

AZ91 镁合金表面 Ce-Mn 转化膜组织及性能表征

姚泽江, 盘艳红, 杜军, 罗鹏, 宇文惠惠

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

[摘 要] 室温下, 在 AZ91 镁合金表面制备 Ce-Mn 复合转化膜, 通过单因素实验研究了 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度和 KMnO_4 浓度对转化膜耐腐蚀性能的影响, 确定了较佳的浓度配比。分析了转化膜的结构及组成, 通过交流阻抗谱, 研究了 Ce-Mn 对基体镁合金的防护机制。结果表明: Ce-Mn 转化膜为非晶态物相结构, 膜层主要由铈、锰和少量镁的氧化物或氢氧化物组成, Ce-Mn 转化膜可对镁合金起到较好的防护作用。

[关键词] 镁合金; Ce-Mn 转化膜; 组织成分; 耐蚀性

[中图分类号] TG174. 451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0047-04

Characterization of Microstructure and Anti-corrosion Resistance of Ce-Mn Chemical Conversion Coating on AZ91 Magnesium Alloy

YAO Ze-jiang, PAN Yan-hong, DU Jun, LUO Peng, YUWEN Hui-hui

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] Ce-Mn chemical conversion coating was prepared on AZ91 magnesium alloy at room temperature. The effects of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and KMnO_4 concentrations on the corrosion resistance of conversion coating were investigated by the single factor experiment and the optimum concentrations were obtained. The conversion coating structures and compositions were studied. The anti-corrosion mechanism of Ce-Mn coating on magnesium alloy was investigated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that Ce-Mn conversion coating is mainly composed of oxide or hydroxide of Ce, Mn and little Mg with amorphous structure. The Ce-Mn conversion coating can play better anti-corrosion to magnesium alloy.

[Key words] magnesium alloy; Ce-Mn conversion coating; composition; corrosion resistance

镁合金是一种轻质金属结构材料, 在汽车、电子产品等领域的应用前景广阔^[1-2], 但因其耐蚀性较差, 镁制品均需进行表面防护处理, 其中化学转化膜后喷涂的防护工艺应用较为广泛。传统的铬酸盐转化膜技术含有毒性高的六价铬, 因此开发铬酸盐转化的替代技术势在必行, 稀土转化处理被认为是最有希望的替代技术之一。国内外许多学者对镁合金稀土转化处理的成膜工艺、膜层组织结构及耐蚀性等进行了较为广泛的研究^[3-8]。笔者所在项目组在前期研究开发了以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 为主要组分的转化体系^[9-10], 可在室温下使镁合金表面快速形成 Ce-Mn 复合转化膜。文中基于单因素实验, 探讨了该转化液中组分的浓度对转化膜耐腐蚀性能的影响规律, 并对膜层的结构及性能进行表征。

1 实验

基体材料为 AZ91 镁合金, 依次经水磨砂纸打磨、蒸馏水洗、碱洗除油、再次蒸馏水洗并吹干后, 置于转化液中进行化学转化成膜。转化处理在室温下进行, 成膜时间为 2 min。在单因素实验中, 辅助添加剂均为 0.2 g/L。先将 KMnO_4 的质量浓度固定为 2 g/L, 而 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的质量浓度依次为 2, 3, 5, 6, 8, 10, 12 g/L; 然后将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的质量浓度固定为 6 g/L, 而 KMnO_4 的质量浓度依次为 1.0, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.5, 3.0 g/L。

采用 SP-150 型电化学工作站及其分析测试软件, 测定转化膜在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的动电位极化曲线和电化学阻抗谱。测试均采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片, 工作

[收稿日期] 2012-06-27; **[修回日期]** 2012-07-23

[基金项目] 华南理工大学学生研究计划(SRP)项目(2011-126)

[通信作者] 杜军(1975—), 男, 贵州遵义人, 副教授, 博士, 主要研究方向为轻合金组织控制与表面改性。

电极为暴露面积 1 cm^2 的镁合金化学转化处理试样。极化曲线测试的扫描速率为 2.5 mV/s , 根据极化曲线拟合出自腐蚀电流密度, 作为耐蚀性的评价标准。电化学阻抗在开路电位下进行测量, 扰动信号为 10 mV 的交流电压, 扫描频率范围为 $0.1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。

