

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.10.002

磷化和磷化-电泳复合处理对 ZM6 性能的影响研究

黄文涛, 雪生兵, 邹文兵*, 丁宁

(新江科技(江苏)有限公司, 江苏 南通 226143)

摘要: 为了研究磷化和磷化-电泳处理对 ZM6 短期防护和长期防护的适应性应用, 分别采用磷化和磷化-电泳复合处理在 ZM6 镁合金表面制备一层磷化膜和磷化-电泳复合膜层, 通过扫描电镜、能谱分析、厚度均匀性分析、电化学极化曲线和交流阻抗谱对两种膜层的性能进行测试, 并分别与微弧氧化膜和微弧氧化-电泳复合膜层进行性能对比。结果表明: 在一定制备条件下, 磷化膜粗糙多孔, 膜层主要为 O、Mn、Mg、P 等元素, 厚度达到 11.2~13.5 μm , 膜层厚度均匀, 磷化膜的自腐蚀电位比 ZM6 微弧氧化膜的电位低, 但两者膜层耐蚀性差距不大。磷化-电泳复合膜层均匀致密, 膜层主要为 C、O 元素, 厚度为 25.3~28.5 μm , 磷化-电泳复合膜层的自腐蚀电位高于镁合金微弧氧化-电泳复合膜层, 磷化-电泳复合膜层的耐蚀性能更高。因此, 磷化-电泳复合处理比单一磷化处理更能提高 ZM6 镁合金的耐蚀性, 与微弧氧化和微弧氧化-电泳处理相比, 磷化更适用于 ZM6 短期防护, 而磷化-电泳复合处理更适合 ZM6 长期防护。

关键词: 镁合金; 磷酸盐转化; 电泳; 耐蚀性; 极化曲线

中图分类号: TQ150.6

文献标识码: A

Effect of phosphating and phosphating-electrophoresis compound treatment on properties of ZM6

Huang Wentao, Xue Shengbing, Zou Wenbing*, Ding Ning

(Xinjiang Science and Technology (Jiangsu) Co., Ltd., Nantong 226143, China)

Abstract: In order to research the adaptability of phosphating treatment and phosphating-electrophoresis treatment for short-term and long-term protection of ZM6, a phosphating film and phosphating-electrophoresis composite film were prepared on the surface of ZM6 magnesium alloy by phosphating and phosphating-electrophoresis composite treatment, respectively. The properties of the two films were tested by scanning electron microscope, energy spectrum analysis, thickness uniformity analysis, electrochemical polarization curve and AC impedance spectroscopy, and compared with those of micro-arc oxidation film and micro-arc oxidation electrophoresis composite film, respectively. The results showed that under certain preparation conditions, the phosphating film was rough and porous, and the film was mainly composed of O, Mn, Mg, P and other elements, with a thickness of 11.2-13.5 μm and a uniform film thickness. The self-corrosion potential of the phosphating film was lower than that of the

收稿日期: 2024-12-08

修回日期: 2025-03-23

作者简介: 黄文涛(1995—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为金属腐蚀与防护, email: 2943636533@qq.com

通信作者: 邹文兵(1986—), 男, 硕士, 研究员, 研究方向为镁合金表面处理, email: zouwenbing800@126.com

引用信息: 黄文涛, 雪生兵, 邹文兵, 等. 磷化和磷化-电泳复合处理对 ZM6 性能的影响研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(10): 11-16, 59.

Huang Wentao, Xue Shengbing, Zou Wenbing, et al. Effect of phosphating and phosphating-electrophoresis compound treatment on properties of ZM6[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(10): 11-16, 59.

ZM6 micro-arc oxidation film, but there was little difference in corrosion resistance between the two films. The phosphating-electrophoresis composite film was uniform and dense, and the film was mainly composed of C and O elements, with a thickness of 25.3-28.5 μm . The self-corrosion potential of phosphating-electrophoresis composite film was higher than that of magnesium alloy micro-arc oxidation-electrophoresis composite film, and the corrosion resistance of phosphating-electrophoresis composite film was higher. Therefore, phosphating electrophoresis composite treatment can improve the corrosion resistance of ZM6 magnesium alloy more than single phosphating treatment. Compared with micro-arc oxidation and micro-arc oxidation electrophoresis treatment, phosphating is more suitable for short-term protection of ZM6, while phosphating electrophoresis composite treatment is more suitable for long-term protection of ZM6.

