

成膜温度对镁合金铈转化膜性质和性能的影响

Influence of Treating Temperatures on Properties and Performances of Cerium Conversion Coatings on Magnesium Alloys

李凌杰, 雷惊雷, 田钰靖,

张胜涛, 潘复生(重庆大学, 重庆 400044)

LI Ling-jie, LEI Jing-lei, TIAN Yu-jing, ZHANG Sheng-tao,
PAN Fu-sheng(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

摘要: 本工作采用重量法、X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)和电化学阻抗谱(EIS)研究了成膜温度对 AZ31 镁合金铈转化膜的形成速率、物相、形貌以及耐蚀性能的影响。结果表明: 升高成膜温度可加快成膜速率, 有利于膜晶相结构的完善, 有利于形成较为完整的膜, 从而可提高膜的耐蚀性能。

关键词: 镁合金; 铈转化膜; 成膜温度; 耐蚀性能

中图分类号: TG178; TG146.2⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)02-0014-04

Abstract: The influence of four treating temperatures (2, 20, 50 and 70 °C) on the growth kinetics, structures, morphologies and anticorrosive properties of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy was investigated by gravimetry, X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the treating temperature is crucial to the coating formation, properties and protection performances. As the alloys are treated at higher temperatures, the conversion coatings form more rapidly; the coatings have finer crystal structures and are more intact; the coatings hence provide better corrosion resistance to the substrates.

Key words: magnesium alloy; cerium conversion coating; treating temperature; anticorrosive property

镁合金具有质量轻、比强度高、抗冲击能力强、铸造性及电屏蔽性好、易回收再生等优点, 在机械、汽车、航空航天、电子、军事、通讯、光学仪器 and 计算机等领域具有广阔的应用前景。但镁合金的耐蚀性能很差, 在储存、物流及应用过程中都容易发生腐蚀, 因此采用适当的表面处理有效地改善镁合金的耐蚀性能非常必要和迫切^[1]。

稀土化学转化处理对铝、锌、碳钢、不锈钢等多种金属材料均表现出优良的防护效果^[2-4], 并且具有无毒、无污染的优点。近年来随着镁材料防护受到越来越多的关注, 人们陆续开展了镁合金稀土化学转化处理方面的研究^[5-12], 例如研究了镁合金稀土转化膜的组成及表面微观形貌, 探索了不同稀土盐处理对镁合金耐蚀性能的影响等; 但对于镁合金稀土转化膜成膜动力学及其与膜的性质、性能关系的关注则较少。考虑到成膜温度是成膜动力学的重要影响因素, 本工作研究了成膜温度对镁合金铈转化膜的形成、物相、形貌及耐蚀性能的影响规律, 这对于明确成膜机理和耐蚀机理, 开发高效镁合金稀土转化膜成膜工艺, 拓展和加快镁合金的应用具有积极意义。

1 实验

本研究选用 AZ31 镁合金为基体材料。成膜前试样表面依次经 300[#], 600[#], 1000[#], 2500[#] 水砂纸打磨至镜面光滑, 然后在丙酮中超声清洗 3min, 取出用蒸馏水冲洗后放入成膜溶液中进行化学浸泡成膜。成膜溶液为由分析纯试剂配制成的 0.05mol/L 硝酸亚铈溶液, 溶液的初始 pH 为 3.60, 成膜温度分别为 2, 20, 50 和 70 °C, 成膜时间均为 20min。

成膜试样质量的测定采用德国赛多利斯公司的 BS224S 电子天平(精度 0.1mg)。转化膜的物相分析采用日本理学 D/max2200PC 自动 X 射线衍射仪。转化膜的微观形貌表征采用上海爱建纳米科技发展有限公司的 AJ-III 型原子力显微镜。转化膜的耐蚀性能通过测量成膜试样的电化学阻抗谱进行评定。阻抗谱的测量在上海辰华有限公司生产的 CHI660B 电化学工作站上进行, 测量采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以大铂片为辅助电极, 研究电极为工作面积为 1cm²、非工作面用环氧树脂封装的成膜试样, 测试介质为由分析纯试剂配制的 0.50mol/L

