

镁合金表面稀土转化膜的磷酸盐致密化及性能

金亚旭, 董必坚, 房大庆, 张博文

(太原科技大学, 山西 太原 030024)

摘要:首先在 AZ91 镁合金表面上制备出镧铈双稀土转化膜, 然后利用 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液进行致密化处理。采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、高温氧化和电化学方法对致密化之后的转化膜形貌与性能进行研究。结果表明, 对应用正交试验法确定的镧铈双稀土转化膜进行致密化处理的最佳工艺参数为: 处理温度 50 °C、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 质量浓度 5%、处理时间 4 min。致密化后的膜层裂纹明显减少, 表面致密性提高, 很好地改善了对基体的覆盖度。经致密后的双稀土转化膜主要由稀土氧化物、氢氧化物、磷酸盐和氧化镁组成。致密化后的膜层耐蚀性显著提高。致密化后的双稀土转化膜的抗高温氧化性能优于未经致密化处理的双稀土转化膜。

关键词: 镁合金; 稀土转化膜; 致密化; 耐蚀性

中图分类号: TG146.2²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3077-04

镁及镁合金由于其密度小、减震性好、比强度和比刚度高、抗辐射能力强, 成为继钢铁、铝之后的第三大金属工程材料, 被誉为“21 世纪的绿色工程材料”^[1]。但是, 镁合金自腐蚀电位低、化学活性较高, 导致镁合金在其使用环境中极易被腐蚀。采用适当的表面处理可以极大地改善镁合金的耐蚀性能, 扩大镁合金的应用范围。其中, 化学转化膜处理法成本低廉、设备简单、操作方便, 是提高镁合金防腐性能的有效方法。由于传统的铬酸盐转化膜法受到环境要求的限制, 所以对环境友好的稀土转化膜日益得到重视。Lin^[2]等研究发现, 使用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 处理的 AZ31 镁合金, 在镁合金基体上逐步形成由多孔层、致密层和纤维层组成的转化膜。陈琳、董必坚^[3,4]等对单一稀土转化膜和镧铈双稀土转化膜进行了研究, 结果表明, 镧铈双稀土转化膜比任一单稀土转化膜更加致密。由于稀土转化膜的干燥脱水易造成转化膜出现不同程度的开裂, Heller^[5]等对铈转化膜进行了磷酸盐致密化处理, 结果表明, 经过磷酸盐致密化后的铈转化膜, 表面裂纹明显减少, 耐蚀性也显著提高。但是其致密化工艺尚未成熟, 致密的机理也有待进一步探讨。

本研究采用 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液对 AZ91 镁合金表面上的镧铈双稀土转化膜进行致密化处理, 通过正交试验确定最佳致密化工艺参数, 并对致密化后的转化膜的表面形貌、组成、耐蚀性和高温氧化性能进行了测试和分析, 以期研制高性能的镁合金稀土转化膜提供

理论依据和实验数据。

1 实验

本研究采用 AZ91 镁合金作为基体材料, 试样规格为 20 mm×10 mm×3 mm, 采用环氧树脂填封, 暴露工作面积为 2 cm²。采用 280#→600#→1200#→1500# 的砂纸逐级打磨。成膜溶液为质量比为 2:1 的硝酸铈和硝酸镧与 H_2O_2 混合溶液, 致密溶液为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液。

试验工艺流程为镁合金打磨→乙醇除油→水洗→4%硝酸酸洗→水洗→碱洗→水洗→镧铈稀土转化膜制备→磷酸盐致密化处理→水洗→烘干。

碱洗溶液组成: 40 g/L 的 Na_2CO_3 、20 g/L 的 Na_3PO_4 、20 g/L 的 Na_2SiO_3 。

转化膜致密处理的主要影响因素是 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 浓度、致密温度、致密时间。采用正交试验确定最佳致密工艺, 选择三因素三水平进行正交设计, 因素水平见表 1。

表 1 成膜三因素及其三水平

Table 1 Three factors and three levels of film forming technology

Levers	Factor		
	A Temperature /°C	B Time/min	C $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ concentration/%
1	40	2	3
2	50	4	4
3	60	6	5

收稿日期: 2016-10-21

基金项目: 太原科技大学校青年科技研究基金 (20133008)

作者简介: 金亚旭, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 太原科技大学材料学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6998126, E-mail: hbjyx@163.com