Keywords: magnesium alloy; phosphate conversion; electrophoresis; corrosion resistance; polarization curve

镁合金具有较低的密度、良好的比强度、优异的导电导热及切削加工性能，广泛应用于航空航天、电子、军事等领域的轻量化构件制造，被誉为“21世纪最具发展潜力和前途的绿色工程材料”^[1]。然而，镁合金化学稳定性较差，电极电位低，氧化膜疏松，导致镁合金在多种环境下的耐腐蚀性能较差，显著阻碍了镁合金在多场景下的使用^[2]。添加合金元素可在一定程度上提高耐腐蚀性，但其作用有限，且合金元素的添加需要考虑强化作用与耐腐蚀性能的权衡，这个过程无疑是复杂的^[3]。表面处理作为一种简单有效的方法，通过在镁合金表面获得微米级膜层，可显著提高镁合金的耐腐蚀性能^[4-5]。

镁合金产品在短期存储运输过程中具有短期防护需求，而在工作服役过程中具有长效防护的需求，现有的镁合金单一表面处理方法包括：化学转化、阳极氧化、热喷涂、微弧氧化和电泳等，可用于镁合金短期防护。镁合金化学转化法可以分为铬酸盐化学转化及无铬化学转化处理，由于铬元素剧毒、致癌、污染环境的特性，铬酸盐化学转化法逐渐被工艺简单、成本低廉、可批量生产、无铬的磷酸盐转化法代替^[6-9]。相比于阳极氧化，磷酸盐形成的膜层通常较薄，硬度及耐蚀性较低，对镁基体耐腐蚀性能的提升有限，但制作方法简单、成本低、效率高，并且磷化涂层的形成可以增加涂装对基体的附着力，一般可作为前处理工艺用于钢铁及有色金属工件^[10-12]。采用复合涂层的方式可以弥补单一涂层抗腐蚀能力较弱的缺陷，胡国高^[13]采用阳极氧化+气相沉积的方式在镁合金表面制得复合涂层，其耐腐蚀能力得到大幅度提升，而覃兵东^[14]采用纯镍石墨烯复合涂层同样提高了AZ91D的耐腐蚀及

耐磨性能，Wang R Z等^[15]采用聚二甲苯与微弧氧化气相沉积法，在AZ31镁合金上制备了一种多功能有机/无机复合涂层，可以有效阻隔腐蚀介质，提高了镁合金的耐腐蚀性，可用于镁合金长效防护，但制作方法复杂，时间长。磷酸盐转化(简称磷化)和电泳能够在镁合金表面形成防护层，阻碍镁合金腐蚀。因此，为了适应ZM6铸造镁合金短期防护和长期防护的耐蚀需求，分别对ZM6进行磷化和磷化-电泳复合处理，研究两种表面处理对ZM6镁合金性能的影响和适应性应用。

1 实验部分

1.1 磷化膜的制备

试样为ZM6镁合金，其成分见表1，规格为100 mm×50 mm×5 mm。磷化前分别采用600目~2000目金相砂纸对试样6个面打磨光滑，磷化工艺流程为：除油(氢氧化钠，温度60 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ ，时间5~10 min)→冷水洗→热水洗→酸洗(磷酸，温度60 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$ ，时间90~100 s)→冷水洗→热水洗→磷酸盐转化(温度40 $^{\circ}\text{C}$ ~50 $^{\circ}\text{C}$ ，时间2~5 min)→热水洗→吹干，其中磷酸盐转化液成分见表2。

表1 ZM6 镁合金各成分的质量分数

Tab.1 Mass fraction of each component of ZM6 magnesium alloy

元素种类	Nd	Zn	Zr	Mg
质量分数/%	2.0~4.0	0.1~0.9	0.2~1.0	余量

1.2 复合膜层的制备

对磷化处理后的 ZM6 镁合金试样进行电泳处理，具体工艺流程：电泳(温度 28 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$)→冷水

表2 磷化液成分

Tab.2 Composition of phosphating solution

成分	化学式	质量浓度/(g·L ⁻¹)	规格	品牌
磷酸二氢铵	NH ₄ H ₂ PO ₄	20~30	分析纯	国药
硫酸锰	MnSO ₄	30~40	分析纯	国药
硝酸钠	NaNO ₃	1~5	分析纯	国药

