

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.01.007

## AZ31B 镁合金表面镨盐转化膜的制备及性能研究

刘坤, 邹忠利\*, 许满足, 马琳梦, 黄康

(北方民族大学 材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021)

**摘要:** 稀土盐化学转化法是一种改善AZ31B镁合金耐蚀性能的有效方法。本文选用化学转化技术,将硝酸镨作为转化液的主要物质,在AZ31B镁合金表面生成不同程度的微米级镨盐转化膜层,利用电化学测试技术、析氢实验和点滴实验评价不同膜层的耐蚀性。结合扫描电镜、X射线衍射仪、能谱仪和X射线光电子能谱探究镨盐转化膜的外观形貌和组成结构。结果表明:镁合金表面生成一层致密膜层,膜层的主要组成元素为Pr和O,主要构成物质是氢氧化镨和镨的部分氧化物。当 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度为 $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,制备的膜层表面裂纹缺陷较少,较为光滑致密,试样的耐蚀性能最佳,自腐蚀电流密度相比镁合金试样下降了4个数量级,自腐蚀电位相比镁合金试样正移了大约800 mV,电化学交流阻抗谱同样显示该试样的电荷转移电阻和膜层电阻最大,相对于其他试样有了显著提升。

**关键词:** 硝酸镨;镁合金;化学转化法;耐蚀性

中图分类号: TQ174.4 文献标识码: A

## Preparation and properties of praseodymium salt conversion film on AZ31B magnesium alloy

Liu Kun, Zou Zhongli\*, Xu Manzu, Ma Linmeng, Huang Kang

(College of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Rare earth salt chemical conversion method is an effective method to improve the corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy. In this experiment, the chemical conversion technology was selected. Praseodymium nitrate was used as the main substance of the conversion solution to form different degrees of micron-scale praseodymium salt conversion film on the surface of AZ31B magnesium alloy. The apparent morphology and structure of praseodymium salt conversion film were studied by scanning electron microscope, X-ray diffraction, energy dispersive spectrometer and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that a dense film is formed on the surface of magnesium alloy. The main components of the film are Pr and O, and the main components are praseodymium hydroxide and some oxides of praseodymium. When the mass concentration of  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  is  $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the prepared film surface has fewer crack defects, is relatively smooth and dense, and the corrosion resistance of the sample is the best. The self-corrosion current density is 4 orders of magnitude lower than that of magnesium alloy sample, and the self-corrosion potential moves forward by about 800 mV as compared with the magnesium alloy sample. The electrochemical AC impedance spectra also show that the charge transfer resistance and film resistance of this sample are the largest, which is significantly improved compared with other samples.

收稿日期: 2022-03-03

修回日期: 2022-04-29

作者简介: 刘坤(1995—),男,硕士研究生, email: 1042159397@qq.com

\*通信作者: 邹忠利, email: zouzhongli@126.com

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2020AAC03193)

**Keywords:** praseodymium nitrate; magnesium alloy; chemical conversion method; corrosion resistance

化学转化法是镁合金表面防腐蚀处理的有效技术之一。镁合金试样通过与转化液发生反应,在基体上形成一层转化膜,该转化膜不仅具有很好的耐蚀性而且可作为进一步涂装的基体。最成熟的化学转化技术是铬酸盐转化工艺,但是六价铬化合物具有强致癌性,因此近些年的铬酸盐成膜工艺被广泛禁止<sup>[1-4]</sup>。

在众多无铬转化技术中,稀土盐化学转化法因其绿色环保且制备出的转化膜耐蚀性较好而逐步成为研究领域的焦点<sup>[5-6]</sup>。目前的稀土元素转化体系大多都是复合体系,如镧-铈,镨-钇,镨-铈<sup>[7-10]</sup>等,单一的稀土转化膜需要借助成膜添加剂<sup>[11-13]</sup>或改变成膜物理条件等提高膜层紧密度和耐蚀性。稀土元素镨是镧系中的第三元素,具有良好的磁性,光/电学和化学性质<sup>[14-17]</sup>,被广泛应用于高温陶瓷和玻璃工业<sup>[18-19]</sup>。Rudd<sup>[20]</sup>等人分别在WE43和AM60B镁合金上使用铈、镧、镨的硝酸盐制备出转化膜,测试结果显示稀土盐转化膜呈双层结构,耐蚀性先增大后减小。李玲莉<sup>[21-22]</sup>对稀土镨盐、钆盐和钇盐进行了尝试,制备出不同的稀土盐转化膜,测试结果表明新型稀土盐可以一定程度提高基体的耐蚀性能。

