

成膜时间对 AZ31B 镁合金镨盐转化膜形貌和耐蚀性的影响

刘坤, 邹忠利, 马琳梦, 张旭, 王北平

(北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021)

摘要: **目的** 探究新型稀土盐镨盐转化膜的腐蚀防护特性。**方法** 采用化学转化法, 在镁合金基体进行表面改性, 制备出一层致密镨盐转化膜。试验重点探讨不同成膜时间制备转化膜的表面性能, 在模拟海水 (3.5%NaCl 溶液) 条件下, 通过电化学测试 (Tafel 极化曲线和电化学阻抗谱)、浸泡试验、点滴试验分别评价膜层的耐腐特征, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线能谱分析 (EDS) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对微观形貌、结构成分进行测试分析, 通过显微硬度计和摩擦磨损试验机, 从力学角度分析膜层的耐磨性和表面硬度。**结果** 进行对比试验后发现, 成膜时间过短或过长都不利于膜层的形成。Tafel 曲线显示, 成膜时间为 30 min 时, 自腐蚀电流密度为 $1.740 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 相比裸镁试样下降了 4 个数量级; 自腐蚀电位为 -0.681 V, 相比裸镁试样正移了 900 mV; 电化学交流阻抗谱显示, 成膜 30 min 时, 膜层的容抗弧曲率半径最大, EIS 拟合后电荷转移电阻也最大, 为 $45\,650 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。浸泡试验和点滴试验结果表明, 成膜 30 min 时, 膜层具有较少的点蚀区域和裂纹缺陷, 点滴时间为 82.14 s, 膜厚可达 $26.2 \, \mu\text{m}$, 膜层较为牢固, 试验结果与电化学测试参数具有一致性。组成分析则说明转化膜主要含有 C、H、O、Mg、Pr 等元素, 膜层主要物质为镨的氢氧化物和镨的部分氧化物。稀土金属镨的加入一定程度提高了膜层的力学性能, 提高了膜层的耐磨性和硬度。**结论** 由组成分析结果可推测镁合金表面镨盐转化膜的成膜机理, 符合阴极成膜机制, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为成膜主盐可以有效改善 AZ31B 镁合金的表面性能, 当成膜 30 min 时, 镁合金镨盐转化膜可以有效阻止腐蚀介质的入侵, 其耐蚀性和稳定性最佳。

关键词: 镁合金; 化学转化法; 硝酸镨; 电化学; 耐蚀性

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0255-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.023

Effect of Film Formation Time on the Morphology and Corrosion Resistance of Praseodymium Salt Conversion Film of AZ31B Magnesium Alloy

LIU Kun, ZOU Zhong-li, MA Lin-meng, ZHANG Xu, WANG Bei-ping

收稿日期: 2021-12-10; 修订日期: 2022-06-23

Received: 2021-12-10; Revised: 2022-06-23

基金项目: 北方民族大学重点科研项目 (2021KJCX04); 宁夏自然科学基金项目 (2020AAC03189)

Fund: The Key Scientific Research Projects of North Minzu University (2019KJ10); Program of Natural Science Foundation of Ningxia (2020AAC03189)

作者简介: 刘坤 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: LIU Kun (1995-), Male, Postgraduate, Research focus: corrosion and protection of materials.

通讯作者: 邹忠利 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Corresponding author: ZOU Zhong-li (1980-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

引文格式: 刘坤, 邹忠利, 马琳梦, 等. 成膜时间对 AZ31B 镁合金镨盐转化膜形貌和耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 255-265.

LIU Kun, ZOU Zhong-li, MA Lin-meng, et al. Effect of Film Formation Time on the Morphology and Corrosion Resistance of Praseodymium Salt Conversion Film of AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 255-265.

(College of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

ABSTRACT: In order to explore the corrosion protection properties of the new rare earth salt praseodymium salt conversion coating, a dense praseodymium salt conversion coating was prepared by chemical conversion method to modify the surface of the magnesium alloy substrate. This experiment focuses on the surface properties of conversion coatings prepared with different film forming times. Under simulated seawater conditions (3.5% NaCl solution), the corrosion resistance characteristics of the films were evaluated by electrochemical tests (Tafel polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy), immersion tests, and titration tests. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to test and analyze the microscopic morphology and structural components. The wear resistance and surface hardness of the film were analyzed from a mechanical point of view by means of a microhardness tester and a friction and wear tester. After comparative experiments, it was found that too short or too long film formation time is not conducive to the formation of film layers. The Tafel curve shows that when the film formation time is 30 min, the self-corrosion current density is $1.740 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, which is 4 orders of magnitude lower than that of the bare magnesium sample; the self-corrosion potential is -0.681 V , compared with the bare magnesium sample. The magnesium sample was shifted by 900 mV. Electrochemical AC impedance spectroscopy showed that the capacitive arc curvature radius of the film was the largest when the film was formed for 30 min, and the charge transfer resistance was also the largest after EIS fitting, which was $45\,650 \, \Omega \text{ cm}^2$. The immersion test and saline drip test show that the film has fewer pitting areas and crack defects when the film is formed for 30 minutes, the spotting resistance time is 82.14 s, the film thickness can reach $26.2 \, \mu\text{m}$, and the film is relatively firm, the test results are consistent with the electrochemical test parameters; The composition analysis shows that the conversion coating mainly contains C, H, O, Mg, Pr and other elements, and the main materials of the coating layer are praseodymium hydroxide and praseodymium partial oxide; The addition of rare earth metal praseodymium improves the mechanical properties of the film to a certain extent, and improves the wear resistance and hardness of the film. Finally, the film formation mechanism of praseodymium salt conversion film on the surface of magnesium alloy can be inferred from the composition analysis results, which is consistent with the cathode film formation mechanism. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the main film-forming salt can effectively improve the surface properties of AZ31B magnesium alloy. At 30 min, the magnesium alloy praseodymium salt conversion coating can effectively prevent the invasion of corrosive medium, and its corrosion resistance and stability are the best.

KEY WORDS: magnesium alloy; chemical conversion film; praseodymium nitrate; electrochemistry; corrosion resistance

在常用金属结构材料中, 镁合金质地最轻, 其密度只有 1.74 g/cm^3 , 拥有良好的弹性模量和抛光性能^[1-2]。但因其耐腐蚀性能较差, 进行表面防护处理后才可以使用。化学转化法是其中一种常用的工艺, 该方法具有操作简便、成本低、环保等优点。化学转化技术^[3-4]中较为成熟的是铬化处理, 是在以铬酐酸和重铬酸盐为主要成分的水溶液中进行转化处理得到保护膜^[5], 成膜过程生成不溶的六价铬物质有效抑制腐蚀的产生, 但由于其重污染、强致癌性, 已被广泛禁止使用。在替代铬酸盐镀层的技术^[6-10]中, 稀土盐转化技术^[11-12]是应用范围最广且绿色环保的技术。稀土盐转化膜最先应用于铝合金表面, 后因为效果显著, 被逐渐应用到镁合金表面。Montemor 等^[13]采用铈、镧作为成膜主剂对 AZ31 镁合金进行表面改性, 考察了不同稀土盐对镁合金基体表面性能的影响。结果表明, 该材料的耐蚀性得到了提高, 并且发现该膜层的性能取决于样品在转化液中的浸泡时间。Wang 等^[14]采用乙醇浸渍法在 AZ91D 镁合金表面制备了金黄色铈转化膜, 之后在 $3.0\% \text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液中处理后, 膜层耐蚀性相比铬酸盐有了提高。镨是一种重要的镧系稀土元素,

