

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.01.004

## 硝酸镧对锌铝镁合金表面钝化膜耐蚀性的影响

王薪惠<sup>1</sup>, 郝建军<sup>1\*</sup>, 牟世辉<sup>1</sup>, 张子聪<sup>2</sup>

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 中国兵器工业集团航空弹药研究所有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150036)

**摘要:**为解决锌铝镁钢板的耐蚀性问题,以硝酸镧作为稀土添加剂在其表面制备丙烯酸树脂-硅烷-稀土钝化膜层。采用扫描电子显微镜、X射线衍射光谱分析、电化学工作站、中性盐雾试验等方法,研究了不同硝酸镧添加量对钝化膜结构及耐蚀性的影响。结果表明,钝化膜以堆积方式沉积到基材表面,硝酸镧添加量为 0.5% 时,耐盐雾试验时间可达到 72 h,腐蚀电流密度降低至  $1.11 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,相较于基体降低了两个数量级,耐黑变性良好。

**关键词:** 钝化膜; 硝酸镧; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

## Effect of lanthanum nitrate on corrosion resistance of passivation film on zinc aluminum magnesium alloy

Wang Xinhui<sup>1</sup>, Hao Jianjun<sup>1\*</sup>, Mu Shihui<sup>1</sup>, Zhang Zicong<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Norinco Group Air Ammunition Research Institute Co., Ltd., Harbin 150036, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of corrosion resistance of zinc-aluminum-magnesium steel sheet, an acrylic resin-silane-rare earth passivation film was prepared on its surface using lanthanum nitrate as a rare earth additive. The effects of different amounts of lanthanum nitrate on the structure and corrosion resistance of passive film were studied by means of scanning electron microscope, X-ray diffraction spectrum analysis, electrochemical workstation and neutral salt spray test. The results show that the passivation film is deposited on the surface of the substrate in a stacking manner. When the addition of lanthanum nitrate is 0.5%, the corrosion resistance can reach NSST/72 h, the corrosion current density reduced to  $1.11 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , which is two orders of magnitude lower than that of the matrix, and the blackening resistance is good.

**Keywords:** passive film; lanthanum nitrate; corrosion resistance

热浸镀锌铝镁钢板(ZAM)以其耐蚀性良好、镀层硬度高、切口保护性能良好的优点<sup>[1-2]</sup>,在工业生产领域的用途得以普及<sup>[3-5]</sup>。而ZAM镀层中所含活泼金属元素Mg,易生成疏松的氧化物,导致耐蚀性

变差<sup>[6-8]</sup>,发生黑变<sup>[9]</sup>,因此ZAM表面的钝化处理分外重要<sup>[10]</sup>。稀土盐作为一种无毒、有效的环保材料在转化膜的制备领域得到广泛关注<sup>[11-14]</sup>。Peter Rodič等<sup>[15]</sup>发现乙酸铈比氯化铈作为钝化液形成的转

收稿日期: 2022-03-23

修回日期: 2022-04-12

作者简介: 王薪惠(1994—),女,硕士研究生, email: 2023397746@qq.com

\*通信作者: 郝建军, email: hjj68881@163.com

化膜具有更好的耐蚀性。Milošev 等<sup>[16]</sup>以铈和镧的氯化物作为钝化液在铝合金上形成钝化膜的耐蚀性优于硝酸盐。Zhou 等<sup>[17]</sup>发现镧离子的加入抑制膜层的形成速率。Toorani 等<sup>[18]</sup>发现加入硝酸镧形成一种密度更高的结构,可提高氧化物涂层的耐蚀性。本文以硝酸镧盐作为添加剂对 ZAM 进行钝化处理,结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射分析(XRD)、电化学工作站、中性盐雾试验(NSST)等方法,研究稀土镧盐对 ZAM 表面钝化膜耐蚀性的影响并初步讨论了丙烯酸树脂-硅烷-稀土钝化膜的成膜机理。

## 1 试验方法

### 1.1 钝化膜制备

采用 ZAM 钢板(40 mm×30 mm, 6% Al, 3% Mg, 其余为 Zn)。钝化处理液(质量分数%)为丙烯酸树脂 40%; KH-560 8%;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1.5%;  $\text{AlH}_2\text{O}_{12}\text{P}_3$  1.5%;  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  0.1~1.0%; 其余为一定量去离子水; 在 pH=6、温度 50 °C~60 °C 条件下处理 60~120 s; 工艺流程: 丙酮擦拭→水洗→去离子水洗→钝化→烘干(膜厚 12 μm)。

