

镀液温度对 AZ31 镁合金表面锌钙系磷酸盐转化膜耐蚀性的影响

曾荣昌^{1,2}, 兰自栋²

- (1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266510;
2. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400050)

摘要: 采用化学沉积方法在 AZ31 镁合金表面制备锌钙系磷酸盐转化膜。利用扫描电子显微镜(SEM)和电化学方法研究镀液温度对镁合金 AZ31 表面磷酸盐转化膜表面形貌及其耐蚀性能的影响。利用电子能谱仪(EDS)、光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射仪(XRD)分析膜层化学成分、相结构。研究表明: 当温度为 50 时, 转化膜层晶粒均匀、完整, 耐蚀性较好, 膜层化学成分主要由 O、P、Zn 和 Mg 元素以及微量 Ca 组成, 主要相组成为 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; 锌钙磷酸盐转化膜比磷酸锌转化膜具有更小的晶粒和更好的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 磷酸盐转化膜; 镀液温度; 耐蚀性

中图分类号: TG174.46

文献标志码: A

Influence of bath temperature of conversion treatment process on corrosion resistance of zinc calcium phosphate conversion film on AZ31 magnesium alloy

ZENG Rong-chang^{1,2}, LAN Zi-dong²

- (1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: Zinc calcium phosphate conversion films were prepared via chemical deposition on AZ31 magnesium alloy. The influence of the temperature of phosphate baths on the surface morphologies of phosphate conversion films on AZ31 magnesium alloy and their corrosion resistance were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and potentiodynamic electrochemical tests, respectively. And the phase constitutes and chemical compositions of the coatings were analyzed by electron energy X-ray spectrum (EDS), X-ray photoelectron spectrum (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the chemical conversion coatings, which are mainly composed of $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, contain O, P, Zn and Mg as well as a trace of Ca. The phosphate conversion films are characterized to be homogenous fine grains and completely covered on the surface; and the corrosion resistance of the coatings obtained at the temperature of 50 is optimum. The calcium-containing phosphate conversion films with finer grains on magnesium alloy can more significantly enhance the corrosion resistance than zinc phosphate conversion films.

Key words: magnesium alloy; phosphate conversion film; bath temperature; corrosion resistance

镁合金具有密度小、比强度高、减振和阻尼性能好等优点, 可用于汽车、航天航空以及家用电器、计算机、通信电子器件等领域^[1]。但是, 由于镁是活泼金属, 电极电位较低(-2.37 V, vs SHE), 耐蚀性较差,

其应用受到明显制约^[1-2]。因此, 镁合金作为结构材料使用时必须进行适当的表面处理, 以提高其耐蚀性^[1]。

目前, 人们已研究了多种镁合金表面处理技术, 如阳极氧化^[3]、化学转化^[4]、铝扩散涂层^[5]等。化学转

化膜具有设备小、占地少、操作简单、成本低廉等优点。目前研究较多的化学转化膜体系包括磷酸盐转化膜^[6-7]、锡酸盐转化膜^[8]、稀土转化膜^[9]和有机酸转化膜^[10]等。已开发的镁合金磷酸盐转化膜有如下两种：1) 锌系磷化膜^[11]。锌系磷化膜主要由晶态的磷酸锌盐组成^[6]，涂层与基体结合良好，膜层均匀、完整，拥有一定孔隙率，可以与涂漆良好结合而受到关注。近年来，国内、外有不少相关报道^[4]。例如，ZHOU等^[7]对AZ91表面磷酸盐成膜机理进行了深入研究。研究表明^[6, 11]，磷化液成分对磷化膜的组成、形貌以及耐蚀性有明显的影 响。2) 锰系磷化膜。转化膜主要由非晶态的锰的氧化物、镁的氟化物或氢氧化物组成^[7, 12]。

