

# 磷化时间与温度对镁合金磷化膜的影响

李亚丽, 李建三, 谢婉晨

(华南理工大学, 广州 510640)

**摘要:** **目的** 研究钙系磷化液的磷化温度及时间对磷化膜结构与性能的影响。**方法** 通过控制单因素变量, 在不同磷化温度和时间条件下在镁合金表面制备磷化膜。通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及极化曲线测试等方法对 AZ31 镁合金表面磷化膜的形貌、结构与性能进行分析。**结果** 镁合金表面钙系磷化膜呈花瓣状结晶生长, 其主要成分为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。随着磷化时间的增加, 磷化膜的厚度不断增加, 但磷化时间过长使得磷化膜的平整度有所下降。极化曲线测试分析表明, 磷化时间为 30 min 时, 腐蚀电位与极化电阻最大, 腐蚀电流密度最小, 此时磷化膜耐蚀性最佳。当磷化温度为 30 °C 时, 磷化膜致密性最好, 磷化膜的结晶度及覆盖能力在磷化温度为 30 °C 时达到最佳。极化曲线测试结果显示, 磷化温度为 30 °C 时的磷化膜极化电阻最大, 腐蚀电流密度最小, 耐蚀性最优。**结论** 磷化时间为 30 min、温度为 30 °C 时所得磷化膜的质量最好, 耐蚀性最佳。

**关键词:** 钙系磷化; 镁合金; 磷化温度; 磷化时间; 膜结构; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.445 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)07-0150-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.025

## The Influence of Phosphating Temperature and Time on the Structure and Property of Phosphating Film on Magnesium Alloys

LI Ya-li, LI Jian-san, XIE Wan-chen

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the influence of calcium phosphating temperature and time on the structure and property of phosphating film on magnesium alloys. **Methods** By controlling the single factor variables, the magnesium alloys were phosphated under the condition of different phosphating temperature and time. The morphology, structure and properties of phosphating film were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and polarization curve test respectively. **Results** SEM showed that the crystal shape of the phosphating film looked like petals, whose main composition was  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The phosphating film became thick with the phosphating time increasing, but its flatness became bad. The polarization curve test showed when phosphating time was 30 minutes, the corrosion potential and polarization resistance of the phosphating film were maximum, the corrosion current density was minimum, and the corrosion resistance was the best. The result of SEM showed the density of phosphating film was the best at 30 °C phosphating temperature. The XRD result showed

收稿日期: 2016-04-22; 修订日期: 2016-06-30

Received: 2016-04-22; Revised: 2016-06-30

作者简介: 李亚丽 (1989—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为腐蚀防护与表面技术。

**Biography:** LI Ya-li (1989—), Female, Master, Research focus: corrosion protection and surface technology.

通讯作者: 李建三 (1973—), 男, 副教授, 主要研究方向为腐蚀防护与表面技术、材料安全与失效分析。

**Corresponding author:** LI Jian-san (1973—), Male, Associate professor, Research focus: corrosion protection and surface technology, material safety and failure analysis.

that the crystallinity and coverage of phosphating film were the best at 30 ℃. What's more, its polarization resistance was maximum, the corrosion current density was minimum, the phosphating film had the best corrosion resistance. **Conclusion** The quality and corrosion resistance of phosphating films become the best at 30 ℃ when the phosphating time is 30 min.

**KEY WORDS:** calcium phosphating; magnesium alloy; phosphating temperature; phosphating time; film structure; corrosion resistance