### 1.2 性能表征

使用由 tescan 公司(日本)设计生产的扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌。采用岛津公司(日本)的新型 X-ray 衍射仪(XRD-6100)解析晶体的化学结构,实验应用条件: $\lambda=0.154056\text{ nm}$ ,  $U=40\text{ kV}$ ,  $I=30\text{ mA}$ , 以 4 °/min 的扫描速率,在 20 °~80 °范围连续多次扫描。采用 CHI660E 型电化学工作站(华辰公司)对钝化膜进行电化学特性测试,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为 ZAM 表面钝化膜,电解液为 3.5 wt.% NaCl,测试温度恒定为 20 °C,裸露试样表面积为 1 cm<sup>2</sup>。电化学阻抗测试起始电位为钝化膜稳定开路电位,频率范围为 0.1~100000 Hz,正弦波激励信号 10 mA。极化曲线扫描速度为 0.01 V/s。采用 YWX/Q-150 型盐雾腐蚀试验箱探究其耐中性溶液腐蚀性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌与结构组成

图 1 为添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备的钝化膜的 XRD 图,可以看出,添加  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  后,在 53.7 °和 64.3 °处均出现较强的衍射峰,La 以  $\text{La}_2\text{O}_3$  的形式存

在且形成  $\text{Al}_{2.12}\text{La}_{0.88}$  第二相;在  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度为 0.1%~0.5% 范围内随着  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  添加量的增加使得  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_{2.12}\text{La}_{0.88}$  相的特征峰趋于明显;在  $\text{NO}_3^-$  作用下开始出现 Mg-Al-O 相和  $\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  相特征峰。当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  的添加量大于 0.5% 时,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_{2.12}\text{La}_{0.88}$  相、Mg-Al-O 相和  $\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$  相的特征峰均开始减弱,是 Mg-Al 化合物和 Al-La 化合物相互作用的结果。Mg-Al-O 相衍射峰位置的偏移可能是由于膜层覆盖所导致的。

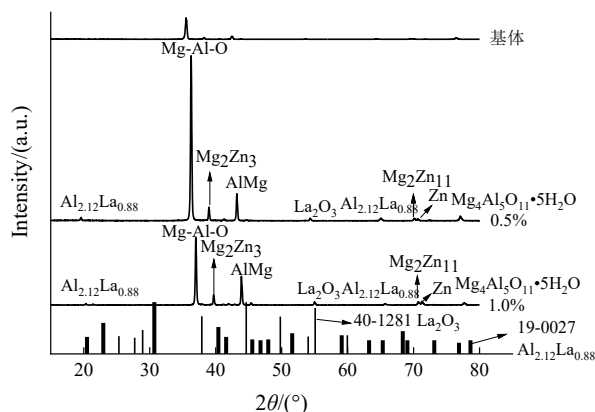


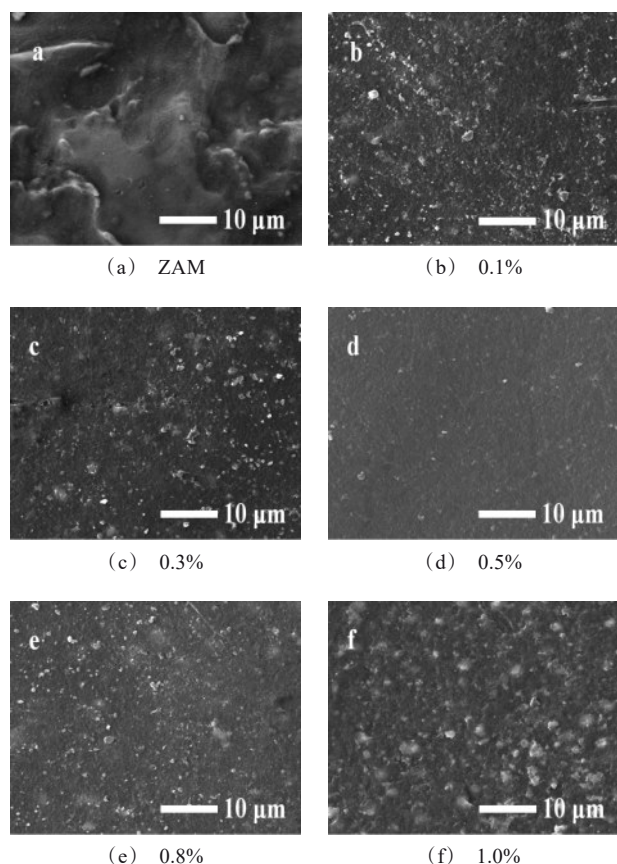
图 1 添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备钝化膜 XRD 图