综合现有研究情况可见,目前有关硝酸镨浓度对AZ31B镁合金表面转化膜的耐蚀性影响的研究鲜见报道,因此,本文通过实验在一定镨盐浓度下,于镁合金表面制备稀土镨盐转化膜,通过电化学测试、析氢实验、扫描电镜、X射线衍射仪及X射线光电子能谱测试,从表观形貌、组成、结构等方面探究其防腐性能和成膜机理。

## 1 试验准备

### 1.1 样品制备

基体选用AZ31B镁合金,试样规格:25 mm×25 mm×0.5 mm。试验前,需将试样进行预处理,将规格试样先用SiC砂纸(400目~1200目)进行打磨,使用碱性除油液对基体进行脱脂处理,之后,将基体用去离子水清洗,再放入3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中酸洗后待用<sup>[23]</sup>。将预处理的镁合金试样,浸入温度30~35 °C, Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O质量浓度分别为3、6、12、18以及24

g·L<sup>-1</sup>的溶液中进行化学转化处理,处理时间为30 min。转化完成后试样经水洗表面,吹干后放入真空干燥箱陈化10 h<sup>[23]</sup>。

### 1.2 性能测试

点滴实验采用1.5%的NaCl与0.1%的酚酞酒精混合溶液,记录膜层表面混合溶液由无色变为红色的时间,使用移液枪进行点滴实验,每个样品做五次,取平均值。

采用CHI660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),测试采用三电极体系,转化膜试样设置为工作电极,辅助电极为铂电极,参比电极设置为饱和Ag/AgCl电极,测试温度为室温,动电位极化曲线的扫描速率为1 mV·S<sup>-1</sup>。测试电化学交流阻抗谱时,扫描频率为从100 kHz到0.01 Hz,以开路电位为测试电位。激励信号设置参数为幅值5 mV的正弦交流电压。测定转化后试样在模拟海水环境(3.5% NaCl)中的Tafel极化曲线和电化学交流阻抗谱。

使用日立HITACHI TM4000Plus型电子扫描显微镜(SEM)观察试样膜层的微观形貌。采用美国赛默飞公司的ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)分析化合物的成分及价态,以C1s峰作为参考基准校正,并采取消除荷电的相关措施。采用XCT300型涂层测厚仪,测量范围:0~1700 μm,精度:±(2 μm+3% H),H:测量的标准涂层厚度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 转化膜的表现形貌

图1为不同镨盐浓度获得转化膜的表现形貌。由图可见,镁合金试样表面生成一层致密氧化膜,经膜厚仪测得膜厚为26.3 μm。如图1(a)为试样的剖面图,膜层结构紧密,没有出现缺陷。镨盐加入浓度为3 g·L<sup>-1</sup>时(图1(b))因为成膜浓度欠佳膜层表面干涸粗糙,裂纹较大且密集。在成膜阶段随着浓度增加膜层裂纹逐渐减少,表面逐渐细腻完整,当镨盐加入浓度为18 g·L<sup>-1</sup>时(图1(e)),膜层最为紧实致密,但随着浓度继续增大,过高的浓度造成膜层与基体内部应力过大,风干老化后膜层产生膨胀,使得镁合金试样与膜层结合能力下降产生裂纹。