钙离子在钢铁磷化膜中具有细化膜层结构、提高膜层耐蚀性等特点^[13]。刘锋等^[14]研究发现，钙可降低镁合金锰系磷化膜的粗糙度、增加致密性、提高耐蚀性。但是，目前有关含锌钙系磷酸盐却鲜见报道。因此，为了完善和探索锌系磷化膜工艺的实用性，提高磷化效率和磷化膜的质量，本文作者研究一种新型含钙锌系磷酸盐转化膜，主要研究镀液温度对镁合金AZ31表面磷化膜成分、表面形貌以及耐蚀性的影响。

1 实验

实验材料为挤压AZ31镁合金板材，主要成分如下(质量分数)：2.5%~3.0% Al，0.7%~1.3% Zn，Mn含量大于0.20%，Mg余量)。试样尺寸为35 mm×50

mm×2 mm。分别用200[#]、400[#]、800[#]金相水磨砂纸依次打磨平整，用蒸馏水洗净后在丙酮溶液中超声波清洗15 min。

磷化处理在恒温水浴箱中进行。磷化液成分如下：10~30 g/L Na₂HPO₄、4~6 g/L Zn(NO₃)₂、0.5~2 g/L Ca(NO₃)₂、3~5 g/L NaNO₂、0.5~2 g/L NaF。磷化工艺步骤为水砂纸打磨→水洗→碱性脱脂→水洗→酸性活化→水洗→表面活化→水洗→磷化处理→水洗→干燥。磷化工艺参数如下：pH值2.5、时间20 min。

使用JSM-6460LV型扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的表面形貌；采用电子能谱议(EDS)和ESCALAB250光电子能谱仪(XPS)表征膜层表面的化学成分；利用DX2500型X射线衍射仪(XRD)分析膜层的物相组成。应用EG&G 273型电化学仪测量极化曲线。采用三电极体系：试样为工作电极，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂电极。扫描范围为自腐蚀电位±300 mV/(vs SCE)，扫描速度为0.5 mV/s。电解液为3.5%(质量分数)NaCl溶液。

2 结果与分析

2.1 镀液温度对磷化膜形貌的影响

镀液温度对磷化膜表面形貌有重要的影响。随温度的升高，磷酸盐转化膜形貌由花瓣状向层片状晶体转变，且存在少量显微裂纹或孔隙(见图1)。镀液温度为40℃时，磷化膜呈现不连续花瓣状，结晶组织不均