Fig.1 XRD spectra of passive films prepared by adding different concentrations of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

图 2 为添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备的钝化膜的 SEM 图。由图 2(a)可以看出, ZAM 表面不平整, 存在小孔洞和微裂纹, 耐蚀性较差。图 2(b)~(f) 为添加不同浓度 La 的复合薄膜。当 La 浓度较低时, 钝化膜表面以颗粒状存在。随着浓度升高, 晶粒逐渐细化, La 的浓度为 0.5% 时达最佳状态, Al 和 La 结合, 形成的  $\text{Al}_{2.12}\text{La}_{0.88}$  第二相是沿着晶界或枝晶界来分布的针状或颗粒状, 有助于晶粒细化, 膜层表面平整光滑, 耐蚀性大幅度增加; La 的浓度大于 0.5% 时,  $\text{La}_2\text{O}_3$  在膜层表面析出, 膜层粗糙化。La 的浓度达到 1% 时, 浓度过高未能氧化就吸附其他介质, 发生团聚, 造成膜层不均匀, 表面颗粒显著变大。此时 La 元素较少, 且集中分布于凸起部位, 过量的 La 对钝化膜的形成有害, 不易于形成平整光滑的钝化膜。

### 2.2 腐蚀性能表征

表 1 为 ZAM 表面钝化膜进行 120 h 中性盐雾试验后形貌的对比。未处理的 ZAM 表面发生大面积的缝隙腐蚀, 腐蚀产物呈树枝状; 钝化处理后, 腐蚀

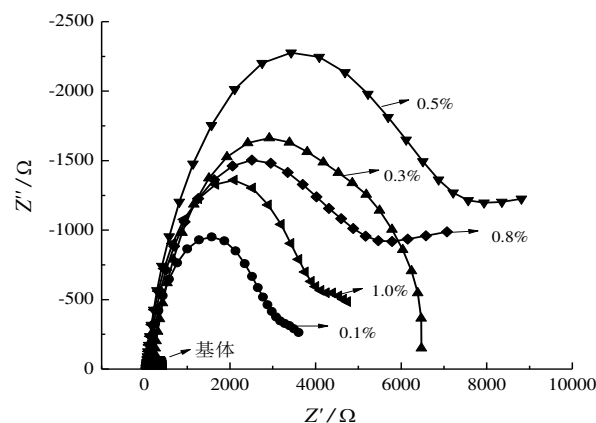
图2 添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备钝化膜 SEM 图Fig.2 SEM images of passivation films prepared by adding different concentrations of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 

行为多为点蚀,腐蚀面积小,钝化处理使得耐蚀性提高。添加 0.5% 的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  处理的 ZAM 表现出最佳的耐蚀性,点蚀和缝隙腐蚀程度最浅且表面未明显变暗。

图 3 为 ZAM 和不同  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  含量下钝化膜的

表 1 ZAM 表面钝化膜进行 120 h 中性盐雾试验后形貌对比  
Tab.1 Comparison of morphology of passive film on ZAM steel plate after 120 h neutral salt spray test

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度/%	样品表面形貌
0	30 h 严重的缝隙腐蚀和点蚀
0.1	24 h 出现点蚀, 120 h 后腐蚀面积达到 85%
0.3	36 h 出现点蚀, 120 h 后腐蚀面积达到 70%
0.5	72 h 出现点蚀, 120 h 后腐蚀达到 10%
0.8	42 h 出现点蚀, 56 h 点蚀、微裂纹明显, 120 h 后腐蚀面积达到 65%
1.0	28 h 出现点蚀, 48 h 后 ZAM 层受到明显腐蚀, 120 h 后腐蚀面积腐蚀达到 90%