利用环氧树脂镶嵌试样, 经磨制后, 用 S3700N 型扫描电子显微镜观察转化膜的截面形貌, 并进行截面元素线扫描, 分析膜层截面的元素分布。用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对转化膜进行相结构分析, 分析时采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射。用 Axis Ultra DLD 型多功能 X 射线光电子能谱仪对转化膜表面元素组成及价态进行定性分析, 测试时采用单色化的 $\text{Al K}\alpha$ 源。

2 结果与讨论

2.1 组分浓度对转化膜耐腐蚀性能的影响

由图 1 可见, 随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度升高, 成膜试样的自腐蚀电流密度先降低, 后升高, 表明膜层的耐蚀性先增大, 后减小。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 质量浓度为 $5 \sim 8 \text{ g/L}$ 时, 试样的自腐蚀电流密度较低。随着 KMnO_4 浓度升高, 成膜试样的自腐蚀电流密度也是先降低, 后升高, 其质量浓度在 $1.4 \sim 2.5 \text{ g/L}$ 范围内时, 自腐蚀电流密度均较小, 膜层耐蚀性较好。

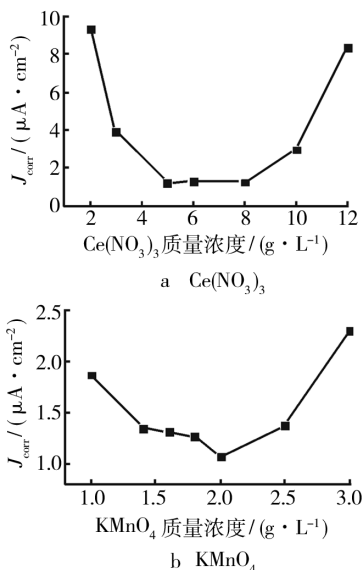


图 1 组分浓度对成膜试样自腐蚀电流密度的影响

Fig. 1 Effects of component concentrations

on corrosion current density of the Ce-Mn coating.

2.2 膜层结构及其组成

2.2.1 膜层表面结构

图 2 为组分浓度适宜的转化液所得转化膜的 SEM 和 EDS 图。从图 2a 可以看出, Ce-Mn 转化膜完整、均匀, 表面存在少量微裂纹。从图 2b 可见, 转化膜主要

由 O, Mg, Mn 和 Ce 等元素组成。

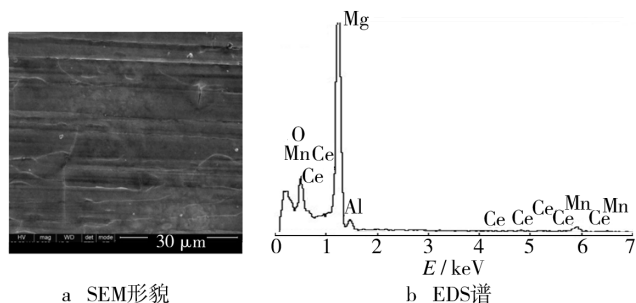


图 2 转化膜的 SEM 形貌及 EDS 谱

Fig. 2 SEM image of the conversion coating and its EDS spectrum

2.2.2 膜层亚表面结构

图 3 为组分浓度适宜的转化液所得转化膜层的截面 SEM 图及元素线扫描分布图。从图 3a 中可见, 膜层与基体没有明显的分界线, 膜层生长已渗透到基体内部。截面中间存在裂纹, 可能是因为转化膜具有分层结构^[5-6], 内层膜与基体结合紧密, 而内、外层膜的结合力较差, 在环氧树脂的作用下, 外层膜与内层膜部分分离。从图 1b 可以看出, 从基体到环氧树脂, Mg 元素含量逐渐降低, 说明转化膜中有少量 Mg 存在。Ce 和 Mn 元素扫描线的变化趋势大致相同, 说明膜层中含有 Ce 和 Mn 元素, 且沿着线扫描的位置变化, Ce 和 Mn 元素含量的变化基本一致, 表明 Ce 和 Mn 元素沉积时不分先后顺序, 是同时沉积在镁合金表面的。O 元素出现了两个峰, 可能是因为膜层开裂造成的。