进行 $L_9(3^3)$ 正交试验, 以一滴 1%NaCl 与 0.1%的酚酞混合溶液滴在致密后的转化膜上, 变色时间为评价标准, 以此确定最佳工艺参数。

转化膜的微观形貌用 JSM-5900LV 扫描电子显微镜(日本电子株式会社)进行观测; 组成用 Y-500 X 射线衍射仪(丹东射线有限公司)测试, 测试条件: Cu 靶, 管电压 35 kV, 管流 30 mA, 采样间隔 0.02°; 范围: 30°~85°。交流阻抗测试在 RST5200 型电化学工作站(苏州瑞思特仪器有限公司)上进行, 静置时间 90 s, 偏置电位为 -1.4 V, 交流正弦激励信号幅值为 10 mV, 测试频率范围为 10^{-1} ~ 10^5 Hz, 电解质为 3.5%NaCl 溶液(pH=7)。高温氧化实验在坩埚炉中进行, 采用分段加热法, 实验温度 800 °C, 在 1 h 内每隔一定时间取样称重, 以 3 个平行试样的增重平均值作为膜层氧化增重。

2 结果与讨论

2.1 镧铈双稀土转化膜致密工艺的确定

正交试验结果及数据分析见表 2。由表 2 可以看出, 各因素影响镧铈双稀土转化膜致密后的耐蚀性显著性大小(R)顺序为 A>B>C, 即致密温度>致密时间>(NH₄)₃PO₄ 浓度。从而确定的最佳工艺参数为: A2-B2-C3, 即致密温度: 50 °C, 致密时间: 4 min, (NH₄)₃PO₄ 浓度: 5%。

2.2 转化膜的形貌与组织结构

图 1a 和图 1b 分别为镧铈双稀土转化膜致密化前后的表面形貌。由图 1a 可以看出, 未致密的镧铈双稀土转化膜呈多层结构, 膜层表面有很多“干泥巴”状的裂纹。这是因为成膜干燥时产生的残余应力导致的,

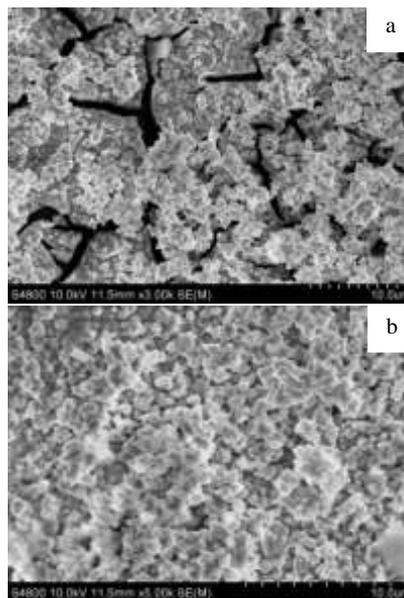


图 1 镧铈双稀土转化膜的 SEM 像

Fig.1 SEM images of lanthanum and cerium conversion film: (a) without densification process and (b) with densification process

腐蚀介质可以通过裂纹接触镁合金基体, 从而影响了转化膜的耐蚀性能^[6]。由图 1b 可以看出, 经过磷酸盐致密后的镧铈双稀土转化膜表面呈颗粒团聚物状, 已将镁合金基体完全覆盖, 无明显裂纹, 大大提高了膜层对基体的覆盖度。可见磷酸盐致密处理使镧铈双稀土转化膜的表面形貌发生了较大改变, 使膜层拥有更好的覆盖度与致密度, 阻止腐蚀离子如 Cl⁻¹ 的进入, 进而提高其耐蚀性。

图 2 中 a 为未经致密的镧铈双稀土转化膜的 XRD 图谱。可见, 镧铈双稀土转化膜的主要成分为稀土元素的氢氧化物/氧化物和氧化镁。图 2 中 b 为致密后的镧铈双稀土转化膜的 XRD 图谱。可见, 经过磷酸盐致密后的双稀土转化膜, 稀土元素的氢氧化物/氧化物部分转变为稀土元素的磷酸盐。

2.3 电化学阻抗(EIS)谱分析

图 3 为镧铈双稀土转化膜致密化处理前后和空白样的 EIS 谱。可见, 镧铈双稀土转化膜致密化后的容抗弧半径大于致密化前的容抗弧半径, 但两者的容抗弧半径均大于空白试样的容抗弧半径。容抗弧半径越大, 表明转化膜的阻抗越大, 致密性越好, 对腐蚀介质的隔绝作用越强, 对电荷转移的阻碍越大。因此, 试验结果表明, 经过磷酸盐致密化后的双稀土转化膜耐蚀性能明显增强。这主要是因为未经致密化处理的

