

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.007

## 硝酸铈对镁合金钙系磷化膜耐蚀性的影响

宋政伟, 徐克瑾, 张胜健

(太原工业学院 化学与化工系, 山西 太原 030008)

**摘要:** 为了解决镁合金耐蚀性差的问题, 通过向钙系磷化液中添加少量硝酸铈以获得高耐蚀的磷化层。采用 SEM、XRD、EDS 对磷化层进行形貌和成分的特征, 采用极化曲线和浸泡析氢实验对磷化层的耐蚀性进行测定。结果显示, 磷化层的主要组成为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 硝酸铈的添加不影响磷化层的成分。当硝酸铈的加入量为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 所得的磷化层结晶细且致密, 磷化层厚度均一 (约  $26 \mu\text{m}$ )。磷化层在 3.5 % 氯化钠溶液中的腐蚀电流密度为  $1.4 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 浸泡 165 h 时, 析氢量为  $0.6 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。与基底及未添加硝酸铈的磷化层相比, 添加硝酸铈的磷化层耐蚀性有所提升。

**关键词:** 镁合金; 磷化; 耐蚀性

**中图分类号:** TB304

**文献标识码:** A

## Effect of Cerium Nitrate on Corrosion Resistance of Ca-Based Phosphating Films on Magnesium Alloys

SONG Zhengwei, XU Kejin, ZHANG Shengjian

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** To solve the problem of poor corrosion resistance of the phosphating layer on Mg alloy, a small amount of cerium nitrate was added to the calcium-based phosphating solution to obtain a phosphating layer with high corrosion resistance. The morphology and composition of the phosphating layer were characterized by SEM, XRD, and EDS, and the corrosion resistance of the phosphating layer was measured by polarization curve and immersion hydrogen evolution experiment. The test results showed that the main composition of the phosphating layer is  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and the addition of cerium nitrate does not affect the composition of the phosphating layer. When the addition amount of cerium nitrate is  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the obtained phosphating layer has fine and dense crystals, and the thickness of the phosphating layer is uniform (about  $26 \mu\text{m}$ ). The corrosion current density of the phosphating layer in 3.5% NaCl solution is  $1.4 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and the hydrogen evolution amount is  $0.6 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$  when it is soaked in NaCl solution for 165 h. The corrosion resistance of the phosphating layer with cerium nitrate added is improved when compared with the substrate or the phosphating layer without cerium nitrate added.

**Keywords:** magnesium alloy; phosphating; corrosion resistance

镁合金材料由于具有比强度高、密度小、生物相容性好等性能<sup>[1]</sup>, 在交通运输、电子和医疗方面具有

收稿日期: 2022-06-21

修回日期: 2022-07-26

作者简介: 宋政伟, email: adsszw@163.com.

基金项目: 山西省教育厅科技创新项目(2020L0656); 太原工业学院大学生创新创业项目(2022)

很大的应用潜力。但是耐蚀性差却成为其广泛应用的最大阻碍,提升镁合金的耐蚀性成为镁合金行业发展亟需解决的问题<sup>[2]</sup>。

表面处理是提升镁合金其耐蚀性的一种主要方式,常见的表面处理方式有电镀<sup>[3]</sup>、化学镀<sup>[4]</sup>、有机涂层、阳极氧化、表面转化膜等。表面转化膜具有工艺简单和处理成本低等特点,成为工业中最为常用的一种表面处理方式。但是上世纪最常用的铬系转化膜具有较大的生物毒性<sup>[5]</sup>,现已被多数国家禁止使用,环保型的转化膜更适合当今社会。磷化膜被认为是替代铬化膜的最有潜力的表面转化膜。常见的磷化有锌系、稀土系、钙系等<sup>[6-8]</sup>,钙系磷化层成分与骨骼成分相近,不存在生物毒性离子<sup>[9]</sup>,具有更好的生物相容性。但是相对于铬转化膜,磷化层的耐蚀性相对较差<sup>[10]</sup>。如何进一步提升磷化层的耐蚀性是当前研究的热点。据文献报道<sup>[11-14]</sup>,稀土元素的添加能细化结晶,促进磷化层的形成,从而提升磷化膜的耐蚀性。Zeng R C 等<sup>[15]</sup>向 Ca-Zn 磷化液中添加 1.0 g/L 的硝酸铈,发现铈离子能够促进 Ca 的均匀分布,所形成的磷化层的更加致密,磷化层中含有  $\text{CePO}_4$  和  $\text{CeF}_3$  化合物。而其他研究表明,少量的铈离子添加不影响磷化层的成分却能够提升磷化层的致密性<sup>[16-17]</sup>。由此可见,铈的添加量不仅会影响磷化层的致密性,且对磷化层的成分会产生影响。能否通过控制铈的添加量,在提升钙系磷化层耐蚀性的同时不影响其成分,是本研究的重点。