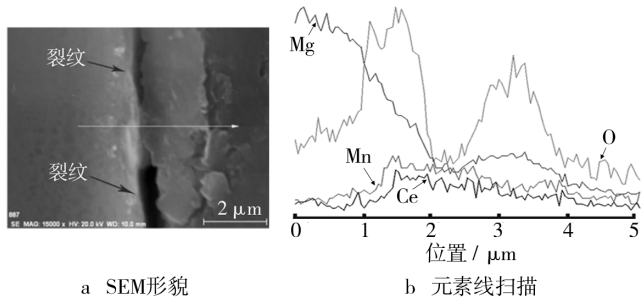


图 3 转化膜截面 SEM 形貌和元素线扫描分布

Fig. 3 Cross section SEM image of the conversion coating and elements distribution map by line scanning

2.2.3 膜层 XPS 分析

图 4 为镁合金在组分浓度适宜的转化液中成膜后, 膜层的 XPS 图。从图 4a 可见, 转化膜主要由 Ce, Mn, O 及少量 Mg 组成。图 4b 中, 结合能为 916.6 eV , 907.1 eV , 889.0 eV 和 882.5 eV 的谱峰分别与标准库中 $\text{Ce}(+4)3d_{3/2}$ (916.7 eV), $\text{Ce}(+3)3d_{3/2}$ (907.1 eV), $\text{Ce}(+3)3d_{5/2}$ (888.9 eV) 和 $\text{Ce}(+4)3d_{5/2}$ (882.4 eV) 的谱峰相近, 表明 Ce-Mn 转化膜中, Ce 以三价和四价的形式存在。图 4c 中, 结合能为 529.4 eV 和 531.1

eV 的谱峰分别代表 M—O 和 M—OH 键 (M 为 Ce 或 Mg 元素),表明 Ce-Mn 转化膜中的氧元素以氧化物和氢氧化物的形式存在。图 4d 中,结合能为 654.0 eV 和 642.3 eV 的谱峰分别为 Mn(+4)2p5/2 和 Mn(+4)2p3/2 的特征峰,表明 Ce-Mn 转化膜中的 Mn 元素以四价的形式存在。由以上分析推测,Ce-Mn 转化膜主要由 Ce,Mn 及少量 Mg 的氧化物或氢氧化物组成。

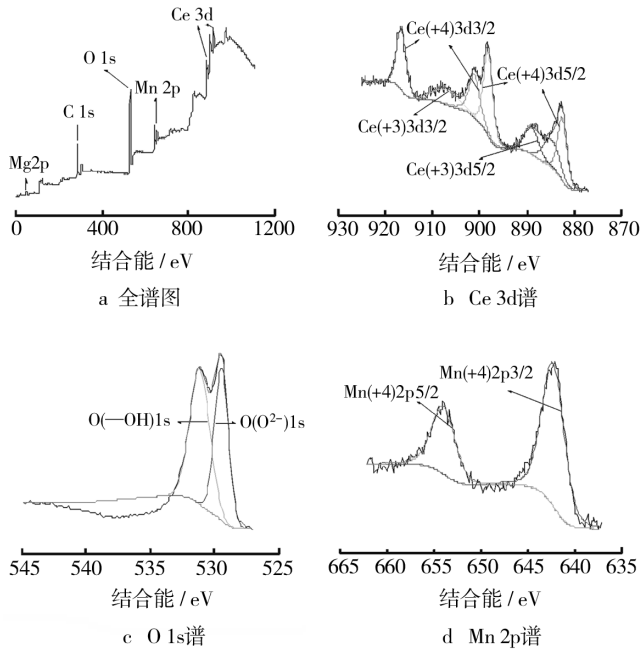


图 4 转化膜的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of conversion coating