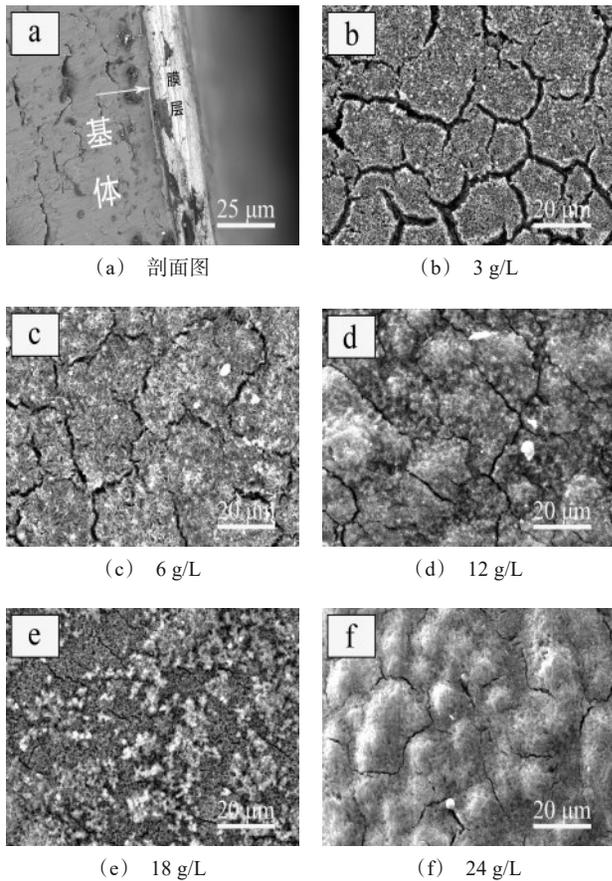


图1 不同镨盐浓度下获得的镁合金试样转化膜的SEM图  
Fig.1 SEM images of magnesium alloy transformation films obtained under different praseodymium salt concentrations

2.2 元素组成

图2为不同试样测得XRD图,虽然镁合金基体衍射峰较强,但并未掩盖镨盐转化膜的衍射峰。通过查阅ICSD标准数据库,对比XRD衍射峰在 $29.35^\circ$ 、 $48.83^\circ$ 时衍射出的峰为 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,在 $27.39^\circ$ 衍射出 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的强峰。可确定转化膜的主要物质为和 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 和镨的部分氧化物。

采用EDS面扫描对膜层元素的种类和分布的分析结果如图3所示,可以看出,O、Pr、Mg等元素为转化膜的主要组成物质,此结果与XRD数据一致。含有的Mg元素来自于镁合金试样,Pr、O元素来自于转化液。

为了从成键方式上对转化膜有更进一步的认识,对镁合金镨盐转化膜进行了XPS分析。XPS全谱和精细图谱分析如图4所示,光谱中的O 1s、Pr 3d

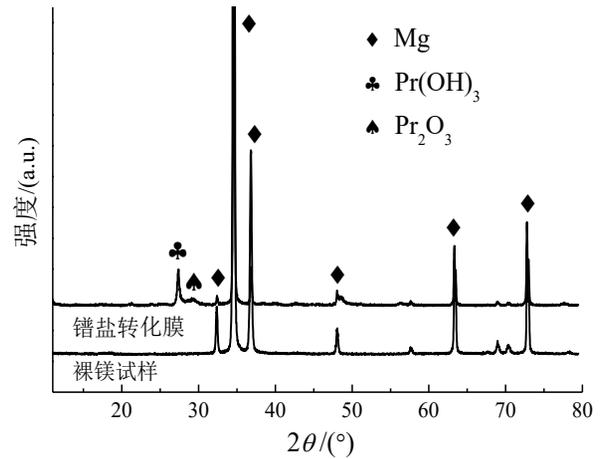


图2 不同镨盐浓度获得的镁合金试样的XRD图  
Fig.2 XRD patterns of magnesium alloy samples obtained under different praseodymium salt concentrations