图3 添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备钝化膜的 Nyquist 图Fig.3 Nyquist diagram of passivation films prepared by adding different concentrations of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 

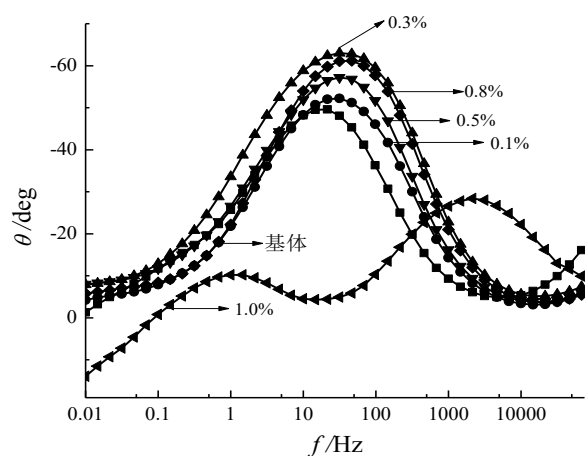
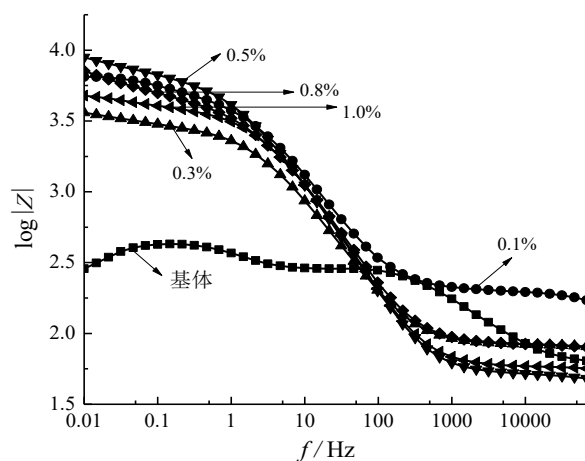
Nyquist 图。其中 ZAM 基体的高频容抗弧形成是由于典型的多层膜结构,圆弧半径越大说明膜层电阻越大。相比于基体,加入  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  使得容抗弧半径增大,当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度为 0.5% 时,阻抗达到最大,说明  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  对于提高膜层的耐蚀性有积极的作用。图 4 为不同  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  含量下钝化膜的 Bode 图。由图 4(a)可知,相位角越接近  $-90^\circ$ ,膜层电容越高,越接近纯电容器<sup>[19]</sup>。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度为 0.5% 时,相位角最接近  $-90^\circ$ 。浓度继续增大,相位角逐渐远离  $-90^\circ$ ,是由于过量  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  使膜层表面粗糙,产生空隙和裂缝,易发生腐蚀。图 4(b)可知,膜层阻抗值提高,说明腐蚀介质在膜层中的扩散受  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  阻碍,膜层的耐蚀性得以提升。

图 5 为添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备的钝化膜的极化曲线。由图 5 可知,随着  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  含量一定程度的增加,其对于腐蚀行为的抑制也愈加明显<sup>[20]</sup>, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  含量为 0.5% 时效果最好,当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  含量达到 0.8% 时,抑制效果减弱,腐蚀电位有所下降,可能是膜层分布不均匀造成的。

表 2 为添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备的钝化膜极化数据。由表 2 可知, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度在 0~0.5% 范围内,腐蚀电流密度逐渐减小。当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度为 0.5% 时,腐蚀电流密度降至最小,为  $1.111 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,相比于基体降低了两个数量级。当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度大于 0.5% 时,腐蚀电流密度逐渐升高,耐蚀性减弱。

### 2.3 成膜机理研究

丙烯酸树脂-硅烷-稀土复合膜的成膜机理如图

(a)  $\theta \sim f$  曲线(b)  $\log|Z| \sim f$  曲线图4 添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备钝化膜的 Bode 图Fig.4 Bode diagram of passivation film prepared by adding different concentrations of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 

6所示,成膜过程主要包括:

(1)热镀锌铝镁钢板(ZAM)所含微量  $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$  溶解,产生的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  易与钝化液中氢氧根结合,生成相应的氢氧化物,呈现疏松多孔、易吸收微粒的胶体状态;