其氧化物常作为高温陶瓷材料使用, 将其应用于化学转化膜领域的研究报道较少^[15]。目前防腐技术中, 镨作为成膜缓蚀剂主要起到阴极抑制作用, 降低腐蚀速率^[16-18]。Samiee 等^[19]探讨了镨作为无毒环保缓蚀剂应用于低碳钢上的水基杂化有机硅膜自修复防腐性能的影响。李玲莉等^[20-21]对稀土镨盐、钕盐、钐盐等进行有关尝试, 制备出不同的稀土盐转化膜, 进行性能测试后, 发现: 新型稀土盐可以一定程度提高基体的耐蚀性能。笔者先前对成膜镨盐的浓度进行了优化试验, 发现不同浓度对转化膜层的性能具有不同的影响, 本次研究在前期试验基础上, 将不同成膜时间的镁合金试样进行比较分析, 考察最佳成膜时间下试样的耐蚀性。

1 试验

1.1 涂层制备

选用基材为 AZ31B 镁合金, 成分见表 1, 尺寸为 $20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 。镁合金的预期处理工艺为: SiC 砂纸 (P400—P2000 级) 进行打磨→蒸馏水

洗→70 ℃碱性 (NaOH 15 g/L, Na₃PO₄ 3 g/L) 脱脂清洗 5~10 min→蒸馏水洗→酸洗 (3.5% H₂SO₄) 15~40 s→蒸馏水冲洗干净→真空干燥箱干燥 12 h^[22]。

表 1 AZ31B 镁合金的元素组成及其含量
Tab.1 Elemental composition and content of AZ31B magnesium alloy

									wt. %
Al	Mn	Zn	Ca	Fe	Be	Cu	Si	Mg	
3.2	0.34	0.83	0.02	0.06	0.11	0.01	0.03	Other	

将预处理好的镁合金试样浸入温度为 25~30 ℃、硝酸镨质量浓度为 18 g/L 的溶液中进行化学转化处理, 设单一变量处理时间为 5~30 min。成膜处理后的试样经过去离子水洗、吹干后, 置于 80 ℃真空干燥箱中干燥 12 h。

1.2 性能测试及组织观察

1) 滴定试验溶液采用 3%的 CuSO₄ 溶液, 记录膜层表面由蓝色褪为无色并在表面产生黑色点蚀颗粒的时间, 移液枪取一滴 0.025 mL 进行试验。每个样品做 10 次, 取平均值。

2) 采用 CHI660E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), 设置转化膜试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和 Ag-AgCl 电极为参比电极, 电位扫描速率为 10 mV/s。测试电化学交流阻抗谱时, 扫描频

率为 10⁵~0.01 Hz, 激励信号采用幅值为 5 mV 的正弦波, 开路电压稳定时的电位为测试电位。采用 Zsimpwin 拟合电化学交流阻抗谱参数。

3) 使用日立 HITACHI TM4000Plus 型电子扫描显微镜 (SEM) 观察试样膜层的微观形貌。采用美国赛默飞公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析化合物的成分及价态, 以 C 1s 峰作为参考基准校正, 并采取消除荷电的相关措施。采用 XCT300 涂层测厚仪, 测量范围为 0~1 700 μm, 精度为 ±(2 μm+3%*H*), 其中 *H* 为测量的标准涂层厚度。化学镀层硬度试验采用 HVS-1000 显微维氏硬度计, 施加负荷 HV1, 加载时间 10 s, 每个样品做 5 次, 取平均值为该化学镀层的显微硬度。采用 HT-1000 高温摩擦磨损试验机测试试样表面滑动摩擦磨损性能, 测试环境为室温, 无压, 销磨擦原料采用碳化钨球, 滑动速度为 0.3 m/s, 垂直施加负载 10 N, 磨损时间 10 min, 测其摩擦因数, 供试验分析处理。

2 结果及分析

2.1 转化膜的表现形貌

图 1 为不同成膜时间下镁合金试样的微观形貌。图中转化膜由大量片状物质组成, 呈花瓣片状结构。片层结构的形状是不规则的, 沿着水平方向向四周扩

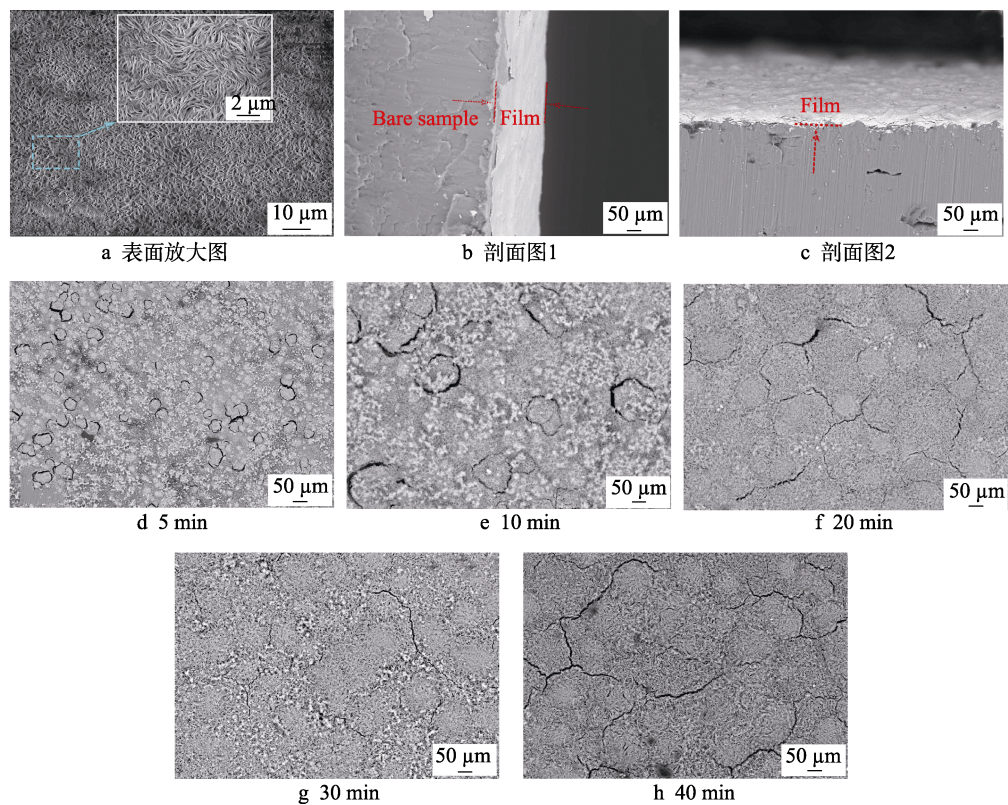


图 1 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜的 SEM 形貌
Fig.1 SEM images of praseodymium salt conversion films of magnesium alloy obtained at different film forming times

散,所有的片状颗粒交织形成一个完整的薄膜,然后完全覆盖在镁基底上。图 1b—c 为试样在不同角度下的剖面图,可知生成一层微米级转化膜,膜层紧实细腻,经膜厚仪测得膜厚大约为 $26.2\ \mu\text{m}$ 。当成膜时间为 5 min 时,膜层存在明显的黑色孔隙且表面凹凸不平,镨盐含量不足以形成更多的物质沉积在试样表面,因此生成膜层较薄,微微可以看到膜层下的裸镁试样;当成膜 10~20 min 时,成膜时间延长,膜层厚度和紧密程度增加,但依然有少量裂纹和黑色缺陷;当成膜时间为 30 min 时,膜层表面平整、光滑无缺陷,有少量且分布均匀的结晶,起到了一定的防护效果。当成膜时间继续延长,虽然膜层厚度继续增加,但由于膜层与基体的内部应力较大,基体与膜层结合能力下降,转化膜中的物质与基体剥离,产生裂纹。

