

# 老化时间对 AZ31B 镁合金铁氰化钾 转化膜耐蚀性的影响

马琳梦, 邹忠利, 许满足, 刘坤

(北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021)

**摘 要:** **目的** 在镁合金表面制备一种新型的化学转化膜, 以提高其耐蚀性。**方法** 通过化学浸渍法, 以铁氰化钾作为成膜主盐, 在镁合金表面制备一层耐蚀性较好的化学转化膜, 主要探究老化时间对 AZ31B 镁合金铁氰化钾转化膜耐蚀性的影响。利用扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、X 射线衍射仪 (XRD) 和能谱仪 (EDS) 对膜层表面形貌及组成进行分析表征, 利用电化学方法和析氢实验研究转化膜的耐蚀性能, 利用浸泡实验探究膜层的寿命。**结果** 镁合金基体表面生成了一层具有较少裂纹的膜层, 膜层厚度约为 20  $\mu\text{m}$ 。XPS、XRD 及 EDS 结果表明, 膜层主要成分为  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。动电位测试结果显示, 老化 12 h 的膜层耐蚀性最佳, 相比于未经处理的镁合金试样, 其自腐蚀电位正移了约 1000 mV, 自腐蚀电流密度下降了约 3 个数量级。电化学交流阻抗结果显示, 老化时间为 12 h 的电荷转移电阻 ( $R_{\text{ct}}$ ) 最大, 为 41 380  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 相比于其他老化时间的试样有了显著的提升。析氢实验结果也证明, 老化 12 h 的铁氰化钾转化膜明显提高了 AZ31B 镁合金的耐蚀性。**结论** 铁氰化钾化学转化膜可以提高镁合金的耐腐蚀性能, 并且最佳老化时间为 12 h, 其使用寿命至少可以维持 48 h。

**关键词:** AZ31B 镁合金; 化学浸渍法; 铁氰化钾; 转化膜; 老化时间; 电化学方法; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)01-0113-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.01.012

## Effect of Aging Time on Corrosion Resistance of Potassium Ferricyanide Conversion Coating on AZ31B Magnesium Alloy

MA Lin-meng, ZOU Zhong-li, XU Man-zu, LIU Kun

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

**ABSTRACT:** In this paper, a new type of chemical conversion was prepared on the surface of magnesium alloy in order to improve the corrosion resistance. With the potassium ferricyanide as the main film forming material, A chemical conversion film

收稿日期: 2021-03-08; 修订日期: 2021-04-29

Received: 2021-03-08; Revised: 2021-04-29

基金项目: 北方民族大学重点科研项目 (2019KJ10); 宁夏自然科学基金项目 (2020AAC03193); 北方民族大学研究生创新项目 (YCX21115)

**Fund:** Supported by the Key Scientific Research Projects of North Minzu University (2019KJ10), Program of Natural Science Foundation of Ningxia (2020AAC03193) and the Postgraduate Innovation Program of North Minzu University (YCX21115)

作者简介: 马琳梦 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

**Biography:** MA Lin-meng (1997—), Female, Master, 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: 马琳梦, 邹忠利, 许满足, 等. 老化时间对 AZ31B 镁合金铁氰化钾转化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 113-120.

MA Lin-meng, ZOU Zhong-li, XU Man-zu, et al. Effect of Aging Time on Corrosion Resistance of Potassium Ferricyanide Conversion Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 113-120.

with good corrosion resistance was prepared on the surface of magnesium alloy by chemical immersion method. The effect of aging time on corrosion resistance of potassium ferricyanide conversion coating on AZ31B magnesium alloy. The scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to analyze and characterize the film surface morphology and the film composition, the electrochemical method and the hydrogen evolution experiment were used to study the corrosion resistance of conversion coating, and the immersion experiment was used to explore the life of the film. The images proved that an about 20  $\mu\text{m}$  layer of film with fewer cracks was formed on the surface of the magnesium alloy substrate. XPS, XRD and EDS results showed that the main component of the film is  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . The potentiodynamic test results proved that the 12-hour-aged film had the best corrosion resistant compared with the untreated magnesium alloy samples. Its self-corrosion potential was positively shifted by about 1000 mV, and the corrosion current density was reduced by about 3 orders of magnitude. The AC impedance spectroscopy results demonstrated that the charge transfer resistance ( $R_{\text{ct}}$ ), that is 41 380  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , was the largest when the aging time was 12 h, which has remarkably improved compared with the samples at different aging time. The hydrogen evolution experiment results also proved that the potassium ferricyanide conversion coating aged for 12 hours significantly improved the corrosion resistance of the AZ31B magnesium alloys. In summary, potassium ferricyanide chemical conversion film can improve the corrosion resistance of magnesium alloy, the best aging time is 12 h and its service life can be maintained at least 48 hours.

**KEY WORDS:** AZ31B magnesium alloy; chemical impregnation method; potassium ferricyanide; conversion coating; aging time; scanning electron microscope; electrochemical method; corrosion resistance

镁合金由于其比强度高、密度低、减震效果好和散热好<sup>[1-3]</sup>等优点,被应用于航空航天、计算机、车辆运输等领域<sup>[4-5]</sup>。然而,镁合金电极电位和电化学稳定性较低<sup>[6]</sup>,特别是在潮湿空气以及中性和酸性环境中的抗腐蚀性能较差<sup>[7]</sup>,这在很大程度上阻碍了镁合金进一步的应用。因此,要扩大镁合金的应用范围,提高其耐蚀性势在必行。

