

# 成膜温度对 AZ80 镁合金磷酸盐转化膜微裂纹形成及耐蚀性的影响

许祖滨<sup>1,2</sup>, 宋影伟<sup>1</sup>, 单大勇<sup>1</sup>, 韩恩厚<sup>1</sup>

(1.中国科学院金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016;

2.北京科技大学 国家材料服役安全科学中心, 北京 100083)

**摘 要:** 目的 通过不同成膜温度下转化膜上的微裂纹宽度和面积的统计以及电化学测试, 研究成膜温度对镁合金磷酸盐转化膜微裂纹形成及耐蚀性的影响。方法 采用扫描电子显微镜观察不同成膜温度所得转化膜的微裂纹形貌, 使用 Image-pro-plus 软件测量转化膜的微裂纹宽度和面积。采用极化曲线和电化学阻抗研究转化膜的耐蚀性。结果 微裂纹统计结果表明, 成膜温度为 50 °C 时, 所得转化膜的微裂纹宽度和面积最小, 分别为 2.68 μm 和 1067 μm<sup>2</sup>; 而 30 °C 所得的转化膜的微裂纹宽度和面积最大, 分别为 3.14 μm 和 1391 μm<sup>2</sup>; 70 °C 所得的转化膜的微裂纹宽度和面积分别为 2.74 μm 和 1170 μm<sup>2</sup>。电化学测试表明, 成膜温度为 50 °C 时, 转化膜的自腐蚀电流最小,  $J_{\text{corr}}=20.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 且交流阻抗图谱中的容抗弧半径最大。结论 随着成膜温度的升高, 转化膜中的微裂纹变窄并减少, 但温度更高时, 转化膜上的微裂纹略有变宽增多。当成膜温度为 50 °C 时, 转化膜上的微裂纹较少且窄, 转化膜的耐蚀性最好。

**关键词:** 镁合金; 磷酸盐转化膜; 成膜温度; 微裂纹; 耐蚀性

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)12-0023-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.12.004

## Influence of Film-forming Temperature on the Formation of Microcracks and Corrosion Resistance of Phosphate Conversion Films on AZ80 Magnesium Alloy

XU Zu-bin<sup>1,2</sup>, SONG Ying-wei<sup>1</sup>, SHAN Da-yong<sup>1</sup>, HAN En-hou<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory for Nuclear Materials and Safety Evaluation, Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2.National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effect of film-forming temperature on the microcracks and corrosion resistance of phosphate conversion films on magnesium alloy based on statistics of size and area of microcracks on the surface of conversion films at different film-shaping temperatures and electrochemical test. Morphology of microcracks obtained at different temperatures was observed by scanning electron microscopy (SEM). Width and area of microcracks on the surface of conversion films

收稿日期: 2016-02-21; 修订日期: 2016-04-08

Received: 2016-02-21; Revised: 2016-04-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB632205)

Fund: Supported by National Key Basic Research Program of China (2013CB632205)

作者简介: 许祖滨 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金的腐蚀防护。

Biography: XU Zu-bin (1993—), Male, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

通讯作者: 宋影伟 (1977—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为镁合金的腐蚀防护

Corresponding author: SONG Ying-wei (1977—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

were measured by Image-pro-plus software, and corrosion resistance of the conversion films was studied by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Statistical results showed that the microcrack width and area of the conversion film prepared at 50 °C were the minimum, 2.68  $\mu\text{m}$  and 1067  $\mu\text{m}^2$ , respectively; for the conversion film prepared at 30 °C, the maximum, 3.14  $\mu\text{m}$  and 1391  $\mu\text{m}^2$ , respectively; for the conversion film prepared at 70 °C, 2.74  $\mu\text{m}$  and 1170  $\mu\text{m}^2$ , respectively. The electrochemical test indicated that self-corrosion current of the conversion film prepared at 50 °C was the minimum,  $J_{\text{corr}}=20.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and radius of capacitance arc in the electrochemical impedance spectroscopy was the maximum. Microcracks narrow down and decrease with the increase of film-forming temperature. However, the microcracks broaden and increase at higher temperature. At the film-forming temperature of 50 °C, the micro cracks are the least and narrowest and are provided with the best corrosion resistance.