表 2 正交试验表及数据分析

Table 2 Orthogonal test table and data analysis

Number	Factor A	Factor B	Factor C	Time/s
1	1	1	1	246
2	1	2	2	272
3	1	3	3	254
4	2	1	2	265
5	2	2	3	286
6	2	3	1	279
7	3	1	3	203
8	3	2	1	198
9	3	3	2	201
K1	257.3	238	241	
K2	273.3	251	246	
K3	200.7	243.7	247.7	
R	72.6	13	6.7	

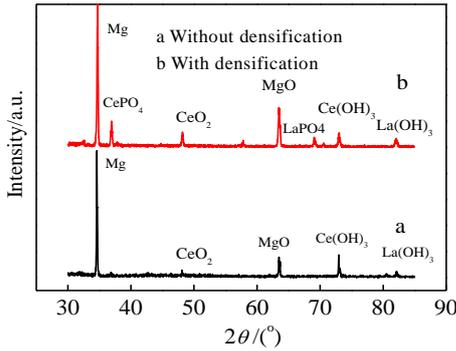


图 2 镧铈稀土转化膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of La and Ce conversion film

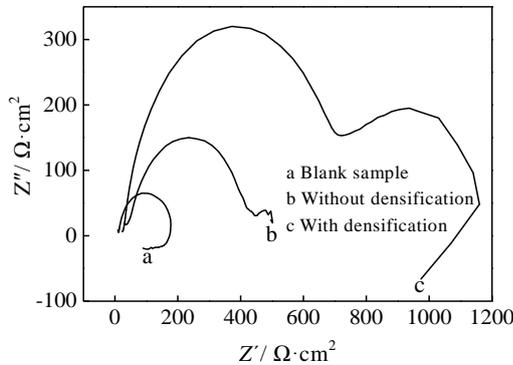


图 3 镧铈双稀土转化膜致密处理前后和空白样的 EIS 谱

Fig.3 EIS spectra of La and Ce conversion film with and without densification process and blank sample

转化膜表面有很多裂纹，腐蚀介质可以通过裂纹腐蚀基体，迅速造成基体的破坏，而经过致密化处理的转化膜由于表面被完全覆盖，没有明显裂纹，腐蚀介质难以直接腐蚀基体，故耐蚀性显著提高。

2.4 高温氧化试验

图 4 为镧铈双稀土转化膜致密化前后的高温氧化增重曲线。可以看出，随着氧化时间的延长，双稀土转化膜氧化增重量逐渐增加，但致密化后的转化膜的氧化增重明显比未致密时小，即致密后的镧铈双稀土转化膜的抗高温氧化性能较好。根据图 4 转化膜随时间的氧化增重变化趋势，本实验制备的双稀土转化膜高温氧化动力学曲线符合幂函数的关系式：

$$w = kt^n \tag{1}$$

式中： w 为氧化增重； k 和 n 为常数； t 为氧化时间。

延长氧化时间，致密前后转化膜表面的氧化规律符合幂函数关系式。说明此时的氧化反应速度主要由传质速度来控制。而致密后的转化膜层的高温氧化动

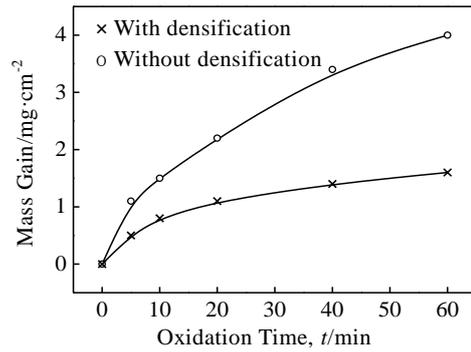


图 4 致密化前后的镧铈双稀土转化膜高温氧化增重曲线

Fig.4 Mass gain curves of La and Ce conversion film with and without densification process

力学公式中常数 n 为 0.5386，要大于未经致密的转化膜层的 0.4178。这说明扩散过程在致密后的膜层的高温氧化过程中也起到重要作用^[7]。利用 Origin8.0 程序对两条曲线进行拟合，拟合结果见表 3。可以看出，每条曲线的相关系数均在 0.98 以上，曲线的参数 $n=4178$ 或 $n=0.5368$ ，说明各曲线可以较好地符合幂函数的规律。