Na_2SO_4 溶液。测量在自腐蚀电位下进行, 测量频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 所加的交流信号幅值为 5 mV , 实验温度为室温。阻抗谱的解析使用 Solartron 公司的 Zview 软件。

2 结果与讨论

2.1 温度对成膜速率的影响

图 1 为不同温度下成膜过程中钕转化膜的增重曲线。可以看出, 升高成膜温度可加快成膜速率, 因此高温有利于膜的形成。在成膜 20 min 内, 2°C 时膜重随成膜时间呈抛物线增长, 而在 $20, 50, 70^\circ\text{C}$ 时膜重随成膜时间基本呈线性增长。一般地, 抛物线型动力学曲线表明过程受扩散控制, 而线性动力学曲线则表明过程受活化控制^[13]。由此可推测, 2°C 时成膜速率主要由成膜有效组分的扩散速率决定; 而在 20°C 及其以上温度下成膜时, 由于成膜有效组分的扩散较快, 扩散不再是成膜过程的速率决定步骤, 这时成膜速率则主要取决于成膜反应的速率。

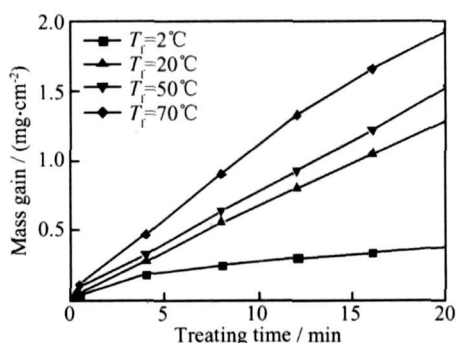


图 1 不同温度下成膜过程中钕转化膜的增重曲线

Fig. 1 Variation of mass gain of cerium conversion coatings during treating processes at different temperatures

2.2 温度对转化膜物相的影响

图 2 为未成膜试样及不同温度下形成的钕转化膜试样的 X 射线衍射 (XRD) 谱。比较谱图可以发现, 成膜试样的 XRD 谱中新出现了标记为* 的谱峰, 表明 AZ31 镁合金经钕盐化学转化处理后有晶态转化膜生成。根据衍射峰的位置可判断钕转化膜由 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 和 CeO_2 组成, 这与采用 XPS 方法对膜组成的分析结果一致^[11]。随着成膜温度升高, 膜的衍射峰强度增大并且某些峰出现分裂现象, 如 $50, 70^\circ\text{C}$ 下形成的膜其 2θ 在 $26.5 \sim 30^\circ$ 范围内的宽峰分裂为两个衍射峰, 表明高温有利于膜的形成及膜晶相结构的完善。

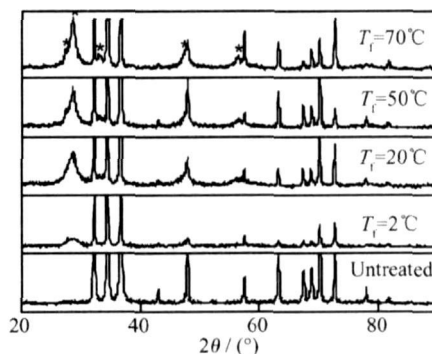


图 2 不同试样的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of samples untreated and treated at different temperatures

2.3 温度对转化膜形貌的影响

图 3a, b, c, d 为不同温度下形成的钕转化膜表面形貌的原子力显微镜 (AFM) 照片。可以看出, 不同温度得到的膜的表面微观形貌有所不同: 2°C 时形成的膜由很多小颗粒堆积成的直径为几十纳米到几百纳米的团状微结构组成, 在微结构间存在较多空隙; 20°C 时形成的膜由很多直径为几十纳米的颗粒堆积的大的块状结构组成, 表面有较少空隙; 50°C 时形成的膜由很多直径为几十纳米的颗粒堆积成的层状结构组成, 层与层之间有少量空隙; 70°C 时形成的膜则由直径为 1000 nm 左右的纤维结构交错堆积而成, 而组成纤维这种结构的更微小的结构则几乎已无法辨别。由此可见, 成膜温度升高, 有利于形成尺寸更大、更规则的微结构, 有利于得到较为完整、空隙较少的膜。