本文以提升镁合金钙系磷化耐蚀性为目的,通过向磷化液中添加少量硝酸铈,以获得具有更加致密结构的磷化层。并对磷化层的结构和耐蚀性做了进一步研究。能够为镁合金的进一步应用起到一定的推动作用。

## 1 实验部分

### 1.1 工艺流程

镁合金 AZ31B→打磨→冷水洗→碱洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→磷化

### 1.2 磷化层的制备

实验材料为 AZ31B,切成 20 mm×30 mm 的长方形,用砂纸(600#,1200#)依次进行打磨,去除表面氧化层。

碱洗液主要成分为  $\text{NaCO}_3$  和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,碱洗温度 70 °C,去除表面油污。

酸洗液主要成分为磷酸和硝酸,在室温下酸洗 10 s,进一步去除表面新形成的氧化层,暴露镁合金基底。

基础磷化液的成分为 20 g·L<sup>-1</sup>  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和 25 g·L<sup>-1</sup>  $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ ,磷化温度 55 °C,pH 值 3,磷化时间 20 min,所得的试样记为基础磷化层。为了研究硝酸铈的添加量,分别向磷化液中加入 50 mg·L<sup>-1</sup>,100 mg·L<sup>-1</sup>,150 mg·L<sup>-1</sup>,200 mg·L<sup>-1</sup>,250 mg·L<sup>-1</sup> 的硝酸铈。

### 1.3 涂层的表征

#### 1.3.1 形貌及结构表征

采用 X 射线粉末衍射仪(Smartlab (9 kW),日本理学株式会社)对磷化层的物相组成进行分析,阳极靶材为铜( $\lambda=0.15405\text{ nm}$ ),扫描速率为 0.33 °·s<sup>-1</sup>。

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7200F,日本捷欧路)和能量色散谱仪对磷化层的微观结构和成分进行表征。

#### 1.3.2 耐蚀性测定

采用 PARSTAT MC 电化学工作站(Princeton,美国)对涂层的耐蚀性进行测定。电解液为 3.5 % 的氯化钠溶液,对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极,试样为研究电极,暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>。待开路电位稳定后测定极化曲线,极化范围±400 mV(相对于开路电位),扫描速率为 1 mV·s<sup>-1</sup>。

采用析氢实验进一步确定试样的耐蚀性,腐蚀液为 3.5 % 氯化钠溶液,将试样浸入到 500 mL 的电解液中,收集所产生的氢气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝酸铈对磷化层形貌的影响

图 1 为不同硝酸铈添加量时,磷化层的表面形貌图。从图 1(a)中可以看出,基础磷化层结晶粗大,磷化层由形核点开始发散状长大,但是由于初始形核点较少,表面存在未完全覆盖区域。添加硝酸铈与基础磷化层相比,整体晶体尺寸减小。随着添加量从 50 mg·L<sup>-1</sup> 逐步增加到 250 mg·L<sup>-1</sup>,晶粒呈现增大的趋势。当添加量为 50 mg·L<sup>-1</sup> 时,晶体尺寸最小,但是堆叠较为松散;添加量增大到 100~150 mg·L<sup>-1</sup> 时,堆叠更为紧密,其中 100 mg·L<sup>-1</sup> 时结晶更细;添加量到 200~250 mg·L<sup>-1</sup> 时,结晶进一步粗大,且出现未覆盖区域,在 250 mg·L<sup>-1</sup> 时,未覆盖区域内出现更为细小的菊花瓣状结晶。

