

酸根离子对镨盐化学转化膜的组成及性能的影响^{*}

李玲莉^a, 杨雨云^b, 崔秀芳^b, 金 国^b, 赵 刚^a

(哈尔滨工程大学 a. 机电工程学院 b. 材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

摘 要: 为探究转化液主盐酸根在成膜过程中的重要作用,采用扫描电子显微镜、能谱仪、X 射线光电子谱仪结合电化学测试对两种常见酸根对应镨盐在镁合金表面形成转化膜后的形貌、成分、元素化学状态以及耐腐蚀性能进行比较,并基于酸根离子在水溶液中的反应过程分析其对转化膜成分及性能的作用机制。结果表明,以 PrCl_3 作为主盐比以 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 作为主盐形成的化学转化膜更加致密;且前者受基体成分的影响较小,形成膜层的 Pr、O 含量(质量分数)明显高于后者;前者的耐腐蚀性能优于后者。酸根离子对转化膜成分及性能的影响主要体现在镨盐电离后在转化液中形成的相应稀酸与基体合金的作用机制及其对转化膜形成过程的影响。

关键词: 镨; 转化膜; 镁合金; 腐蚀

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)01-0051-06

Influence of Main Salt Acid Radical on the Composition and Performance of Praseodymium-based Chemical Conversion Coating

LI Ling-li^a, YANG Yu-yun^b, CUI Xiu-fang^b, JIN Guo^b, ZHAO Gang^a

(a. College of Mechanical and Electrical Engineering, b. College of Materials Science and Chemistry Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: To explore the important role of main salt acid radical during the film-forming process, the micro-morphology, composition elemental chemical states and corrosion resistance of two praseodymium-based chemical conversion coatings on magnesium alloys were observed by SEM, XPS, EDS and electrochemical test, respectively. Meanwhile, based on the reaction characteristics of main salt acid radical in aqueous solution, the film-forming mechanism was studied. The results show that the chemical conversion film prepared with PrCl_3 as the main salt is more compact, less influenced by the substrate ingredient, and has better corrosion resistance than that of prepared with the main salt of $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$. In addition, the concentration of both Pr and O element in the film formed in the PrCl_3 solution is higher than that of formed in the $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ solutions. The influence of the acid radical ion on the composition and property of praseodymium-based chemical conversion coating mainly manifests in the reaction between the corresponding dilute acids and the matrix alloy.

Key words: praseodymium; conversion coating; magnesium alloy; corrosion

0 引 言

传统的稀土转化膜通常采用铈盐和镧盐作为转化液主盐,对于稀土族的其他盐类的研究较少。因此,探索非铈稀土转化膜的研究,对于丰

富稀土转化膜的门类具有重要的意义^[1-4]。镨是一种重要的镧系稀土元素,通常以三价氧化态存在^[5-7],主要用于制造优良的高温陶瓷材料和绿色的镨玻璃。将其应用于化学转化膜领域的研究

收稿日期: 2012-08-15; 修回日期: 2012-12-18; 基金项目: * 国家自然科学基金(51275105,50905038); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB013404)

作者简介: 李玲莉(1978—),女(汉),辽宁本溪人,讲师,博士;研究方向: 腐蚀防护

网络出版日期: 2013-01-14 11:45; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130114.1145.004.html>

引文格式: 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.

报道较少^[8-10], 仅见 Rudd 等^[11] 对铈、镧和镨的硝酸盐在 WE43 镁合金上的成膜特性的初步探讨。

由于稀土类化学转化膜的成分通常相对简单, 因此主盐对膜层的形貌及性能具有关键性作用和影响。不同酸根的镨盐作为成膜主盐, 有可能对镁合金表面化学转化膜主要元素的化学状态产生重要的影响。文中基于镁合金表面镨盐化学转化膜制备过程中所涉及到的主盐优化问题, 重点研究常见的两类镨盐酸根离子对镁合金表面镨盐化学转化膜形貌、成分、化学组成及耐腐蚀性能的影响, 并探索其影响机制。

