

Mg-Gd-Y-Zr 合金表面铈转化膜制备及耐蚀性能

易建龙¹, 张新明¹, 马光², 古锐¹, 陈明安¹, 邓运来¹

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用容量法研究了 Mg-Gd-Y-Zr 合金表面铈转化膜的耐蚀性能, 通过正交试验获得在其表面制备铈转化膜的最佳条件: pH 值为 10.0, 成膜时间为 30 min, 成膜促进剂的浓度为 0.05 mol/L, 成膜温度为 25 ℃。其影响程度为 pH 值 > 成膜时间 > 成膜促进剂的浓度 > 成膜温度。比较了铈转化膜、铬酸盐转化膜及光板镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀行为。实验结果表明铈转化膜显著地提高了镁合金的耐腐蚀性能。

关键词: 镁合金; 稀土; 铈转化膜; 腐蚀

中图分类号: TG146.2⁺2; TQ050.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1852-04

镁稀土合金具有比强度和比模量高、抗蠕变性能好等优点, 在航空航天、武器装备和交通运输领域中具有广泛应用前景^[1]。但镁稀土合金的耐腐蚀性能较差, 在氯化钠溶液中浸泡 1 h 就出现大量孔洞^[2], 作为结构材料在腐蚀环境中服役将产生潜在的安全隐患。因此, 提高镁稀土合金的耐腐蚀性能具有重要意义。在镁合金表面形成一层化学转化膜能够有效提高镁合金的耐腐蚀性能。最常见的是铬酸盐转化膜, 但其六价铬带来的环境污染限制其广泛使用^[3]。近几年来, 国外对镁合金表面形成环境友好的稀土转化膜进行了研究。多种稀土转化膜如 La(NO₃)₃、Nd(NO₃)₃、Ce(NO₃)₃ 等溶液中形成的转化膜能提高镁合金的耐蚀性能^[4,5]。Ce(III)盐包括 CeCl₃、Ce(NO₃)₃、Ce₂(SO₄)₃ 和 CePO₄ 等处理过的 AZ31 都能有效减小其腐蚀电流^[6]。铈转化膜能使镁及其合金的腐蚀电位正移, 同时降低阴极和阳极的腐蚀电流, 电荷传递电阻增大^[7]。因此, 获得耐蚀性能良好的铈转化膜是非常重要的。本工作采用正交试验方法研究了 Mg-Gd-Y-Zr 合金表面制备铈转化膜的优化条件。

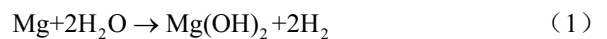
1 实验

实验材料为自行制备的铸态 Mg-Gd-Y-Zr, 该合金的化学成分(质量分数, 下同): Gd 8.11%, Y 3.28%, Zr 0.51%, 余量为 Mg。极化曲线均是在 CHI660C 上测得, 参比电极是饱和甘汞电极, 对电极是不锈钢电极, 覆盖铈转化膜的镁稀土合金为工作电极。极化时

扫描速率为 10 mV·s⁻¹。镁合金样品分别经 400, 800, 1200# 金相砂纸打磨并抛光, 丙酮浸泡 5 min, 氢氧化钠溶液清洗。经 0.15 mol/L 盐酸浸泡 20 s, 二次蒸馏水清洗, 风干待用。

采用正交法研究了溶液的 pH 值、成膜时间、成膜促进剂的浓度和溶液温度四因素及相应的三水平 L₉(4³) 共 9 组实验, 铈转化膜在氯化钠溶液中的极化电阻为主要判断指标, 每组实验均选取 3 个平行样品, 取平均值, 通过极差计算分析对成膜性能的影响。

镁合金在溶液中的反应方程式为:



析氢速率的公式: $v_{\text{H}_2} = V/(S \cdot t)$

其中 v_{H_2} 代表析氢速率 (mL/cm²·h), V 代表析出氢气的体积 (mL), S 代表样品被腐蚀的表面积 (cm²), t 代表浸泡时间 (h)。通过测量析氢速率从而表征铈转化膜的耐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 成膜条件分析

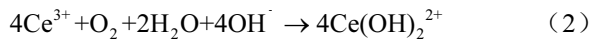
转化膜的极化电阻与腐蚀速率成反比^[8], 因此可以用极化电阻来判断铈转化膜的耐蚀性能。利用极差计算分析四因素对成膜性能的影响程度依次是: 溶液的 pH 值 > 成膜时间 > 成膜促进剂的浓度 > 溶液的温度。具体计算结果如图 1 所示。指标因素随着溶液的 pH 值升高先下降然后增加, 根据 Mg-H₂O 体系电位-pH 值图, pH 值为 10.0 时, 镁已经进入可以稳定存在的