2.2 性能分析

2.2.1 点滴试验

图 2 为不同成膜时间下镨盐转化膜的点滴时间与膜厚关系柱状图,随着转化时间的延长,膜层表面产生大量气泡,并在膜层表面产生不同程度的黑色点蚀颗粒。由曲线可知,膜层厚度与点滴时间具有相同的变化规律,经过对比分析成膜 30 min 时,膜层厚度达到 $26.2\ \mu\text{m}$,点滴时间为 82.14 s,点滴试验与膜层厚度展现的数据具有一致性,因此当成膜 30 min 时,膜层较为致密均匀,耐蚀性较好。

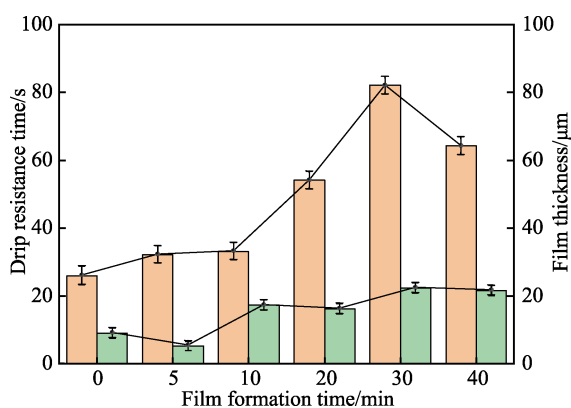


图 2 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜点滴时间与膜厚关系柱状图

Fig.2 Histogram of relationship between drip resistance time and film thickness of magnesium alloy praseodymium salt conversion coatings obtained at different film forming times

2.2.2 极化曲线分析

图 3 为不同成膜时间镁合金镨盐转化膜的 Tafel 曲线。表 2 为塔菲尔曲线拟合的参数。可知当成膜时间为 30 min 时,自腐蚀电流密度为 $1.740 \times 10^{-9}\ \text{A}/\text{cm}^2$,相比镁合金试样下降了 3~4 个数量级,自腐蚀电流密度最小;自腐蚀电位为 $-0.681\ \text{V}$,其自腐蚀电位最正,相比镁合金试样,自腐蚀电位正移了大约 900 mV。

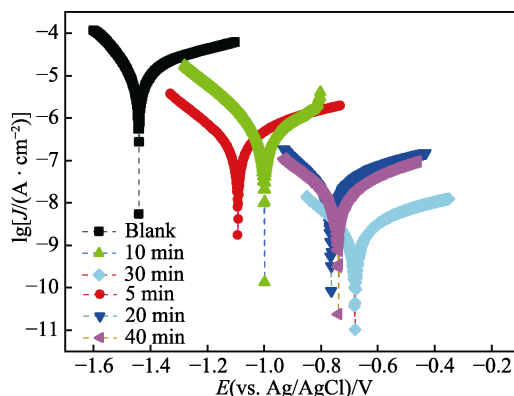


图 3 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜试样的塔菲尔图

Fig.3 Tafel diagram of magnesium alloy praseodymium salt conversion film samples obtained at different film forming times

表 2 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜试样拟合的塔菲尔参数

Tab.2 Tafel parameters fitting of magnesium alloy praseodymium salt conversion film samples obtained at different film forming times

Samples	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Blank	-1.440	1.018×10^{-5}
5 min	-1.092	2.188×10^{-7}
10 min	-0.999	3.771×10^{-7}
20 min	-0.764	1.895×10^{-8}
30 min	-0.681	1.740×10^{-9}
40 min	-0.738	1.432×10^{-8}

2.2.3 电化学阻抗谱分析

图 4 为不同成膜时间镁合金镨盐转化膜的 EIS 图,在 Nyquist 图中,阻抗谱上低频部分容抗弧拟合的曲率半径与膜层电荷转移电阻值大小呈正相关,即膜层曲率半径越大,膜层阻抗值越大。图 5 和表 3 分

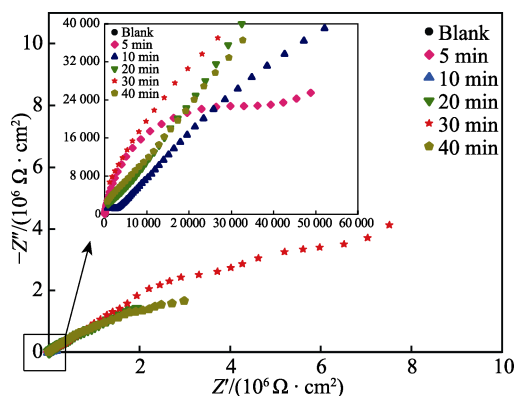


图 4 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜试样的奈奎斯特图

Fig.4 Nyquist diagram of magnesium alloy praseodymium salt conversion film samples obtained at different film forming times

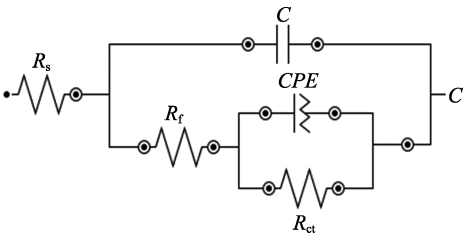


图 5 不同成膜时间镁合金试样奈奎斯特图拟合的等效电路图

Fig.5 Equivalent circuit diagram of Nyquist diagram fitting of magnesium alloy samples with different film forming time

别为奈奎斯特曲线拟合的等效电路图及其等效参数, 拟合等效电路为 $R_s(C(R_f(QR_{ct})))$, 各样品拟合误差均小于 10%。等效电路图中, R_s 表示工作电极和参比电极之间的溶液电阻, R_f 是转化膜的膜层电阻, R_{ct} 是电荷转移电阻, 表征电荷的转移难度, R_{ct} 越大说明电荷转移越困难, 耐蚀性越好。 Q 为常相位角元件 (CPE), 分别由弥散指数 n 和导纳 Y_0 决定, 当弥散指数 n 为 0 时, CPE 相当于一个纯电阻; 当 n 为 1 时, CPE 表示纯电容^[23]。成膜时间为 30 min 时, R_{ct} 为 $45\ 650\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, R_f 为 $1.413\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, R_{ct} 与 R_f 的变化趋势基本一致, 因此电化学测试验证了成膜时间为 30 min 时, 膜层有较好的稳定性和耐蚀性。

2.2.4 浸泡试验

通过模拟海水腐蚀条件, 探究最佳成膜时间下膜层的稳定性和耐蚀性, 将成膜时间为 30 min 的镧盐

转化膜试样放置在含有 3.5%NaCl 的烧杯中进行静态浸泡, 浸泡时间分别设置为 4、12、24、48 h, 浸泡完成后取扫描仪进行表层微观扫描如图 6 所示。可观察到随着浸泡时间的延长, 裸镁基体开始被腐蚀, 浸泡时间为 12 h 时, 裸镁试样表面已有大面积腐蚀; 随着浸泡时间持续增加, 在浸泡时间为 24 h 和 48 h 时, 裸镁试样表层已被全部腐蚀, 表层大面积脱落, 表面损坏严重。但覆盖镧盐转化膜的试样, 其膜层在 0~48 h 的浸泡中依然清晰可见。在浸泡 4~12 h 内, 膜层只有部分脱落, 个别区域出现裂纹, 浸泡 48 h 可见膜层脱落后裸镁试样表层依然清晰完整, 该试验验证了成膜时间为 30 min 时形成的转化膜的致密性及其耐蚀性最佳。