**KEY WORDS:** magnesium alloys; phosphate conversion film; film-forming temperature; microcrack; corrosion resistance

镁合金作为最轻的金属结构材料具有高比强度和比刚度,以及良好的铸造性能和电磁屏蔽性,在航空航天、汽车、电子、军事、生物医药等领域有着光明的应用前景<sup>[1-2]</sup>。但是,镁合金的化学性质活泼,耐蚀性差,使用时必须进行相应的表面处理<sup>[3-16]</sup>。

镁合金化学转化膜处理是一种简单、方便、可有效提高镁合金耐蚀性的方法。目前,研究较多的化学转化膜体系有铬酸盐转化膜<sup>[3]</sup>、锡酸盐转化膜<sup>[4]</sup>、稀土转化膜<sup>[5]</sup>、有机酸转化膜<sup>[6]</sup>、高锰酸钾转化膜<sup>[7]</sup>、磷酸盐转化膜<sup>[8-11]</sup>等。然而,这些转化膜表面通常存在大量微裂纹,例如 ZHOU 等人<sup>[17]</sup>对 AZ91 镁合金磷酸盐转化膜进行了研究,发现膜层表面存在随机分布的网状微裂纹。腐蚀介质很容易优先吸附在微裂纹处,导致转化膜过早失效。减少微裂纹数量是改善转化膜耐蚀性的关键,这就需要了解微裂纹的形成原因及影响因素。通过对比分析不同转化膜表面状态发现,膜层中微裂纹的数量、尺寸和分布等存在很大差别,这与镁基体微观结构和成膜工艺密切相关,这方面的研究报道还比较有限。成膜温度是影响膜层质量的重要因素,它将对微裂纹的状态有重要影响。因此,本文研究了不同成膜温度对 AZ80 镁合金磷酸盐转化膜上微裂纹形成及耐蚀性的影响,这将对减少微裂纹数量,提高转化膜耐蚀性有重要指导意义。

## 1 实验

实验材料为铸造 AZ80 镁合金,化学成分(以质量分数计)为: 7.8%~9.2% Al, 0.2%~0.8% Zn, 0.12%~0.5% Mn,  $\leq 0.1\%$  Si,  $\leq 0.005\%$  Fe,  $\leq 0.05\%$  Cu,  $\leq 0.005\%$  Ni, 剩余为 Mg。试样尺寸为 20 mm×20 mm×10 mm。分别用 320<sup>#</sup>、500<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>和 2000<sup>#</sup>水

砂纸将试样表面打磨平整,再用酒精冲洗并吹干。

磷酸盐转化膜的成膜工艺步骤为: 打磨→冲洗吹干→碱洗→水洗→活化→水洗→成膜处理→水洗吹干。磷酸盐成膜液参数: 10~25 g/L  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 10~25 g/L  $\text{MnSO}_4$ , pH 为 2.5~2.7, 温度为 30~70 °C, 时间均为 20 min。

采用 XL30FEG ESEM 型环境扫描电子显微镜(ESEM)观察转化膜的形貌,以及其配置的电子能谱(EDS)测试转化膜的成分。采用 Image-Pro-Plus 软件对面积为 85  $\mu\text{m}$ ×125  $\mu\text{m}$  的磷酸盐转化膜的 SEM 图进行微裂纹宽度和面积的统计。每组温度随机选取 10 张 SEM 图,用 Image-Pro-Plus 软件对多处微裂纹的宽度进行测量,同时测量 SEM 图中微裂纹的面积,最后对所测量数据求平均值,以减少测量中的误差。采用美国普林斯顿的 P4000 型电化学工作站测量极化曲线和 EIS 图谱,操作软件为 VersaStudio 2.4。测量采用三电极体系,试样为工作电极,铂片为辅助电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。工作电极的面积为 1  $\text{cm}^2$ ,扫描速度为 1 mV/s,测试电解液为 3.5%NaCl 水溶液。电化学阻抗测量频率范围为 10 mHz~100 kHz,激励信号为幅值 20 mV 的正弦波。EIS 图谱使用 Zsimpwin 软件进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成膜温度对转化膜微观形貌的影响