目前,提高镁合金耐蚀性的方法主要是组分改性和表面处理技术<sup>[8]</sup>。表面处理技术包括阳极氧化、化学转化膜、电镀、溶胶-凝胶涂层、离子注入和聚合对象涂层等<sup>[9-11]</sup>。其中化学转化膜技术操作比较简单,成本相对低廉,因此被广泛应用。到目前为止,前人已经研究出了许多种可以提高镁合金耐蚀性能的化学转化膜,包括磷酸盐、铬酸盐、植酸盐和各种稀土盐<sup>[12-17]</sup>,而以铁氰化钾作为成膜主盐的研究较少。笔者所在课题组开发出一种以铁氰化钾作为成膜主盐的新型化学转化膜,通过实验发现,此膜层具有较好的耐蚀性。本文即以铁氰化钾作为成膜主盐,进一步探究不同老化时间对镁合金铁氰化钾膜层耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

本实验使用宁夏丰兆镁业科技有限公司生产的 AZ31B 镁合金作为基体材料,用切片机将试样切割为 20 mm×20 mm×0.5 mm 的尺寸。其成分组成如表 1 所示。

表 1 AZ31B 镁合金试样的元素组成及含量

Tab.1 Element composition and content of AZ31B magnesium alloy sample

wt. %						
Al	Zn	Si	Mn	Fe	Cu	Mg
3.2	1.2	0.2	0.36	0.03	0.03	Bal.

### 1.2 样品制备及工艺流程

在进行成膜前,先将切割好的镁合金试样进行前处理,处理过程如下:砂纸打磨→去离子水冲洗→碱性除油(磷酸三钠 3 g/L,氢氧化钠 15 g/L,硅酸钠 25 g/L)→去离子水冲洗→酸洗(1%稀硫酸)→去离子水冲洗→试样表面光滑均一。

将前处理好的镁合金试样浸渍到 0.5 mol/L 的铁氰化钾水溶液中,其中化学转化液的 pH 控制在 4 左右,成膜温度为室温,成膜时间为 5 min。成膜完成后,将试样吹干,置于 80  $^{\circ}\text{C}$  的电热恒温鼓风干燥箱中,老化时间分别设置为 1、5、8、12、15 h。

### 1.3 性能测试

采用 ZEISS EVO 10 型扫描电子显微镜进行表面形貌观察;使用扫描仪和金相显微镜观察不同试样长期浸泡后的表面形貌;使用 X 射线光电子能谱、能谱仪以及 X 射线衍射仪进行膜层表面元素定性分析和化合物成分分析;采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站,在室温下采用三电极体系进行测试,测试环境为酸碱度不同的 3.5%NaCl 溶液,其中辅助电极为铂片,参比电极为 Ag/AgCl 电极,工作电极为镁合金试样,工作面积为 1  $\text{cm}^2$ ,动电位极化曲线扫描速率

为 10 mV/s, 电化学交流阻抗测试频率为  $10^5\sim 10^{-1}$  Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 耐蚀性

#### 2.1.1 极化曲线分析

图 1 为未经过处理的镁合金试样以及不同老化时间处理的试样在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 表 2 是极化曲线的拟合结果。从图 1 和表 2 可以看出, 化学浸渍处理试样的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 相较于镁合金基体有了明显的正移, 并且自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 也有大幅度的降低。观察发现, 随着老化时间不断增加, 膜层的自腐蚀电流密度越来越小, 自腐蚀电位越来越正, 当老化时间为 12 h 时, 自腐蚀电位最正, 并且自腐蚀电流密度最小, 为  $1.442\times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>。但是当老化时间大于 12 h 时, 膜层的耐蚀性又降低。通过对极化曲线分析, 可以得知, 试样经过铁氰化钾溶液浸渍处理后, 耐蚀性明显提高, 并且老化 12 h 的膜层耐蚀性能最好。

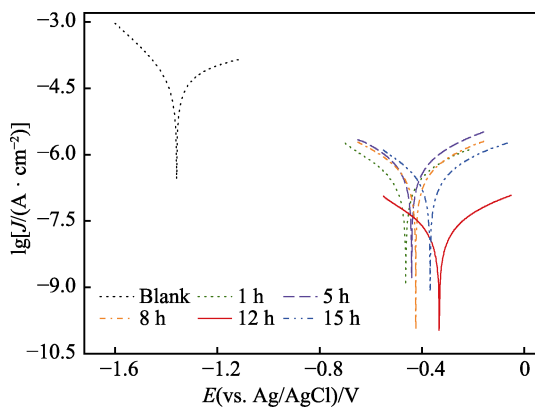


图 1 镁合金基体与老化不同时间试样的动电位极化曲线  
Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of magnesium alloy matrix and samples aged at different time

表 2 动电位极化曲线拟合结果

Tab.2 Data table of potentiodynamic polarization curve fitting results

Aging time/h	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Blank	-1.3592	$3.653\times 10^{-5}$
1	-0.4655	$1.810\times 10^{-7}$
5	-0.4390	$3.725\times 10^{-7}$
8	-0.4241	$2.649\times 10^{-7}$
12	-0.3297	$1.442\times 10^{-8}$
15	-0.3674	$2.039\times 10^{-7}$

#### 2.1.2 交流阻抗分析

图 2 是老化不同时间的铁氰化钾转化膜在 3.5%NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱以及局部放大图。一般认为, 容抗弧半径越大, 其膜层的耐蚀性越

好。从图 2 可以看出, 随着老化时间的延长, 容抗弧半径越来越大, 老化时间为 12 h 时, 容抗弧半径达到最大, 当老化时间继续增加时, 容抗弧半径又变小, 说明老化 12 h 的膜层耐蚀性能最佳。