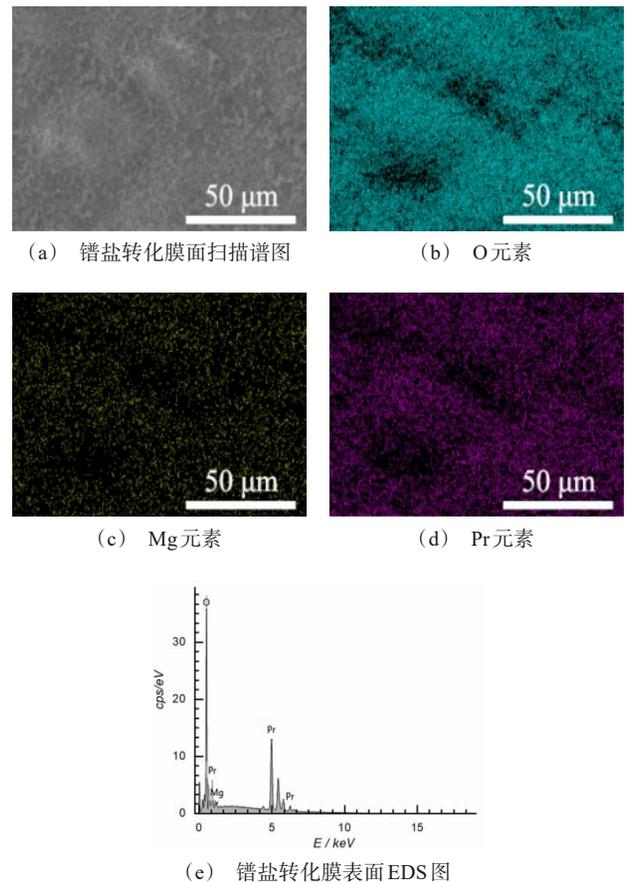


图3 镁合金镨盐转化膜的EDS谱图及元素的主要分布  
Fig.3 EDS diagram of praseodymium salt conversion film of magnesium alloy and main distribution of elements

是XPS识别的主要信号。图4(a)全谱中出现了很强的Pr和O的峰,表明转化膜的主要成分是Pr和O元素,这与XRD、EDS的分析结果是相一致的。由图4(c)可知Pr 3d信号拟合出两个高斯洛伦兹峰3d5、3d3,结合能范围分别是:923.0~943.0 eV,943.0~963.0 eV。3d5区域属于Pr的氧化物Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,结

合能分别位于:929.7 eV和934.7 eV。Pr 3d3区域的出现与Pr离子与OH<sup>-</sup>形成的化合物有关<sup>[14-16]</sup>,O元素分峰拟合后结合能的峰值:532.1 eV为Pr-OH键,表明膜层上含有-OH基团,530.8 eV处结合能为Pr-O键。结合谱的成键情况综合考虑镨盐转化膜主要由Pr(OH)<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成。