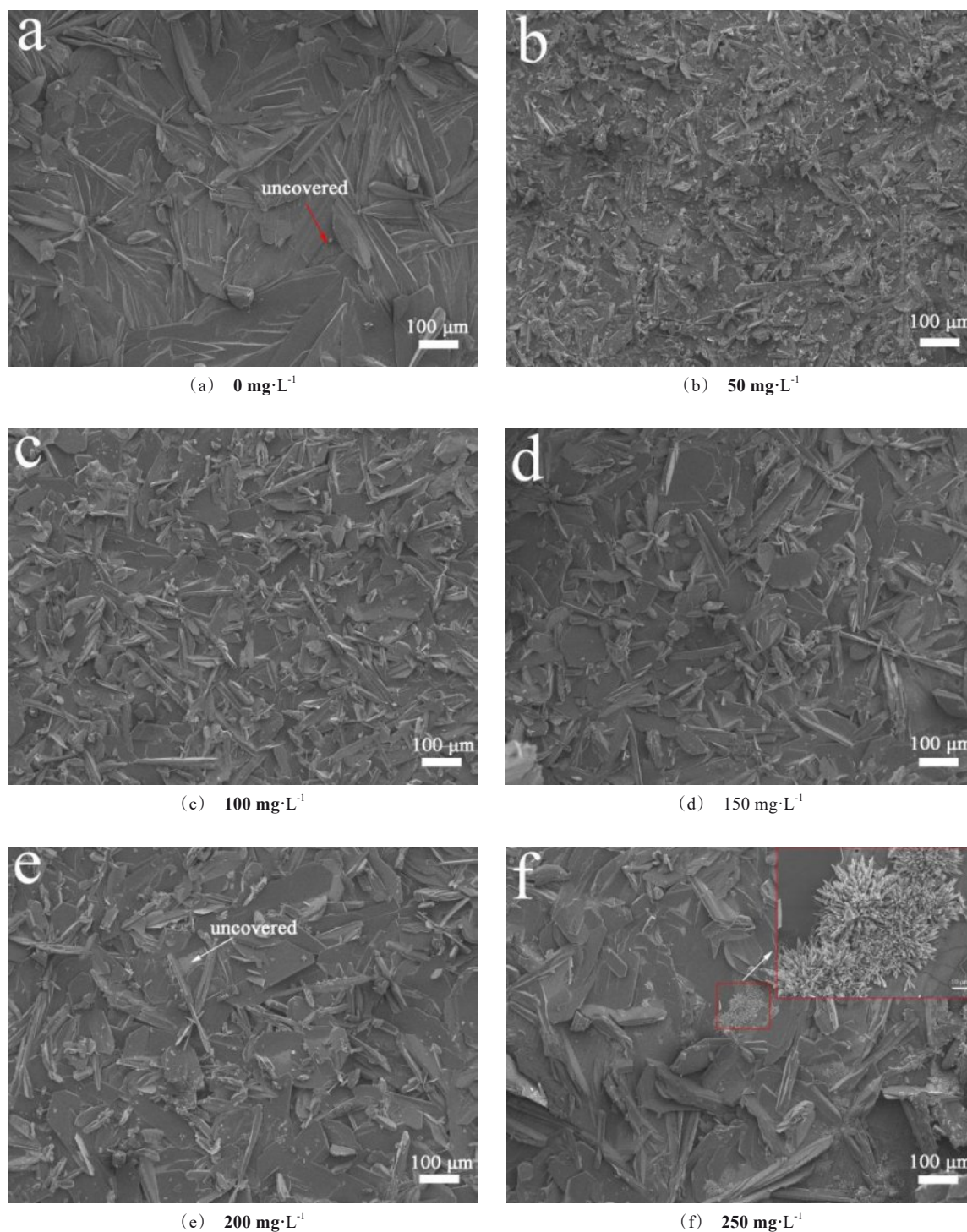


图1 不同硝酸铈添加量制备的磷化层形貌

Fig.1 Morphology of phosphating layers prepared with different addition amount of cerium nitrate

## 2.2 硝酸铈对磷化层物相的影响

图2为磷化层的XRD谱图,从图中可以看出,添加硝酸铈的磷化层与基础磷化层的衍射峰位置基

本一致,偏移角度低于 $0.2^\circ$ ,说明硝酸铈的添加对磷化层的组成影响较小。衍射峰与标准卡片(PDF# 72-1240)峰位置相一致,磷化层的主要成分为



$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。相对于基础磷化层,在  $10.5^\circ$  左右 (002) 晶面的衍射峰强度在不同添加量时有明显的改变,衍射峰强度先减弱后增强,说明涂层的结晶程

度先减小后增加,当添加量为  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时结晶度最差,涂层无序性增加。说明添加硝酸铈会影响磷化层的结晶状态,对晶体的生长方向有影响。