(2)KH-560水解所产生硅醇分子通过氢键自吸附到ZAM表面,且在高温固化过程中,与ZAM表面的羟基脱水缩合,形成金属硅氧烷;

(3)硅烷间羟基发生缩合,形成了  $\text{Si-O-Si}$  键,丙烯酸树脂中的羟基、羧基与硅烷或无机缓蚀剂发生交联反应;

(4)硝酸镧中  $\text{La}^{3+}$  会聚集在ZAM基体和丙烯酸

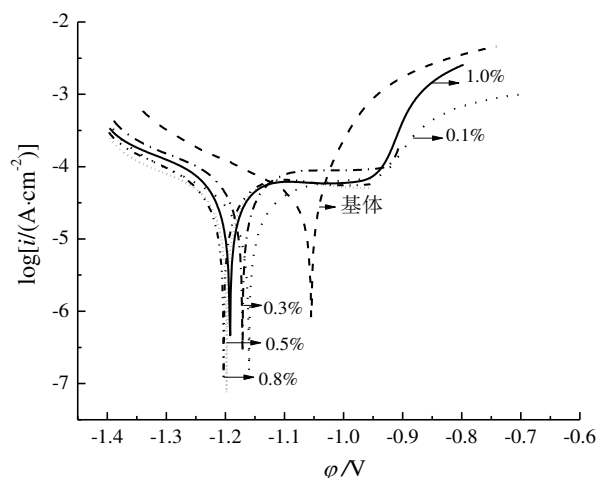
图5 添加不同浓度  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  制备钝化膜的极化曲线Fig.5 Polarization curves of passivation film prepared by adding different concentrations of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 

表2 不同浓度硝酸镧添加量制备钝化膜极化数据

Tab.2 Tafel data of coatings with different  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  concentration

硝酸镧/%	$i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0.0	$1.152 \times 10^{-4}$	-1.110	9.637
0.1	$4.436 \times 10^{-5}$	-1.175	25.191
0.3	$1.220 \times 10^{-5}$	-1.181	96.803
0.5	$1.111 \times 10^{-6}$	-1.218	912.151
0.8	$3.797 \times 10^{-5}$	-1.219	32.104
1.0	$1.243 \times 10^{-4}$	-1.205	9.649

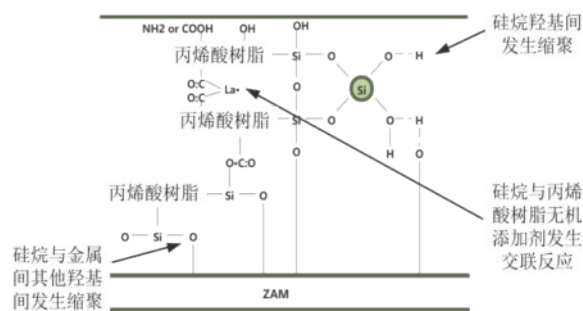
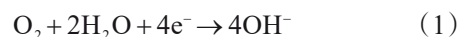
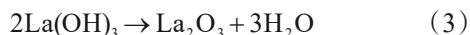
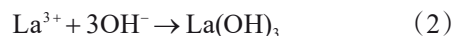


图6 丙烯酸树脂-硅烷-稀土复合膜成膜机理图

Fig.6 Mechanism diagram of acrylic resin-silane-rare earth composite membrane formation

树脂间的界面<sup>[21-22]</sup>,阴极还原反应如式(1),产生的  $\text{OH}^-$  会使ZAM表面的pH上升,当达到一定浓度,  $\text{La}^{3+}$  发生反应如式(2)、(3)所示的反应,抑制了阴极的还原反应,起到了对ZAM基体的保护作用。





### 3 结论

(1)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  作为添加剂在 ZAM 表面制备丙烯酸树脂-硅烷-稀土复合钝化膜后, ZAM 耐蚀性显著提升, 当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度为 0.5% 时, 腐蚀电流达到  $1.11 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 相比于基体降低了两个数量级, 耐蚀性可达到 NSST/72 h, 耐黑变性达到良好。

(2) 丙烯酸树脂-硅烷-稀土复合膜层以堆积方式沉积, La 以  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{A}_{12.12}\text{La}_{0.88}$  第二相形式存在, 或者与 Al 形成。适量  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  的添加有助于晶粒细化, 提高钝化膜致密性及耐蚀性。