1 试验方法

1.1 试验材料及制备工艺

试验基体材料采用应用最为广泛的压铸 AZ91D 镁合金, 其化学成分的质量分数(%)为: 8.60~9.40 Al, 0.50~0.94 Zn, 0.07~0.15 Mn, $\text{Si} \leq 0.05$, $\text{Cu} \leq 0.025$, $\text{Ni} \leq 0.001$, $\text{Fe} \leq 0.004$, $\text{Be} \leq 0.0004$, 其余为 Mg。采用线切割的方法将其加工成 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样片, 将试样两个最大面经 360、500、800、1000 和 1500 号五道水磨砂纸打磨, 再用粒度为 35 nm 的金刚石研磨膏对试样进行抛光。将制备好的试样冲洗后放入无水乙醇溶液中超声波清洗 15 min 后待用。将抛光好的试样放入到配置好的转化溶液中进行反应, 生成转化膜。转化溶液分别采用 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 和 PrCl_3 作为主盐, 质量浓度均为 0.02 mol/L, 通过测试及分析, 比较两种主盐对转化膜形貌、成分及性能的影响, 并探索主盐酸根离子的影响机制。

1.2 测试方法

采用 JSM-6480 型扫描电子显微镜对初始探索阶段生成的转化膜表面形貌进行观察, 加速电压 20 kV。采用 Genesis 型能谱仪(EDAX)分析转化膜表面的化学成分。并通过 X 光电子能谱仪(XPS)分析了转化膜的主要组成及元素的化学状态。

采用电化学方法研究镁合金稀土转化膜的耐腐蚀性能。电化学测量采用的仪器是 CHI600C 系列电化学分析仪, 电极体系为三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 研究电极为待测试样。测定试样在室温, 3.5% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线, 扫描速度均为 1 mV/s。开路电位下测定电化学阻抗谱(EIS), 激励信号为 10 mA, 频率从 0.01 Hz 到 100 kHz。

2 试验结果与分析

2.1 形貌及成分

图 1(a)(b)分别为采用 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 和 PrCl_3 作为成膜主盐形成化学转化膜的表面微观形貌。由图可见, 两种镨盐均已在镁合金基体上形成表面具有微裂纹的干泥状膜层。根据文献及试验过程的观察, 镨盐转化膜表面裂纹的形成原因与其他化学转化膜是相似, 主要是由成膜过程中的析氢反应以及膜层失水干燥后的表面收缩导致。此外, 两种转化膜形貌对比分析可知, 相同放大倍数下, PrCl_3 作为主盐形成的化学转化膜裂纹开片大小及分布密度更为均匀。 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 形成转化膜的成膜均匀性较差, 大部分区域的裂纹相对较宽(区域 1), 局部区域的转化膜表面开裂不明显(区域 2), 因此转化膜的形貌具有一定的区域性。

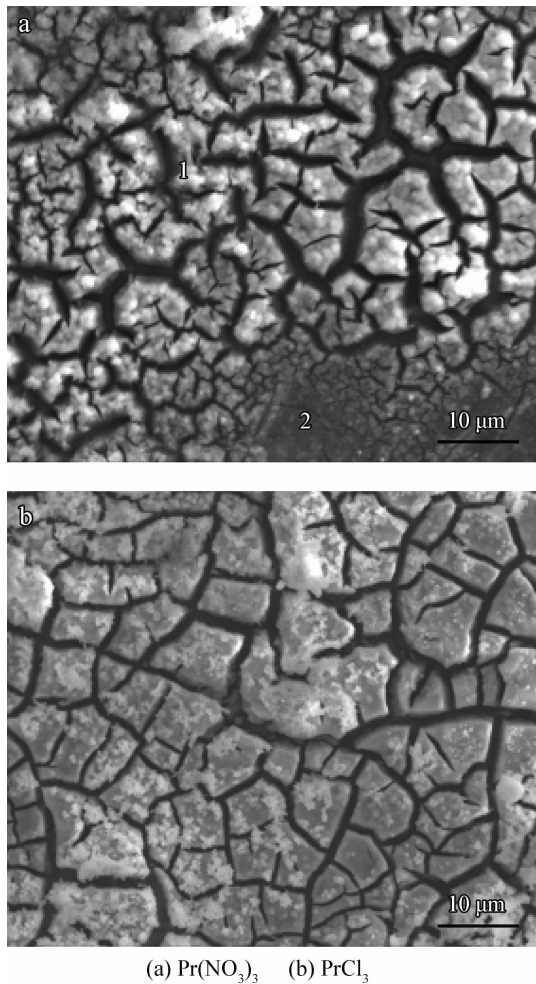


图 1 镨基化学转化膜的微观形貌

Fig. 1 Morphologies of praseodymium-based conversion coatings on AZ91D magnesium alloys