镁合金因为具有机械加工性能好，密度小，比强度和比刚度高，导热性、减震性、电磁屏蔽性优良等特点<sup>[1-4]</sup>，20 世纪 20 年代就已在航空航天领域得到应用。由于镁合金的制造工艺日益成熟，价格优势愈发明显，使得镁合金在越来越多的领域如汽车、电子通讯器件、纺织等行业中得以广泛应用<sup>[5-6]</sup>。镁合金由于各种性能优异，压铸件能重复回收再次使用，符合环保理念，被誉为“21 世纪的绿色工程材料”<sup>[7]</sup>。但是，镁合金化学性质较为活泼，容易发生氧化和腐蚀，因此提高镁合金的耐蚀性是镁合金研究的一个重要课题。目前常用的方法有阳极氧化、微弧氧化以及化学转化处理等<sup>[8-10]</sup>，其中化学转化处理包括铬酸盐转化和磷酸盐转化。由于六价铬有毒且铬化处理会污染环境，故应研究无铬化处理，而磷化处理正是其中之一<sup>[11-15]</sup>，不仅可以作为防护层或涂装底层，也可以用作化学镀镍的前处理<sup>[16-19]</sup>。本文采用钙系磷化液对镁合金进行磷化处理，改变磷化温度和磷化时间，通过 SEM 分析、极化曲线测试、XRD 分析等手段探讨磷化温度及磷化时间对磷化膜的影响。

1 实验

1.1 材料与磷化工艺

实验采用 AZ31 镁合金试片，试样加工成 40 mm × 30 mm × 3 mm 薄片，用 240<sup>#</sup>—1500<sup>#</sup>水磨砂纸逐级打磨。

镁合金磷化工艺流程：试样制备—打磨处理—预脱脂—碱洗脱脂—水洗—酸洗除氧化膜—水洗—磷化—水洗—热风干燥—密封放置。磷化前处理溶液配方及处理条件见表 1。

以课题组前期研究工作<sup>[19]</sup>得出的最优配方组成（HMTA 1.0 g/L，磷酸二氢钠 40 g/L，钙离子 40 g/L，有机添加剂 D 15 g/L）及工艺条件（30 ℃，30 min，pH=3.0）为基础，分别改变磷化处理时间

表 1 磷化前处理溶液配方及处理条件  
Tab.1 Pretreatment formulas and conditions before phosphating

工艺名称	溶液成分	处理条件
预脱脂	丙酮	2 min，室温
碱洗脱脂	5%（wt）NaOH 溶液	10 min，60 ℃
酸洗	4%（wt）HF 溶液	20 s，室温

与磷化操作温度，在 AZ31 镁合金试片表面制备磷化膜。磷化处理时间分别取 15、30、45 min，磷化操作温度分别取 25、30、35、45 ℃。

1.2 测试表征

采用 LEO 1530 VP 型场发射扫描电镜（德国 LEO 公司）观察镁合金磷化膜的表面微观形貌，扫描电压为 5.0 kV。用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪（XRD）测定镁合金表面磷化膜的组织结构，Cu 靶（K $\alpha$ ， $\lambda$ =0.154 06 nm），管压 40 kV，管流 40 mA，扫描范围 2 $\theta$ =10°~90°，扫描步长 0.02°，扫描速度 17.7 s/步。

极化曲线测试在 EG&G-PAR263A 型电化学工作站进行。用盛有 3.5%（质量分数）NaCl 溶液的电解池组成三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为面积 1.5 cm<sup>2</sup>的铂电极，工作电极为暴露面积为 0.95 cm<sup>2</sup>的待测镁合金样品。极化曲线测试的电位扫描范围为-0.2~0.4 V（相对于开路电位），扫描速率为 0.5 mV/s。