通过软件对 Nyquist 数据进行拟合, 图 3 是对 Nyquist 图进行拟合所对应的等效电路图。拟合电路为  $R_s(C(R_f(QR_{ct})))$ , 此时的拟合误差均小于 10%。等效电路图中的  $R_s$  表示参比电极和工作电极之间的溶液电阻;  $C$  考虑为电解质与工作电极间的电容; CPE 为常相位角元件, 由  $y$  和  $n$  两个参数表示;  $R_f$  则表示膜层电阻;  $R_{ct}$  代表了电荷间转移的难易程度, 即电荷转移电阻,  $R_{ct}$  越大, 说明电荷越难发生转移, 对应试样的耐蚀性也就越好。

对不同老化时间的铁氰化钾转化膜试样拟合的数据如表 3 所示。由表可知, 当老化时间为 12 h 时, 电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 最大, 达到  $41\,380\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 膜层电阻 ( $R_f$ ) 也达到最大值, 为  $6.98\times 10^6\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 比其

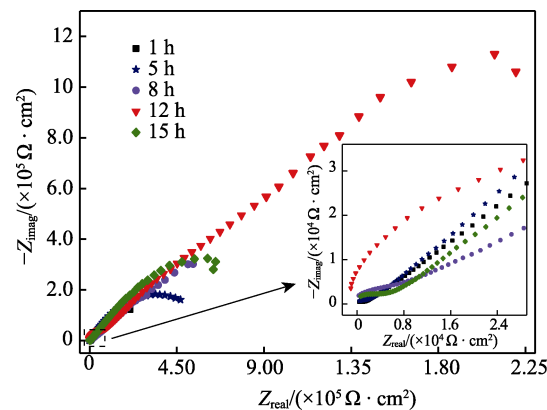


图 2 老化不同时间的铁氰化钾转化膜 Nyquist 图以及局部放大图

Fig.2 Nyquist diagram and partial enlarged diagram of potassium ferricyanide conversion film aging at different time

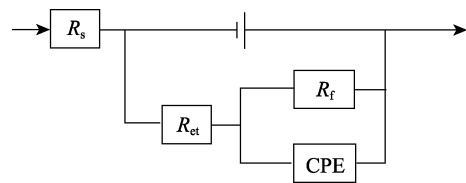


图 3 电化学交流阻抗谱拟合的等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit diagram of electrochemical impedance spectroscopy fitting

表 3 电化学交流阻抗谱图拟合结果

Tab.3 Data table of fitting results of electrochemical impedance spectroscopy

Aging time/h	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$n$
1	953.1	$4.908\times 10^{-6}$	$9.315\times 10^5$	0.5311
5	1765	$1.238\times 10^{-6}$	$7.402\times 10^5$	0.6064
8	4302	$1.602\times 10^{-6}$	$2.821\times 10^6$	0.4335
12	41 380	$3.042\times 10^{-7}$	$6.980\times 10^6$	0.4592
15	4484	$3.686\times 10^{-7}$	$1.596\times 10^6$	0.6064

他老化时间的膜层电阻提高了约一个数量级。综上所述,老化 12 h 的试样耐蚀性最好。电化学交流阻抗谱的拟合数据与动电位曲线的拟合结果基本一致。

### 2.1.3 析氢实验

本实验利用排水法的原理搭建析氢实验装置,前 6 h 每 5 min 记录一次数据,后 6 h 每 10 min 记录一次数据,测量并记录试样在盐溶液中浸泡 12 h 的析氢量,然后计算出每段时间单位面积的镁合金试样的析氢量。图 4 是不同老化时间下的试样在 3.5%NaCl 溶液中的析氢实验结果,横坐标表示的是浸泡时间,纵坐标表示析氢总量。根据图 4 可知,随着浸泡时间的延长,试样的析氢总量不断增加,当老化时间为 12 h 时,试样的析氢量最少,当老化时间大于或者小于 12 h 时,析氢总量都增多,随之,膜层的耐蚀性能也逐渐降低。此结果与动电位极化曲线和电化学阻抗分析结果一致,充分地说明了老化 12 h 的试样的耐蚀性能最好。

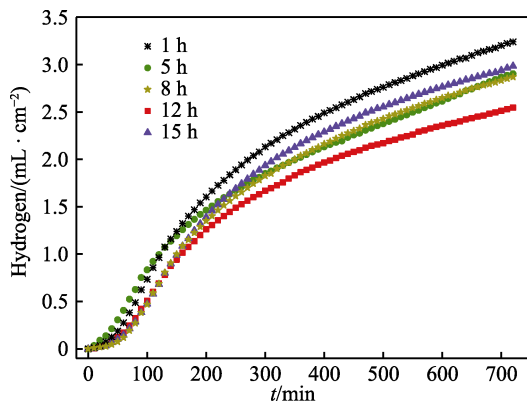


图 4 不同老化时间的铁氰化钾转化膜试样的析氢实验图  
Fig.4 Hydrogen evolution experiment diagram of potassium ferricyanide samples with different aging time

### 2.1.4 膜层稳定性测试

图 5 是老化 12 h 的铁氰化钾转化膜试样分别在中性、酸性 (pH=5) 和碱性 (pH=9) 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线测试结果。结合图 5 和表 4 可知,酸性和碱性溶液对膜层的耐蚀性有一定的影响。其中,碱性的 NaCl 溶液对膜层的影响较大,自腐蚀电流密度比在中性溶液中提高了约 1 个数量级,然而在酸性溶液中,虽然膜层的耐蚀性也有一定的下降,但是影响不太明显。除此之外,为了探究光照对膜层稳定性的影响,将老化 12 h 的试样放在强光下照射 100 h 后,在中性 3.5%NaCl 溶液中进行电化学测试,动电位极化曲线测试结果显示,光照之后的耐蚀性与光照前无明显变化。

图 6 是老化 12 h 的铁氰化钾转化膜试样分别在中性、酸性和碱性的 NaCl 溶液中以及光照 100 h 后在中性 3.5%NaCl 溶液中测试的电化学交流阻抗谱图,表 5 为对 Nyquist 图的拟合数据结果,其中拟合