2.4 温度对转化膜耐蚀性能的影响

图 4 给出了不同温度下形成的钕转化膜试样在 $0.50 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中于自腐蚀电位下的实验阻抗谱 (用点表示)。可以看出, 2°C 和 20°C 成膜试样的阻抗谱形状相似, 而 50°C 和 70°C 成膜试样的阻抗谱形状相似。前一组谱图在 $10^5 \sim 1.738 \text{ Hz}$ 频率范围内出现了容抗弧, 在 1.738 Hz 频率以下出现了感抗弧; 后一组谱图除表现出上述特征外, 还在中频部分 ($3.742 \sim 0.4542 \text{ Hz}$) 出现了第二个容抗弧。根据文献^[14]: 2°C 和 20°C 成膜试样出现的容抗弧、 50°C 和 70°C 成膜试样出现的第一个容抗弧均是电荷传递及表面膜的影响所致; 50°C 和 70°C 成膜试样出现的第二个容抗弧则可归因于膜层内的传质弛豫, 因为温度较高时, 成膜速率较快, 转化膜较厚或较致密, 膜层内的传质弛豫相对明显; 低频部分的感抗弧则与电极表面物质的吸脱附相关。

采用图 5 所示的等效电路对 2°C 和 20°C 成膜试样

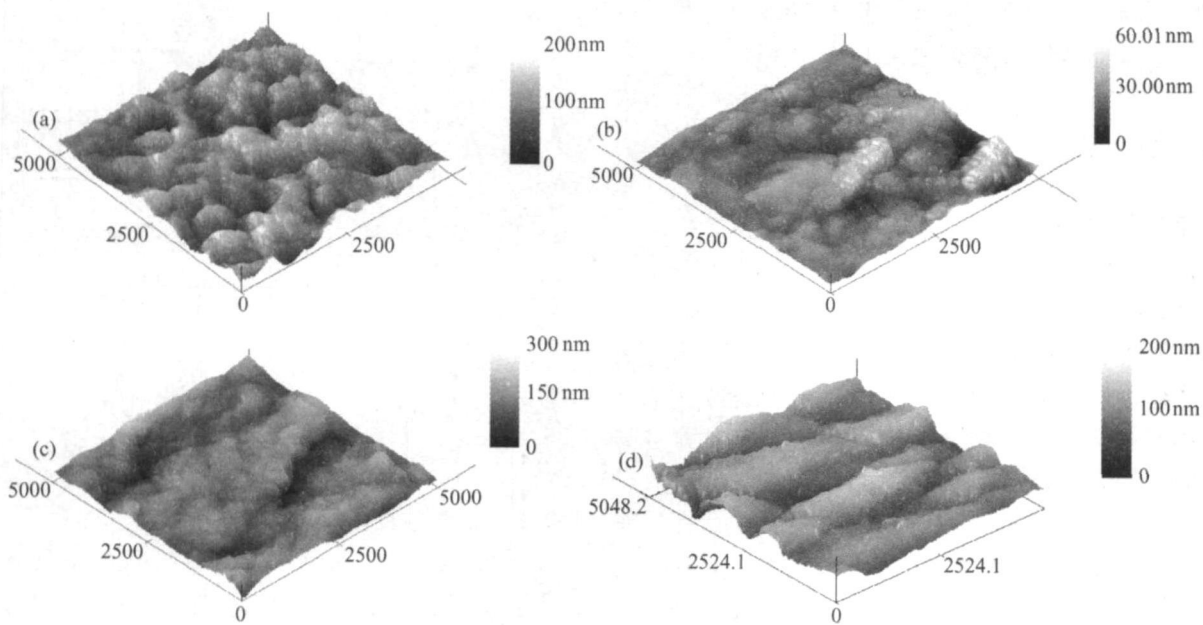


图 3 不同温度下形成的试样的表面形貌 AFM 照片

(a) 2 ; (b) 20 ; (c) 50 ; (d) 70

Fig. 3 AFM images of samples respectively treated at different temperatures

(a) 2 ; (b) 20 ; (c) 50 ; (d) 70

阻抗谱中的容抗弧、50 和 70 成膜试样阻抗谱中的第一个容抗弧进行拟合。图 5 中 R_s 、 R_f 、 R_t 分别代表溶液电阻、表面膜电阻以及电荷传递电阻;考虑 弥散效应^[15],分别采用常相位角元件 CPE_f 和 CPE_{dl} 代表表

面膜的平均电容及双电层电容。拟合结果与实验结果符合很好,拟合得到的阻抗谱用线表示于图 4 中。

膜电阻 R_f 是评价铈转化膜耐蚀性能的主要参数,表 1 列出了对应于不同温度下形成的膜的 R_f 值。可以看出,在本工作所考察的成膜温度范围内,较高温下形成的铈转化膜电阻 R_f 较大,膜的耐蚀性能较强。