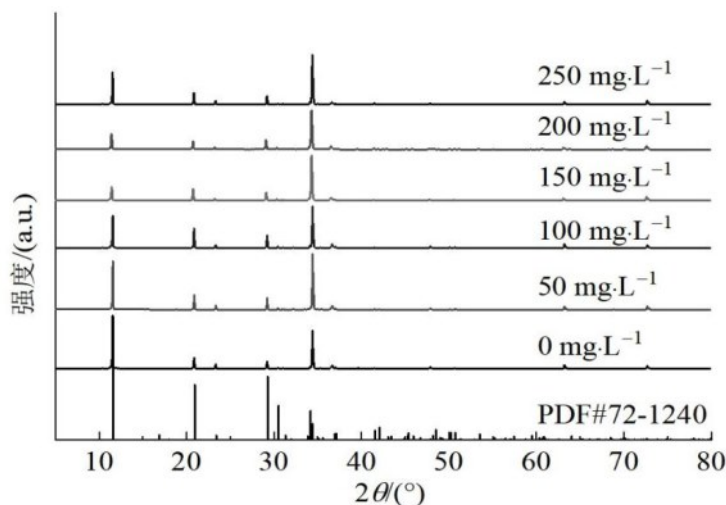


图 2 磷化层 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of phosphating layers

### 2.3 硝酸铈对磷化层耐蚀性的影响

图 3(a) 为磷化层在氯化钠溶液中的极化曲线,从图中可以看出,添加硝酸铈的磷化层极化曲线形状相似,与基础磷化层相比,阳极区呈现钝化特征。图 3(b) 为拟合所得腐蚀电位和腐蚀电流密度与添加量之间的关系,可以看出,腐蚀电位差异不大。相

对于未添加硝酸铈的磷化层,添加后腐蚀电流密度都有所降低,其中当添加量为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,对应的腐蚀电流密度最低,约为  $1.4 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,降低为基础磷化层的 1/3 左右,说明所得的磷化层耐蚀性最佳。

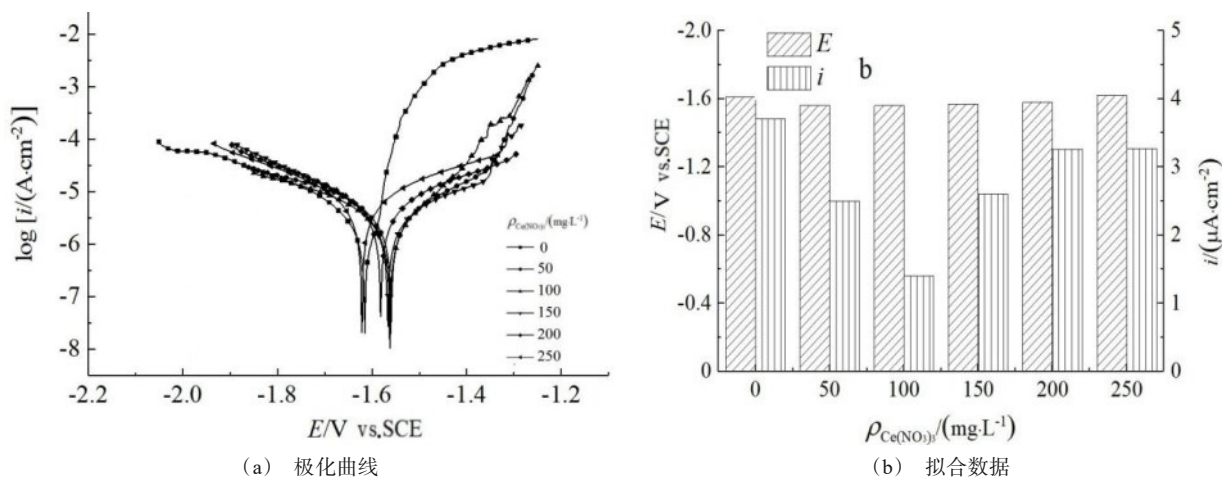


图 3 磷化层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线及拟合数据

Fig.3 Polarization curve and fitting data of phosphide layers in 3.5% sodium chloride solution

### 2.4 磷化层的截面形貌及成分

涂层的耐蚀性与涂层的厚度和孔隙率密切相

关,因此,测定了基础磷化层和添加  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸铈的磷化层的截面形貌和成分,结果见图 4。图 4