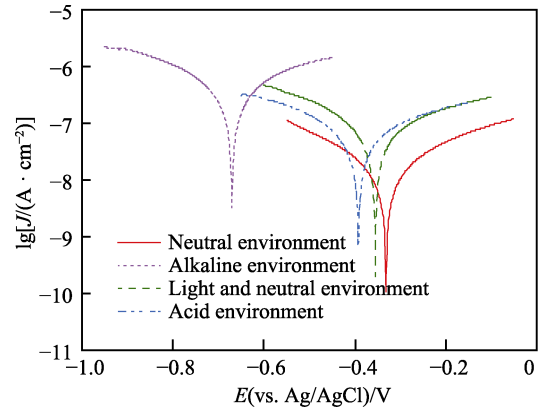


图 5 老化 12 h 的试样在不同环境下测试的动电位极化曲线  
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of samples aged for 12 hours under different environmental tests

表 4 老化 12 h 的试样在不同环境下测试的动电位极化曲线的拟合数据  
Tab.4 Fitting data table of the potentiodynamic polarization curve of the sample aged for 12 h under different environmental tests

Environment	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Alkaline	-0.6709	$3.266 \times 10^{-7}$
Acid	-0.3914	$5.948 \times 10^{-8}$
Neutral	-0.3297	$1.442 \times 10^{-8}$
Light and neutral	-0.3535	$6.339 \times 10^{-8}$

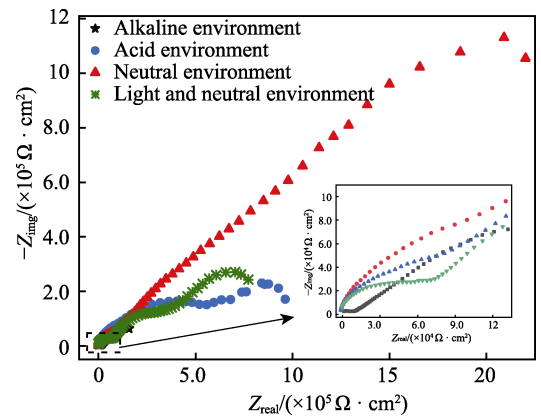


图 6 老化 12 h 的试样在不同环境下测试的电化学交流阻抗谱图  
Fig.6 Electrochemical impedance spectra of samples aged for 12 hours under different environmental tests

表 5 老化 12 h 的试样在不同环境下测试的电化学交流阻抗的拟合数据  
Tab.5 Fitting data table of electrochemical AC impedance of samples aged for 12h under different environmental tests

Environment	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{dl}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{\text{f}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$n$
Alkaline	5622	$6.176 \times 10^{-6}$	$9.304 \times 10^5$	0.4180
Acid	27 040	$2.427 \times 10^{-7}$	$1.127 \times 10^6$	0.4037
Neutral	41 380	$3.042 \times 10^{-7}$	$6.980 \times 10^6$	0.4592
Light and neutral	34 140	$6.047 \times 10^{-7}$	$1.337 \times 10^6$	0.4159



的等效电路与图 3 一致。从图 6 可以得知, 老化 12 h 的铁氰化钾试样在中性溶液中的容抗弧半径最大, 光照 100 h 和在酸性溶液中测试的试样次之, 在碱性溶液中进行测试的试样最小。结合表 5 拟合的结果, 在碱性溶液中的膜层电阻与中性溶液中的试样相比下降了约 1 个数量级, 电荷转移电阻减少了约  $35\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 光照试样以及在酸性溶液中的试样的电荷转移电阻和膜层电阻虽然都有所下降, 但是下降均不太明显。

通过动电位极化曲线和电化学交流阻抗分析结果可以得知, 酸性和碱性溶液都对膜层的耐蚀性有一定的影响, 其中膜层的耐酸性要比耐碱性强, 而且光照对膜层稳定性基本没有影响。

### 2.1.5 浸泡实验

为了探究铁氰化钾转化膜的长期耐腐蚀效果, 实验对待测试样进行了 48 h 的浸泡实验。该实验将未处理的镁合金基体和老化 12 h 的样品分别放置于装

有 3.5%NaCl 溶液的大烧杯中, 静置, 分别在浸泡 0、4、12、24、48 h 的时间节点用扫描仪记录试样的整体形貌 (图 7), 同时用金相显微镜放大 200 倍观察试样表面的金相图像 (图 8)。从图 7 可以看出, 浸泡 4 h 后, 镁合金基体已经大范围地被腐蚀, 而铁氰化钾膜层几乎没有被腐蚀。随着浸泡时间延长, 镁合金基体在浸泡 48 h 以后几乎完全被腐蚀, 而经过化学转化处理并且老化 12 h 的试样表面只是出现部分溶解腐蚀。结合图 8 的金相形貌分析, 镁合金基体在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 之后表面出现孔洞, 而铁氰化钾转化膜在浸泡 0~12 h 期间只有几处点蚀, 在浸泡 24 h 之后, 点蚀演化为一道裂缝, 使内层的基体暴露出来, 从而使点蚀转化为大范围的腐蚀。综合以上可以发现, 老化 12 h 的铁氰化钾转化膜对镁合金基体具有良好的保护作用, 并且耐腐蚀效果最短可以维持 48 h。