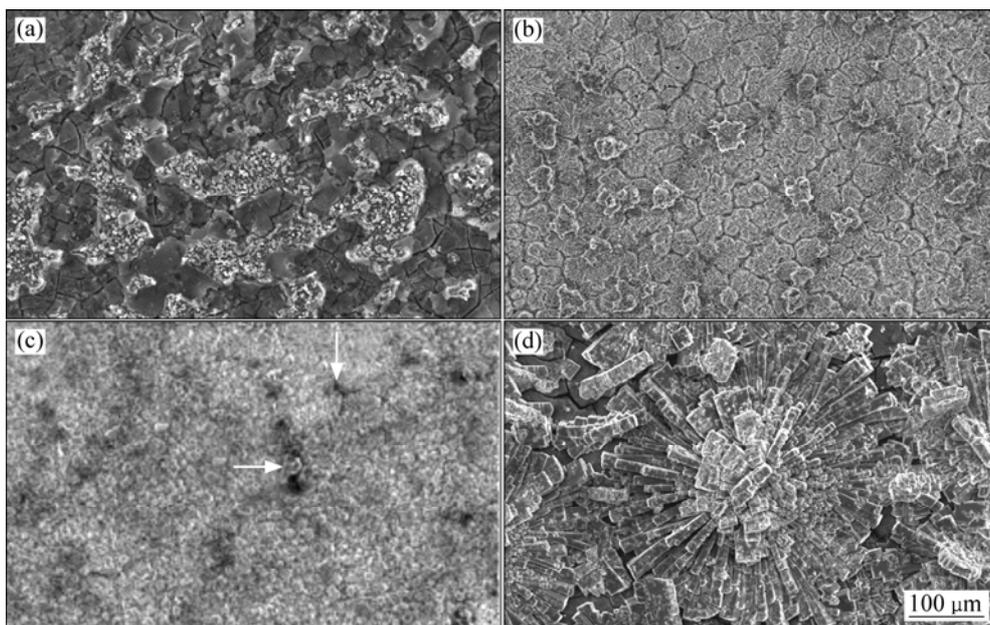


图1 不同温度下制备的膜层表面的SEM像

Fig.1 SEM images of surfaces of coatings obtained at various temperatures: (a) 40℃ ; (b) 50℃ ; (c) 60℃ ; (d) 70℃

匀,膜层不完整,有许多宽裂纹(见图 1(a))。当温度升高到 50 时,转化膜层呈现花瓣状,晶粒均匀、完整,表面微裂纹变得窄小(见图 1(b))。当温度继续升高到 60 时,膜层组织较为细密,但局部出现较粗的晶体(见图 1(c)水平箭头所指)或裂纹(见图 1(c)垂直箭头所指)。值得注意的是,当温度达到 70 时,膜层表面裂纹又有变宽趋势,且膜层晶粒异常粗化,并未完全覆盖镁合金基体,长条状晶体之间存在一定的孔隙率(见图 1(d))。

2.2 镀液温度对磷化膜磷酸锌含量的影响

磷化膜层中磷酸锌含量与溶液温度有关。能谱分析表明,镁合金表面磷酸盐膜层主要是锌和磷以及氧组成的磷酸锌盐(见表 1)。磷化膜层中磷液锌含量与镀液温度有关。当镀液温度为 40 时,锌含量仅为 1.35%,并且含有少量镁和铝。这说明磷化膜层不完整,部分基体裸露(见图 1(a));当温度上升到 50 时,膜层中锌含量达到最高值,33.97%;当温度继续升高到 60~70 时,由于磷化膜生长速度过快,磷化膜晶粒粗大、疏松,使得锌含量反而有所降低,只有 23.35%。

表 1 不同温度下制备的膜层的化学成分

Table 1 Chemical compositions of coatings obtained at various temperatures

Temperature/	Mass fraction/%				
	O	P	Zn	Mg	Al
40	89.18	4.73	1.35	3.99	0.75
50	50.16	15.87	33.97	-	-
60	63.22	7.71	29.07	-	-
70	64.23	12.42	23.35	-	-

应该指出的是,本实验中在锌系磷化液中加入了少量钙离子。但是,膜层 EDS 结果显示并不存在钙离子。究其原因,可能是膜层中钙离子含量太低。钙主要成膜初始阶段增加了形核点,起到了细化膜层结构的作用^[12, 15]。由膜层表面的 XPS 谱(见图 2)可见,膜层中还是存在微量的钙离子。有研究^[13]认为, Ca 2p_{3/2}(见图 2b)对应的化合物为 CaCO₃和 CaO, Ca 2p_{1/2}对应的化合物可能为一种无定形态磷酸钙盐。

2.3 镀液温度对磷化膜晶体结构的影响

镀液温度也影响膜层晶体结构。通过 XRD 对镁

合金磷化膜进行分析发现,膜层的主要成分是 Zn₃(PO₄)₂·4H₂O 和单质 Zn, Mg 为基体 α 相(见图 3)。单质 Zn 的存在是镁合金磷化锌膜有别于其它磷化膜