转化膜成分分析结果如图 2 所示。由图可见,采用相同摩尔量主盐制备的不同镨盐转化膜的成分有明显差别。以 PrCl_3 为主盐制备的化学转化膜中基体组成元素(镁、铝)含量(质量分数)明显低于以 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 作为主盐形成的化学转化膜,而其他通过化学转化反应形成的膜层组成元素(镨、氧)明显高于 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 作为主盐形成的化学转化膜。

对比 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 作为主盐形成的化学转化膜上表面裂纹密度不同的两种区域(图 1(a))的能谱结果可知,裂纹细小的区域 2,其铝含量明显高于区域 1。由于成膜溶液中不包含铝元素,因此能谱结果中铝元素含量的差异应该是由成膜区域基体材料成分的不同导致。由此可判断,区域 2 处的成膜基底区域应为 AZ91 镁合金上 β 相处。

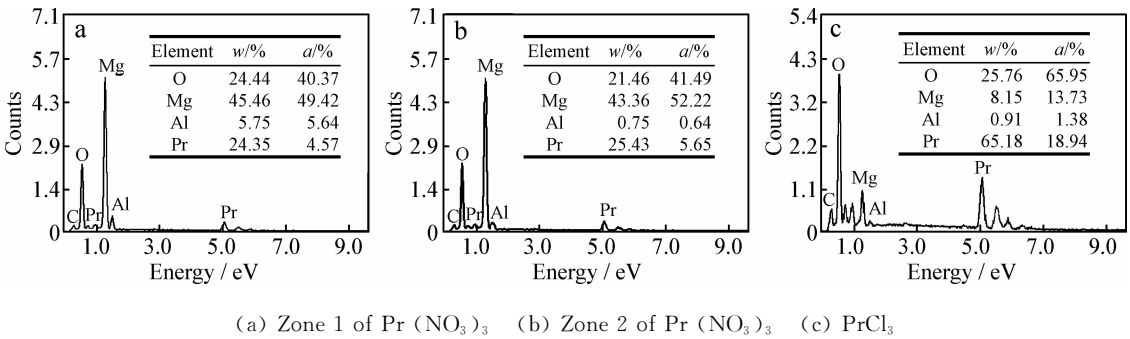


Fig. 2 Composition of praseodymium-based conversion coatings on AZ91D magnesium alloys

2.2 元素化学状态

通过能谱分析可以明确化学转化膜的主要组成元素,但是无法明确元素的化学状态。进一步对两种转化膜进行了 X 射线光电子谱分析,其结果如图 3 所示,并对主要组成元素进行了分峰分析,结果如图 4 所示。

化膜的主要成分是: Mg 、 Al 、 O 、 Pr 、 Cl 、 C ,组成成分对应特征峰的强度大小与 EDS 结果相对应。

图 4(a)是 $\text{Pr}3d$ 主峰及其卫星峰的图谱。卫星峰中各个峰出现的位置所对应的结合能和它的主峰相差均约为 20.6 eV,对照 NIST 数据库可知 Pr 元素的主要存在形式为 Pr_2O_3 。图 4(b)是 $\text{O}1s$ 元素的分峰及对比曲线,由图可见,氧元素在两种转化膜中的存在状态基本相同,主要可分为 3 种状态,分别对应于 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Pr_2O_3 。图 4(c)是 $\text{Mg}1s$ 的分析结果,两种转化膜对应的 $\text{Mg}1s$ 峰结合能存在一定的差值,表明元素的化学状态是不完全相同的。与此相对应的图 4(d)中 $\text{Al}2p$ 的 XPS 峰存在同样的现象。因此,对主要组成元素的化学态进一步分析和对比可知,转化膜组成元素在两类不同酸根对应的镨盐形成的转化膜分析中结合能均存在一定的差值。其中来自基体的元素 Mg 、 Al 在氯离子中比硝酸根中形成的转化膜的 XPS 峰结合能大,而来自成膜溶液中的元素 Pr 、 O 在氯离子溶液中比在硝酸根溶液中形成转化膜的 XPS 峰结合能小。