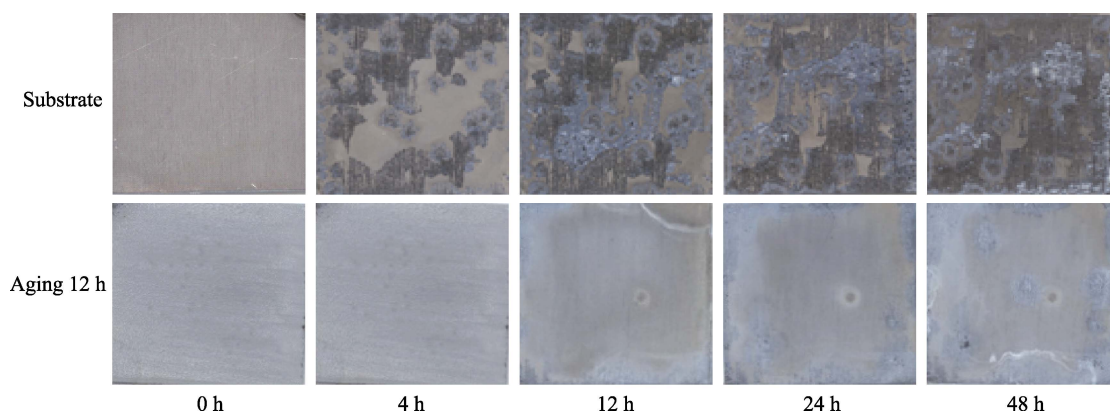


图 7 镁合金基体与老化 12 h 试样的实况扫描照片

Fig.7 Scanning photos of magnesium alloy matrix and 12 hours aging sample

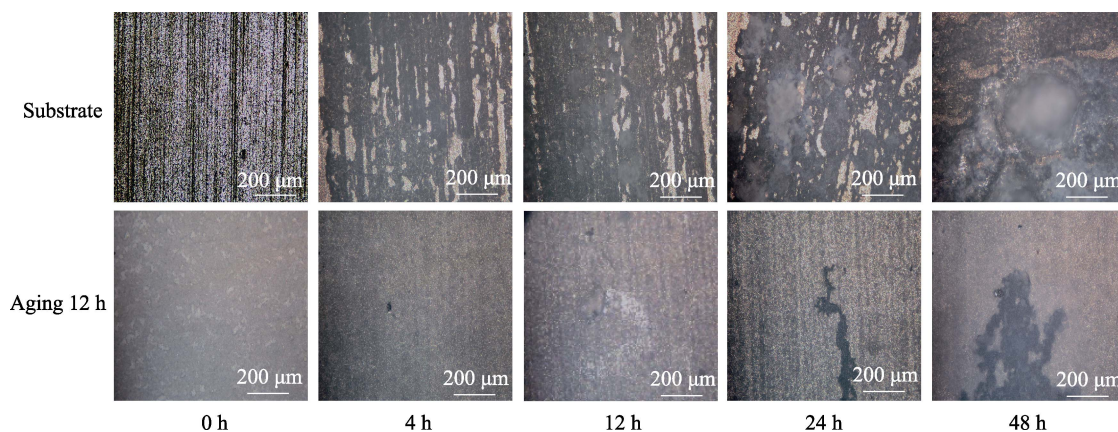


图 8 镁合金基体与老化 12 h 试样的金相图像

Fig.8 Metallographic images of magnesium alloy matrix and 12 hours aging sample

## 2.2 表面形貌及元素组成分析

### 2.2.1 表面形貌分析

图 9a 是未经处理的裸镁合金的扫描电镜形貌, 图 9b—9f 是老化不同时间的铁氰化钾转化膜层的扫描电镜形貌。从图中可以清楚地看到, 与图 9a 裸镁

合金表面相比, 经过处理的样品表面生成了一层新的物质。图 9b 是老化 1 h 的试样, 表面形成的物质排列比较松散, 出现的裂纹最多, 孔隙较大。图 9c 表示老化 5 h 的试样, 膜层表面出现少量的裂纹, 孔隙变小。图 9d 是老化 8 h 的试样, 其表面生成的物质呈不均匀分布, 表面比较粗糙。如图 9e 所示, 老化



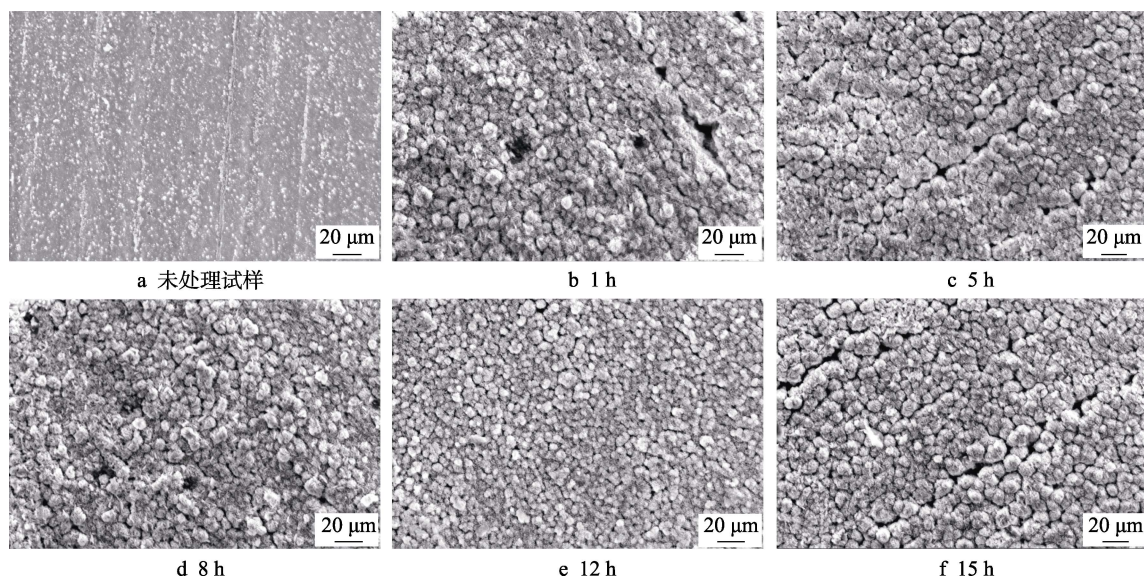


图9 镁合金基体与不同老化时间转化膜试样的 SEM 形貌

Fig.9 SEM images of magnesium alloy matrix (a) and samples with different aging time (b—f)