(a)为基础磷化层截面形貌,可以看出:基础磷化层不同位置厚度不均一,厚度分布从 $14\ \mu\text{m}$ 到 $20\ \mu\text{m}$ 。图4(b)为添加 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铈的磷化层的截面形貌,可以看出,添加硝酸铈后,磷化层的厚度增厚至

$26\ \mu\text{m}$ ,且厚度分布相对均一,说明添加硝酸铈后磷化层的生长速度更快。更厚且结晶更细的磷化层能够为基底提供更好的保护,该结果与极化曲线结果一致。

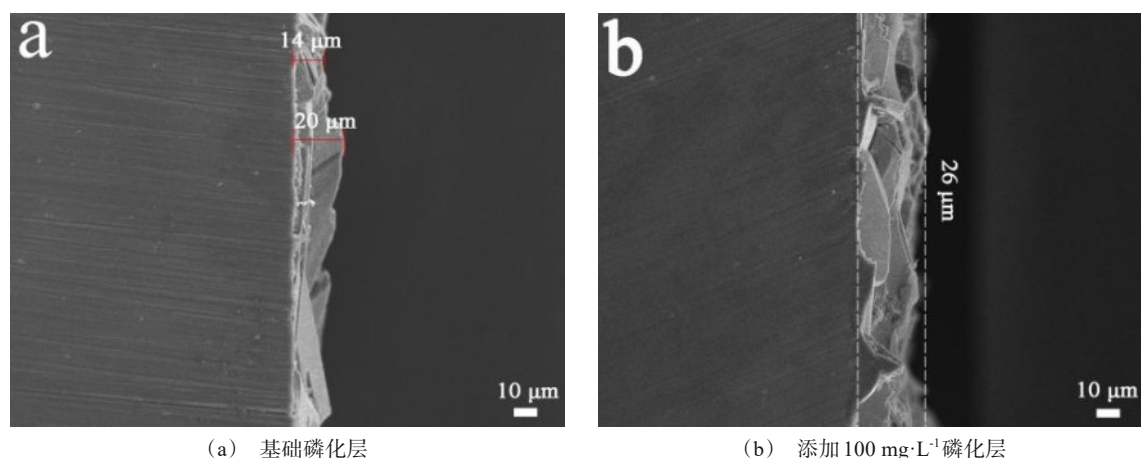


图4 磷化层截面形貌及成分

Fig.4 Cross-sectional morphology and composition of phosphating layers

图5(a)和5(b)为磷化层EDS谱和元素相对含量图,从图5(a)中可以看出,添加硝酸铈和基础磷化层的主要成分均为C、O、P和Ca四种元素,未出现Ce的特征峰。从图5(b)可以看出,相对于未添加

的磷化层,添加之后Ca和P的含量增加,氧的含量有所降低,说明磷化层中Ca盐比重增大,磷化层厚度增加。

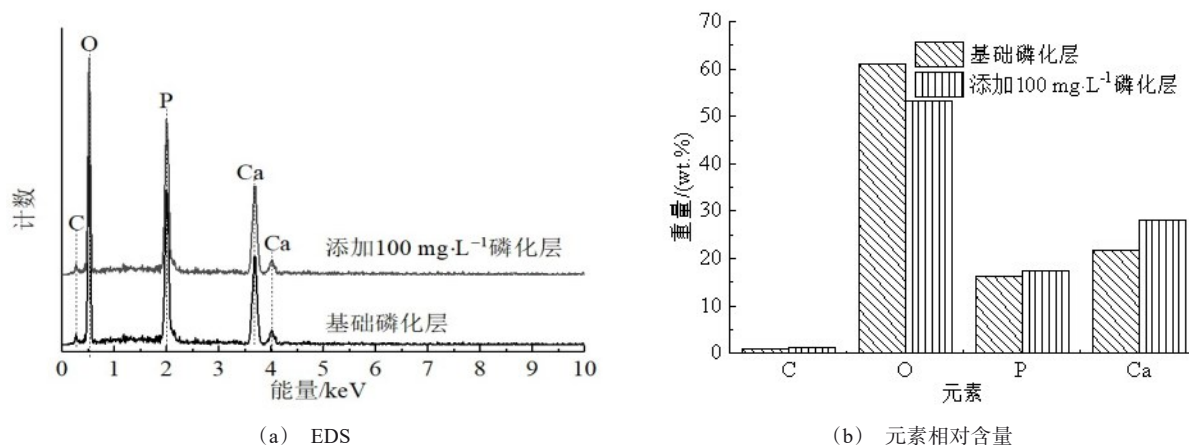


图5 磷化层成分及各元素含量

Fig.5 Composition of phosphating layers and content of each element

## 2.5 腐蚀形貌及成分

图6为极化后未添加和添加 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铈的磷化层表面形貌图。从图6(a)中可以看出,未添加硝酸铈的磷化层在极化后表面出现明显的腐蚀