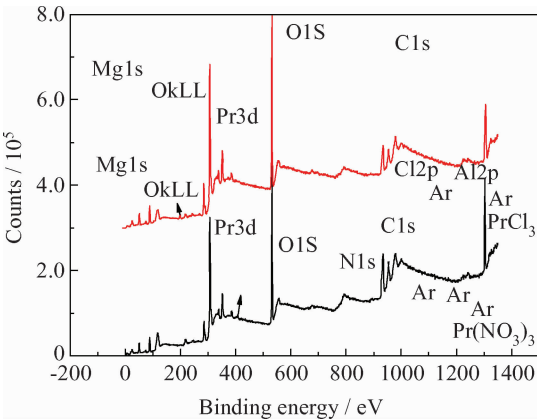


图 3 镨基化学转化膜的 XPS 全谱
Fig. 3 XPS spectrum of praseodymium-based conversion coatings on AZ91D magnesium alloys

由图 3 所示两种转化膜的 XPS 全谱分析可知,两种镨盐形成的化学转化膜,具有基本相似的元素组成。其中 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 形成的转化膜的主要成分是: Mg 、 Al 、 O 、 Pr 、 N 、 C ; PrCl_3 形成的转

同一元素 XPS 峰结合能的变化与其元素的化学状态密切相关。由于两种转化膜制备过程中除主盐对应酸根不同,其余工艺完全相同,因

此考虑导致转化膜形成元素 XPS 峰结合能差异的主要原因,是来自酸根与金属离子结合能力与结合状态的影响。虽然由于转化膜中 Cl、N 含量较少,能谱中并没有发现相应元素的信息,但在 XPS 全谱分析中发现了这两种元素的存在,由此进一步对这两种重要的化学元素进行分峰处理,结果如图 4(e)和图 4(f)所示。图 4(e)是 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 为主盐时形成的化学转化膜中 N1s 的分峰结果,

可以明显看出它以两种状态存在,高结合能峰(407)对应于硝酸盐,低结合能峰(403)对应于铵盐。图 4(f)是 PrCl_3 为主盐形成的化学转化膜中 Cl2p 的分峰结果,低结合能的谱峰对应于轻金属氯化物,高结合能区域对应于其他高分子量金属氯化物。综上分析可知,不同酸根的镨盐作为成膜主盐,对镁合金表面化学转化膜主要元素的化学状态有重要的影响。

