

Mg-9.95Li 合金表面致密铈转化膜 制备及耐蚀性研究

高晓辉^{1,2}, 李玉峰², 祝晶晶², 景晓燕¹, 张密林¹

(1. 哈尔滨工程大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 齐齐哈尔大学, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 在硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)转化液中同时加入 H_2O_2 和柠檬酸, 利用化学转化法在 Mg-9.95Li 合金表面获得致密铈转化膜。采用 X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)表征了致密铈转化膜的成分与形貌, 采用电化学阻抗谱、极化曲线和开路电位测试了转化膜的防腐蚀性能。结果表明, 转化膜主要由柠檬酸交联的 CeO_2 和 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 组成, 形成的转化膜更加致密均匀, 转化膜的阻抗可以达到 $10^4 \Omega \text{ cm}^2$; 腐蚀电流密度为 $8.86 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, 较 Mg-9.95Li 合金降低了 2 个数量级, 转化膜对 Mg-9.95Li 合金具有良好的耐蚀防护性能。

关键词: 铈转化膜; H_2O_2 ; 柠檬酸; Mg-9.95Li 合金; 防腐蚀

中图分类号: TG146.2+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1445-07

镁-锂(Mg-Li)合金是一种质量超轻的金属材料^[1], 具有密度低、强质比高、韧性好、加工性能优良和抗冲击能力强等许多独特的性能^[2,3], 在汽车、航空航天、军事及核工业等领域具有广阔的应用前景^[4]。然而, 镁本身就是一种活泼金属, 加入更高化学活性的锂之后, 使该合金更易在使用环境中发生腐蚀且难以防护, 从而限制了其广泛应用^[5]。因此, 发展有效的 Mg-Li 合金防腐蚀技术非常重要。在众多的表面处理方法中, 化学转化法最为简单实用, 广泛应用于防腐蚀领域^[6-8]。王桂香^[9]在 Mg-Li 合金表面制备了高锰酸盐转化膜, 对 Mg-Li 合金具有防腐蚀作用, 但是转化膜有大量的裂纹, 会影响其长期的防腐蚀性能。继而, 该课题组^[9]又在 Mg-Li 合金表面制备了锌锰磷转化膜, 制得的转化膜较为致密, 获得了一定的防腐蚀性能, 但是锌属于重金属, 磷对环境也有较大的危害。稀土化合物无毒无污染, 对环境友好, 是制备转化膜的良好材料^[10,11]。然而, 因为 Mg-Li 合金极易被腐蚀, 很难在 Mg-Li 合金表面获得稀土转化膜。本课题组前期在 Mg-Li 合金表面制备了铈转化膜^[12]和镧转化膜^[13], 研究了转化温度、转化时间、pH 值等工艺条件对转化膜的影响, 但防腐蚀效果不是很明显。随后, D. L. Song^[14]采用微波辅助方法, 获得了较为致密的镧转化膜, 其阻抗值可以达到 $1.8 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ 。

过氧化氢(H_2O_2)是一种氧化剂, 可以使 Ce(III) 转变成 Ce(IV), 从而改变转化膜的形貌, 使转化膜更厚, 更致密^[15,16], 而且 H_2O_2 分解后无残留, 对环境无污染。柠檬酸是一种含有 3 个羧基和 1 个羟基的有机酸, 具有偶联作用。因此, 本实验在 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中同时加入 H_2O_2 和柠檬酸, 利用 H_2O_2 的氧化作用和柠檬酸的偶联作用在 Mg-9.95Li 合金表面制备致密铈转化膜, 研究转化膜的形成机理和防腐蚀性能。

1 实验

选用面积为 1 cm^2 的 Mg-9.95Li 合金(Mg-9.95Li-1.62Al-0.66Gd, 质量分数, %)作为基体进行化学转化。首先将基体在磨抛机上打磨并抛光, 随后在碱液(含 2 g L^{-1} 磷酸钠、 3 g L^{-1} 碳酸钠和 3 g L^{-1} 硅酸钠)中碱洗 10 min, 温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。最后, 用去离子水冲洗基体表面, 并在鼓风干燥箱中干燥。

将处理后的 Mg-9.95Li 合金在室温下浸入含有 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$, $2 \text{ ml L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 和 0.005 mol L^{-1} 柠檬酸的转化液中, 1 min 后拿出, 在鼓风干燥箱中干燥 5 min, 再次浸入转化液 1 min, 然后在鼓风干燥箱中干燥 2 h。为了对比, 用相同的方法在 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 转化液中制备了不含柠檬酸和 H_2O_2 的铈转化膜; 在只含有 H_2O_2 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 转化液中制备了不含柠檬酸的铈转化膜。

收稿日期: 2016-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(91226201, 51574097)