12 h 的铁氰化钾膜层表面物质分布均匀,没有大的裂纹和孔隙出现,表面较光滑。老化 15 h 的试样见图 9f,从图中可以看出,老化时间大于 12 h 时,膜层表面又重新出现大小不一的裂纹。老化时间过短,膜层与基体之间结合不牢固,膜层容易脱落;随着老化时间的延长,由于膜层与基体材料的热膨胀系数不匹配,两者之间的界面处会产生局部内应力,造成裂纹的产生<sup>[18-20]</sup>。由上可知,经过处理的试样表面有新的物质生成,并且当老化时间为 12 h 时,膜层表面物质分布相对致密,裂纹也较少。综合以上的电化学分析结果可知,此物质在镁合金基体表面形成的致密保护膜层可以有效地提高镁合金的耐蚀性。

### 2.2.2 元素组成分析

为了探究铁氰化钾膜层的元素组成,采用 EDS 能谱仪对试样进行测试分析,如图 10 所示。左图是铁氰化钾试样的斜切面图,右图为其对应的线扫描结果。从线扫描结果可知,在膜层表面出现了大量的 Fe、N 元素,C 元素也逐渐增多,而 Mg 元素逐渐减

少。这是因为基体表面生成了新的物质,并且生成的物质主要含有 Fe、C、N 等元素。

图 11 是化学转化膜试样的 XPS 全谱图以及各元素的精细谱图,利用软件对元素的精细谱图进行分峰拟合。从图 11 的全谱图中观察到 Fe 2p、O 1s、N 1s、C 1s、Mg 1s、Mg 2p 的强峰,反映出膜层表面物质主要含 Fe、O、C、N、Mg 等元素。通过对比前人的数据拟合<sup>[21-25]</sup>以及软件的标准数据库可知,C 1s 的精细谱(图 11b)可以拟合为 285.9、288.7、284.8 eV 三组峰,它们分别归因于氰基中的 C≡N、C—O 键和试样表面的污染碳。图 11c 中的 N 1s 在 398.2 eV 附近出现衍射峰归因于氰基中的 C≡N 键,而 402 eV 附近的峰则被认为是 N—O 或 N—N 键。如图 11d 所示,Mg 2p 的精细谱图拟合出了两组峰,说明膜层表面可能存在 Mg<sup>2+</sup>。O 1s 的精细谱(图 11e)拟合出了 532.2 eV 一个峰,它归因于试样表面的 O<sup>2-</sup>,这说明在化学转化过程中,镁合金基体表面可能被氧化,从而有 MgO 的生成。Fe 2p 的精细谱(图 11f)被分解

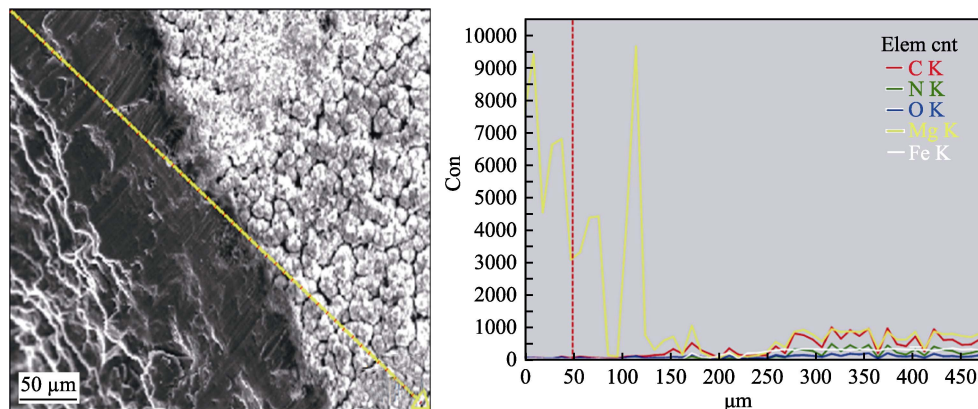


图10 铁氰化钾转化膜试样斜切面 EDS 线扫描图

Fig.10 EDS line scan of the oblique section of potassium ferricyanide magnesium alloy