(3) 以水性丙烯酸树脂和硅烷偶联剂为主要成膜物质, 原料成本较低, 且制备出钝化液绿色环保无污染, 制备工艺简单, 效果良好。

### 参考文献

- [1] 小松, 厚志, 泉谷, 等. 熔融 Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板の促進腐食環境下における耐食性と防食機構[J]. 鐵と鋼: 日本鐵鋼協會々誌, 2000, 86(8): 534-541.
- [2] 吴晓晓, 孔纲, 车淳山, 等. 热浸镀锌-铝层表面镧盐转化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(11): 621-625.
- [3] Hernández-Barrios C A, Saavedra J A, Higuera S L, et al. Effect of cerium on the physicochemical and anticorrosive features of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 21: 100671.
- [4] Rodic P, Milosev I. The influence of additional salts on corrosion inhibition by cerium(III) acetate in the protection of AA7075-T6 in chloride solution[J]. Corrosion Science, 2019, 149: 108-122.
- [5] 李会芬, 邹忠利, 李春龙. 镀锌层表面无铬钝化工艺的研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(3): 137-143.
- [6] 单凤君, 齐国超, 王双红, 等. 热镀锌钢表面环氧树脂-硅烷复合涂层及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2013, 46(12): 7-9.
- [7] Morimoto Y, Honda K, Nishimura K, et al. Excellent corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si alloy hot-dip galvanized steel sheet "SUPER DYMA"[J]. Nippon Steel Technical Report, 2003, 87(87): 22-24.
- [8] 西村, 一実, 新頭, 等. 熔融 Zn-Mgめっき鋼板の耐食性[J]. 鐵と鋼: 日本鐵鋼協會々誌, 2003, 89(1): 174-179.
- [9] 张世欢. 锌铝镁镀层汽车板应用分析[J]. 世界有色金属, 2020(13): 167-168.
- [10] 张海良, 段武兵, 汤亮. 锌铝镁合金镀层高强度高耐蚀性能桥梁缆索技术应用研究[J]. 金属制品, 2020, 46(4): 31-37.
- [11] 李辛庚, 赵芑, 张晋梅. 输变电工程钢构件热喷涂锌铝镁稀土合金防腐涂层技术经济性分析[J]. 科技创新与应用, 2016(31): 36.
- [12] Liu J, Wang D, Gao L, et al. Synergism between cerium nitrate and sodium dodecylbenzenesulfonate on corrosion of AA5052 aluminium alloy in 3 wt.% NaCl solution[J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 369-377.
- [13] Dan Z, Jie S, Zhang L, et al. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminum alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28: 371-374.
- [14] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al.  $\text{CeCl}_3$  and  $\text{LaCl}_3$  binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323: 855-858.
- [15] Milosev I, Rodic P. Cerium chloride and acetate salts as corrosion inhibitors for aluminum alloy AA7075-T6 in sodium chloride solution[J]. Corrosion, 2016, 72(8): 1021-1034.
- [16] Milosev I, Volaric B. Conversion coatings based on rare earth nitrates and chlorides for corrosion protection of aluminum alloy 7075-T6[J]. Corrosion, 2017, 73(7): 822-843.
- [17] Zhou B, Wei X, Wang Y, et al. Effect of lanthanum addition on microstructures and corrosion behavior of ZnAl-LDHs film of 6061 aluminum alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 379: 125056.
- [18] Toorani M, Aliofkhazraei M, Golabadi M, et al. Effect of lanthanum nitrate on the microstructure and electrochemical behavior of PEO coatings on AZ31 Mg alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 719: 242-255.
- [19] 袁美蓉, 卢锦堂, 孔纲, 等. 热镀锌层上硅酸盐膜的耐蚀性和自愈性[J]. 材料工程, 2012(6): 48-53.
- [20] 许满足, 邹忠利. 成膜温度对镁合金镧盐转化膜耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 90-93.
- [21] 甘树坤, 吕雪飞. 铜合金表面硝酸镧稀土钝化膜的性能研究[J]. 材料保护, 2008, 41(8): 35-37.
- [22] 孔纲, 刘仁彬, 卢锦堂, 等. 热镀锌表面镧盐转化膜生长机理的研究[J]. 金属学报, 2010, 46(4): 487-493.