收稿日期: 2009-01-03

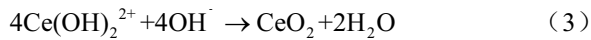
基金项目: 国家基础研究项目 (5133001E)

作者简介: 易建龙, 男, 1975 年生, 博士生, 中南大学材料学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830265, E-mail: yijianlong@126.com

区域。同时, 3 价铈也会被氧化^[9]:



在 pH 值为 10.0 时, 由于氢氧根离子的作用, 将会进一步形成难溶的二氧化铈, 如下反应:



铈转化膜中形成的 CeO_2 一定程度上抑制了阴极反应和镁合金的阳极溶解^[10,11]。XPS 和 AES 表征了铈转化膜的主要成分为 Ce(IV)的氧化物和氢氧化物^[12]。形成的二氧化铈能显著提高镁合金的耐腐蚀性能。因此, 溶液的 pH 值是影响成膜的最重要的参数。

采用开路电位-时间的方法监测了铈转化膜的形成过程, 如图 2。开始 1 min 内铈转化膜的电极电位快速增加, 之后接近线性增加。这与铈转化膜的结构密切相关, 铈转化膜是由致密的内层和疏松的外层组成^[13]。因此, 成膜时间是影响其耐蚀性能的重要因素。成膜促进剂浓度大小直接与其水解产生的氢氧根离子密切相关。实验表明硝酸亚铈的水解很严重, 不加成

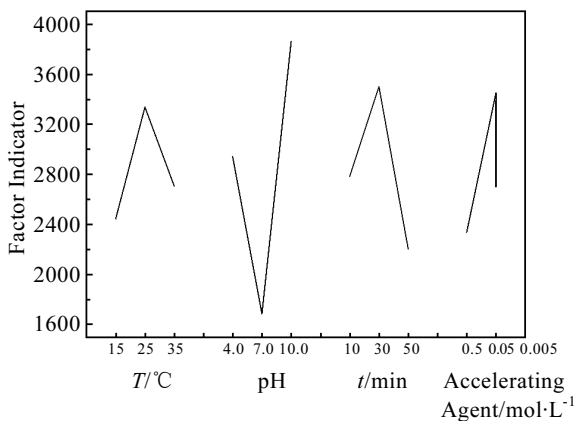


图 1 铈转化膜沉积过程的正交试验结果

Fig.1 Results of orthogonal table L9(4³) during depositing cerium conversion film

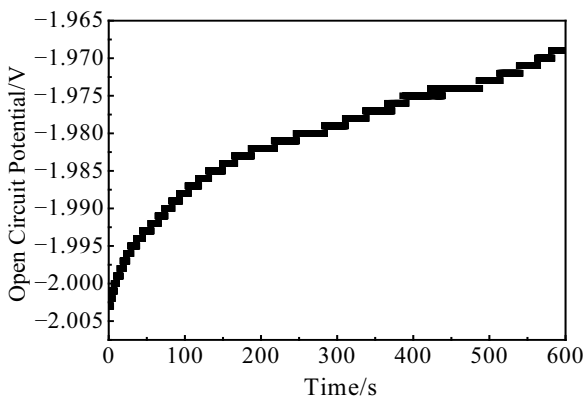


图 2 镁合金在铈盐中的开路电位与时间曲线

Fig.2 Open-circuit potential of RE-Mg substrates immersed in cerium salts solution vs time

膜促进剂时溶液的 pH 值为 2 左右, 而加入成膜促进剂形成了难溶的碱式碳酸镁, 其溶度积 ($\log K_s = -18.4$) 比氢氧化镁的溶度积 ($\log K_s = -11.16$) 小^[14], 从而使铈转化膜更加致密。随着铈盐溶液温度的升高, 膜的耐蚀性能先增加然后下降。这就与成膜速度有关, 温度太低, 成膜速度慢, 相应膜的厚度就薄, 而温度过高, 成膜速度快, 虽然膜厚度增加, 但膜的结构很疏松, 降低了膜的耐蚀性能。据此分析, Mg-Gd-Y-Zr 镁合金表面制备铈转化膜的优化条件: pH 值为 10, 成膜时间为 30 min, 成膜促进剂的浓度为 0.05 mol/L, 成膜温度为 25 °C。