坑,腐蚀发生在磷化层未覆盖的位置。而添加 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铈的磷化层极化后未看到有腐蚀点出现。

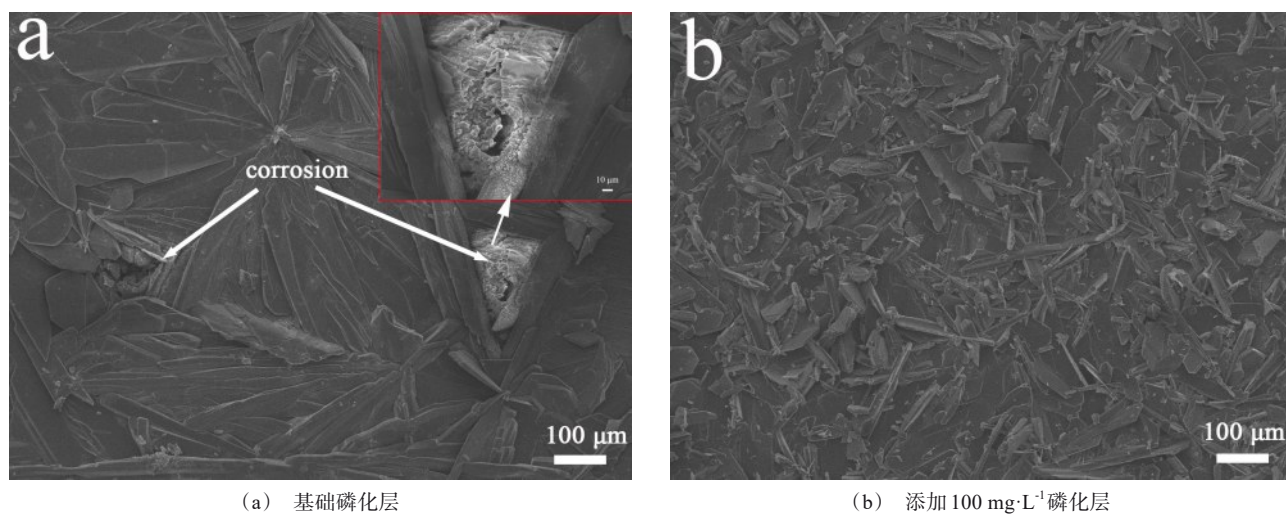


图 6 极化后磷化层表面形貌

Fig.5 Surface morphology phosphating layers after polarization

采用EDS对磷化层的成分进行了分析,结果见图7(a)和7(b)。从图中可以看出,基础磷化层的成分中含有Mg和Na元素,说明腐蚀溶液穿过磷化层与基底接触,使基底发生腐蚀。而添加硝酸铈的磷

化层成分不含Mg和Na,说明基底未发生腐蚀。也进一步说明添加硝酸铈后磷化层的耐蚀性有所提升。

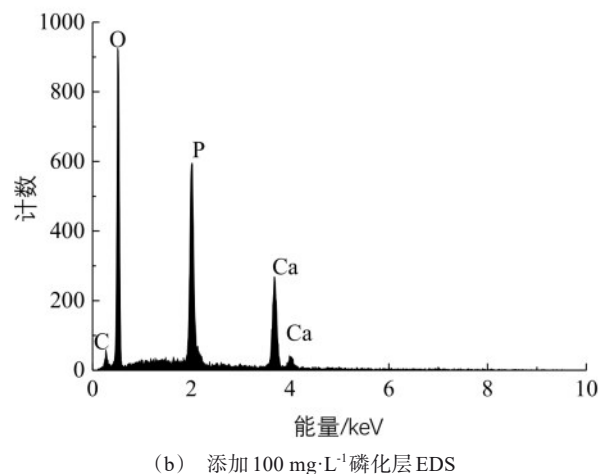
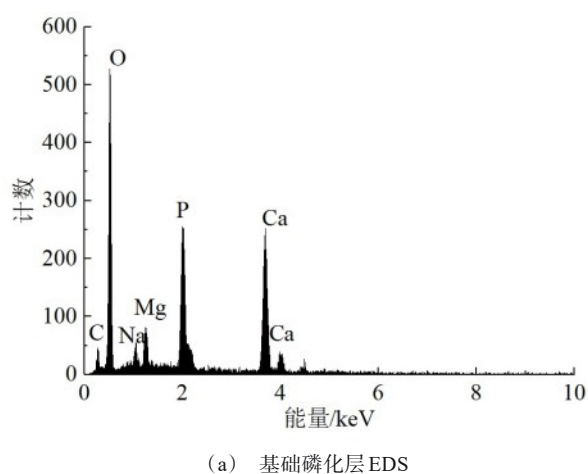