图 1 为不同温度下形成的磷酸盐转化膜表面 SEM 图。可以看出,不同的成膜温度导致转化膜的表面形貌不同,30 °C 时形成的转化膜裂纹较多,并

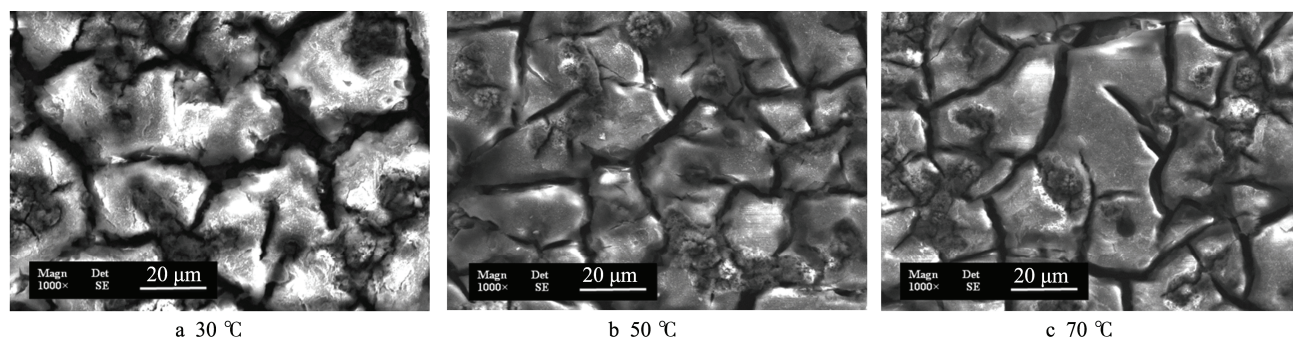


图 1 不同成膜温度的磷酸盐转化膜表面 SEM 图

Fig.1 SEM morphologies of phosphate conversion films prepared at various bath temperatures

且转化膜不均匀,膜层较疏松。当温度升高到 50 °C 时,转化膜表面相对较平整,且膜层较致密,但转化膜上仍然存在许多网状裂纹。当温度升高到 70 °C 时,转化膜表面微裂纹增多。同时,通过能谱分析不同成膜温度下所形成的转化膜的化学组成可知,转化膜主要由 Mg、Al、Mn、O、P 等元素组成,微裂纹处主要含 Mg、P 元素,这可能是由于微裂纹处形成的转化膜主要为镁的磷酸盐。

为了进一步描述成膜温度对 AZ80 镁合金磷酸盐转化膜微裂纹尺寸的影响规律,用 Image-pro-plus 软件对多张 85 μm×125 μm 的镁合金磷酸盐转化膜的 SEM 图进行微裂纹的宽度和面积进行统计。Image-pro-plus 软件处理后的形貌及统计结果如图 2 所示。

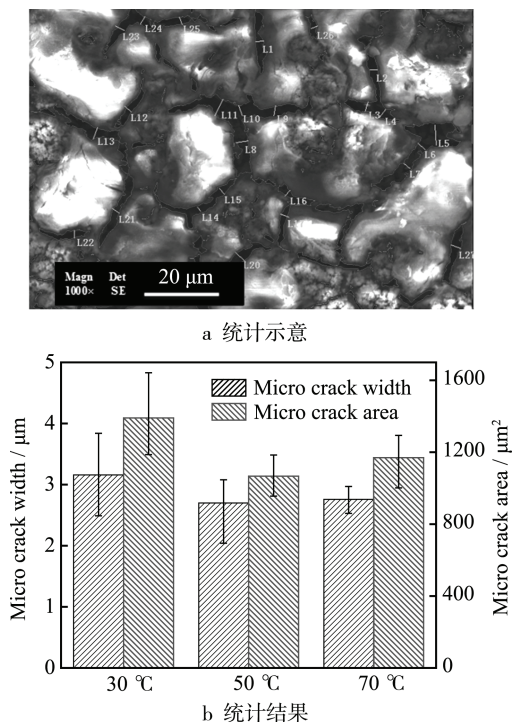


图 2 不同温度下转化膜表面微裂纹宽度和面积的统计

Fig.2 Size and area of micro cracks on the surface of conversion films prepared at various bath temperatures: a) statistical schematic; b) statistical results

从图 2 可知, 30 °C 时, 转化膜的微裂纹宽度最大, 约为 3.2 μm, 且微裂纹面积最大; 50 °C 时, 微裂纹宽度最小, 约为 2.7 μm。随着温度升高到 70 °C, 转化膜上的微裂纹宽度与 50 °C 时的相当, 但微裂纹面积有所增加。