2 结果及分析

2.1 磷化时间对磷化膜的影响

2.1.1 极化曲线测试

磷化温度为 30 ℃条件下，镁合金基体在相同磷化液中经过不同时间磷化后的极化曲线见图 1，拟合并计算整理得到的相关参数列于表 2。

由表 2 可知，镁合金样片经过磷化处理后，与

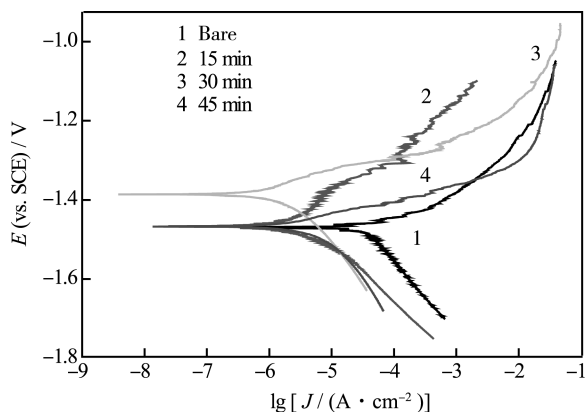
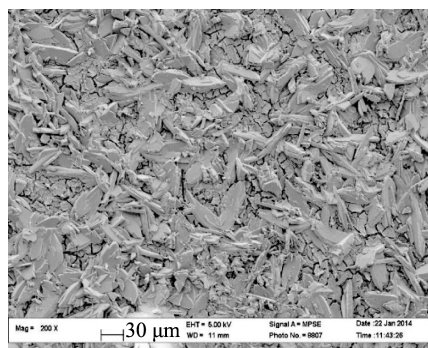


图1 不同磷化时间下镁合金表面磷化膜的极化曲线  
Fig.1 The polarization curves of phosphating films on the magnesium alloy under the different phosphating time

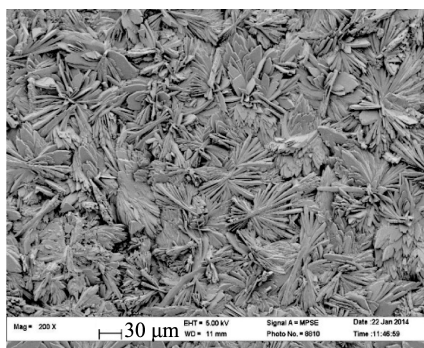
表2 不同磷化时间下镁合金表面磷化膜极化参数

Tab.2 The polarization parameters of phosphating films on the magnesium alloy under the different phosphating time

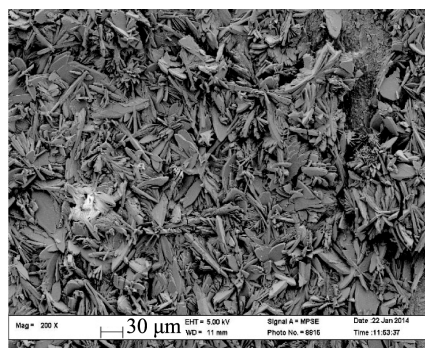
$t/\text{min}$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Bare	-1.469	341.9	553
15	-1.466	14.1	12 759
30	-1.386	3.1	30 366
45	-1.467	20.6	18 893



a 15 min



b 30 min



c 45 min

图2 不同磷化时间下镁合金磷化膜的微观形貌

Fig.2 The microtopography of phosphating films on the magnesium alloy under the different phosphating time

图2a中可以看出, 15 min时晶体已经长大, 相互交界, 晶体生长方向多样化且有一定的致密度, 能起到一定的耐腐蚀作用, 该结论与电化学分析的结果一致, 但是仍可以在图中发现一些细小的孔隙。图2b中, 晶体致密, 晶粒粗大、完整, 基体表面基本覆盖性好, 晶体生长方向多样化。图2c中发现, 经过45 min磷化处理的磷化膜, 膜层厚度增加但不均匀, 较厚处的晶体明显比较薄处粗大, 表面也更粗糙杂乱。由于磷化液成分复杂, 且磷化膜的形成不是一个单一的化学过程, 它包括基体的腐蚀和磷化膜的生长, 而磷化膜的生长包括成核、长

大、溶解以及脱落。比较图2a、2b、2c可知, 图2b的磷化膜表面最均匀平整, 结合电化学分析的结果, 磷化处理30 min的磷化膜的耐蚀性最强, 腐蚀速度最慢。较短时间磷化处理的磷化膜成膜量不够, 膜层不够致密; 较长时间磷化处理的磷化膜由于晶体不断长大相遇, 相互挤压, 局部较粗大的晶体可能发生断裂而脱落, 因此表面不均匀, 出现缺陷或微裂纹, 致密性下降, 附着力降低, 从而耐腐蚀性受到影响<sup>[20]</sup>。