将成膜时间 30 min 获得的镁合金镧盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间测得的奈奎斯特图、波特图和相位图, 并拟合出电路元件参数和 $|Z|_{10\text{ mHz}}$ 值, 见图 7—8 和表 4。由图 7 可知, 随着浸泡时间的延长, 镧盐转化膜的容抗弧变化呈现规律性减小趋势。通常, 频率为 0.01 Hz ($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$) 的阻抗值和高频下的相位角值能较好地反映膜层的防护性能, 图 8 中, 在浸泡初期, 膜层的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值和高频相位角的值都很高。这 2 种现象表明, 在浸泡的整个阶段, 镧盐转化膜是一个物理屏障, 具有较大的电阻和较小的电容, 而随着浸泡时间的增加, 低频区 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值逐渐下降 (图 8), 膜层内部会产生点蚀微孔, 因为 NaCl 溶液具有较小的电阻和较大的介电常数, 会降低膜层的电阻, 减小 NaCl 的侵蚀难度^[24-26]。

表 3 不同成膜时间镁合金试样奈奎斯特图拟合的等效参数

Tab.3 Equivalent parameters of Nyquist diagram fitting of magnesium alloy samples with different film forming time

Samples	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_0/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	n	$C/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
5 min	6.348×10^4	28.6	6.671×10^{-6}	0.741 7	3.149×10^{-6}
10 min	2.622×10^5	2 408	3.078×10^{-6}	0.531 2	9.215×10^{-10}
20 min	5.697×10^6	3 378	2.802×10^{-7}	0.555 8	5.743×10^{-10}
30 min	2.667×10^7	27 120	1.125×10^{-7}	0.491 1	2.383×10^{-10}
40 min	6.396×10^6	6 032	1.908×10^{-7}	0.553 7	5.214×10^{-10}

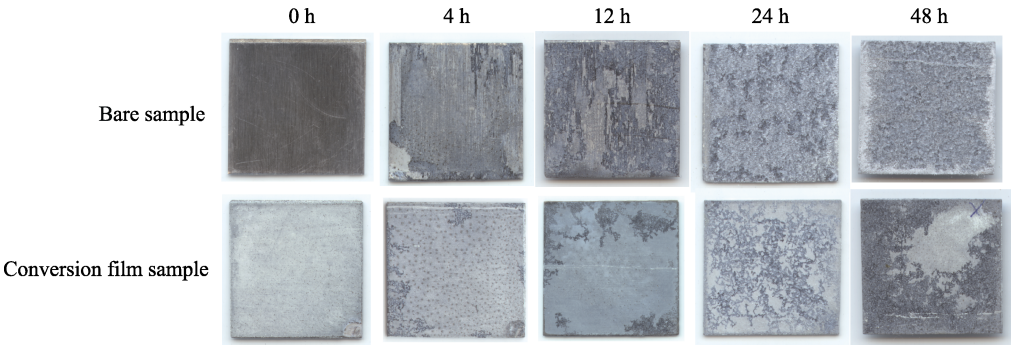


图 6 成膜时间 30 min 获得镁合金镧盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的扫描照片

Fig.6 Scanning photos of praseodymium salt conversion film of magnesium alloy obtained with film formation time of 30 min immersed in 3.5% NaCl solution for different times

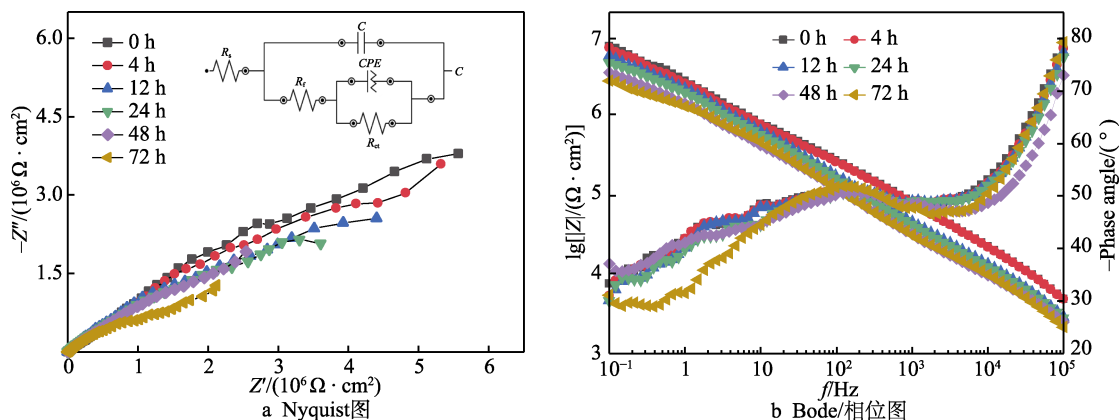


图7 成膜 30 min 镁合金镨盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的奈奎斯特、波特/相位图

Fig.7 Nyquist, Bode/Phase plot of praseodymium salt conversion film of magnesium alloy at 30 min of film formation immersed in 3.5% NaCl solution for different times

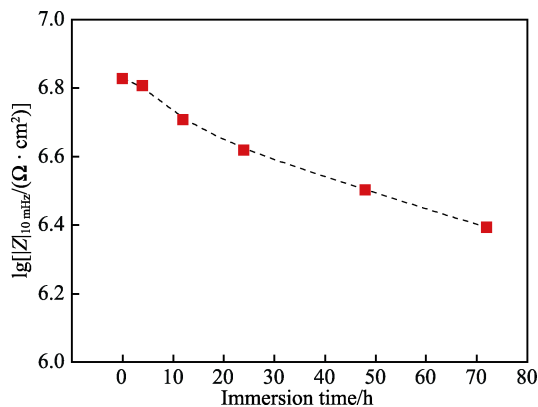


图8 成膜 30 min 镁合金镨盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 $|Z|_{10 \text{ mHz}}$ 值

Fig.8 The values of $|Z|_{10 \text{ mHz}}$ of praseodymium salt conversion film of magnesium alloy immersed in 3.5% NaCl solution for different times at 30 min of film formation

图 9a 是不同成膜时间获得转化膜试样的显微硬度示意图。图 9b 为裸镁试样和镨盐转化膜试样经摩擦磨损试验后的摩擦因数。随着成膜时间的延长,其显微硬度值有不同程度的增加,这是因为镨元素的

沉积起到了弥散强化作用,可提升转化膜的显微硬度。图 9b 中 2 个试样的摩擦因数总体来说波动较小,基本处于平稳状态,裸镁试样的摩擦因数大于镨盐转化膜,说明稀土金属镨的加入一定程度起到承载负荷的作用。在图 10 的摩擦磨损形貌示意图中,裸镁试样的磨损表面有较多的磨削,表面粗糙度较大,磨痕较深,宽度较大,膜层的塑性变形较大,覆盖稀土转化膜的试样磨痕较浅,磨痕处磨削较少,磨痕粗糙度较小,表明有镨盐膜层的转化膜比裸镁试样更加耐磨。

2.3 元素组成

图 11 为不同 pH 获得镁合金试样的红外光谱曲线,可知 $3\,577\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为氢氧化物羟基(—OH)的伸缩振动频率, $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 处为 O—H 键弯曲振动吸收峰^[27-28]。 $1\,405$ 、 $1\,344\text{ cm}^{-1}$ 为 Pr—O—H 的振动吸收峰, 553 cm^{-1} 为 Pr—O 键的特征吸收峰,从成键的振动模式和归属可知膜层的主要成分为 Pr 的氢氧化物和氧化物。