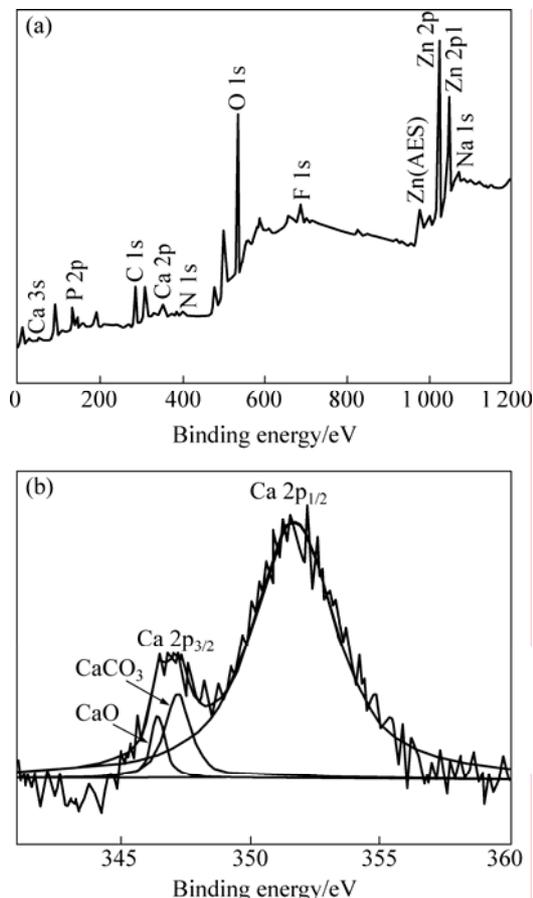


图 2 50 下得到的膜层的 XPS 扫描全谱和 Ca 2p 峰的扫描窄谱
Fig.2 XPS survey spectrum of coating obtained at 50 (a) and XPS narrow survey spectrum for Ca 2p (b)

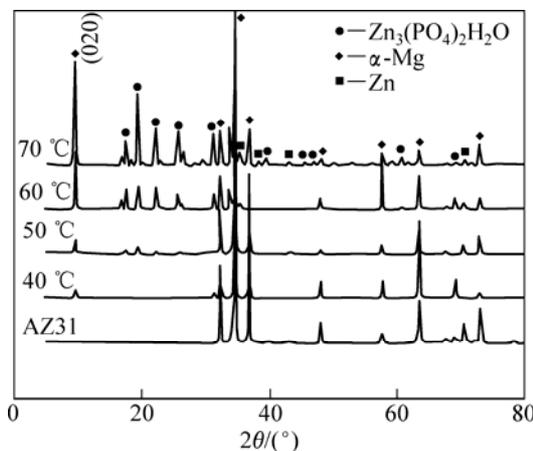


图 3 AZ31 基体及不同温度下制备的膜层的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of substrate and coatings obtained at various temperatures

的一个重要特征^[16]。这是因为,在磷化过程中镁合金表面微阴极区发生 Zn^{2+} 还原反应,单质 Zn 沉积在表面。

随着镀液温度的升高,膜层的晶体(020)晶面衍射峰的相对峰强度明显高于其它晶面的衍射峰强度,显示了晶体在生长过程中沿(020)晶面的择优取向。这就是图 1(d)中出现长条状结晶的原因。同时,Zn 单质的含量也随镀液温度的升高而增加。比较不同温度下膜层的衍射峰强度,镀液温度为 70 的磷化膜的 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 晶体各晶面衍射峰强度最强,说明 70 时晶体结晶度最高,晶粒组织粗大并存在空隙,反而影响其耐蚀性(见图 1(b)和(d))。

2.4 镀液温度对膜层耐蚀性的影响

依据 Tafel 原理,对极化曲线(见图 4)进行拟合所得电化学参数列于表 2 中。可见,膜层的自腐蚀电位 (φ_{corr}) 在 -1.54 和 -1.51 V 之间变化时,随着温度的升