洗→固化(温度80℃~100℃,时间30~60 min)。电泳溶液采用立邦的Powernics 301(ZY)GRAY型涂料,主要成分为色浆和环氧乳液,色浆、环氧乳液和去离子水的比例为1:6:3。电泳工艺参数:电压80~100 V,处理时间3~4 min。电泳结束后将试样放入去离子水中浸泡2~3 min,再放入漆膜固化炉中固化,固化温度200℃~220℃,时间10~15 min。

1.3 性能测试

采用Nova Nano SEM 450场发射扫描电镜(SEM)观察磷化膜层和磷化-电泳复合膜层的表面和截面形貌,使用能谱仪(EDS)面扫描对膜层的元素分布进行分析。采用尼克斯QNIX4200型涂层测厚仪测量磷化膜层和磷化-电泳复合膜层的厚度,任意选取试片表面5个不同位置,每个位置测5次,取其算数平均值。采用CH660C电化学工作站对1 cm²的试样进行动电位极化曲线(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试,电解液为3.5% NaCl溶液,电化学测试采用标准三电极体系,试样为工作电极,铂电极(Pt)为辅助电极,饱和甘汞电极为(SCE)为参比电极,动电位极化曲线的电位是从相对开路电位的-200 mV扫描到200 mV,扫描频率为10 mV/s,电化学阻抗谱

测试频率范围为10⁻¹~10⁵ Hz,正弦波信号的振幅为10 mV^[16]。

2 结果与分析

2.1 膜层的微观形貌和成分

图1为磷化膜及磷化-电泳复合膜层的表面和截面形貌,由图1(a)和图1(b)可知,磷化膜表面较为粗糙,尺寸不一的裂纹及片状磷化物分布在膜层表面,膜层较薄,厚度约10 μm。可能的原因在于,铸态的基体存在较大的成分偏析,磷化处理时的电化学反应在基体不同部位的反应程度不均,不利于磷酸盐沉淀结晶形成磷化膜,导致附着于基体表面的不溶性磷酸盐或金属掺杂物呈片状分布,磷化处理时间较短,膜层较薄。

由图1(c)和图1(d)所示,磷化-电泳复合膜层的表面粗糙度明显降低,磷化膜与电泳涂层紧密结合,可能的原因在于先前形成的磷酸盐膜层具有较高的粗糙度,为电泳膜层提供了有效的附着,使得电泳膜层均匀分布在磷化膜层,且填补了磷化膜层中的裂纹及空隙^[17]。复合膜层厚度约25 μm,膜层较厚且致密,具有更好的防腐性能。

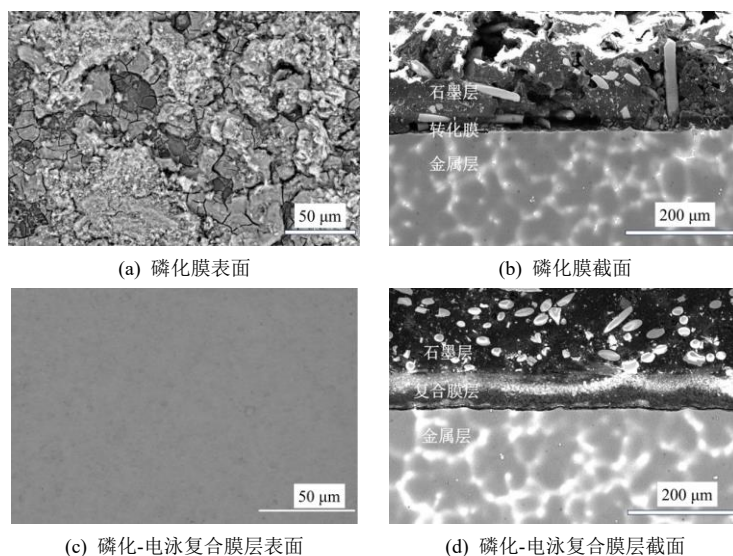


图1 ZM6 镁合金磷化膜与复合膜层的微观形貌

Fig.1 Micro-morphology of phosphating film and composite film of ZM6 magnesium alloy

分别对磷化膜和磷化-电泳膜层表面进行EDS面扫描,图2和图3分别为磷化及磷化-电泳复合膜层表面的元素分布(首张分图为所有元素的分布情况)。如图2所示,磷化膜表面元素分布不均匀,主要体现在膜层孔隙周围存在Mg元素聚集,未发生磷

化过程或磷化反应不充分,磷酸镁等难溶物未沉淀结晶并附着在基体表面,因此P元素在此处的分布较少,而在其余区域,P、O元素分布较多。如图3所示,电泳处理后,膜层表面的元素分布均匀,无明显的元素聚集。