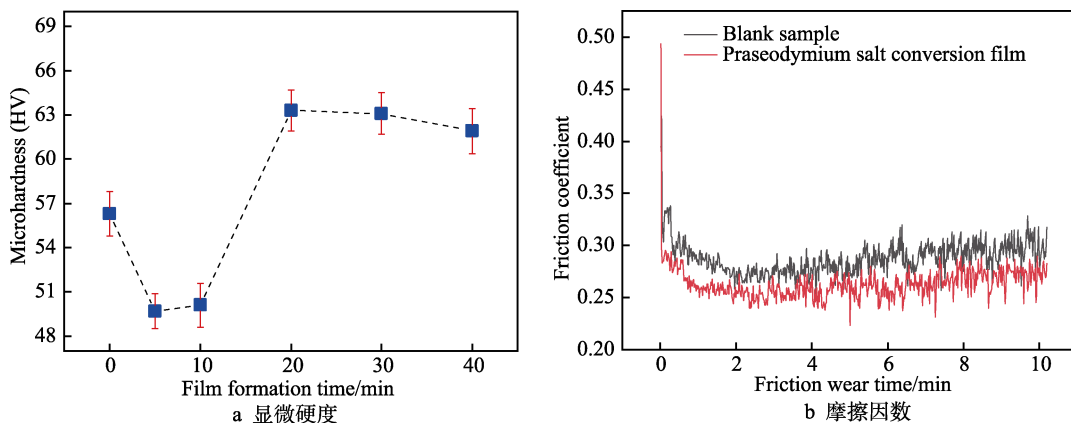


图9 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜的显微硬度和摩擦因数

Fig.9 The microhardness (a) and friction coefficient (b) of magnesium alloy praseodymium salt conversion coating was obtained with different film forming time

表 4 成膜 30 min 镁合金镨盐转化膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的奈奎斯特图拟合参数
Tab.4 Parameters for fitting Nyquist plots of praseodymium salt conversion films of magnesium alloys immersed in 3.5% NaCl solution for different times at 30 min of film formation

Samples	$R_{ct}/(10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	n	$C/(10^{-10} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
0 h	32.79	8 141	1.574×10^{-7}	0.502 1	2.906
4 h	25.10	7 894	1.663×10^{-7}	0.499 0	2.924
12 h	9.347	7 801	1.558×10^{-7}	0.568 5	5.155
24 h	8.811	6 847	1.746×10^{-7}	0.562 6	5.237
48 h	6.884	4 547	2.453×10^{-7}	0.556 2	5.516
72 h	3.347	6 638	2.107×10^{-7}	0.576 2	7.045

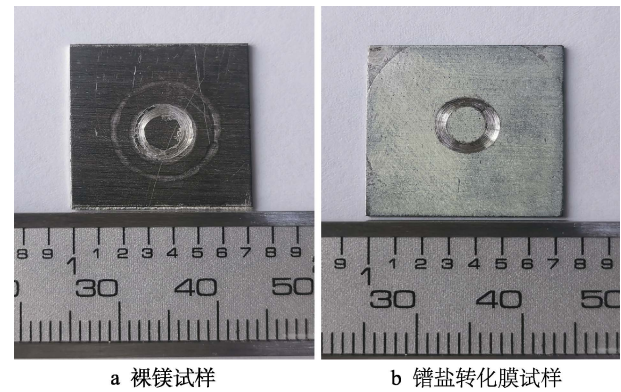


图 10 裸镁试样和镨盐转化膜试样摩擦磨损试验表面形貌

Fig.10 Schematic diagram of the surface of the bare magnesium sample (a) and the praseodymium salt conversion coating sample (b) after the friction and wear test

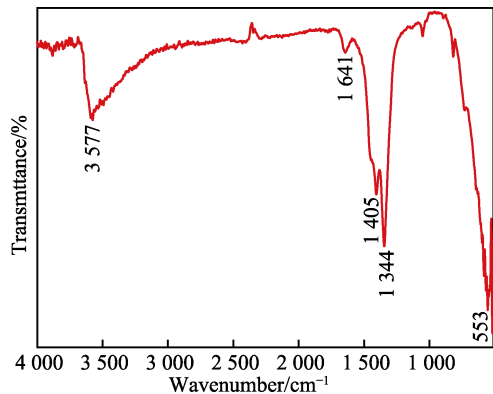


图 11 成膜时间 30 min 获得镁合金镨盐转化膜试样的红外光谱图

Fig.11 Infrared spectra of praseodymium salt conversion film specimens of magnesium alloy obtained at 30 min film formation time

使用 EDS 在观察试样表面形貌的同时可以对选定区域进行化学成分分析,对膜层进行取点和取面测试,点 1、2、4 为膜层区域,点 7 为裸露基体区域,结果见图 12—13。由图 12—13 可知,膜层中含有的主要元素为 O、Pr、Mg,其中 O、Pr 元素来自转化液,Mg 元素来自基体。由于膜层致密,膜层上取面测试扫描到很少的 Mg 元素,但膜层上各元素均匀覆盖在基体表面。

图 14 不同成膜时间镁合金镨盐转化膜的 XRD 图谱,在不同成膜时间的转化液处理后,面扫描到除了

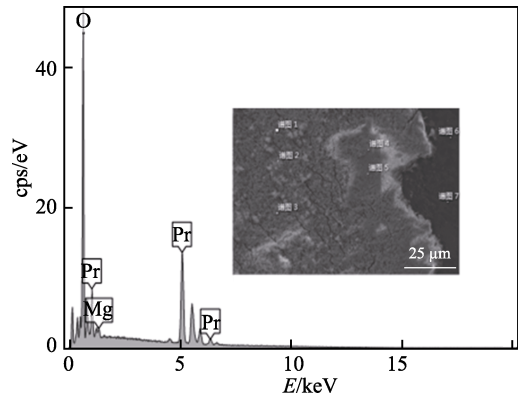


图 12 成膜时间 30 min 获得镁合金镨盐转化膜 EDS 图
Fig.12 EDS diagram of praseodymium salt conversion film of magnesium alloy was obtained after 30 min of film forming time

表 5 不同位置的元素质量分数
Tab.5 Element mass percentages at different locations wt. %

Position	O	Mg	Pr
1	27.95	0.63	71.41
2	30.64	—	69.36
4	19.28	0.24	80.48
7	2.39	94.46	—

Mg 的衍射峰外,在 27.39°扫描到 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的衍射峰,在 29.35°和 48.83°扫描到 Pr_2O_3 的衍射峰,结合图 13 从成键方式和相结构说明镨盐转化膜的主要成分为镨的氢氧化物和氧化物,镁基体衍射峰的出现是由于 X 射线衍射峰较强所致。

通过 XPS 分析,探究最佳试验条件下制备镨盐转化膜的元素键合。XPS 全谱和精细图谱分析如图 15 所示,光谱中的 O 1s、C 1s、Mg 1s、Pr 3d 是 XPS 识别的主要信号。图 15a 全谱出现了很强的 Pr 和 O 的峰,表明转化膜的主要成分是 Pr 和 O 元素。全谱中还出现了 Mg 1s 峰,表明 Mg 也是转化膜的组成元素。同时,由于膜层存在裂纹造成基体裸露,也会导致 Mg 1s 峰的出现,这与 EDS 能谱分析(图 13)的结果相一致。由图 15d 可知,Pr 3d 信号拟合出 2 个高斯洛伦兹峰 3d5、3d3,结合能范围分别是 923~943、943~963 eV。3d5 区域属于 Pr 的氧化物 Pr_2O_3 ,结合