从宏观上看，未致密化处理的双稀土转化膜呈淡黄色，致密化处理后的膜层呈深黄色。随着高温氧化时间的延长，2 种试样表面颜色加深，最终呈暗灰色，说明膜层表面生成了氧化膜。图 5 为膜层经过高温氧化后的 SEM 照片。从图 5a 可以发现，致密化处理后的膜层经过高温氧化后，表面生成了很多氧化膜，部分氧化皮逐渐剥落，最终变为层状，但膜层较为均匀、致密，空洞缺陷少。而图 5b 所示的未经致密化处理的双稀土转化膜的氧化表面，比致密后的膜层粗糙很多，而且因为氧化破坏，膜层出现了很多椭圆形起皮区。

表 3 致密化前后镧铈双稀土转化膜在 800 °C 高温氧化后增重曲线的拟合结果

Table 3 Fitting results of mass gain curves of La and Ce conversion film with and without densification process after oxidation tests at 800 °C based on equation (1)

Sample	Parameter	Error	Correlation
Without densification	k	0.2968	0.03297
	n	0.4178	0.03091
With densification	k	0.4482	0.03588
	n	0.5386	0.02167

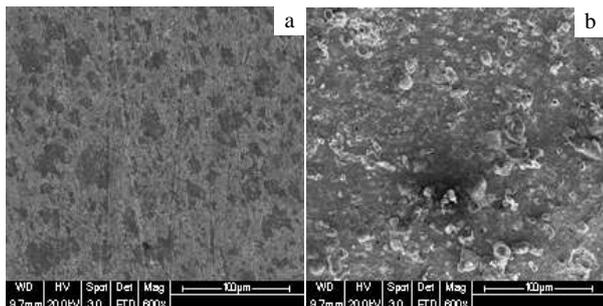


图 5 镧铈双稀土转化膜在 800 °C 高温氧化后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of La and Ce conversion film after high temperature oxidation tests at 800 °C : (a) with densification process; (b) without densification process

3 结 论

1) 采用磷酸铵对 AZ91 镁合金表面的镧铈双稀土转化膜进行致密化处理的最佳工艺参数为: 处理温度 50 °C、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 质量浓度 5%、致密化处理时间 4 min。

2) 致密化后的膜层裂纹明显减少, 表面致密性提高, 改善了对基体的覆盖度。

3) 致密后的转化膜中稀土元素的氧化物/氢氧化物部分变为了稀土元素的磷酸盐。

4) 致密后的双稀土转化膜的 EIS 容抗弧远大于

未经致密处理的双稀土转化膜, 耐蚀性能提高。

5) 致密后的双稀土转化膜的氧化增重量明显比未致密时小, 即抗高温氧化性能更好。

参考文献 References

- [1] Yu Gang(余 刚), Liu Yuelong(刘跃龙), Li Ying(李 瑛) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(6): 1087
- [2] Lin C S, Fang S K. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2005, 152(2): 54
- [3] Chen Lin(陈 琳), Chen Changguo(陈昌国), Wang Ningning(王宁宁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 333
- [4] Dong Bijian(董必坚), Jin Yaxu(金亚旭), Fang Daqing(房大庆)*et al.* *Foundry Equipment and Technology*(铸造设备与工艺)[J], 2015, 2: 33
- [5] Heller D K, Fahrenholtz W G, O' Keefe M J. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 360
- [6] Li Wenzhao(李文钊), Wang Bo(王 波), Guo Yi(郭 毅) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2013, 42(3): 63
- [7] Zhi Yan(直 妍), Chang Xia(昌 霞). *Heat Treatment of Metals* (金属热处理)[J], 2014, 39(12): 98

Phosphate Densification Technology and Properties of Rare Earth Conversion Films on Magnesium Alloy

Jin Yaxu, Dong Bijian, Fang Daqing, Zhang Bowen

(Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The densification process of lanthanum and cerium conversion film on AZ91 magnesium alloy was achieved by ammonium phosphate, and the orthogonal experiment was used to optimize the densification process. The properties of the film were investigated by scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and electrochemical methods. The results reveal that the treatment temperature is 50 °C, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ mass concentration is 5%, and densification time is 4 min under the optimal treatment techniques. After the densification of the rare earth conversion film, cracks in the films decrease significantly, and the denseness of the conversion coatings is improved. The dual rare-earth conversion film with densification process is composed of rare earth oxides and hydroxides and phosphates and magnesium oxide. The corrosion resistance of the conversion film is strengthened. High temperature oxidation resistance of lanthanum and cerium conversion film with densification process is better than that of the film without densification process.

Key words: Mg alloy; RE conversion coating; densification; corrosion resistance

Corresponding author: Jin Yaxu, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6998126, E-mail: hbjyx@163.com