目前, 对于镁合金转化膜上微裂纹的形成原因, 研究人员认为镁合金在成膜过程中的快速析氢对转化膜上的微裂纹形成有影响<sup>[18]</sup>。另外, 成膜后转化膜在干燥脱水过程中会产生内应力, 也可能导致微裂纹的形成<sup>[17,19]</sup>。镁合金的磷酸盐转化膜的形成过程是一个吸热反应, 温度升高会加速成膜反应的进行, 将有利于磷酸盐转化膜的生长, 且转化膜较致密, 微裂纹较少。随着成膜温度进一步升高, 成膜过程中将析出大量氢气, 可能会导致转化膜较疏松, 同时膜厚增加导致膜层中的内应力增大, 也会使转化膜上的微裂纹变宽、增多。镁合金表面的转化膜能提高镁合金的耐蚀性, 但转化膜上存在的微裂纹对转化膜的防护效果有不利影响, 微裂纹尺寸的增加可能会导致转化膜的耐蚀性降低。

## 2.2 成膜温度对转化膜耐蚀性的影响

为了进一步研究成膜温度对转化膜耐蚀性的影响, 对不同成膜温度下镁合金磷酸转化膜进行了极化曲线和交流阻抗测试。图 3 为不同成膜温度下制备的镁合金磷酸盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线, 以及依据 Tafel 原理对极化曲线拟合所得参数列于表 1。从图 3 可以看出, 三个样品都存在明显的钝化区, 成膜温度对镁合金磷酸盐转化膜的阳极极化曲线的影响更大。此外, 由表 1 可知, 三种温度下所形成的转化膜的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 在 -1.59 V 和 -1.61 V 之间变化, 70 °C 时的自腐蚀电位最低。随着温度的升高, 自腐蚀电流密度先减



小后增大,即成膜温度为 50 ℃时的自腐蚀电流密度最小,表明成膜温度为 50 ℃时所形成的镁合金磷酸盐转化膜的耐蚀性较好。

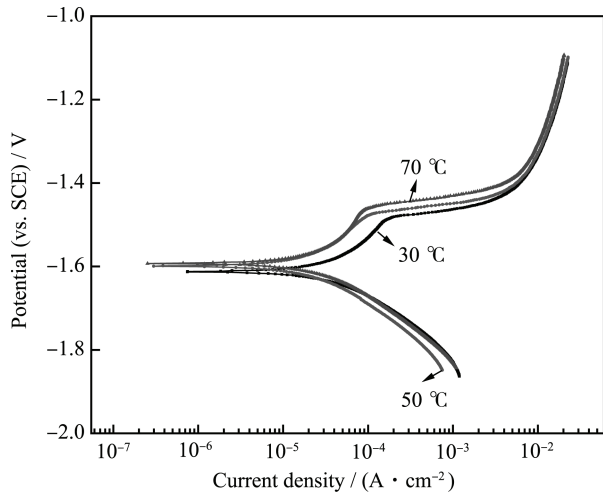


图 3 不同温度形成的镁合金转化膜的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of conversion films obtained at various temperatures

表 1 不同温度下镁合金磷酸盐转化膜极化曲线拟合结果  
Tab.1 Fitting results of potentiodynamic polarization curves of conversion films obtained at various temperatures

Tempera- tures/℃	$E_{\text{con}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{con}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$
30	-1.61	37.8	194.83	-130.46
50	-1.60	20.3	180.10	-131.01
70	-1.59	28.1	253.79	-138.70