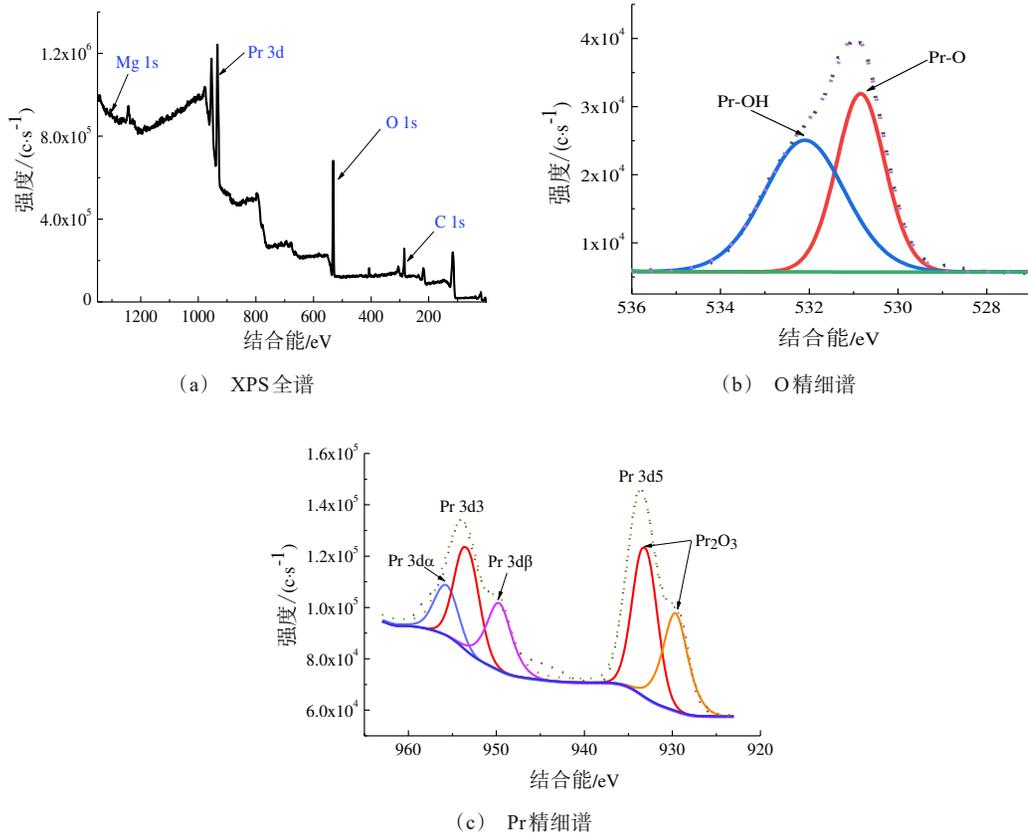


图4 镁合金镨盐转化膜的XPS全谱和O、Pr元素精细谱

Fig.4 XPS full spectrum and fine spectrum of O and Pr elements of praseodymium salt conversion film of magnesium alloy

### 2.3 转化膜的耐蚀性分析

#### 2.3.1 极化曲线分析

图5为镁合金试样在3.5% NaCl溶液中的Tafel极化曲线,表1为采用Tafel极化曲线外推法拟合数据。

结合图5和表1可知,AZ31B镁合金经镨盐溶液转化处理之后,自腐蚀电流密度降低了2~4个数量级,各试样的自腐蚀电位相比裸镁试样正移了500~800 mV,而质量浓度为18 g·L<sup>-1</sup>时的自腐蚀电位最正且自腐蚀电流密度最小为2.849×10<sup>-9</sup> A·cm<sup>-2</sup>。

分析可知,镨盐转化膜可有效提高镁合金的耐蚀性且18 g·L<sup>-1</sup>质量浓度的镨盐转化膜耐蚀效果尤为明显。

#### 2.3.2 电化学交流阻抗谱

阻抗谱上的低频部分的容抗弧拟合的曲率半径与膜层阻抗值大小呈正相关<sup>[24]</sup>,即膜层曲率半径越大,膜层阻抗值越大。图6可知镨盐转化膜试样的膜层阻抗值相比裸镁试样有了量级的提升,并且随着Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O质量浓度增加,阻抗值呈先增大后减小的趋势,且当质量浓度为18 g·L<sup>-1</sup>时,曲率半

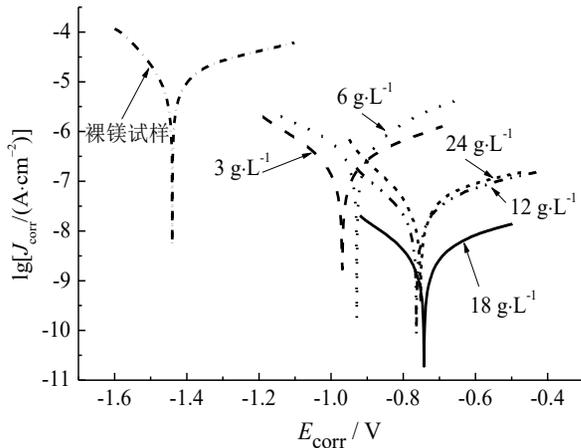


图5 镁合金试样在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of magnesium alloy samples in 3.5% NaCl solution

表1 镁合金试样在3.5%NaCl溶液中的Tafel曲线的拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of Tafel curves of magnesium alloy samples in 3.5% NaCl solution

质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )
0	-1.440	1.018×10 <sup>-5</sup>
3	-0.969	1.707×10 <sup>-7</sup>
6	-0.929	3.770×10 <sup>-7</sup>
12	-0.764	1.895×10 <sup>-8</sup>
18	-0.743	2.849×10 <sup>-9</sup>
24	-0.752	3.066×10 <sup>-8</sup>

径达最大,所得数据与极化曲线拟合数据一致,因此选择18 g·L<sup>-1</sup>为镱盐的最佳添加浓度。阻抗谱拟合的等效电路如图7,拟合电路为R<sub>s</sub>(C(R<sub>f</sub>(QR<sub>ct</sub>))),各样品拟合误差均小于10%。等效电路图中,R<sub>s</sub>表示

