
- [5] Brunelli K, Dabala M, Calliari I, et al. Effect of HCl Pretreatment on Corrosion Resistance of Cerium-based Conversion Coatings on Magnesium and Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science, 2005, 47(4): 989.
- [6] 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.
- [7] 李凌杰, 雷惊雷, 张胜涛, 等. 镁合金稀土转化膜研究进展[J]. 材料工程, 2006 (10): 60.
- [8] 钟丽应, 曹发和, 施彦彦, 等. AZ91 镁合金表面铈基稀土转化膜的制备及腐蚀电化学行为[J]. 金属学报, 2008, 44(8): 979.
- [9] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等. AZ91 镁合金表面稀土转化膜的制备及耐蚀性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1): 40.
- [10] Samia Ben Hassen, Latifa Bousselmi, Patrice Bercot, et al. Improvement in Corrosion Resistance of Magnesium Coating with Cerium Treatment[J]. Rare Metals, 2009, 28(3): 277.
- [11] 李凌杰, 雷惊雷, 于生海, 等. 镁合金铈转化膜的形成及表征[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(6): 736.

(上接第 31 页)

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 徐亮, 赵芳, 农佳莹, 等. 二氧化铅电极的制备、表征及其电催化性能研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(7): 959—963.
- [2] 谢天, 王斌. 二氧化铅电极制备方法综述[J]. 成都大学学报, 2003, 22(3): 25—29.
- [3] 周雅宁, 万亚珍, 刘金盾. 二氧化铅电极的制备及应用现状[J]. 无机盐工业, 2006, 38(10): 8—11.
- [4] 王晶, 赵芳, 张勇, 等. 钛基二氧化铅电极的制备及其应用[J]. 化学工程师, 2009, 23(5): 45—47.
- [5] 蔡天晓, 鞠鹤, 武宏让.  $\beta\text{-PbO}_2$  电极的改性制备及其性能

[J]. 表面技术, 2002, 31(5): 22—23.

- [6] 邵春雷, 顾丁红, 陆晶, 等. 新型二氧化铅电极处理硝基苯废水[J]. 环境科学研究, 2006, 19(4): 65—69.
- [7] 袁绍军, 姜斌, 李天成, 等. 电解法净化含重金属离子废水的试验研究[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(1): 7—10.
- [8] 李善评, 胡振, 孙一鸣, 等. 新型钛基  $\text{PbO}_2$  电极的制备及电催化性能研究[J]. 山东大学学报, 2007, 37(3): 109—113.
- [9] 罗宿星, 伍远辉, 曾启华. 一种多壁碳纳米管/磷钼酸复合膜修饰电极的制备及其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电催化[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 55—57.