膜的耐蚀性能主要取决于膜的厚度及致密程度。重量法实验结果表明,高温可加速成膜速率,即在相同时间单位面积基体上形成的膜的质量较大;XRD 实验结果表明高温有利于膜晶相结构的完善;AFM 实验结果表明高温有利于膜微结构的规则堆积及对基体的完整覆盖;因而高温形成的转化膜在电化学阻抗谱实验中表现出较好的耐蚀性能。但在实际应用中,最佳成膜工艺条件的确定除了需要考虑转化膜的防护效果外,还需要综合考虑成膜过程中的能耗等成本问题,因此成膜温度并非越高越好。

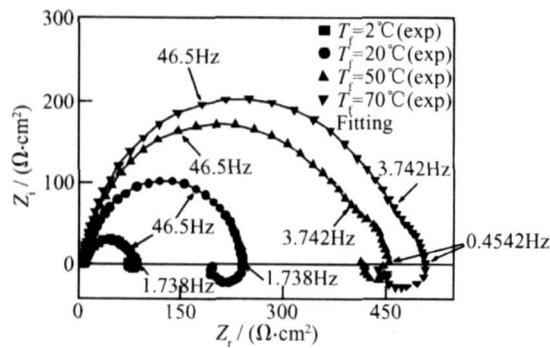


图 4 不同温度下形成的试样的阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectra of samples treated at different temperatures: dots represent the experimental results and lines are for the fitting results

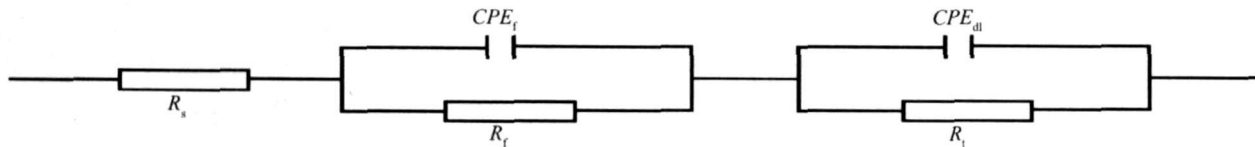


图 5 拟合所用等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit for fitting

表 1 拟合所得的铈转化膜电阻 R_f 的值

Table 1 Fitted R_f of cerium conversion coatings obtained at different temperatures

| Treating temperature / | 2 | 20 | 50 | 70 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $R_f / (\text{cm}^2)$ | 75.11 | 231.4 | 393.5 | 458.8 |

3 结论

(1) 在实验成膜时间内, 不同温度下镁合金铈转化膜的形成动力学有所不同: 2 时膜重随成膜时间呈抛物线增长; 而在 20 及以上温度时膜重随成膜时间基本呈线性增长。

(2) 温度对成膜速率、转化膜的物相、微观形貌以及耐蚀性能具有重要影响: 升高温度可加快成膜速率, 有利于膜晶相结构的完善, 有利于形成较为完整的膜, 从而有利于提高膜的耐蚀性能。

参考文献

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

[2] HINTON B R W, ARNOTT D R, RYAN N E The inhibition of aluminum corrosion by cerous cations [J] Metals Forum, 1984, 7(4): 211– 217.