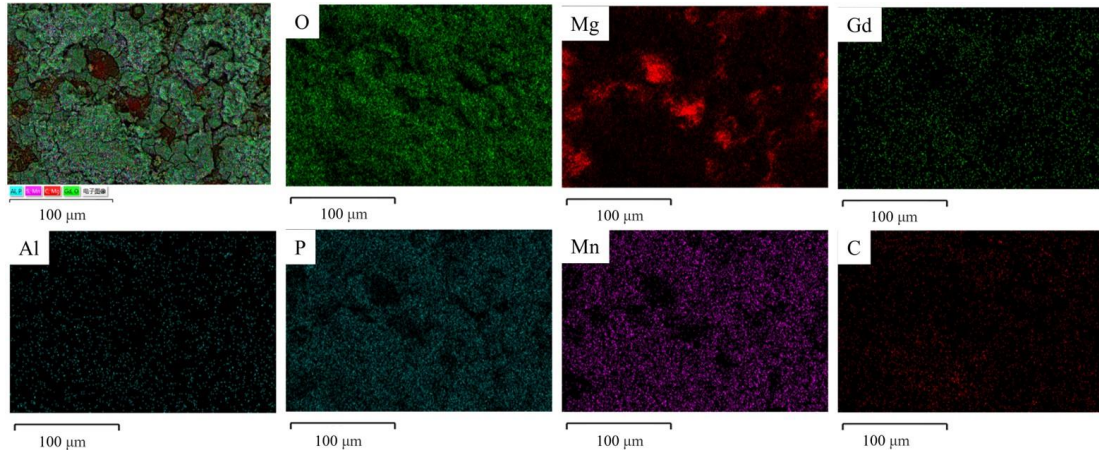


图 2 磷化膜表面元素分布

Fig.2 Distribution of elements on phosphating film surface

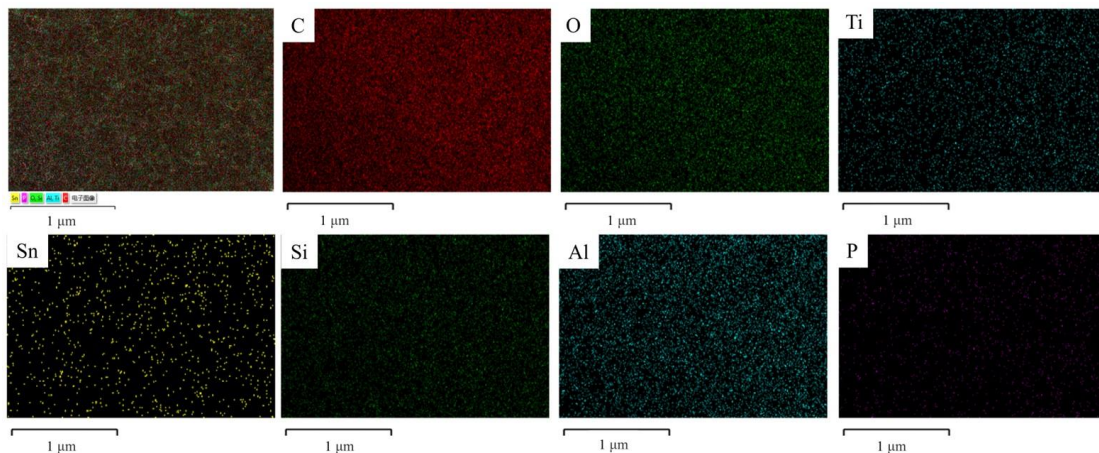


图 3 磷化-电泳复合膜表面元素分布

Fig.3 Surface element distribution of phosphating-electrophoresis composite film

表3和表4分别为磷化及磷化-电泳复合膜层表面的元素含量,磷化膜表面主要存在O、Mn、Mg、

P等元素,而复合膜层主要存在C、O元素。

表 3 磷化膜表面元素含量

Tab.3 Element content on the surface of phosphating film

元素	C	O	Mg	Al	P	Mn	Gd
质量百分比/%	6.26	39.68	14.74	0.16	13.99	17.72	7.45

表 4 磷化-电泳复合膜层表面元素含量

Tab.4 Surface element content of phosphating-electrophoretic composite film layer