表2 电化学阻抗谱拟合参数

Tab.2 Parameters for fitting electrochemical impedance spectra

质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	电荷转移电阻/(Ω·cm <sup>2</sup> )	膜层电阻/(Ω·cm <sup>2</sup> )	导纳/(F·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n</sup> )	弥散指数n	膜层电容/(F·cm <sup>-2</sup> )
3	9.324×10 <sup>4</sup>	1080	2.623×10 <sup>-6</sup>	0.5990	2.387×10 <sup>-9</sup>
6	2.622×10 <sup>5</sup>	2408	3.078×10 <sup>-6</sup>	0.5312	9.215×10 <sup>-10</sup>
12	1.681×10 <sup>6</sup>	10730	4.280×10 <sup>-7</sup>	0.4452	9.347×10 <sup>-10</sup>
18	4.528×10 <sup>6</sup>	45460	7.695×10 <sup>-8</sup>	0.5357	4.458×10 <sup>-10</sup>
24	1.809×10 <sup>6</sup>	4050	3.623×10 <sup>-7</sup>	0.4284	6.31×10 <sup>-10</sup>

### 2.3.3 析氢实验

实验采用排水法进行析氢试验,将不同试样浸泡在3.5% NaCl溶液计算排出氢气体积,前6 h每5

工作电极和参比电极之间的溶液电阻,R<sub>f</sub>是转化膜的膜层电阻,R<sub>ct</sub>是电荷转移电阻,表征电荷的转移难度,R<sub>ct</sub>越大说明电荷转移越困难,耐蚀性越好。Q为常相位角元件(CPE),分别由弥散指数n和导纳Y参数决定,具体数值见表2。

拟合电路中,当镱盐质量浓度为18 g·L<sup>-1</sup>时,R<sub>ct</sub>值为最大,达到4.528×10<sup>6</sup> Ω·cm<sup>2</sup>,相比镁合金试样R<sub>ct</sub>有了显著提高,R<sub>f</sub>为4.546×10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>,变化趋势基本与R<sub>ct</sub>一致,表明镱盐浓度为18 g·L<sup>-1</sup>下制备的试样的耐蚀性最好。

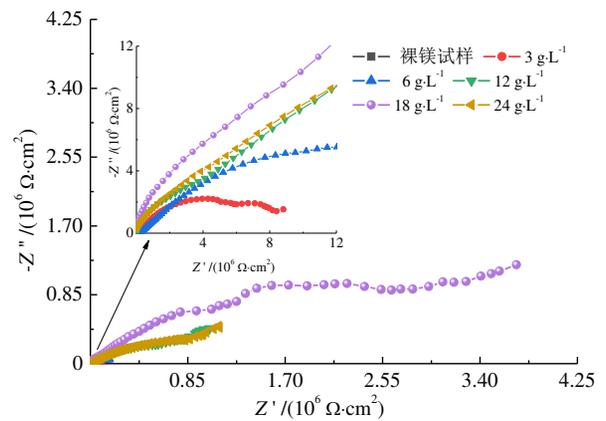


图6 镁合金试样在3.5% NaCl溶液中的电化学阻抗谱图

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy of magnesium alloy in 3.5% NaCl solution