2.2.4 膜层 XRD 分析

图 5 为镁合金在组分浓度适宜的转化液中成膜后,膜层的 XRD 谱图。图 5 中,在 20°~35° 范围内存

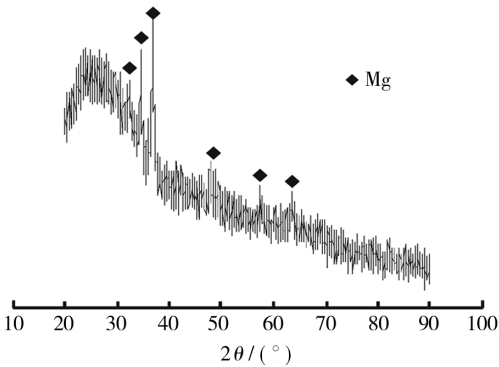


图 5 转化膜 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of conversion coating

在典型非晶态的馒头峰,整个谱图中仅存在 Mg 的衍射峰,且强度不大。可推测,Ce-Mn 膜主要由非晶态物质组成。非晶态转化膜呈各项同性,表面无晶界,与晶态的转化膜相比,耐蚀性更好。

2.3 转化膜的电化学阻抗分析

从图 6 可见,成膜试样和镁合金基体的 Nyquist 图均由高频容抗弧与低频感抗弧组成。曹楚南等人认为:点蚀诱导期,Nyquist 低频出现感抗特征,随着时间的推移,感抗现象逐渐减弱,而真正的孔蚀发生后,感抗成分消失^[11]。因此,本实验中出现感抗可能是因为膜层中存在裂纹,膜层腐蚀后期为点腐蚀诱导期的缘故。采用图 7 所示的等效电路对阻抗图进行拟合,拟合的曲线见图 6 中虚线部分,拟合的参数见表 1。图 7 中, R_s 代表溶液电阻, R_t 为电荷转移电阻(R_t 越大,表示膜层的耐腐蚀性能越强), L 为等效电感, R_o 为与等效电感有关的等效电阻,CPE_{dl} 为常相位角元件(用来取代电容,以弥补系统的非均值性)。阻抗表达式一般为 $Z=[A(j\omega)^n]^{-1}$,式中的 A 为比例常数, ω 为角频率, n 为弥散系数(取 0 到 1 之间)。 n 值越大,常相位角元件越小,则说明表面膜越均匀,发生点腐蚀的可能性越小。

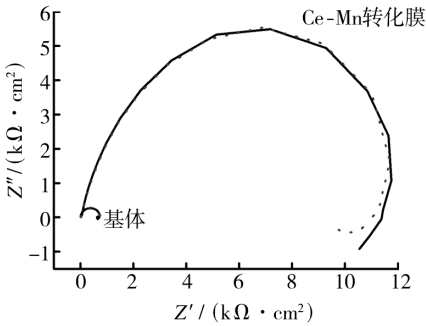


图 6 镁合金基体及转化膜的 Nyquist 谱图

Fig. 6 Nyquist plots of magnesium alloys and conversion coating

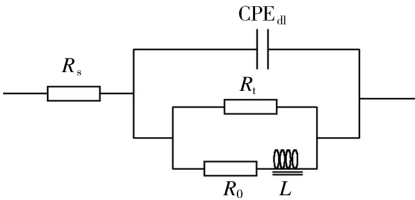


图 7 阻抗等效电路

Fig. 7 equivalent circuit of EIS

表 1 电化学阻抗图拟合结果
Tab. 1 Fitting results of EIS plots

试样	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	L/H	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_o/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
基体	4.02	15.84	0.80	849	786	3445
成膜试样	27.48	9.20	0.82	9762	16 287	31 364

从表 1 可见,镁合金在组分浓度适宜的转化液中成膜后, R_i 由 $786.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $16\,287 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明电荷在电极与溶液之间的转移变得困难,转化膜的存在提高了镁合金的耐腐蚀性能;感抗值增大,说明成膜后,试样发生点蚀的可能性减小;弥散系数由 0.8 上升到 0.82,双电层电容由 $15.84 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 下降到 $9.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,说明相对于镁合金自然氧化膜来说,Ce-Mn 转化膜更致密,表面的缺陷、针孔较少。Ce-Mn 转化膜形成后,阻碍了腐蚀液与镁合金的接触,一方面降低了镁合金基体的溶解速率,另一方面也阻碍了 O_2 和电子在溶液与金属界面之间的扩散、迁移,使得电荷传递电阻增大,因此点腐蚀难以发生,腐蚀速率降低,镁合金的耐腐蚀性能得以有效提高。