未磷化处理的相比, 腐蚀电位与极化电阻有不同程度的提高, 腐蚀电流密度则大幅度降低, 表明表面形成的磷化膜使镁合金的耐腐蚀性能提高, 腐蚀速度减慢。随着磷化时间的增加, 腐蚀电位与极化电阻均先升高后降低, 而腐蚀电流密度先减小后增大。当磷化时间为30 min时, 磷化膜的腐蚀电位最高, 为-1.386 V, 极化电阻最大, 为30 366  $\Omega/\text{cm}^2$ , 腐蚀电流密度最低, 为3.1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。这说明在该组实验中, 30 min时的磷化膜耐蚀性最好, 腐蚀速度最慢。磷化膜的耐蚀性随磷化时间的增加先增加后降低。在磷化过程中, 镁合金基体表面会形成大量的腐蚀微小电池, 微阳极发生金属的溶解, 微阴极有氢气放出, 并有不溶性磷酸盐生成。磷化时间过长, 酸性磷化液可能会对磷化膜有一定的腐蚀作用, 或磷化膜过厚导致内应力增大, 膜层出现缺陷或者微裂纹, 使膜层的致密性下降。

### 2.1.2 SEM 测试

图2为磷化温度30  $^{\circ}\text{C}$ 、不同磷化时间试样的SEM表面形貌, 可以看出镁合金表面磷化膜呈花瓣状结晶生长, 这一结果类似于钢铁表面的磷化膜。

### 2.1.3 XRD 分析

图3是不同磷化时间的磷化膜和镁合金基体的

XRD 谱图。从分析结果来看,磷化试样的 Mg 峰比磷化前有所减小,且出现了  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  峰,说明在镁合金表面形成的磷化膜主要成分为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Mg 与  $\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}$  峰来自于镁合金基体。随着磷化时间的增加,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  峰增强,基体峰 Mg 与  $\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}$  减弱,说明磷化膜的结晶效果越来越好,覆盖越来越完整,这一结果与 SEM 分析结果相符合。

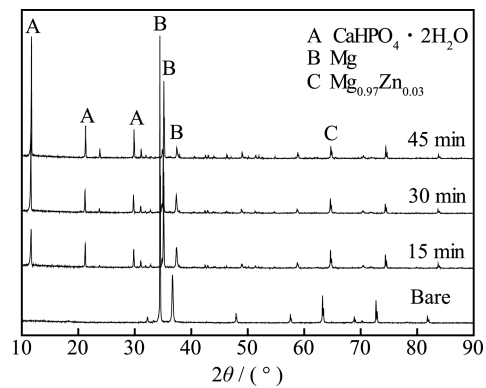


图 3 不同磷化时间制备出磷化膜和镁合金基体的 XRD 谱图  
Fig.3 The XRD spectra of phosphating films and magnesium alloy substrate under the different phosphating time

## 2.2 磷化温度对磷化膜的影响

### 2.2.1 极化曲线分析

磷化时间为 30 min, 镁合金在相同磷化液中经过不同温度磷化后的极化曲线见图 4, 拟合并计算整理得到的相关参数列于表 3。

由表 3 可以看出,磷化后腐蚀电流密度远小于基体,而随着磷化温度的增加,腐蚀电流密度先减小后增大。未经过磷化处理的基体极化电阻很小,进行磷化处理后,极化电阻有了明显的增加,且随

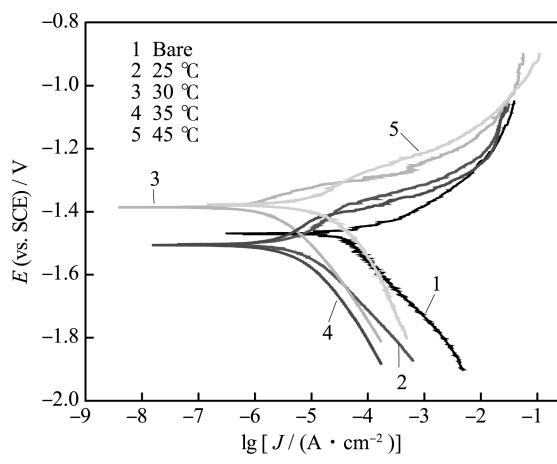


图 4 不同磷化温度下镁合金表面磷化膜的极化曲线  
Fig.4 The polarization curves of phosphating films on the magnesium alloy under the different phosphating temperature