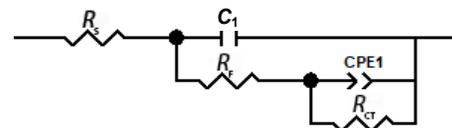


图7 Nyquist谱图拟合等效电路图

Fig.7 Nyquist spectrum fitting equivalent circuit diagram

min测量一次,后6 h每10 min测量一次。实验结果如图8,横坐标为浸泡时间,纵坐标为析出量。由图可知,不同成膜浓度获得镱盐转化膜的析氢总量明

显低于镁合金基体,浓度增大析氢量平缓增加,而质量浓度为 18 g·L<sup>-1</sup>时的样品较有规律且析氢量较少。

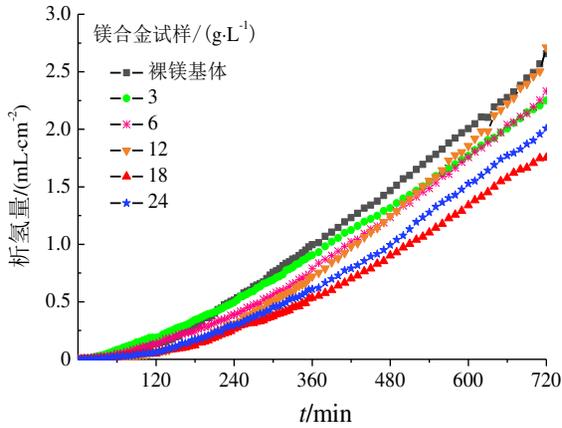


图8 镁合金试样在3.5% NaCl溶液中的析氢总量与浸泡时间的关系曲线

Fig.8 Relationship between total hydrogen evolution and soaking time of magnesium alloy samples in 3.5% NaCl solution

### 2.3.4 点滴实验

图9为不同镨盐浓度镁合金试样点滴实验曲线。分析可知,镁合金空白试样与镨盐浓度为 3 g·L<sup>-1</sup>时的样品,耐蚀时间基本持平。随着浓度增加耐蚀时间迅速延长,到达 18 g·L<sup>-1</sup>时耐蚀时间最长为 73 s。当质量浓度增大为 24 g·L<sup>-1</sup>时耐蚀时间反而减小。点滴实验与析氢实验验证了膜层的稳定性和耐腐蚀性,测得结果与极化曲线和交流阻抗谱数据具有一致性。

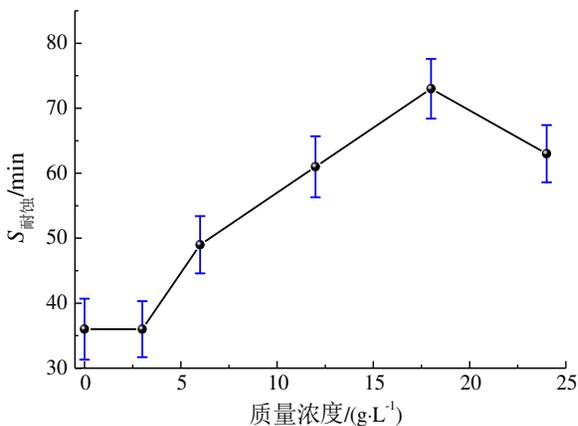
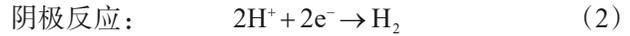


图9 镁合金试样的点滴实验曲线

Fig.9 Drop test curve of magnesium alloy samples

### 2.4 反应机理

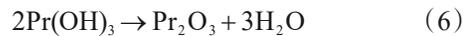
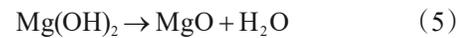
镁合金表面镨盐转化膜的成膜机理符合阴极成膜机制<sup>[25-27]</sup>,Pr<sup>3+</sup>与羟基离子反应,生成Pr(OH)<sub>3</sub>,反应机理如下:



反应界面附近发生碱化,pH值升高,转化液中游离的Mg<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>与OH<sup>-</sup>反应生成沉淀,化学反应机理如下:



干燥箱高温干燥的过程中,膜层发生脱水反应,生成对应的氧化物,反应机理如下:



### 3 结论

本文对新型稀土盐转化膜-镨盐转化膜的微观形貌,组成结构,制备工艺及其膜层性能进行了分析,并对成膜的机理做了初步探讨,研究结果对于进一步丰富稀土盐转化膜门类具有重要意义,研究结论如下:

(1)EDS分析结果表明转化膜主要成分为Pr元素和O元素;XRD分析结果表明膜层主要化合物是Pr(OH)<sub>3</sub>,还有镨的部分氧化物Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

(2)通过SEM照片可知镨盐转化膜表面致密平滑,存在微裂纹。对比其他样品质量浓度为 18 g·L<sup>-1</sup>时浓度最佳,龟裂最小,膜层稳定性和耐腐蚀性最好。

(3)通过极化曲线和电化学阻抗谱分析可知镨盐浓度为 18 g·L<sup>-1</sup>获得膜层的耐蚀性相对最好,自腐蚀电位正移了 800 mV,自腐蚀电流密度下降了 4 个数量级。

### 参考文献

- [1] 曾爱平, 薛颖, 钱宇峰, 等. 镁合金的化学表面处理[J]. 腐蚀与防护, 2000(2): 55-56, 63.
- [2] 杨雨云. 镁合金新型稀土转化膜性能及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [3] 王明, 邵忠财, 仝帅. 镁合金表面处理技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(6): 15-20.
- [4] 王向荣. AZ91D 镁合金无铬化学转化膜的性能[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(23): 1643-1647.