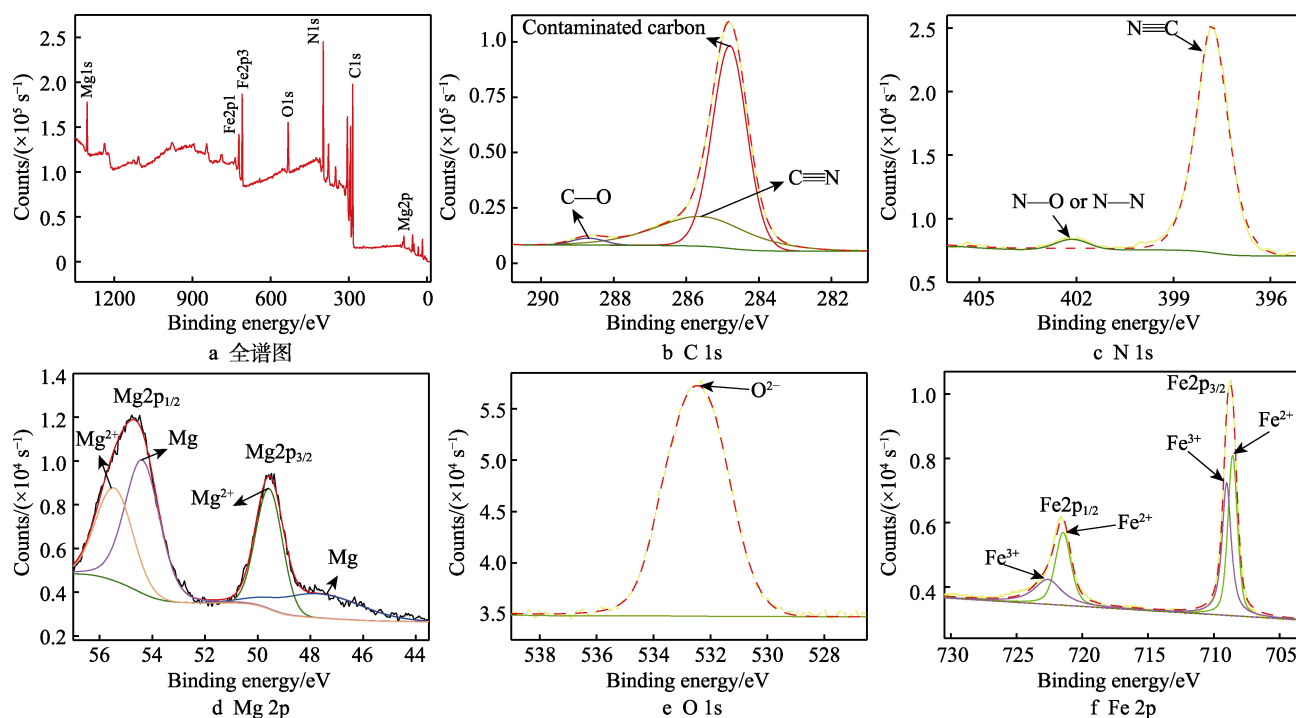


图 11 铁氰化钾转化膜的 XPS 全谱图以及各元素的精细谱图

Fig.11 XPS full spectrum of potassium ferricyanide conversion coating and fine spectrum of each element: a) full spectrum

成了五个不同的峰,在 721.5 eV( $\text{Fe}^{2+}$ )和 722.7 eV( $\text{Fe}^{3+}$ )处检测到两个显著的 Fe 2p<sub>1/2</sub> 峰,同时在 708.6 eV( $\text{Fe}^{2+}$ )和 709.1 eV( $\text{Fe}^{3+}$ )处检测到两个对应的 Fe 2p<sub>3/2</sub> 的峰,说明膜层中铁元素有+2 价和+3 价两种价态。通过以上分析,可以知道转化膜中主要存在 C $\equiv$ N、 $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{Fe}^{3+}$ 。

为了进一步研究铁氰化钾转化膜层的相组成和光照对膜层稳定性的影响,采用 XRD 分析了经过化学转化处理前后以及光照 100 h 的试样,结果如图 12 所示。由图 12 可知,与裸镁基体相比,经过铁氰化钾转化处理的试样的 XRD 图谱中出现了 3 个新的衍射峰,通过对比发现,这 3 个衍射峰为  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ ,该物质含有的元素与 XPS 和 EDS 分析结果基本一致,说明铁氰化钾转化膜的主要成分为  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ 。由于

镁合金表面制备的膜层较薄, 所以与 Mg 峰相比,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  的峰强较小。结果表明, 化学转化后, 样品表面生成了一种新的物质, 即普鲁士蓝。从图中还可以看出, 光照 100 h 与光照前的衍射峰无明显变化, 说明在强光照射下膜层稳定性较好, 此结果与探究膜层稳定性的结果一致。

### 2.3 反应机理分析

在酸性转化溶液中, 镁合金基体表面会形成许多微小的腐蚀电池, 部分  $\text{Mg}$  被氧化成  $\text{Mg}^{2+}$ , 并产生大量的氢。铁氰化钾 ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) 中少量的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  溶解在溶液中, 会产生  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{CN}^-$ 。并且, 溶液中未溶解的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  易被具有还原性的  $\text{Mg}$  还原为  $-4$  价, 此时, 溶液中的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  结合形成  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , 生成的  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  沉淀物逐渐沉积在镁合金基体的表面上, 形成具有良好保护作用的化学转化膜。

### 3 结论

通过对不同老化时间的铁氰化钾膜层进行电化学测试和表面形貌观察, 得出以下结论:

1) 动电位极化曲线分析测试结果表明, 老化时间为 12 h 时, 相比于其他老化时间的试样, 自腐蚀电位最正, 自腐蚀电流密度下降了大约 1 个数量级, 为  $1.442 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>。电化学交流阻抗谱拟合结果和析氢实验也证明转化膜层具有抗腐蚀性能, 且老化 12 h 为最佳处理时间。

2) 膜层稳定性的测试结果表明, 铁氰化钾化学

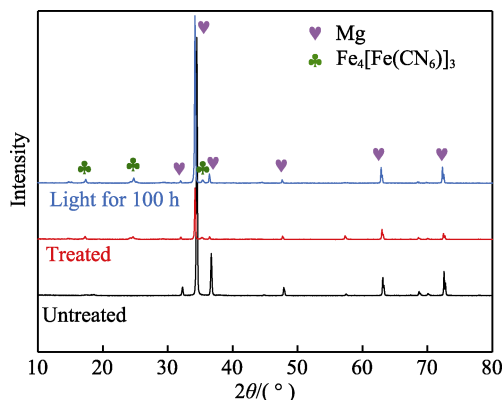


图 12 经过处理前后镁合金试样的 XRD 图

Fig.12 XRD patterns of pre- and post- treatment magnesium alloy samples

转化膜在碱性溶液中的耐蚀性能有大幅度的下降,酸性溶液和光照条件对膜层的耐蚀性虽然也有一定的影响,但影响不太明显,并且光照以后的 XRD 结果也说明膜层在光照条件下较稳定。