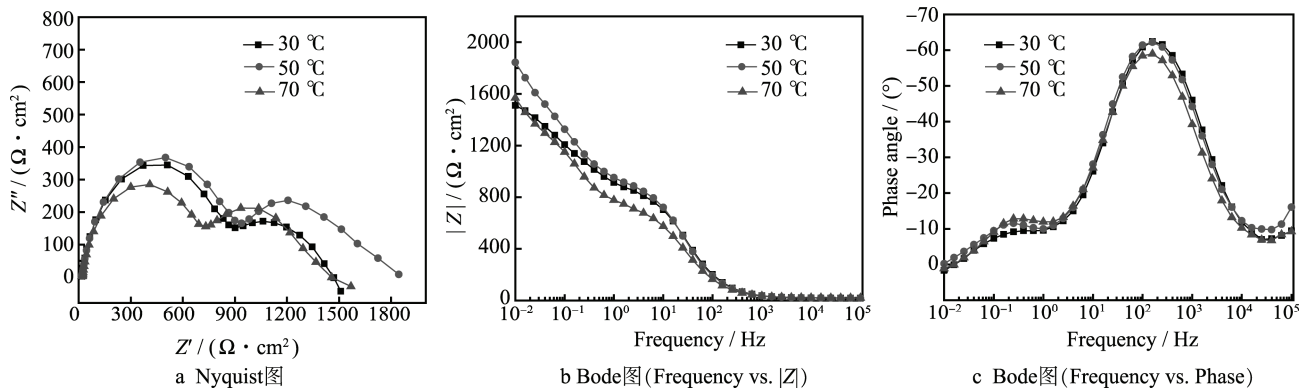


图 4 不同成膜温度下形成的磷酸盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图谱

Fig.4 EIS spectra of conversion films obtained at various temperatures in 3.5wt% NaCl solution

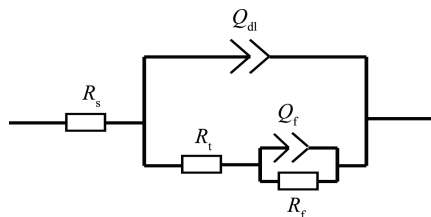


图 5 EIS 图谱的等效电路图

Fig.5 Equivalent circuit of EIS spectra

图 4 为不同成膜温度下形成的磷酸盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图谱。从 Nyquist 图可知, Nyquist 图由一个高频容抗弧和一个低频容抗弧组成。通常认为高频容抗弧表征的是界面双电层的特点, 低频容抗弧表征的是转化膜的特点。当成膜温度为 50 ℃时, 其高频容抗弧和低频容抗弧的半径相对较大, 表示成膜温度为 50 ℃时所得到的转化膜的耐蚀性较好, 而成膜温度为 30 ℃和 70 ℃时, 弧半径相对较小, 转化膜的耐蚀性较差。同时, 对应的 Bode 图 (Frequency vs. Phase) 包含两个波峰, 也表明存在两个容抗弧。由 Bode 图 (Frequency vs. |Z|) 可得出不同成膜温度下转化膜的阻抗值, 阻抗越大意味着耐蚀性越好。由图 4 可知, 50 ℃时得到的转化膜的阻抗值最大, 这表明成膜温度为 50 ℃时, 转化膜的耐蚀性相对更好。

图 5 为拟合交流阻抗谱使用的等效电路  $R_s(Q_{dl}(R_{ct}(Q_fR_f)))$ , 其中  $R_s$  表示溶液电阻,  $Q$  为常相位角元件, 由  $Y$  和  $n$  两个参数表示。由于电极表面几何因素和吸附的存在, 使电极过程中代表纯电容特性部分会偏离纯电容, 因此用  $Q$  来描述电容  $C$  的参数发生偏离时的物理量<sup>[20]</sup>。  $Q_f$  和  $R_f$  描述转化膜的电容和电阻,  $Q_{dl}$  和  $R_{ct}$  描述界面双电层的电容和电阻。阻抗拟合结果如表 2 所示, 50 ℃时形成的转化膜的  $R_{ct}$  和  $R_f$  值较大, 表示转化膜的耐蚀性

较好, 而成膜温度为 30 ℃和 70 ℃时, 拟合所得  $R_{ct}$  和  $R_f$  值较小, 因此转化膜的耐蚀性相对较差。

转化膜的耐蚀性与膜上的微裂纹密切相关, 而成膜温度对转化膜上的微裂纹有重要影响。通过观察不同温度下转化膜的形貌, 发现成膜温度为 50 ℃时, 转化膜上的微裂纹较少且窄。同时, 电化学实验得出成膜温度为 50 ℃时, 转化膜的自腐

表 2 不同成膜温度镁合金磷酸盐转化膜的阻抗拟合结果  
Tab.2 EIS fitting results of phosphate conversion films obtained at different temperatures