作者简介: 高晓辉, 女, 1972 年生, 博士生, 副教授, 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: ghx1172@163.com

用日本日立公司的 S-4300 型扫描电子显微镜观察 Mg-9.95Li 合金和转化膜的形貌。用 escalab250x 型 X 射线光电子能谱仪测试转化膜的化学成分, 采用 Al K α 靶。采用武汉科思特公司生产的 CS310 型电化学工作站测试试样的电化学阻抗谱、极化曲线和开路电位, 采用三电极系统, 以 Mg-9.95Li 或带有转化膜的 Mg-9.95Li 为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂片电极为辅助电极。测试介质为 3.5% NaCl 水溶液。极化曲线的电位范围为 -0.4~0.2 V (相对开路电位), 扫描速率为 0.5 mV s⁻¹。电化学阻抗谱测试的频率范围为 10⁵~10⁻² Hz。开路电位测试时间为 10 800 s。按 GB/T9286-1998 规定用划格实验法测定涂层的附着力。按照式 (1) 计算转化膜的孔隙率^[17], 其中, P 为孔隙率, R_{ps} 为 Mg-Li 合金的极化电阻, R_p 为有转化膜的 Mg-Li 合金的极化电阻, ΔE_{corr} 为有转化膜的 Mg-Li 合金与 Mg-Li 合金的电位差, b_A 为转化膜的阳极 Tafel 斜率。按照式 (2) 计算转化膜的质量密度, 其中, ρ 为质量密度, m_1 为有转化膜的合金的质量, m_2 为合金的质量, V 为膜的体积。

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10^{-\left(\Delta E_{corr} / b_A \right)} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 致密转化膜的化学组成及形貌

图 1 给出了在 Mg-9.95Li 合金表面形成的不同转化膜的 X 射线光电子能谱(XPS)全谱图, 可以看出, Ce 转化膜和 H₂O₂ 改性的 Ce 转化膜是由 Ce 和 O 元素组成的, H₂O₂ 和柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜是由 Ce、O 和 C 元素组成的, 其中 C 元素来源于柠檬酸。图 2a、2b、2c 是不同转化膜中 Ce 3d 的高分辨谱, 具体谱图数据及 Ce⁴⁺/Ce 值列于表 1。在 888 和 907 eV 左右出现的 Ce 3d_{3/2} 和 Ce 3d_{5/2} 峰归属于 Ce⁴⁺; 在 885 和 903 eV 左右出现的 Ce 3d_{3/2} 和 Ce 3d_{5/2} 峰归属于 Ce³⁺^[18]。通过 Ce⁴⁺/Ce 的对比可知, H₂O₂ 改性的 Ce 转化膜中 Ce⁴⁺ 含量明显增多, 而较多的 Ce⁴⁺ 能使膜层更加致密。图 2d 给出了 H₂O₂ 和柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜中 C 1s 的高分辨谱, 在 289.2 处是 C=O, 285.3 处是 C-O, 284.9 处是 C-C, 284.4 处是 C-H, 证明柠檬酸参与了转化膜的成膜过程。分析结果表明, 在含有 H₂O₂ 和柠檬酸的 Ce(NO₃)₃ 转化液中形成的铈转化膜主要由柠檬酸交联的 CeO₂ 和 Ce(OH)₄ 组成, 还含有部分 Ce(OH)₃ 和 Ce₂O₃。柠檬酸的交联作用可以改善转化膜的致密程度。

图 3 给出了在 Mg-9.95Li 合金表面形成的 Ce 转化膜 (3a, 3b)、H₂O₂ 改性的 Ce 转化膜 (3c, 3d) 和 H₂O₂、柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜 (3e, 3f) 的扫描电子显微(SEM)照片。对比图 3a、3c 和 3e 可以看出, Ce 转化膜疏松、多裂纹; H₂O₂ 改性的 Ce 转化膜比较致密, 但是仍然有很多裂纹, H₂O₂、柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜变得更加致密, 且几乎没有裂纹。图 3b、3d 和 3f 分别是图 3a、3c 和 3e 的放大, 可以看出, 不同转化膜的形貌不同, 加入 H₂O₂ 后, 转化膜的形貌由原来的叶片形转变为凝聚紧密的球形, 而加入柠檬酸后, 使球形的颗粒交联成致密连续的膜。

图 4 给出了 H₂O₂ 和柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜的截面图, 从图中可以看出转化膜的厚度约为 21 μ m, 并且与 Mg-Li 合金基材结合比较紧密。

2.2 转化膜的形成机理

当 Mg-Li 合金中 Li 含量在 5%~11% 时, 合金是由富 Mg 的 α 相和富 Li 的 β 相组成的^[19]。图 6 中的 SEM 照片显示, Mg-9.95Li 合金具有 α 相和 β 相两种相结构, 浅灰色区域代表以镁为主的固溶体 (α 相), 深灰色区域代表以锂为主的固溶体 (β 相)。