[3] MANSFELD F, BRESLIN C B, PARDO A, et al Surface modification of stainless steel: green technology for corrosion protection [J] Surface and Coatings technology, 1997, 90(3): 224– 228.

[4] JOHNSON B Y, EDINGTON J, WILLIAMS A, et al Micro-structural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods [J] Materials Characterization, 2005, 54(1): 41– 48.

[5] 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: 275– 288.

[6] 张永君, 严川伟, 王福会 Mg 及 Mg 合金表面稀土转化处理及

其耐蚀性研究 [J] 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(增刊): 467 – 470.

[7] ARDELEAN H, FIAUD C, MARCUS P Enhanced corrosion resistance of magnesium and its alloys through the formation of cerium (and aluminum) oxide surface films [J] Materials and Corrosion, 2001, 52(12): 889– 895.

[8] BRUNELLI K, DABALA M, CALLIARI I, et al Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys [J] Corrosion Science, 2005, 47(4): 989– 1000.

[9] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等 AZ91 镁合金表面稀土转化膜的制备及耐蚀性能研究[J] 中国稀土学报, 2005, 23(1): 40– 43.

[10] LIN C S, FANG S K Formation of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloys [J] J Electrochem Soc, 2005, 152 (2): B54– B59

[11] 李凌杰, 雷惊雷, 张胜涛, 等 AZ31 镁合金铈转化膜的形貌、结构、组成及性能[A] 第十三次全国电化学会议论文集[C] 广州: 中国化学会电化学委员会, 2005. 24– 28.

[12] 李凌杰, 雷惊雷, 张胜涛, 等 镁合金稀土转化膜研究进展[J] 材料工程, 2006, (10): 60– 64.

[13] 天津大学物理化学教研室 物理化学(下册) [M] 北京: 高等教育出版社, 2001.

[14] BARIL G, BLANE C, PEBERE N AC impedance spectroscopy in characterizing time-dependent corrosion of AZ91 and AM 50 magnesium alloys: characterization with respect to their micro-structures [J] J Electrochem Soc, 2001, 148 (12): B489 – B496.

[15] 曹楚南 腐蚀电化学原理[M] 北京: 化学工业出版社, 2004.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20603049); 重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2005BB4019); 重庆市高等学校优秀中青年骨干教师资助计划

收稿日期: 2007-01-26; 修订日期: 2007-07-04

作者简介: 李凌杰(1974), 女, 教授, 博士, 研究方向为腐蚀电化学, 联系地址: 重庆大学化学化工学院(400044)。E-mail: ljli@cqu.edu.cn

(上接第 13 页)

[8] KORCALA A, BALA W, BRATKOWSKI A, et al. Electrical properties study of porous silicon layer prepared by electrochemical etching[J]. Optical Materials, 2006, 28(1– 2): 143– 146.

[9] VAKULENKO O V, KONDRATENKO S V, SHUTOV B M. Varistor-like current-voltage characteristic of porous silicon[J]. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 1999, 2(2): 88– 89.

[10] ANDERSON R C, MULLER R S, TOBIAS C W. Investigation of the electrical properties of porous silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3406– 3411.

[11] CHORIN M B, MOLLER F, KOCH F. Band alignment and

carrier injection at the porous silicon-crystalline silicon interface [J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(9): 4482– 4488.

[12] MDLER F, CHORIN M B, KOCH F. Post-treatment effects on electrical conduction in porous silicon[J]. Thin Solid Films, 1995, 255(1): 16– 19.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60371030; 60771019)

收稿日期: 2007-08-28; 修订日期: 2007-12-15

作者简介: 房振乾(1976), 男, 博士, 主要从事薄膜电子材料与 MEMS 器件的研究, 联系地址: 天津大学电子信息工程学院 05 春博 29 号信箱(300072)。