图 7 极化后磷化层表面形貌及成分

Fig.7 Composition of phosphating layers after polarization and content of each element

## 2.6 腐蚀析氢量

图8为不同试样在3.5%氯化钠溶液中浸泡所得的析氢曲线。可以看出,基底镁合金的析氢量与浸泡时间呈线性关系,当浸泡时间为165 h时,析氢量约为23 mL·cm<sup>-2</sup>。基础磷化层和添加100 mg·L<sup>-1</sup>硝酸铈的磷化层在浸泡时间低于50 h时,析氢量相

同,约为0.25 mL·cm<sup>-2</sup>。浸泡时间长于50 h,析氢量出现明显差异。当浸泡时间为165 h时,基础磷化层的析氢量约为2.1 mL·cm<sup>-2</sup>,而添加硝酸铈的磷化层的析氢量仅为0.6 mL·cm<sup>-2</sup>,进一步说明加入硝酸铈后能够提升磷化层的耐蚀性。

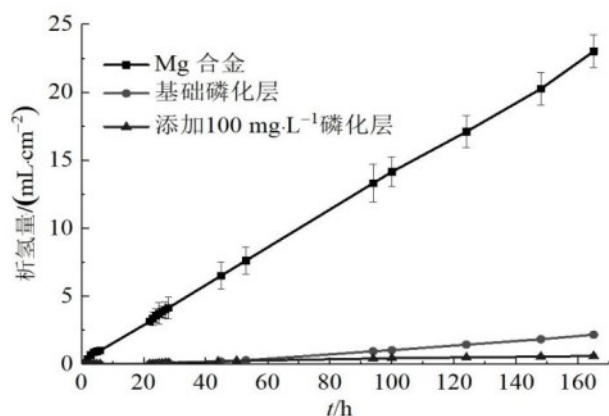
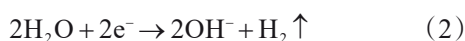


图8 试样在3.5%氯化钠溶液中的析氢量随时间变化曲线

Fig.8 The dependence of evolved hydrogen for samples in 3.5 % NaCl solution on immersion time

## 2.7 磷化机理

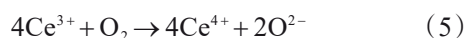
从上述测试结果可以看出,适量的硝酸铈添加能够加快磷化层的形成,同时细化结晶,使磷化层致密,从而提升磷化层的耐蚀性,但是基本不会影响磷化层的成分,这与文献结论一致。当镁合金放入基础磷化液中时,镁合金表面会发生溶解<sup>[18]</sup>,发生反应(1)和(2)。



镁合金表面碱性增高,溶液中的 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 与表面的 $\text{OH}^-$ 反应生成 $\text{HPO}_4^{2-}$ ,见(3), $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{HPO}_4^{2-}$ 反应沉积在镁合金表面<sup>[19]</sup>,最终形成磷化层,见(4)。



添加少量硝酸铈之后,由于稀土的特性,使稀土元素价态稳定在3价或4价,见反应(5)和(6)。促进氧的传递从而促进阴极反应<sup>[20-21]</sup>,使镁合金表面pH值上升,初始形核数增多,从而细化结晶并加快磷化层的沉积。由于硝酸铈的添加量很小,只在初始形核过程中起到作用,不参与磷化层的后续成膜反应,所以在磷化层中未检测到,XRD和EDS结果证明了这一点,与文献报道结果相一致<sup>[10]</sup>。



当硝酸铈添加量过多时,会与溶液中的磷酸根反应在镁合金表面形成大量的沉积物 $\text{CePO}_4$ ,该沉积物会抑制阳极过程<sup>[16-17]</sup>,从而抑制成核数量,导致试样表面出现未覆盖磷化层的区域。