2.2 膜的微观形貌及成分分析

不加入成膜促进剂的铈转化膜裂纹较宽而且疏松 (图 3c), 当加入成膜促进剂之后的铈转化膜微裂纹宽度显著缩小, 膜致密并且有大量的小颗粒嵌在其中 (图 3a)。从加入成膜促进剂的铈转化膜经过 40 h 盐水浸泡之后的腐蚀形貌 (图 3b) 来看, 整体为蜂窝状, 这种网状结构表明铈转化膜在 3.5% NaCl 溶液中呈均匀腐蚀。根据其 X 射线图谱来看 (图 3d), 未腐蚀之前铈转化膜中含有氧化锆和二氧化铈及其碳酸盐, 可能是成膜促进剂的加入, 膜内产生了大量难溶的稀土氧化物和层状双金属氢氧化物, 其具体机理后面进一步讨论。从腐蚀产物来看, 其中的碳酸镁比氢氧化镁更难溶。总之, 铈转化膜的耐腐蚀性能明显增强。

2.3 膜的耐蚀性能研究

根据化学反应方程式 (1), 由析出氢气速率而计算出腐蚀镁合金的速率, 因此, 析氢法是一种比较灵敏的检测方法, 可以评估铈转化膜的耐蚀性能。图 4 中 B 代表铈转化膜的析氢速率, C 代表铬酸盐转化膜的析氢速率, D 代表光板镁合金的析氢速率。在 3.5% NaCl 溶液中光板镁合金浸泡 8 h 就析出 25 mL 氢气, 而且析氢速度随时间的增加不断加快。铬酸盐转化膜覆盖的样品浸泡 24 h 才析出 25 mL 氢气, 说明铬酸盐转化膜在很大程度上增强了镁稀土合金的耐蚀性能, 然而铈转化膜覆盖的样品浸泡 150 h 才析出 25 mL, 由此说明铈转化膜显著提高了镁合金的耐蚀性能。因此, 铈转化膜有望在镁稀土合金表面取代铬酸盐转化膜。

2.4 耐蚀机理探讨

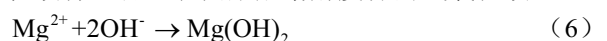
Mg-Gd-Y-Zr 合金在铈盐溶液中, 镁合金的阴极反应由于氧气在水中的还原反应:



同时发生镁合金的阳极溶解反应:



在镁稀土合金表面形成溶解度低的氢氧化镁:



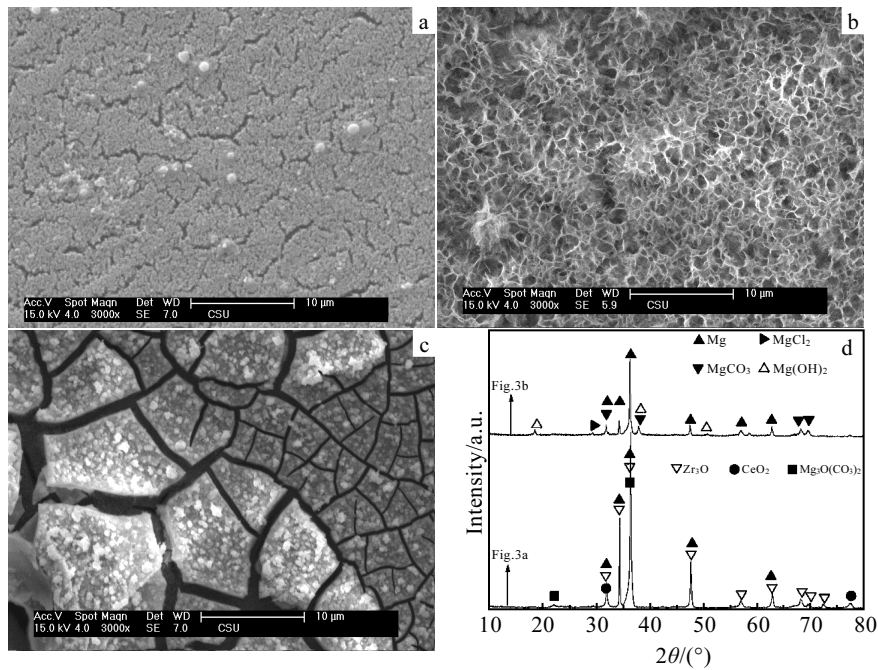


图 3 铈转化膜的 SEM 形貌及对应的 X 射线衍射图谱

Fig.3 SEM images(a-c) and XRD patterns(d) of cerium conversion film for RE-magnesium alloys after salt immersion tests for 0 h(a), 40 h(b), and with no accelerating agent(c)