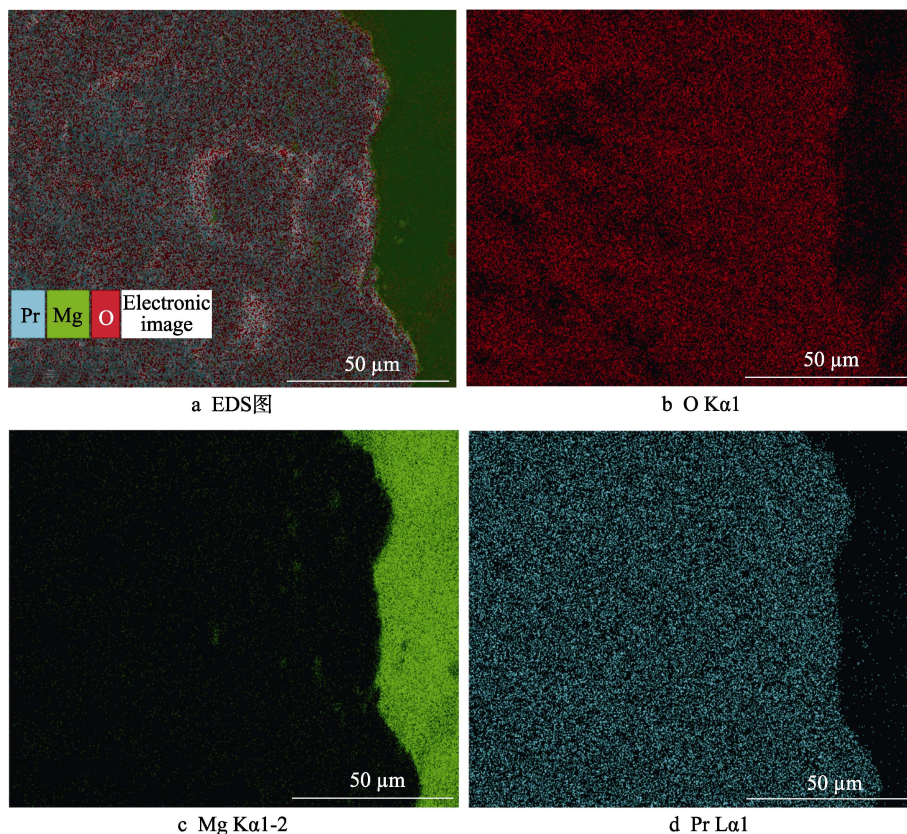
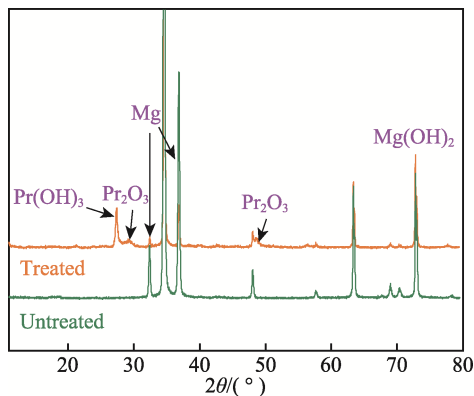


图 13 不同成膜时间获得镁合金主要元素分布图

Fig.13 Distribution of main elements in magnesium alloy obtained at different film forming times

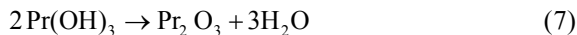
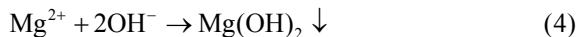
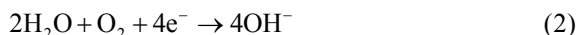
图 14 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜的 XRD 图谱
Fig.14 XRD patterns of praseodymium salt conversion films prepared at different film forming times

能分别位于 929.66 eV 和 934.69 eV。Pr 3d 区域出现 Pr 离子与 OH⁻形成的有关化合物^[15-29]。由 O 1s 高分辨谱 (图 15b) 中, 530.8、532.1、533.6 eV 分别对应 Pr—O、Mg—O、Pr—OH 和 Mg—OH 键。结合镨的成键情况综合考虑镨盐转化膜主要由 Pr(OH)₂、Pr₂O₃ 组成。在转化干燥的过程中, 膜层会因镨和镁的氢氧化物脱水, 导致部分组织开裂, 表面粗糙疏松产生气孔, 一定程度上会影响膜层的耐腐蚀性能。

2.4 成膜机理

镁合金浸入镨盐转化液, 基体原有的膜层在酸性

转化液中脱落, 由于镁合金中其他金属阳离子作用表面产生不同的电势差, 使得基体表面与转化液接触的过程中构成了许多腐蚀微电池^[21,30-31]。转化过程中, 阴极发生析氢腐蚀, 生成 OH⁻, 膜层附近发生碱化; 阳极上镁合金基体被氧化产生大量 Mg²⁺, 因此前期反应主要以 Mg²⁺和 OH⁻的反应为主, 见式(1)~(3)。随着转化的进行, 基体反应附近 OH⁻浓度逐渐升高, 生成的 Mg(OH)₂ 逐渐覆盖基体表面, 基体溶解反应逐渐受到抑制, 反应开始以稀土阳离子 (Pr³⁺) 的反应为主, 生成 Pr(OH)₃, 见式(4)~(5), 沉积在膜层表面。随着转化时间继续延长, 溶液中的 Pr³⁺和 OH⁻浓度逐渐降低, 成膜速度开始变慢。当试样从转化液中取出干燥后会因失水使得 Mg 的氢氧化物和 Pr 的氢氧化物转变为 Mg 的氧化物和 Pr 的氧化物, 见式(6)~(7)。