元素	C	O	Al	Si	P	Ti	Sn
质量百分比/%	67.47	24.55	2.08	2.21	0.08	3.18	0.43

2.2 膜层厚度的均匀性

磷化膜和磷化-电泳复合膜层的厚度测试结果如表5和表6所示。由表5和表6可知,磷化处理90~100 s的磷化膜厚度达到11.2~13.5 μm,膜层整体较薄,但比较均匀,厚度公差仅为±1.15 μm,这是由于磷化过程中不断采用压缩空气对溶液进行搅拌,镁合金基体与溶液中的磷酸盐反应充分,不溶性磷化物均匀附着在镁合金表面。磷化-电泳复合膜层的

厚度高达25.3~28.5 μm,厚度约为磷化膜的两倍,这是由于磷化膜是一种粗糙的不规则多孔结构,在电泳溶液中通电后,溶液中带正电的涂料迅速沉积到磷化膜的孔隙中,随着电泳层逐渐变厚,电泳层将金属基体与电泳溶液隔开,电泳层厚度增长放缓。如表6所示,试样不同位置的复合膜层厚度较为均匀,厚度公差为±1.6 μm,均匀性较好。

表5 磷化膜厚度检测结果

Tab.5 Test results of phosphating film thickness

编号	膜层厚度/μm					平均值/μm
1	13.2	11.9	12.6	13.1	12.5	12.7
2	12.9	11.2	12.1	11.8	11.6	11.9
3	13.2	12.6	12.1	11.8	12.7	12.5
4	12.3	11.5	11.4	12.6	13.1	12.2
5	13.5	11.2	12.4	12.6	12.8	12.5

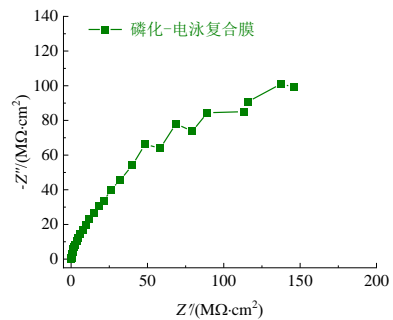
表6 磷化-电泳复合膜厚度检测结果

Tab.6 Thickness test results of phosphating-electrophoresis composite film

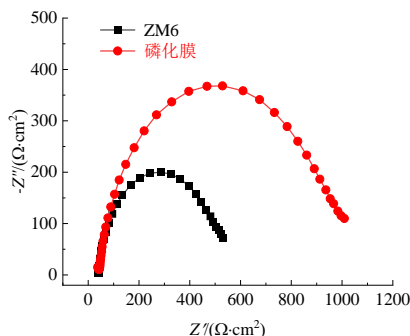
编号	膜层厚度/μm					平均值/μm
1	25.8	28.1	25.9	26	26.5	26.5
2	27.6	27	27.9	28.3	28.1	27.8
3	27.0	28.2	25.6	25.6	27	26.7
4	27.1	26.3	26.9	27.3	25.5	26.6
5	25.3	27.4	28.5	28.1	27.9	27.4

2.3 膜层的耐蚀性

图4为ZM6镁合金基体、磷化膜和磷化-电泳复合膜层的电化学阻抗谱。一般情况下,该曲线的曲率越大表明极化电阻越大,作为阻抗的膜层耐腐蚀性就越强^[18]。如图4(a)和4(b)所示,磷化膜、磷化-电泳复合膜和金属基体,测得的阻抗曲线曲率大小为: $K_{复合膜} > K_{磷化膜} > K_{裸金属}$,说明了磷化-电泳复合膜层的耐腐蚀性强于磷化膜的耐腐蚀性。



(b) 磷化-电泳复合膜层



(a) ZM6与磷化膜

图4 电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectrum

ZM6镁合金基体、磷化膜和磷化-电泳复合膜层在3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线如图5所示,拟合后的分析结果见表7。与ZM6金属基体相比,磷化膜对基体的覆盖可以降低自腐蚀电流密度,增大自腐蚀电位,自腐蚀电流密度由-4.29 A/cm²降至-4.92 A/cm²,自腐蚀电位由-1.69 V升高至-1.58 V,

然而ZM6微弧氧化膜的自腐蚀电位仅为-1.42 V^[19], 磷化膜的自腐蚀电位比ZM6微弧氧化膜的电位低0.16 V。自腐蚀电流反映材料的腐蚀速率, 腐蚀电流越大, 越容易腐蚀, 腐蚀电位越高, 腐蚀越难发生^[20], 说明微弧氧化膜耐蚀性高于磷化膜耐蚀性, 但两者耐蚀性差距不大, 并且磷化处理比微弧氧化处理更简单方便、高效, 因此, 磷化处理适用于ZM6