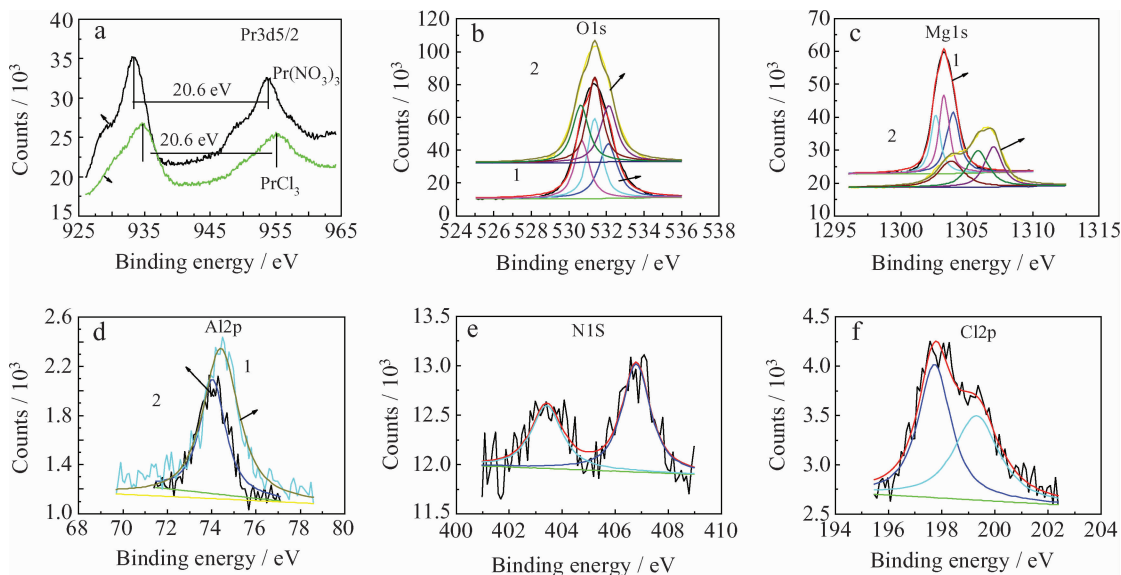


图 4 镨基化学转化膜主要组成元素的分峰分析

Fig. 4 High resolution spectra of the major elements in praseodymium-based conversion coatings

2.3 腐蚀性能的分析

利用极化曲线和电化学阻抗谱来表征镨盐转化膜的耐蚀性,结果分别如图 5 和图 6 所示。

由图 5 可以看出经过转化处理的镁合金样品的腐蚀电位均高于空白镁合金样品,腐蚀电流均有降低。这说明镁合金样品表面形成镨盐转化膜后可以对镁合金样品提供一定的保护。其中采用 PrCl_3 作为主盐的化学转化膜,自腐蚀电流密度更低,同时出现明显的钝化现象,表明其耐蚀性更佳。但与文献[1]中相似工艺条件下的铈盐转化膜的耐蚀性能相比,镨盐转化膜的耐蚀性能仍有待进一步通过工艺优化或复配的方法改善和提高。

图 6 中的 EIS 曲线是将样品预先浸泡大约 10 min 后测量得到的。电容弧半径越大则表明样品的耐蚀能力越强。图中经处理过的样品的电容弧半径远大于未经处理的样品的电容弧半径,进一步说明镨盐转化膜对于提高镁合金的耐

腐蚀性具有一定的意义。同时,两种转化膜容抗弧半径的比较也进一步证实了镁合金表面 PrCl_3 转化膜的耐腐蚀性能优于 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 。

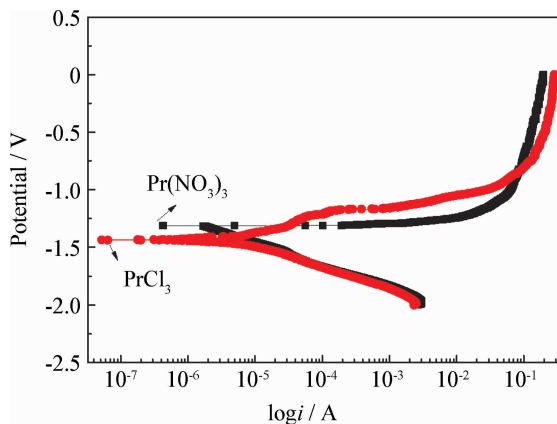


图 5 镨基化学转化膜在 3.5% NaCl 溶液中动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of the praseodymium-based conversion coatings in 3.5% NaCl