表 3 不同磷化温度下镁合金表面磷化膜极化曲线的参数  
Tab.3 The polarization parameters of phosphating films on the magnesium alloy under the different phosphating temperature

Temperature/°C	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Bare	-1.469	341.9	553
25	-1.504	26.1	7577
30	-1.386	5.3	20 987
35	-1.506	11.6	14 108
45	-1.398	35.6	4265

着磷化温度的升高先增大后减小,它反映了腐蚀过程中电极反应阻力的变化。极化电阻在温度为 30 °C 时最大,表明在磷化温度为 30 °C 时生成的磷化膜最能阻碍电极反应的发生。从图 4 中的阳极极化曲线可看出,30 °C 时的钝化区较长,腐蚀电流密度随电位的变化缓慢,表明磷化膜在 NaCl 溶液中的稳定性较好。

### 2.2.2 磷化膜组织形貌分析

图 5 是磷化时间为 30 min、不同磷化温度下磷化膜的 SEM 表面形貌。从图 5a 可以看出,其他条件不变,在温度 25 °C 时得到的磷化膜薄且晶粒较为细小,有片状晶体出现,局部有磷化膜尚未完全覆盖。随着磷化处理温度的升高,镁合金表面的磷化膜发生变化,晶粒变粗大,磷化膜变厚。从图 5b 可知,温度为 30 °C 时的磷化膜致密,晶粒粗大、完整,晶体生长方向多样化,无孔隙。从图 5d 可知,在温度为 45 °C 时得到的磷化膜晶粒粗大,质地不均匀。仅从 SEM 图可以得出,磷化温度对镁合金表面磷化膜晶粒的大小、质地等一系列的晶粒生长状态有一定的影响,其中在 30 °C 时,磷化膜质地最均匀。结合电化学分析的结果,温度为 30 °C 时自腐蚀电位最高,极化电阻值最大,耐蚀性最好,腐蚀电流密度最小,腐蚀速度最慢,说明磷化温度通过影响晶粒生长状态从而影响膜层的耐蚀性与腐蚀速度。

### 2.2.3 XRD 分析

图 6 是不同磷化温度下的磷化膜和镁合金基体的 XRD 谱图。可以看出,经磷化处理后,镁合金的 Mg 峰急剧减小,且出现  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  峰,随着磷化温度的逐渐上升,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  所对应的峰总体增强,峰值在 30 °C 时最高,基体镁合金的特征峰在 30 °C 时峰值最低。这表明磷化膜的结晶度及覆盖能力在磷化温度为 30 °C 时达到最佳。