- [5] 周衡志, 王珏, 白允强, 等. 铈单盐浓度对AZ91镁合金表面稀土转化膜的影响[J]. 材料保护, 2019, 52(5): 64-67, 90.
- [6] 甘树坤, 刘爽, 吕雪飞. 金属表面耐蚀性稀土转化膜的研究进展[J]. 吉林化工学院学报, 2017, 34(9): 79-83.
- [7] 王继敏, 陈琳, 王宁宁, 等. 时效对AZ63镁合金稀土镧-铈转化膜耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(8): 12-14, 27-28.
- [8] 张丽丽, 王桂香, 董国君, 等. 镁合金双稀土转化膜及其耐蚀性能的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(12): 1-4, 88.
- [9] 邹忠利, 薛同, 陈炜晔, 等. 成膜时间对AZ31B镁合金Mn-Y转化膜的影响[J]. 稀土, 2019(2): 104-112.
- [10] 崔永辉, 李学田, 戴诗行, 等. 镁合金表面Ce-Mn和Ce-Mo复合转化膜性能的研究[J]. 电镀与环保, 2019, 39(1): 59-62.
- [11] 崔作兴, 戴诗行, 邵忠财. 不同添加剂对镁合金锡酸盐转化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2019(3): 45-48.
- [12] 陈东初, 吴建锋, 梁奕清, 等. 添加剂作用下制备环境友好型铈基镁合金稀土转化膜[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2011, 21(8): 1905-1910.
- [13] 崔学军, 平静, 窦宝捷, 等. 几种添加剂作用的微弧氧化膜表面结构及防腐性能[J]. 中国表面工程, 2018, 149(2): 45-56.
- [14] Saket M, Amini R, Kardar R, et al. The chemical treatment of the AZ31-Magnesium alloy surface by a high-performance corrosion protective praseodymium (III)-based film[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 260: 124113.
- [15] Sarma D D, Rao C N R. XPS studies of oxides of second-and-third-row transition metals including rare earths [J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 1980, 20(1):25-45.
- [16] Yang Y, Li Z Y, Yu Y. et al. Understanding enhancing mechanism of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  in methanol electrooxidation[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(1): 85-92.
- [17] Sahar Z A, Masoud S N, Masoud H. Praseodymium oxide nanostructures: novel solvent-less preparation, characterization and investigation of their optical and photocatalytic properties[J]. RSC Advances, 2015, 5(43): 33792-33800.
- [18] Yu Xiujin, Lin Bingyu, Lin Jianxin, et al. A novel fused iron catalyst for ammonia synthesis promoted with rare earth gangue[J]. Journal of Rare Earths, 2008(5): 711-716.
- [19] Park J M, Kim H J, Kim S, et al. Luminescence property of rare-earth doped bismuth-borate glasses[J]. Procedia Engineering, 2012, 32: 855-861.
- [20] 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(2): 275-288.
- [21] 李玲莉, 杨雨云, 崔秀芳, 等. 酸根离子对镨盐化学转化膜的组成及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 51-56.
- [22] 李玲莉, 杨雨云, 赵刚, 等. 镁合金表面钇盐化学转化膜的制备与表征[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2012, 33(12): 1553-1558.
- [23] 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, 117.
- [24] 邹忠利, 王田宇, 薛同, 等. 钇掺杂对镁合金表面硅烷膜性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(5): 269-272.
- [25] 王雷, 林经武, 李晓, 等. AZ31镁合金铈转化膜在NaCl溶液中的腐蚀性研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(4): 150-154, 163.
- [26] Hinton B, Arnott D R, Ryan N E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium. [J]. Materials Forum, 1986, 9(3): 162-173.
- [27] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.