短期防护。

对磷化膜进行电泳处理, 复合膜层的自腐蚀电流密度由-4.92 A/cm²降至-10.66 A/cm², 自腐蚀电位由-1.58 V升高至-0.18 V, 复合膜层的耐蚀性显著提高, 并且远远高于镁合金微弧氧化电泳膜层的自腐蚀电位-1.279 V^[21], 因此, 磷化电泳复合处理适合ZM6长期防护。

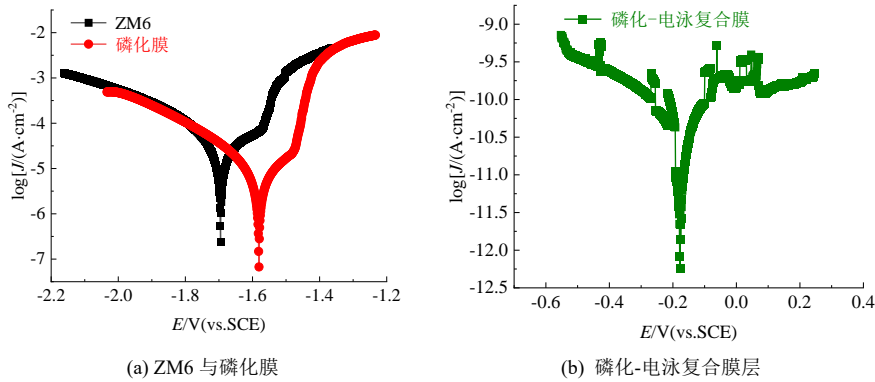


图5 动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curve

表 7 ZM6 基体、磷化膜和复合膜层的电位动力学极化分析结果

Tab.7 Potentiodynamic polarization analysis results of ZM6 matrix, phosphating film and composite film

膜层状态	自腐蚀电流密度 $J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	自腐蚀电位 E_{corr}/V
ZM6 裸金属	-4.29	-1.69
磷化膜	-4.92	-1.58
磷化-电泳复合膜	-10.66	-0.18

3 结论

(1) 在磷化温度40 °C~45 °C, 氧化时间2~5 min的条件下, 磷化膜粗糙多孔, 膜层主要为O、Mn、Mg、P等元素, 膜层厚度达到11.2~13.5 μm, 公差±1.15 μm, 膜层厚度均匀。

(2) 在电泳电压80~100 V, 处理时间3~4 min, 固化温度200 °C~220 °C, 固化时间10~15 min的条件下, 磷化-电泳复合膜层均匀致密且平整, 膜层主要为C、O元素, 厚度为磷化膜的二倍, 高达25.3~28.5 μm。

(3) 磷化-电泳复合膜层的耐腐蚀性强于磷化膜的耐腐蚀性, 磷化-电泳复合处理比单一磷化处理更能提高ZM6镁合金的耐蚀性。磷化与微弧氧化处理相比, 两者膜层耐蚀性差距不大, 但磷化处理比

微弧氧化处理更简单方便、高效。磷化-电泳复合处理与微弧氧化电泳处理相比, 磷化-电泳复合膜层的耐蚀性能更高。

(4) 与微弧氧化相比, 磷化更适用于ZM6短期表面防护, 可快速满足ZM6产品在运输转运和临时存放等短期防护的需求; 另外, 与微弧氧化电泳处理相比, 磷化电泳复合处理更适合ZM6长期防护, 能够满足ZM6航空航天产品在长期服役和存储的防护需求, 为镁合金产品在不同环境和不同条件下的防护研究提供了参考, 未来的研究可以进一步探索磷化与其他表面技术复合处理在镁合金防护中的应用。

参考文献

[1] 孙乐, 马颖, 董海荣, 等. 硅酸钠在镁合金表面生成微弧氧化膜时的作用[J]. 稀有金属, 2020, 44(4): 378-386.
 [2] 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.
 [3] 张弛, 王俊升, 李鑫, 等. 耐腐蚀镁合金的成分设计方法研究进展[J]. 航空制造技术, 2023, 66(6): 85-98.
 [4] 陈阳, 郝建军. 表面调整对镁合金磷化膜的影响[J]. 电镀及环保, 2016, 36(5): 31-33.