## 3 结论

(1)适量硝酸铈添加能够细化结晶,加快磷化层的沉积。过量的硝酸铈不利于磷化层沉积。

(2)硝酸铈的添加影响磷化层的结晶状态,不影响磷化层的化学组成。

(2)当硝酸铈的添加量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,所得磷化层结晶细致,表面孔隙少,磷化层厚度均一,约为 $26 \mu\text{m}$ 。相对于基底和基础磷化层,在氯化钠溶液中,添加后的磷化层具有更小的腐蚀电流密度和更少的析氢量,具有更好的耐蚀性。

## 参考文献

- [1] Du H Y, Ren X J, Pan D, et al. Effect of phosphating solution pH value on the formation of phosphate conversion coatings for corrosion behaviors on AZ91D[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(2): 401-414.
- [2] Ye C H, Xi T F, Zheng Y F, et al. In vitro corrosion and biocompatibility of phosphating modified WE43 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 996-1001.
- [3] Chen L, Yang Y, Wang G, et al. Design and fabrication of a sandwichlike Zn/Cu/Al - Zr coating for superior anticorrosive protection performance of ZM5 Mg alloy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(34): 41120-41130.
- [4] Chen C A, Jian S Y, Lu C H, et al. Evaluation of microstructural effects on corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy with a MAO coating and electroless Ni-P plating[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 13902-13913.
- [5] 卢勇, 冯辉霞, 张晓芳. 金属表面植酸转化膜研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(9): 1455-1461.
- [6] 陈力, 郑辉, 刘东岳, 等. 镁合金表面锌系磷化膜及硅酸盐封闭工艺与性能[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 1-6.
- [7] 李佳霖, 郝建军, 牟世辉.  $\text{Fe}^{2+}$  对镁合金电化学磷化改性研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 1-4.
- [8] 徐洛民, 王昕, 雷黎, 等. AZ31 镁铝合金铈盐转化膜的致密化处理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(11): 3135-3140.
- [9] Liu D, Li Y, Zhou Y, et al. The preparation, characterization and formation mechanism of a calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy AZ91D[J]. Materials (Basel), 2018, 11(6): 908.



- [10] Dianmai Z, Lei J, Meiting W, et al. Effects of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  concentration and silicate sealing treatment on calcium phosphating film on surface of Mg-Zn-Y-Ca alloy for high speed railway corbel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(6): 849-856.
- [11] 郭国才, 莫振宇, 吴清源, 等. 稀土铈对中温锌系磷化的影响[J]. 电镀与环保, 2018, 38(4): 37-41.
- [12] 吴宝程, 吴涛, 王艺. 硝酸镧对 16Mn 钢锌-锰系磷化膜耐蚀性的影响[J]. 无机盐工业, 2021, 53(9): 72-75.
- [13] 张海峰, 刘双枝, 王芳, 等. 稀土硝酸镧对 6061 铝合金原位磷化涂层性能和表面形貌的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(1): 49-52.
- [14] 张圣麟, 张小麟. 稀土硝酸盐促进的铝合金锌系磷化成膜过程[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(10): 599-601.
- [15] Zeng R C, Hu Y, Zhang F, et al. Corrosion resistance of cerium-doped zinc calcium phosphate chemical conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(2): 472-483.
- [16] Zhang S L, Zhang X L, Chen H H, et al. The role of rare earth nitrate (REN) in phosphating of aluminum alloy[J]. Metal Finishing, 2007, 105(6): 39-45.
- [17] Zhang S L, Zhang X L, Zhang M M. Zinc phosphating of 6061-Al alloy using REN as additive[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(1): 110-114.
- [18] Zeng R C, Lan Z D, Kong L H, et al. Characterization of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings and their influences on corrosion resistance of AZ31 alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(11): 3347-3355.
- [19] Su Y C, Guo Y T, Huang Z L, et al. Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307(12): 99-108.
- [20] Kuang J. Advance effect of rare earth nitrates on green process of phosphating[J]. Advanced Materials Research, 2013, 838-841(11): 2802-2805.
- [21] Zhang X L, Zhang S L, Lei Y. Corrosion resistance of in-situ phosphatizing organic coating modified with rare earth oxide nanoparticles[J]. Metal Finishing, 2012, 110(7): 24-28.