3 结论

1) 随着转化液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度和 KMnO_4 浓度的升高,转化膜的耐蚀性先增大,后减小。转化液较佳的配方为: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 5~8 g/L, KMnO_4 1.4~2.5 g/L,辅助添加剂 0.2 g/L。

2) Ce-Mn 转化膜为非晶态的物相结构,主要由 Ce, Mn 和少量 Mg 的氧化物或氢氧化物组成。成膜时, Ce 和 Mn 元素同时沉积在镁合金表面。

3) Ce-Mn 转化膜可提高镁合金的电荷转移电阻,对镁合金起到较好的防护作用。

[参 考 文 献]

- [1] 黄海军, 韩秋华, 王瑞权, 等. 镁及镁合金研究动态及发展趋势[J]. 中国铸造装备与技术, 2010(1): 1—5.
- [2] 袁振海, 史国中. 镁合金表面化学镀铜工艺[J]. 四川兵工学报, 2012, 33(5): 81—83.
- [3] 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(2): 275—288.
- [4] DABALA M, BRUNELLI K, NAPOLITANI E, et al. Cerium-based Chemical Conversion Coating on AZ63 Magnesium Alloy[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 172(2/3): 227—232.
- [5] 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—59.
- [6] 李凌杰, 雷惊雷, 于海生, 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—739.
- [7] 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, 2005, 44(8): 979—985.
- [8] 陈冬初, 吴桂香, 李炜常, 等. AZ91D 镁合金无铬铈盐转化膜的正交试验研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(6): 46—47.
- [9] 盘艳红, 杜军, 李文芳, 等. AZ91 镁合金表面 Ce-Mn 复合转化膜室温制备及其耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 40—43.
- [10] 盘艳红, 杜军, 李文芳, 等. 室温下 AZ91 镁合金 Ce-Mn 转化膜成膜工艺优化[J]. 材料保护, 2012, 45(9): 43—45.
- [11] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [1] 黄海军, 韩秋华, 王瑞权, 等. 镁及镁合金研究动态及发

(上接第 46 页)

- [8] 靳惠明, 董伟, 李美栓, 等. 碱性化学镀 Ni-P/CeO₂ 复合镀层及其耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2000, 29(5): 4—6.
- [9] XUE Yu-jun, JIA Xian-zhao, ZHOU Yan-wei, et al. Tribological Performance of Ni-CeO₂ Composite Coatings by Electrodeposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(8): 5677—5681.
- [10] XU Rui-dong, WANG Jun-li, HE Li-fang, et al. Study on the Characteristics of Ni-W-P Composite Coatings Containing nano-SiO₂ and nano-CeO₂ Particles[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 1574—1579.
- [11] JIN Hui-ming, JIANG Shi-hang, ZHANG Lin-nan. Structural Characterization and Corrosive Property of Ni-P/CeO₂ Composite Coating[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 2(1): 109—114.
- [12] DAS L, CHIN D T. Effect of Bath Stabilizers on Electroless Nickel Deposition on Ferrous Substrates[J]. Plating and Surface Finishing, 1996, 83(8): 55—61.
- [13] 陈一胜, 张乐观, 王勇. 稀土对化学镀镍溶液稳定性的影响[J]. 材料保护, 2002(4): 38—40.
- [14] 陈一胜, 刘慧舟, 王勇. 稀土对化学镀镍磷合金镀层性能的影响[J]. 金属热处理, 2003, 28(6): 35—39.
- [15] ELSENER B, CROBU M, SCROCIAPINO M A, et al. Electroless Deposited Ni-P Alloys: Corrosion Resistance Mechanism[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38(7): 1053—1060.