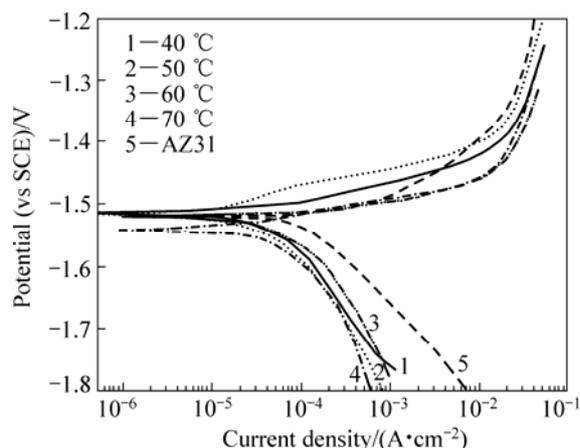


图 4 基体及不同温度下得到的膜层的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of substrate and coatings obtained at various temperatures

表 2 不同温度下制备的磷酸盐转化膜和基体的电化学参数

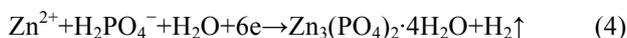
Table 2 Parameters of phosphate conversion films at various temperatures and substrate

Materials	Temperature/	φ_{corr} (vs SCE)/V	$J_{corr}/$ ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
Phosphate conversion film	40	-1.51	32.02
	50	-1.51	23.72
	60	-1.52	35.71
	70	-1.54	43.34
Substrate		-1.52	110.17

高,自腐蚀电位有向负方向移动的趋势。而腐蚀电流密度 (J_{corr}) 的变化趋势为先减后增,即当温度为 50 时, J_{corr} 达到最小值,此时磷化膜层耐蚀性最好;当温度达到 70 时,磷化膜结晶组织粗大、疏松,存在空隙,耐蚀性降低。这一结果与膜层的表面形貌相吻合。但与 AZ31 基体相比,膜层还是有效地提高了基体的耐蚀性。

3 讨论

研究表明^[6]:镁合金表面磷化膜存在基体镁溶解及磷化膜沉淀两反应,并两反应同时进行。实验初期,镁合金表面发生阳极的溶解,并可见气泡产生,这是阴极发生析氢反应所致。同时,在酸性条件下 (pH=2.5),磷酸根发生水解, $H_2PO_4^-$ 是主要产物。随着阴极氢气的析出,使基体表面 pH 值升高,不溶性磷酸盐形成。镁合金表面锌系磷化膜的主要反应如下^[6, 14, 17]:



NIU 等^[16]研究发现,式(1)和(4)同时进行,且单质 Zn 沉积在膜层 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的空隙里。根据 XRD 分析可知,式(4)的产物 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 是膜层的主要成分。

式(4)中磷化膜的平衡常数 K 如下:

$$K = \frac{p^2(H_2)}{[Zn^{2+}]^3 [H_2PO_4^-]^2} \quad (5)$$

式中: $[Zn^{2+}]$ 和 $[H_2PO_4^-]$ 为 Zn^{2+} 和 $H_2PO_4^-$ 的浓度, $p(H_2)$ 为 H_2 的分压。

根据阿累尼乌斯方程,反应速率常数 k 是温度 (T) 的函数,反应(4)可以认为是一个可逆反应,因此对于反应(4)有:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6)$$

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{a-1}}{RT^2} \quad (7)$$

式中: k_1 和 k_{-1} 是反应(4)正向和逆向反应速率常数, R 为摩尔气体常数 ($kJ \cdot mol^{-1}$), T 为绝对温度, E_{a1} 和 E_{a-1}

是反应(4)正向和逆向反应活化能。将式(6)和式(7)相减得:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_{-1}}}{dT} = \frac{E_{a1} - E_{a-1}}{RT^2} \quad (8)$$

同时,平衡常数 K 可表示如下:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (9)$$

把式(9)代入式(8)中得出:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_{a1} - E_{a-1}}{RT^2} \quad (10)$$

对式(10)进行不定积分得:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

式中: $E_a = (E_{a1} - E_{a-1})$ 为活化能, A 为指前因子。

因此,从式(11)可以得出, K 值随温度的变化而变化。磷化过程是一吸热过程,升高温度使 K 值增大。 K 值增大,有利于磷化膜的形成^[18]。同时,升高温度,促进了磷酸的水解反应,增大了溶液中 $H_2PO_4^-$ 的浓