Temperature/℃	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$Y_{dl}/(\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$	$n_{dl}$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$Y_f/(\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$	$n_f$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
30	18.99	18.6	0.86	871	1863	0.81	543
50	19.43	20.7	0.85	931	1837	0.82	746
70	20.56	26.3	0.84	740	1654	0.84	648

蚀电流密度较小，阻抗值较大。因此认为成膜温度为 50 ℃时，形成的转化膜上的微裂纹尺寸较小，不利于腐蚀介质沿微裂纹处渗透腐蚀基体，提高了转化膜的耐蚀性。

3 结语

- 1) 随着成膜温度的升高，转化膜上微裂纹的宽度和面积先减小后增大，当成膜温度为 50 ℃时，所得到的镁合金磷酸盐转化膜上的微裂纹宽度最小。
- 2) 成膜温度为 50 ℃时，所得到的镁合金磷酸盐转化膜的耐蚀性较好，温度升高或降低，转化膜的耐蚀性将降低。

参考文献

[1] 宋光铃. 镁合金的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
SONG Guang-ling. Corrosion and Protection of Magnesium Alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[2] 曾荣昌, 柯伟, 徐永波, 等. Mg 合金的最新发展及应用前景 [J]. 金属学报, 2001, 37 (7): 673—685.  
ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, et al. Recent Development and Application of Magnesium Alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 673—685

[3] POMMIERS S, FRAYRAT J, UHART A, et al. Determination of the Chemical Mechanism of Chromate Conversion Coating on Magnesium Alloys EV31A[J]. Applied Surface Science, 2014, 298: 199—207.

[4] ZUCCHI F, FRIGNANI A, GRASSI V, et al. Stannate and Permanganate Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2007, 49(12): 4542—4552.

[5] JIANG X, GUO R, JIANG S. Microstructure and Corrosion Resistance of Ce-V Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2015, 341: 166—174.

[6] CUI X, LI Y, LI Q, et al. Influence of Phytic Acid Concentration on Performance of Phytic Acid Conversion Coatings on the AZ91D Magnesium Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111(2/3): 503—507.

[7] JIAN S Y, CHU Y R, LIN C S. Permanganate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloys with Enhanced Corrosion Resistance[J]. Corrosion Science, 2015, 93: 301—309.

[8] 周婉秋, 单大勇, 韩恩厚, 等. 镁合金无铬化学转化膜的耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 12—14.

ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, HAN En-hou, et al. Studies on Corrosion Resistance of a Non-Chromate Conversion Coating for Magnesium Alloy[J]. Materials Protection, 2002, 35(2): 12—14.

[9] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. A Novel Phosphate Conversion Film on Mg-8.8Li Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(9): 1107—1113.

[10] ZENG R C, SUN X X, SONG Y W, et al. Influence of Solution Temperature on Corrosion Resistance of Zn-Ca Phosphate Conversion Coating on Biomedical Mg-Li-Ca Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3293—3299.

[11] ZENG RC, ZHANG F, LAN ZD, et al. Corrosion Resistance of Calcium-Modified Zinc Phosphate Conversion Coatings on Magnesium–Aluminium Alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 88: 452—459.

[12] SONG Y W, SHAN D Y, Han E H. High Corrosion Resistance of Electroless Composite Plating Coatings on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(5): 2135—2143.

[13] SONG Y W, DONG K H, SHAN D Y, et al. Study of the Formation Process of Titanium Oxides Containing Micro Arc Oxidation Film on Mg Alloys[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 888—895.

[14] SONG Y W, DONG K H, SHAN D Y, et al. Investigation of a Novel Self-Sealing Pore Micro-Arc Oxidation Film on AM60 Magnesium Alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1(1): 82—87.

[15] DONG K H, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Formation Mechanism of a Self-Sealing Pore Micro-Arc Oxidation Film on AM60 Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 266: 188—196.

[16] DONG K H, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Corrosion Behavior of a Self-Sealing Pore Micro-Arc Oxidation Film on AM60 Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 275—283.

[17] ZHOU W Q, SHAN D Y, Han E H, et al. Structure and Formation Mechanism of Phosphate Conversion Coating on Die-Cast AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 329—337.

[18] SU H Y, LI W J, LIN C S. Effect of Acid Pickling Pretreatment on the Properties of Cerium Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(5): C219.

[19] LIN C S, FANG S K. Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(2): B54.

[20] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.  
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002.