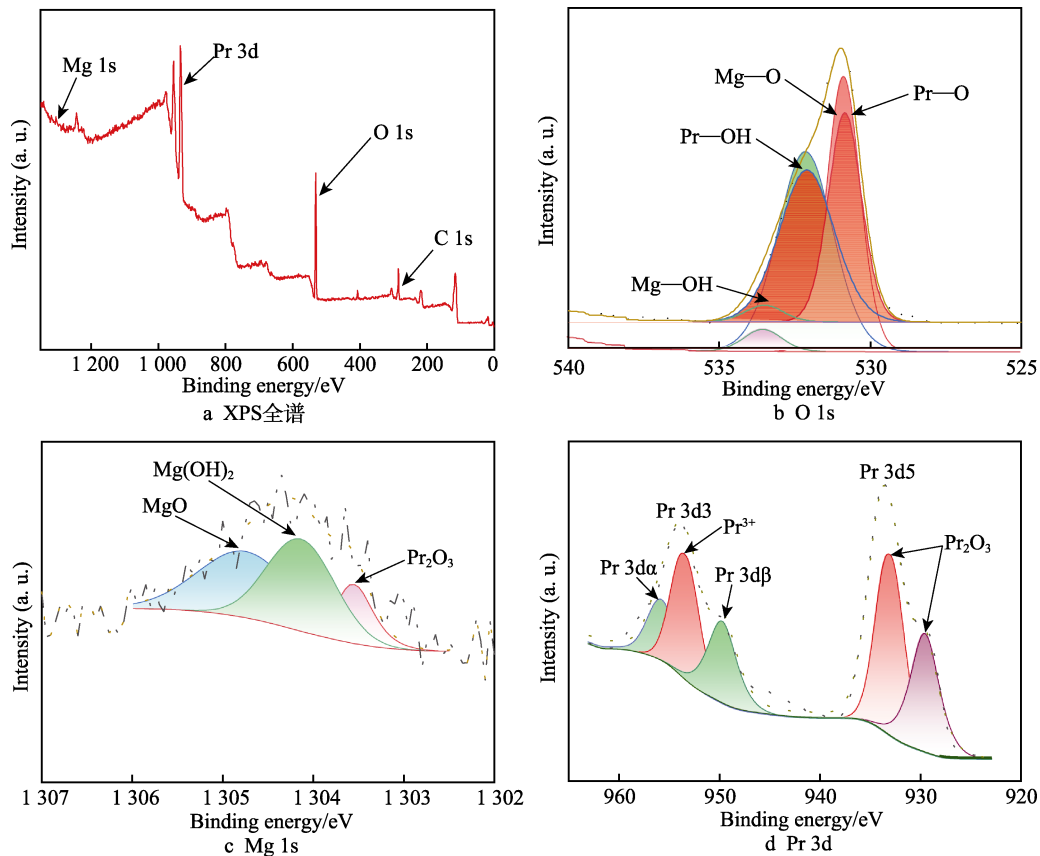


图 15 不同成膜时间获得镁合金镨盐转化膜 XPS 全谱图和 O、Mg、Pr 元素精细谱
Fig.15 XPS full spectrum and O, Mg, Pr element fine spectrum of magnesium alloy praseodymium salt conversion coating obtained at different film formation time

3 结论

1) 选用 AZ31B 镁合金, 采用化学转化法, 将 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为成膜主剂对镁合金表面进行预处理, 能够有效提高镁合金表面的稳定性、耐蚀性。

2) EDS 结合 XRD、XPS 表明膜层的组成元素主要为 Pr、Mg、O 等元素, 生成的 Pr 氧化物/氢氧化物可以有效覆盖基体的缺陷, 从而防止进一步腐蚀。

3) 不同成膜时间对镁合金镨盐转化膜有较大影响, 成膜时间 30 min 时, 膜层最紧密, 成膜时间过短或过长都会导致膜层产生严重缺陷。结果显示, 最佳成膜时间为 30 min, 获得的试样点滴时间和膜层厚度为最优, 自腐蚀电流密度为 $1.740 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 电荷转移电阻 R_{ct} 为 $45\ 650 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。摩擦试验和耐磨性试验表明, 覆盖镨盐转化膜的镁合金试样比裸镁试样摩擦因数更小, 更加耐磨, 膜层的硬度也有一定程度的提高。

参考文献:

[1] 丁文江, 彭立明, 付彭怀, 等. 高性能镁合金及其成形加工技术与应用研究进展[J]. 新材料产业, 2008(2): 58-63.

DING Wen-jiang, PENG Li-ming, FU Peng-huai, et al. Research Progress of High Performance Magnesium Alloy and Its Forming Technology and Application[J]. Advanced Materials Industry, 2008(2): 58-63.

[2] 陈振华, 刘俊伟, 陈鼎, 等. 镁合金超塑性的变形机理、研究现状及发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 193-202.

CHEN Zhen-hua, LIU Jun-wei, CHEN Ding, et al. Deformation Mechanisms, Current Status and Development Direction of Superplastic Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 193-202.

[3] DA FORNO A, BESTETTI M. Effect of the Electrolytic Solution Composition on the Performance of Micro-Arc Anodic Oxidation Films Formed on AM60B Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(6): 1783-1788.

[4] 曾爱平, 薛颖, 钱宇峰, 等. 镁合金的化学表面处理[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 55-56, 63.

ZENG Ai-ping, XUE Ying, QIAN Yu-feng, et al. Chemical Surface Treatment for Magnesium Alloys[J]. Corrosion & Protection, 2000, 21(2): 55-56, 63.

[5] 张丽丽. AZ31 镁合金双稀土转化膜的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.

ZHANG Li-li. Double Rare-Earth Conversion Films Formed on AZ31 Magnesium Alloy and Study Its Protection[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.

[6] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

- SONG Guang-ling. Corrosion and Protection of Magnesium Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [7] 刘正. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 143-145.
- LIU Zheng. Theoretical Basis and Application of Magnesium-Based Light Alloy[M]. Beijing: China Machine Press, 2002: 143-145.
- [8] 贾素秋, 贾树胜, 于淑敏, 等. 压铸镁合金 AZ91D 无铬转化膜[J]. 热加工工艺(铸锻版), 2006(1): 28-29.
- JIA Su-qiu, JIA Shu-sheng, YU Shu-min, et al. A Free Chroma Conversion Film on Diecast Magnesium Alloy AZ91D[J]. Hot Working Technology, 2006(1): 28-29.
- [9] 夏兰廷, 郭志丹, 杨娜. AZ91D 镁合金表面锰酸盐化学转化膜的研究[J]. 中国铸造装备与技术, 2010(1): 9-12.
- XIA Lan-ting, GUO Zhi-dan, YANG Na. Effect of Permanganate Chemical Conversion Coated Layer on Corrosion Property of AZ91D[J]. China Foundry Machinery & Technology, 2010(1): 9-12.
- [10] 孙雅茹, 吴狄, 刘正. 铸镁合金 AZ91 表面化学氧化膜的研究[J]. 表面技术, 2004, 33(3): 43-44, 48.
- SUN Ya-ru, WU Di, LIU Zheng. Study on Chemical Oxidation Film of AZ91 Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2004, 33(3): 43-44, 48.
- [11] DABALÀ M, BRUNELLI K, NAPOLITANI E, et al. Cerium-Based Chemical Conversion Coating on AZ63 Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172(2-3): 227-232.
- [12] TAKENAKA T, ONO T, NARAZAKI Y, et al. Improvement of Corrosion Resistance of Magnesium Metal by Rare Earth Elements[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(1): 117-121.
- [13] MONTEMOR M F, SIMÕES A M, CARMEZIM M J. Characterization of Rare-Earth Conversion Films Formed on the AZ31 Magnesium Alloy and Its Relation with Corrosion Protection[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16): 6922-6931.
- [14] WANG Cheng, ZHU Sheng-long, JIANG Feng, et al. Cerium Conversion Coatings for AZ91D Magnesium Alloy in Ethanol Solution and Its Corrosion Resistance[J]. Corrosion Science, 2009, 51(12): 2916-2923.
- [15] SAKET M, AMINI R, KARDAR P, et al. The Chemical Treatment of the AZ31-Magnesium Alloy Surface by a High-Performance Corrosion Protective Praseodymium (III)-Based Film[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 260: 124113.
- [16] RAMEZANZADEH M, BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH B. Development of a Nanostructured Ce(III)-Pr(III) Film for Excellently Corrosion Resistance Improvement of Epoxy/Polyamide Coating on Carbon Steel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 375-388.
- [17] MARKLEY T A, HUGHES A E, ANG T C, et al. Influence of Praseodymium[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(12): C72.
- [18] HINTON B R W. Corrosion Inhibition with Rare Earth Metal Salts[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 180(1-2): 15-25.
- [19] SAMIEE R, RAMEZANZADEH B, MAHDAVIAN M, et al. Assessment of the Smart Self-Healing Corrosion Protection Properties of a Water-Base Hybrid Organo-Silane Film Combined with Non-Toxic Organic/Inorganic Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors on Mild Steel[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 220: 340-356.
- [20] 李玲莉, 杨雨云, 崔秀芳, 等. 酸根离子对镨盐化学转化膜的组成及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 51-56.
- LI Ling-li, YANG Yu-yun, CUI Xiu-fang, et al. Influence of Main Salt Acid Radical on the Composition and Performance of Praseodymium-Based Chemical Conversion Coating[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 51-56.
- [21] 李玲莉, 杨雨云, 赵刚, 等. 镁合金表面钪盐化学转化膜的制备与表征[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2012, 33(12): 1553-1558.
- LI Ling-li, YANG Yu-yun, ZHAO Gang, et al. Preparation and Characterization of Yttrium-Based Chemical Conversion Coating for Magnesium Alloys[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2012, 33(12): 1553-1558.
- [22] 邹忠利, 薛同, 陈炜晔, 等. 成膜时间对 AZ31B 镁合金 Mn-Y 转化膜的影响[J]. 稀土, 2019, 40(2): 104-112.
- ZOU Zhong-li, XUE Tong, CHEN Wei-ye, et al. Influence of Conversion Time on Mn-Y Conversion Coating for AZ31B Magnesium Alloys[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(2): 104-112.
- [23] 赵明. 镁合金表面无铬化学转化处理新技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- ZHAO Ming. A study on New Technology of Chromium-Free Chemical Conversion Surface Treatment for Magnesium Alloy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006.
- [24] LI Chen, LI Yuan, WANG Xiao et al. Synthesis of Hydrophobic Fluoro-Substituted Polyaniline Filler for the Long-Term Anti-corrosion Performance Enhancement of Epoxy Coatings[J]. Corrosion Science: The Journal on Environmental Degradation of Materials and its Control, 2021, 178: 109094.1-109094.11.
- [25] AGHILI M, YAZDI M K, RANJBAR Z, et al. Anticorrosion Performance of Electro-Deposited Epoxy/Amine Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Coatings[J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109143.
- [26] MO Qiu-feng, QIN Ge-mei, LING Kui, et al. Layer-by-Layer Self-Assembled Polyurea Layers Onto MAO Surface for Enhancing Corrosion Protection to Aluminum Alloy 6063[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126653.
- [27] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- WU Jin-guang. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technology and Its Application[M]. Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House, 1994.
- [28] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- PENG Wen-shi, LIU Gao-kui. Atlas of Mineral Infrared Spectra[M]. Beijing: Science Press, 1982.
- [29] SARMA D D, RAO C N R. XPS Studies of Oxides of Second- and Third-Row Transition Metals Including Rare Earths[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1980, 20(1): 25-45.
- [30] HINTON B, ARNOTT D R, RYAN N E. Cerium Con-