度,从而促进了基体表面的阳极氧化过程,加快了整个磷化速度。同时,升高温度也有利于磷化液中反应分子的热运动,从而也大大加快了磷化速度^[17]。但是,对于不同的磷化体系,磷化温度应控制在一定的范围内,温度过低或过高都将影响磷化膜的质量。根据本实验的磷化体系,从成膜质量及其耐蚀性来看,温度应控制在 50 左右较为合适。

与镁合金锌系磷酸盐膜工艺(工艺 1)比较可知,含钙磷酸盐膜层(工艺 2)耐蚀性能高一个数量级(见表 3)。尽管膜层中引入微量钙离子,得到的镁合金表面转化膜形貌基本相似,但加钙后,膜层晶粒似乎变得更细小(见图 5)。这表明,钙离子的存在的确可起到细化膜层的作用^[12, 15]。膜层晶粒越均匀、致密,其耐蚀性就越好。

4 结论

1) 温度为 50 时,含钙磷化膜晶粒较小,膜层完整,耐蚀性最好。因此,从膜层质量和耐蚀性两方面考虑,磷化温度应控制在 50 左右为宜。

表 3 锌系磷酸盐转化膜在 3.5% NaCl 中耐蚀性比较^[4, 18]

Table 3 Comparison of corrosion resistance of zinc phosphate conversion films to 3.5%NaCl solution^[4, 18]

Technique No.	Bath composition	Parameter	Material	$J_{corr}/(mA \cdot cm^{-2})$
1 ^[18]	20 g/L Na ₂ HPO ₄ , 7.4 mL/L H ₃ PO ₄ , 3 g/L NaNO ₂ , 1.84 g/L NaNO ₃ , 5 g/L Zn(NO ₃) ₂ , 1 g/L NaF	50 , 30 min	ZK60	0.70
2	10 g/L Na ₂ HPO ₄ , 4 g/L NaNO ₂ , 2 g/L Ca(NO ₃) ₂ , 6 g/L Zn(NO ₃) ₂ , 2 g/L NaF	pH=2.5, 50 , 20 min	AZ31	0.02

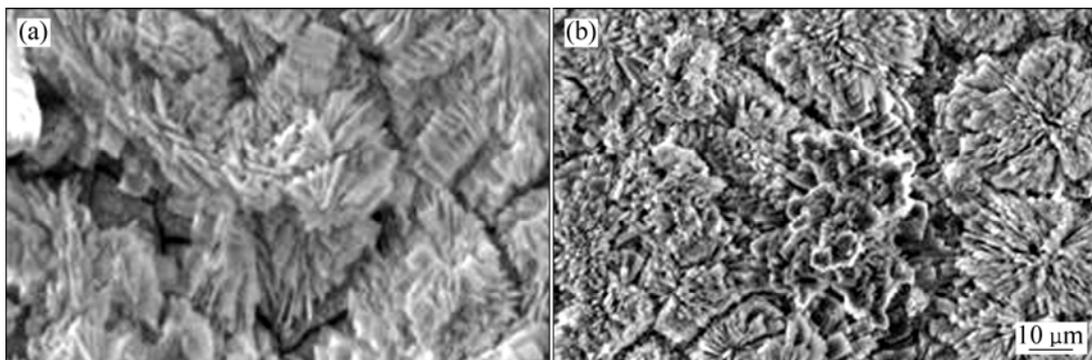


图 5 镁合金经不同化学转化处理工艺所得膜层的 SEM 像

Fig.5 SEM images of coatings on Mg alloys by two processes: (a) Technique 1^[18]; (b) Technique 2

2) 含钙磷酸锌盐膜层主要由 O、P、Zn 和 Mg 元素以及微量钙元素组成, 主要相组成为 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 。最佳质量膜层为花瓣状形貌。