3) 通过扫描电镜形貌可以看出,经过铁氰化钾化学转化液处理后,镁合金基体表面明显生成了一层化学转化膜。其中,老化 12 h 试样的膜层最为均匀致密,裂纹最少。

4) 根据 XPS 和 EDS 结果可知,膜层元素主要有 C、N、O、Fe、Mg。再结合 XRD 分析结果可知,铁氰化钾转化膜的主要成分为  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。

## 参考文献

- [1] 赖勇来,李旺,金华兰,等. AZ91D 镁合金耐腐蚀性膜层的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 235-243.  
LAI Yong-lai, LI Wang, JIN Hua-lan, et al. Corrosion Behavior of Corrosion Resistant Film on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 235-243.
- [2] 王向荣. AZ91D 镁合金无铬化学转化膜的性能[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(23): 1643-1647.  
WANG Xiang-rong. Properties of Chromium-free Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(23): 1643-1647.
- [3] 王雷,林经武,李晓,等. AZ31 镁合金钼转化膜在 NaCl 溶液中的腐蚀性研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(4): 150-154.  
WANG Lei, LIN Jing-wu, LI Xiao, et al. Research on corrosion Resistance of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloy in NaCl Solution[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(4): 150-154.
- [4] 宋雨来,付洪德,王震,等. 镁合金的应力腐蚀开裂: 机理、影响因素、防护技术[J]. 材料导报, 2019, 33(5): 834-840.  
SONG Yu-lai, FU Hong-de, WANG Zhen, et al. Stress Corrosion Cracking of Magnesium Alloys: Mechanism, Influencing Factors, and Prevention Technology[J]. Materials Reports, 2019, 33(5): 834-840.
- [5] 伍良银,姜雪婷,张菊,等. AZ31 镁合金表面钼酸盐-高铁酸盐转化膜的制备及腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2020, 53(9): 70-75.  
WU Liang-yin, JIANG Xue-ting, ZHANG Ju, et al. Preparation and Corrosion Behavior of Molybdate-ferrate Conversion Film on the Surface of AZ31 Magnesium Alloy[J]. Materials Protection, 2020, 53(9): 70-75.
- [6] 邹忠利,王北平,马金福,等. AZ31B 镁合金氧化石墨烯掺杂钼盐转化膜耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 164-170.  
ZOU Zhong-li, WANG Bei-ping, MA Jin-fu, et al. Corrosion Resistance of Graphene Oxide-doped Yttrium Salt Conversion Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(2): 164-170.
- [7] 杨旭,潘复生,张丁非. AZ61 镁合金在不同 pH 值溶液中腐蚀行为研究[J]. 材料导报, 2008, 22(7): 107-109.  
YANG Xu, PAN Fu-sheng, ZHANG Ding-fei. Researches on Corrosion Behaviors of AZ61 Magnesium Alloy in Aqueous Solutions with Different pH Values[J]. Materials Review, 2008, 22(7): 107-109.
- [8] 黄娇,赵春英. 镁合金表面处理技术[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 16-21.  
HUANG Jiao, ZHAO Chun-ying. Surface Treatment Techniques for Magnesium Alloy[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(11): 16-21.
- [9] 付海峰,吕东显,谭化超,等. 镁合金表面改性技术的研究现状及趋势[J]. 热处理, 2015, 30(3): 1-5.  
FU Hai-feng, LYU Dong-xian, TAN Hua-chao, et al. Present Situation and Tendency of research on Surface Modification Technologies of Magnesium Alloys[J]. Heat Treatment, 2015, 30(3): 1-5.
- [10] 王悦,李慧,梁精龙,等. 镁合金防腐工艺的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(9): 573-576.  
WANG Yue, LI Hui, LIANG Jing-long, et al. Research Progress of Anticorrosion Technologies for Magnesium Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(9): 573-576.
- [11] 郭洪飞,安茂忠,刘荣娟. 镁及其合金表面化学转化处理技术[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(8): 35-38.  
GUO Hong-fei, AN Mao-zhong, LUI Rong-juan. Conversion Coating Technology of Magnesium and Its Alloys[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2003, 31(8): 35-38.
- [12] VAN PHUONG N, GUPTA M, MOON S. Enhanced Corrosion Performance of Magnesium Phosphate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(5): 1087-1095.
- [13] 袁静,王吉会,李文才,等. 镁合金表面稀土钼盐转化膜的制备与耐蚀性能[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 8-14.  
YUAN Jing, WANG Ji-hui, LI Wen-cai, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Rare Earth Cerate Conversion Coating on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2016, 45(12): 8-14.
- [14] 周游,姚颖悟,吴坚扎西,等. 镁合金化学转化膜的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(5): 15-18.  
ZHOU You, YAO Ying-wu, WU Jian-zha-xi, et al. Research Progress of Chemical Conversion Coatings on Magnesium Alloys[J]. Plating & Finishing, 2013, 35(5): 15-18.
- [15] 鲁彦玲,郭毅,陈言坤,等. AZ91D 镁合金钼转化膜的制备及结构表征[J]. 功能材料, 2011, 42(S2): 218-222.  
LU Yan-ling, GUO Yi, CHEN Yan-kun, et al. Formation and Structure Characterization of Cerium Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(S2): 218-222.
- [16] YI Jian-long, ZHANG Xin-ming, CHEN Ming-an, et al. Corrosion Resistance of Cerium Conversion Film Electrodeposited on Mg-Gd-Y-Zr Magnesium Alloy[J]. Journal of Central South University of Technology, 2009, 16(1): 38-42.

(下转第 191 页)