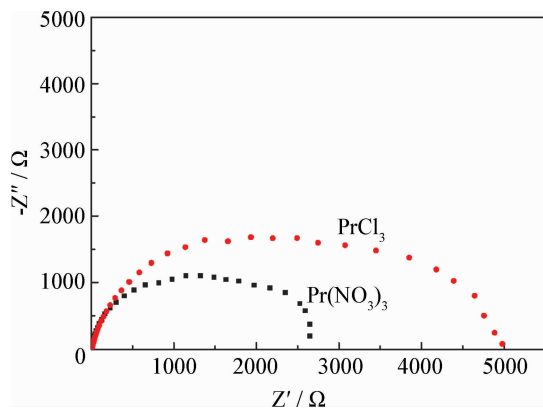


图 6 镨基化学转化膜在 3.5% NaCl 溶液中交流阻抗曲线

Fig. 6 EIS spectra of the praseodymium-based conversion coatings in 3.5% NaCl

2.4 主盐酸根对转化膜组成及性能影响机制

结合前述试验分析,对转化膜的形成过程及反应机制进行探讨,进一步明确导致两类转化膜组成及性能差异的根本原因。

由于两种转化膜成膜溶液中的主要成分分别是 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 和 PrCl_3 以及成膜促进剂,当镨盐溶解在去离子水中时,两种主盐首先会分解为对应的酸根离子和镨离子,形成镨盐溶液。

当镁合金试样浸入两类转化溶液中时,由于溶液略显酸性,试样表面的自然氧化膜很快溶解,使基体裸露于溶液中。由于合金元素的存在,镁与合金元素存在电位差,使得基体表面在溶液中构成了许多腐蚀微电池,反应过程如式(1)和(2),即镁在水溶液中发生析氢反应。

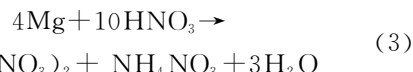


当溶液中浓度 OH^- 浓度增大到一定程度时, Mg^{2+} 和 OH^- 发生反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉积在试样表面,前期主要以 Mg^{2+} 和 OH^- 反应为主。随着反应过程的进行,试样表面逐渐被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 覆盖,膜层越来越增厚,基体的溶解反应逐渐被阻隔。同时,膜层的生长开始以 OH^- 与稀土阳离子(Pr^{3+})的反应为主,生成 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 沉积在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面。反应后期,溶液中的稀土阳离子和 OH^- 浓度降低,成膜速度逐渐变慢。试样从溶液中取出吹干后会因为失水使得镁的氢氧化物和稀土的氢氧化物转变为镁的氧化物和稀土的氧化物。

但是由于两类酸根在水溶液与镁发生的反应过程与机制不同,因而对镁合金表面镨盐转化膜的形成具有重要的影响。

根据文献[12]可知氯离子能够明显加快镁与水反应的速率。当镁、铝与水反应生成难溶于水的氢氧化物覆盖在金属表面时,会使反应过程减慢甚至停止,但是氯离子能够穿透膜孔或裂缝,使氢氧化物从金属表面脱离,从而使得镁、铝与水分子能持续反应。因此以氯化镨为主盐的转化膜液中,镁合金试样置入后,由于溶液中大量氯离子的存在,促进了镁合金表面析氢反应的进行,使得合金表面的 pH 值迅速升高,使 OH^- 与稀土阳离子(Pr^{3+})的反应和沉积顺利进行。同时由于氯离子对基体两类元素的电离具有相似的促进作用,因此,镁合金表面形成的转化膜受基体合金元素的不均匀性影响较小。

硝酸是一种含氧酸,除了具备一般酸的通性外,不管是稀硝酸还是浓硝酸均具有一定的氧化性,对于镁合金表面氧化产物的溶解作用并不明显,硝酸浓度越低,生成物 N 化合价就越低,生成 H_2 越少,因此其对于镁合金析氢反应的促进作用不明显。根据转化液的主要成分特征,其反应过程主要与溶液的 pH 值及硝酸根离子浓度有关。由于溶液中的硝酸根及氢离子浓度较低,因此,转化液中的硝酸含量较低。较稀的硝酸与镁反应时,主要的反应产物为 NH_3 , NH_3 与硝酸继续反应生成铵盐 NH_4NO_3 ,如式(3)所示。随着镁在水溶液中析氢反应的进行,硝酸浓度进一步降低,其与镁的反应,不再是 NO_3^- 中的 N 被还原,而是 HNO_3 中的 H^+ 被还原,反应方程式如式(4)所示。极稀硝酸与基体合金中另外一种主要元素—Al 的主要反应过程及产物与其类似,但 Mg 在稀硝酸中更为活泼,反应更为迅速。因此,采用 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 作为成膜主盐的化学转化膜成分中,除了硝酸盐外含有少量的铵盐化合物,且形成的转化膜形貌受基体元素分布影响明显。