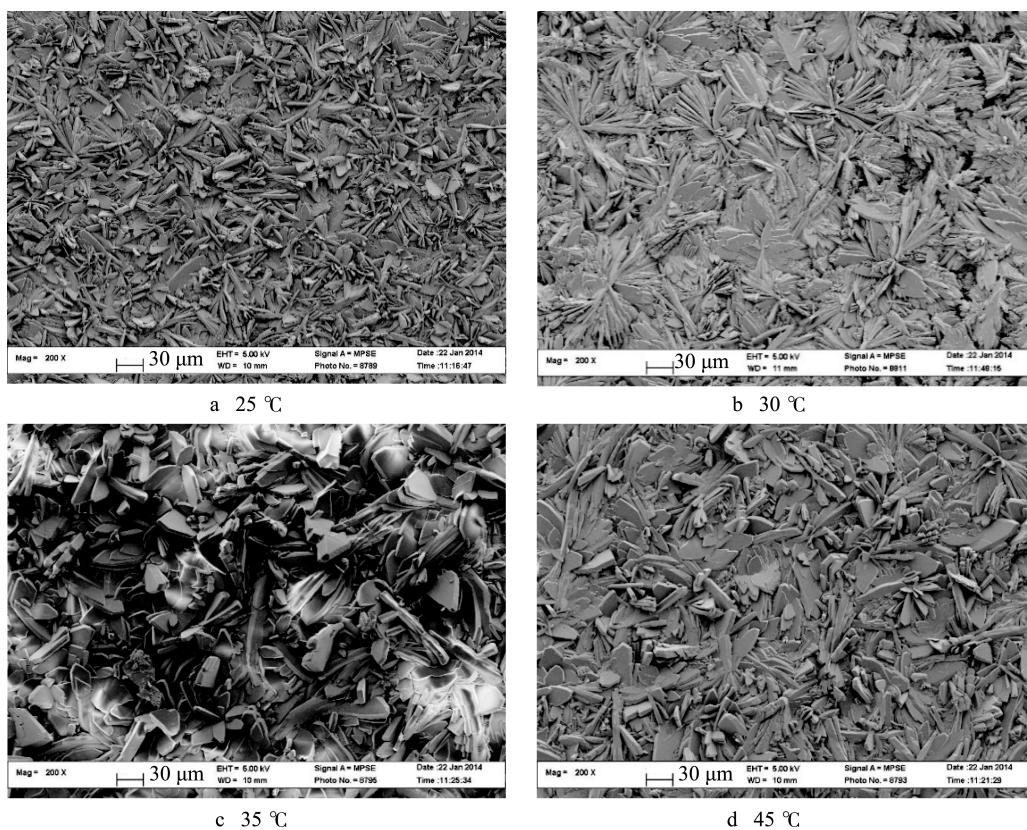


图5 不同磷化温度下磷化膜的微观形貌

Fig.5 The microtopography of phosphating films on the magnesium alloy under the different phosphating temperature

这一结果与前述电化学分析及 SEM 分析结果基本相符。

好, 结晶度及覆盖能力最佳, 极化电阻最大, 腐蚀电流密度最小, 耐蚀性最优。

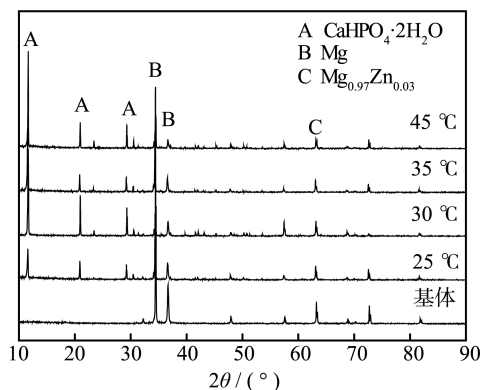


图6 不同磷化温度下磷化膜的 XRD 谱图

Fig.6 The XRD spectra of phosphating films on the magnesium alloy under the different phosphating temperature and magnesium alloy substrate

### 3 结论

1) 随着磷化时间的增加, 磷化膜的厚度不断增加, 磷化时间为 30 min 时, 极化电阻最大, 腐蚀电流密度最小, 磷化膜耐蚀性最佳。

2) 当磷化温度为 30 °C 时, 磷化膜致密性最

### 参考文献

- [1] 刘静安, 徐和. 镁合金材料的应用及其加工技术的发展[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(8): 1—6.  
LIU Jing-an, XU He. Process Technology Developments and Applications of Magnesium Alloy Materials[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, 35(8): 1—6.
- [2] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium Properties Applications Potential[J]. Materials Science & Engineering, 2001, 302(1): 37—45.
- [3] 李肖丰, 李全安, 陈君, 等. 镁合金的腐蚀特性及耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2009, 42(2): 37—42.  
LI Xiao-feng, LI Quan-an, CHEN Jun, et al. The Study on Corrosion Characteristics and Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Corrosion[J]. Materials Protection, 2009, 42(2): 37—42.
- [4] AAL A A. Protective Coating for Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(8): 2947—2954.
- [5] 许并社, 李明照. 镁冶炼与镁合金熔炼工艺[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
XU Bing-she, LI Ming-zhao. Magnesium Smelting and Magnesium Alloys Melting Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