3) 锌钙系磷酸盐转化膜可明显提高镁合金耐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 曾荣昌, 柯伟, 徐永波, 韩恩厚, 朱自勇. 镁合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673-685.
ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, HAN En-hou, ZHU Zi-yong. Recent development and application of magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 673-685.
- [2] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion. A framework for improved alloy performance[J]. Adv Eng Mater, 2003, 5(12): 837-858.
- [3] BLAWERT C, DIETZEL W, GHALI E, SONG G L. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments[J]. Adv Eng Mater, 2006, 8(6): 511-533.
- [4] 曾荣昌, 兰自栋, 陈君, 莫鲜花, 韩恩厚. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 397-404.
ZENG Rong-chang, LAN Zi-dong, CHEN Jun, MO Xian-hua, HAN En-hou. Process of chemical conversion coatings on magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 397-404.
- [5] ZHU Li-qun, SONG Guang-ling. Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by an aluminium-alloyed coating[J]. Surf Coat Technol, 2006, 200(8): 2834-2840.
- [6] KOUISNI L, AZZI M, ZERTOUBI M, DALARD F, MAXIMOVITCH S. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 (part): Study of the formation and the growth of zinc phosphate films[J]. Surf Coat Technol, 2004, 185(1): 58-67.
- [7] ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, HAN En-hou, KE Wei. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy[J]. Corros Sci, 2008, 50(2): 329-337.
- [8] LIN C S, LIN H C, LIN K M, LAI W C. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys[J]. Corros Sci, 2006, 48(1): 93-109.
- [9] ARDELEAN H, FRATEUR I, MARCUS P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium based conversion coatings[J]. Corros Sci, 2008, 50(7): 1907-1918.
- [10] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究(). pH 值对镁合金植酸转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 275-277.
CUI Xiu-fang, LI Qing-fen. Study on phytic acid conversion coatings for magnesium alloy(). Influence of pH on phytic acid conversion coatings on magnesium alloy[J]. Corros Sci Prot Technol, 2007, 19(4): 275-277.
- [11] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, JIANG Z H. Influence of pH of phosphating bath on the zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Adv Eng Mater, 2006, 8(1/2): 123-127.
- [12] UMEHARA H, TAKAYA M, TERAUCH S. Chrome-free surface treatments for magnesium alloy[J]. Surf Coat Technol, 2003, 169/170: 666-669.
- [13] BHAR G N, DEBNATH N C, ROY S. Effects of calcium ions on the morphology and corrosion resistance of zinc-phosphated steel[J]. Surf Coat Technol, 1988, 35(1/2): 171-179.
- [14] 刘锋, 单大勇, 韩恩厚, 刘常升. 钙对镁合金表面锰系转化膜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1825-1830.
LIU Feng, SHAN Da-yong, HAN En-hou, LIU Chang-sheng. Effect of Ca^{2+} on phosphate conversion coating on magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1825-1830.
- [15] NAIR U B. Calcium as a phosphateing additive — An overview[J]. Met Finish, 1995, 93(3): 40-41.
- [16] NIU L Y, JIANG Z H, LI G Y, GU C D, LIAN J S. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surf Coat Technol, 2006, 200(9): 3021-3026.
- [17] 牛丽媛. 镁合金锌系复合磷化膜成膜机理、微观结构及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2006: 71-72.
NIU Li-yuan. Investigation on film formation mechanism, microstructure and performances of complex zinc phosphate coatings of magnesium alloy[D]. Jilin: Jilin University, 2006: 71-72.
- [18] 程英亮, 吴海兰, 李玲玲, 陈振华, 王慧敏, 张昭, 吴有伍. ZK60 镁合金磷酸盐及锡酸盐化学转化膜[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 676-682.
CHEN Ying-liang, WU Hai-lan, LI Ling-ling, CHEN Zhen-hua, WANG Hui-min, ZHANG Zhao, WU You-wu. Phosphate and stannate chemical conversion coatings on ZK60 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 676-682.

(编辑 龙怀中)