version Coatings for the Corrosion Protection of Aluminium[J]. Materials Forum, 1986, 9(3): 162-173.

- [31] 杜军, 盘艳红, 李文芳, 等. 成膜时间对镁合金表面 Ce-Mn 转化膜组织及耐蚀性的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(17): 2273-2277.
DU Jun, PAN Yan-hong, LI Wen-fang, et al. Influence of

Processing Time on Microstructure and Corrosion Resistance of Ce-Mn Conversion Coating on Magnesium Alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(17): 2273-2277.

责任编辑: 万长清

(上接第 245 页)

- [34] 田兴玲, 李乃胜, 张治国, 等. 镀膜厚度对派拉纶耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2013, 46: 57-58.
TIAN Xing-ling, LI Nai-sheng, ZHANG Zhi-guo, et al. Influence of Vacuum Plated Parylene Coating Thickness on Corrosion Resistance[J]. Materials Protection, 2013, 46(2): 57-58.
- [35] 汪兵, 刘清友, 贾书君, 等. 晶粒尺寸对普碳钢耐工业环境下大气腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4): 193-196.
WANG Bing, LIU Qing-you, JIA Shu-jun, et al. Effect of Grain Size on the Atmospheric Corrosion Resistance of Carbon Steel in Industrial Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(4): 193-196.
- [36] 查春和, 李龙, 丁桦, 等. 晶粒尺寸对超细晶耐候钢耐大气腐蚀性能的影响[J]. 首钢科技, 2009(6): 19-22.
ZHA Chun-he, LI Long, DING Hua, et al. The Influences of Different Grain Resistance of Ultra Fine Size on the

Atmospheric Corrosion Grained Weathering Steel[J]. Shougang Science and Technology, 2009(6): 19-22.

- [37] WAN Yun-xiao, CHEN Mo-jing, LIU Wei, et al. The Research on Preparation of Superhydrophobic Surfaces of Pure Copper by Hydrothermal Method and Its Corrosion Resistance[J]. Electrochimica Acta, 2018, 270: 310-318.
- [38] ISHIZAKI T, MASUDA Y, SAKAMOTO M. Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2011, 27: 4780-4788.
- [39] CHEN Xiao-bo, ZHOU Xian, ABBOTT T B, et al. Double-Layered Manganese Phosphate Conversion Coating on Magnesium Alloy AZ91D: Insights into Coating Formation, Growth and Corrosion Resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217: 147-155.

责任编辑: 彭颀

(上接第 254 页)

- [20] ZHANG Yan, SUN Da-qian, GU Xiao-yan, et al. Strength Improvement and Interface Characteristic of Direct Laser Welded Ti Alloy/Stainless Steel Joint[J]. Materials Letters, 2018, 231: 31-34.
- [21] CHEN Hui-chi, BI Gui-jun, LEE Bing yang, et al. Laser Welding of CP Ti to Stainless Steel with Different Temporal Pulse Shapes[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 231: 58-65.
- [22] CHOUDHARY A, SADHU A, SARKAR S, et al. Laser Surface Polishing of NiCrSiBC-60WC Ceramic-Metal Matrix Composite Deposited by Laser Directed Energy Deposition Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 404: 126480.
- [23] EMAMIAN A, CORBIN S F, KHAJEPOUR A. Effect of Laser Cladding Process Parameters on Clad Quality and In-Situ Formed Microstructure of Fe-TiC Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2007-2015.
- [24] EMAMIAN A, CORBIN S F, KHAJEPOUR A. The Influence of Combined Laser Parameters on In-Situ Formed TiC Morphology during Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(1): 124-131.
- [25] OLIVEIRA J P, SANTOS T G, MIRANDA R M. Revisiting Fundamental Welding Concepts to Improve Additive Manufacturing: From Theory to Practice[J].

Progress in Materials Science, 2020, 107: 100590.

- [26] FU Yun-long, GUO Ning, ZHOU Cheng, et al. Investigation on In-Situ Laser Cladding Coating of the 304 Stainless Steel in Water Environment[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 289: 116949.
- [27] POONDLA N, SRIVATSAN T S, PATNAIK A, et al. A Study of the Microstructure and Hardness of Two Titanium Alloys: Commercially Pure and Ti-6Al-4V[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1/2): 162-167.
- [28] FISCHER D A, VARGAS I T, PIZARRO G E, et al. The Effect of Scan Rate on the Precision of Determining Corrosion Current by Tafel Extrapolation: A Numerical Study on the Example of Pure Cu in Chloride Containing Medium[J]. Electrochimica Acta, 2019, 313: 457-467.
- [29] JIANG Li-peng, CUI Xiu-fang, JIN Guo, et al. Synthesis and Microstructure, Properties Characterization of Ni-Ti-Cu/Cu-Al Functionally Graded Coating on Mg-Li Alloy by Laser Cladding[J]. Applied Surface Science, 2022, 575: 151645.
- [30] DO Q, AN Hong-ze, WANG Guo-xing, et al. Effect of Cupric Sulfate on the Microstructure and Corrosion Behavior of Nickel-Copper Nanostructure Coatings Synthesized by Pulsed Electrodeposition Technique[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 246-259.

责任编辑: 彭颀