3 结 论

(1) 镨盐转化膜形成过程中,镨盐酸根首先在转化溶液中电离,并以相应酸的形式参与转化

膜的形成,同时由于两种酸对镁铝元素作用机制不同,因此对其转变产物的形成及性能具有重要的影响。

(2) 两种镨盐转化膜的主要化学产物除了镁和镨的氧化物外,以 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 作为主盐形成的转化膜中还有硝酸盐和铵盐;以 PrCl_3 作为主盐的主要转化产物中还包括少量的氯化物。

(3) 采用 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 和 PrCl_3 均可在镁合金表面制备具有较好耐腐蚀作用的化学转化膜,其中 PrCl_3 形成的转化膜致密度更高,基体相成分的不均匀性对转化膜的形貌影响不明显,转化膜中 Pr 含量较高,具有更好的耐蚀性。

参考文献

[1] Wang C, Zhu S, Jiang F, et al. Cerium conversion coatings for AZ91D magnesium alloy in ethanol solution and its corrosion resistance [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2916-23.

[2] Yang L, Li J, Lin C, et al. Study of molybdenum/lanthanum-based composite conversion coatings on AZ31 magnesium alloy [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (7): 2838-42.

[3] 任志华, 田立朋. 稀土元素对酸性化学镀镍的影响[J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 79-83.

[4] 付大海, 韩忠智, 唐璩磊, 等. 铝合金表面电刷镀制备稀土铈转化膜及其耐蚀性 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2):

22-26.

[5] 卢加春, 张利兴, 徐元值. 三价镨钕与 α -羟基羧酸配合物的理论模拟 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 174-177.

[6] 李统业. 稀土氧化物基功能陶瓷的非线性电学行为研究 [D]. 西南交通大学, 2009.

[7] 百度百科. 镨[EB/OL]. <http://baike.baidu.com/view/28299.htm>.

[8] Park J, Kim H, Kim S, et al. Luminescence property of rare-earth doped bismuth-borate glasses [J]. Procedia Engineering, 2012, 32: 855-861.

[9] Yang H, Chan M. Steam reforming of methanol over copper-yttria catalyst supported on praseodymium -aluminum mixed oxides [J]. Catalysis Communications, 2011, 12 (15): 1389-95.

[10] Yu X, Lin B, Lin J, et al. A novel fused iron catalyst for ammonia synthesis promoted with rare earth gangue [J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(5): 711-716.

[11] Rudd A, Breslin C, Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium [J]. Corrosion Science, 2000, 42: 275-288.

[12] 高荣杰, 杜敏. 海洋腐蚀与防护技术 [M]. 北京: 化学工业, 2011.

作者地址: 黑龙江哈尔滨南岗区南通大街 145 号 150001
哈尔滨工程大学机电工程学院
Tel: (0451) 8258 9660(崔秀芳)
E-mail: cuixiufang@hrbeu.edu.cn

• 本刊理事单位介绍 •

上海僖舜莱机电设备制造有限公司

上海僖舜莱机电设备制造有限公司专业从事辊类堆焊修复和预保护,以及喷涂、纳米刷镀等表面处理工作,生产过程节能环保,广泛服务于钢铁冶金、水泥、电力等行业,产品修复后使用寿命比新品提高数倍。在钢铁行业,主要针对冷热支承轧辊、工作辊、矫直辊、连铸辊、开坯辊、型钢辊等数十种轧辊进行修复。在水泥行业,开展对辊压机挤压辊的修复,修复后使用寿命达 8 000 h 以上,同时对立磨辊/盘瓦、耐磨板均可实现在线、离线堆焊修复。在电力行业,主要对煤磨辊/盘瓦进行修复。针对实际工作条件,可采用不同的耐磨药芯焊丝及硬面堆焊修复工艺。公司不仅对耐磨、耐腐蚀、耐高温、耐冲击等方面产品进行堆焊修复,其喷涂还广泛应用于防腐领域。公司同全军装备维修表面工程研究中心开展技术合作,成立“材料表面工程示范应用基地”。