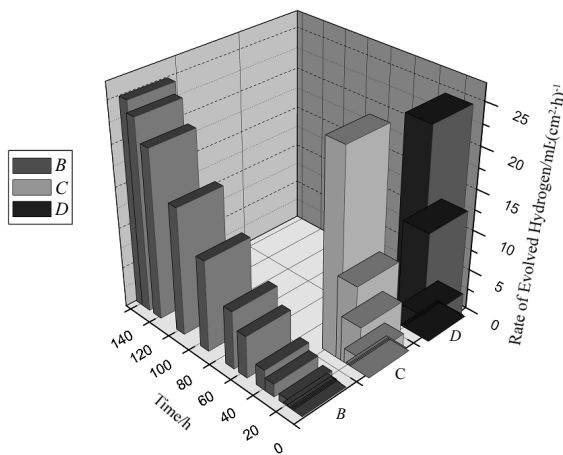
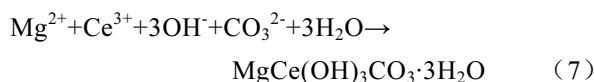


图 4 样品在 3.5%NaCl 溶液中析氢速率

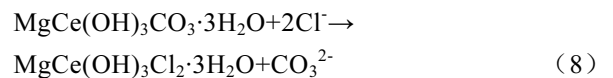
Fig.4 Rate of evolved hydrogen for different samples immersed in 3.5% NaCl solution (B: cerium conversion film; C: chromate conversion film; D: Mg-RE alloys)

由于成膜促进剂的加入，提高了溶液的 pH 值，由于碳酸根离子有着非常强的嵌入能力，并且能有效抑制其他阴离子与其交换，形成非常稳定的层状双金属氢氧化物：



这种层状双金属氢氧化物在 NaCl 溶液中的耐蚀

机理为：



虽然进行了离子交换但其自身的结构不改变，膜的成分表征见文献[7]。因此，这种铈转化膜表现出非常好的耐腐蚀性能。

3 结 论

1) 本研究采用正交试验设计方法，获得了在 Mg-Gd-Y-Zr 镁合金表面制备铈转化膜的最佳参数：pH 值为 10，成膜时间为 30 min，成膜促进剂的浓度为 0.05 mol/L，成膜温度为 25 ℃。

2) 铈转化膜具有良好的耐蚀性能。

参考文献 References

[1] Xiao Yang(肖 阳), Zhang Xinming(张新明), Chen Jianmei(陈健美) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2006, 16(4): 709

[2] Guo Xingwu, Chang Jianwei, He Shangming *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52: 2570

[3] Winston A W, Reid J B. *Industrial and Engineering Chemistry* [J], 1935, 27(11): 1333

[4] Rudd A L, Breslin C B. *Corrosion Science*[J], 2000, 42: 275

[5] Bonora P L, Andrei M. *Corrosion Science*[J], 2002, 44: 729

- [6] Dabala M, Brunelli K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 172: 227
- [7] Yi Jianlong, Zhang Xinming. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59: 955
- [8] Lindstrom R, Johansson L. *Corrosion Science*[J], 2004, 46: 1141
- [9] Xuan Lin. *An Environmentally Compliant Cerium-Based Conversion Coating for Aluminum Protection*[D]. Missouri: University of Missouri-Rolla, 1998: 72
- [10] Ardelean H, Fiaud C. *Materials and Corrosion*[J], 2001, 52: 889
- [11] Brunelli K, Dabala M. *Corrosion Science*[J], 2005, 47: 989
- [12] Montemor M F, Simoes A M. *Applied Surface Science*[J], 2008, 254: 1806
- [13] Katya Brunelli, Manuele Dabala, Irene Calliari *et al.* *Corrosion Science*[J], 2005, 47: 989
- [14] Lindstrom Rakel, Johansson Lars Gunnar, Thompson George E *et al.* *Corrosion Science*[J], 2004, 46: 1141

Formation and Corrosion Resistance of Cerium Conversion Film on Mg-Gd-Y-Zr Alloy

Yi Jianlong¹, Zhang Xinming¹, Ma Guang², Gu Rui¹, Chen Ming'an¹, Deng Yunlai¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Corrosion resistance of cerium conversion film on Mg-Gd-Y-Zr alloy was investigated by volumetric method. The optimum deposition parameters were obtained by orthogonal table L9(4³), i.e. pH value 10.0, electrochemical deposition time 30 min, accelerating agent concentration 0.05 mol/L, and temperature 25 °C. The influence degrees on corrosion resistance were in the sequence of pH > electrochemical deposition time > accelerating agent concentration > temperature. The corrosion resistance of cerium conversion film, chromated conversion film and Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy in 3.5% NaCl solution was compared by measuring the rate of evolved hydrogen. Results show that cerium conversion film improves the corrosion resistance of RE-Mg alloys remarkably.

Key words: magnesium alloys; rare earth; cerium conversion film; corrosion

Biography: Yi Jianlong, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830265, E-mail: yijianlong@126.com