- [6] 文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.  
WEN Jiang. Science and Technology of Magnesium Alloys[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [7] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. A Novel Dual Nickel Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(10): 339—343.
- [8] ZHANG Z, GANG Y, OUYANG Y, et al. Studies on Influence of Zinc Immersion and Fluoride on Nickel Electroplating on Magnesium Alloy AZ91D[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(17): 7773—7779.
- [9] 张勇, 张泰峰, 赵维义, 等. 镁合金表面处理技术现状和发展趋势[J]. 青岛理工大学学报, 2010, 31(4): 111—116.  
ZHANG Yong, ZHANG Tai-feng, ZHAO Wei-yi, et al. Study Situation and Development Trend of Surface Treatment for Magnesium Alloy[J]. Journal of Qingdao Technological University, 2010, 31(4): 111—116.
- [10] 李卫平, 朱立群. 镁及其合金表面防护性涂层国外研究进展[J]. 材料保护, 2005, 2(2): 41—46.  
LI Wei-ping, ZHU Li-qun. The Review on Magnesium and Alloys Surface Protective Coating Abroad[J]. Materials Protection, 2005, 2(2): 41—46.
- [11] 沟引宁, 黄伟九, 朱翊. 镁合金表面化学镀 Ni-P 和 Ni-P-SiC 的对比[J]. 表面技术, 2014(1): 16—20.  
GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZHU Yi. Comparative Study of Electroless Ni-P and Ni-P-SiC on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2014(1): 16—20.
- [12] 白丽群, 舒康颖, 郭敏, 等. 预处理对镁合金钝化膜及耐腐蚀性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(5): 592—597.  
BAI Li-qun, SHU Kang-ying, GUO Min, et al. Influence of Pretreatment on Lanthanum Conversion Coating and Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(5): 592—597.
- [13] 张圣麟, 陈华辉, 李红玲, 等. 常温磷化处理技术的研究现状与展望[J]. 材料保护, 2006, 39(7): 42—47.  
ZHANG Sheng-lin, CHEN Hua-hui, LI Hong-ling, et al. The Phosphating Technology Research Status and Prospects at the Room Temperature[J]. Materials Protection, 2006, 39(7): 42—47.
- [14] 杨晓飞, 林文光. 镁合金表面处理技术的研究现状[J]. 汽车工艺与材料, 2007(3): 10—13.  
YANG Xiao-fei, LIN Wen-guang. The Research of Magnesium Alloy Surface Treatment Technology[J]. Automobile Technology & Material, 2007(3): 10—13.
- [15] 宋辉, 赵明, 何广平, 等. 镁合金磷酸盐/氮化硅双层复合膜结构及耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2014(43): 71—74.  
SONG Hui, ZHAO Ming, HE Guang-ping, et al. Study on the Structure and Corrosion-resistant Performance of Phosphate/Silicon Nitride Double Composite Coating on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2014(43): 71—74.
- [16] 高焕方, 赵春雪, 罗天元, 等. AZ31B 镁合金磷化工艺研究[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 37—38.  
GAO Huan-fang, ZHAO Chun-xue, LUO Tian-yuan, et al. Study on Phosphate Process for AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2008, 37(4): 37—38.
- [17] KOUISNI L, AZZI M, ZERTOUBI M, et al. Phosphating Coatings on Magnesium Alloy AM60 Part1: Study of the Formation and the Growth of Zinc Phosphating Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(1): 58—67.
- [18] 王洁, 丁毅, 徐蔚, 等. AZ31 镁合金表面磷化工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 55—56.  
WANG Jie, DING Yi, XU Wei, et al. The Surface Phosphating Treatment of AZ31 Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2006, 35(2): 55—56.
- [19] 陈艳琴, 孙佳伟, 王春晓, 等. AZ31 镁合金钙系磷化工艺优化及磷化膜组织结构研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(18): 806—808.  
CHEN Yan-qin, SUN Jia-wei, WANG Chun-xiao, et al. Optimization of Calcium Phosphate Conversion Process for AZ31 Magnesium Alloy and Structural Study of the Phosphate Conversion Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(18): 806—808.
- [20] 蔡立新. 磷化参数对磷化质量的影响[J]. 客车技术与研究, 2005(4): 38—40.  
CHAI Li-xin. The Effect of Phosphating Parameters on the Quality of the Phosphating[J]. Bus Technology and Research, 2005(4): 38—40.