根据 XPS 和 SEM 分析结果, 推断转化膜的形成机理如下:

对于 Ce(NO₃)₃ 溶液, 合金元素首先在相界面处发生溶解, 见式 (3)、(4); 再结合转化液中的 OH⁻ 形成 Mg(OH)₂ 沉淀和 LiOH, 见式 (5)、(6); 同时, Ce³⁺ 在转化液中结合 OH⁻ 形成 Ce(OH)₃ 沉淀, 见式 (7), 部分 Ce(OH)₃ 分解生成 Ce₂O₃, 见式 (8), 部分 Ce(OH)₃ 氧化生成 Ce(OH)₄, 见式 (9)。基体被 Mg(OH)₂ 部分覆盖后, Mg²⁺ 和 Li⁺ 的溶出受到阻碍, 当 Mg 和 Li 的溶解速度小于 Ce(OH)₃ 及 Ce₂O₃ 的生成速度时, 反应产物 Ce(OH)₃、Ce₂O₃ 以及 Ce(OH)₄ 从相交界处开始沉积在 Mg-9.95Li 合金表面, 形成疏松的转化膜。

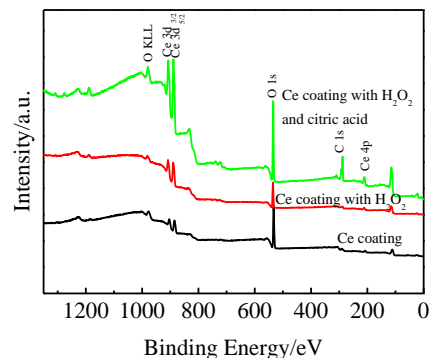


图 1 铈转化膜的 XPS 全谱

Fig.1 Survey XPS spectra of cerium conversion coatings

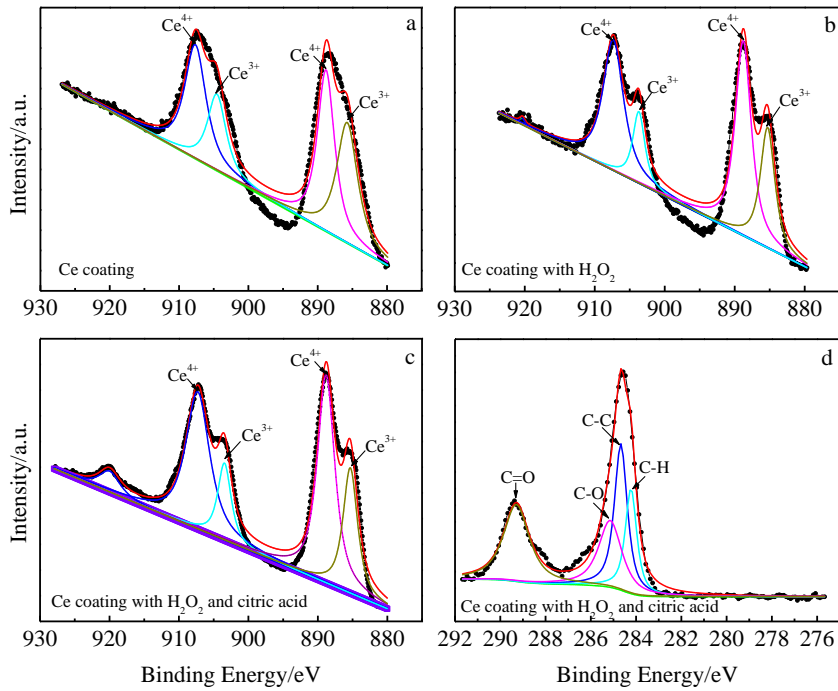


图 2 Ce 3d 和 C 1s 的 XPS 高分辨谱

Fig.2 High-resolution XPS of Ce 3d and C 1s

表 1 Ce 3d 的 XPS 高分辨谱数据

Table 1 Data of high-resolution XPS of Ce 3d

Peak	Ce(NO ₃) ₃		Ce(NO ₃) ₃ + H ₂ O ₂		Ce(NO ₃) ₃ + H ₂ O ₂ + citric acid		Chemical assignment
	Binding energy/eV	Intensity	Binding energy/eV	Intensity	Binding energy/eV	Intensity	
Ce			920.34	0.40	919.99	4.24	
Ce 3d _{3/2}	907.64	26.56	907.35	31.65	907.30	32.18	Ce(OH) ₄ , CeO ₂
	904.55	15.46	903.70	10.24	903.45	10.12	Ce(OH) ₃ , Ce ₂ O ₃
Ce 3d _{5/2}	888.80	30.40	888.78	36.96	888.81	35.61	Ce(OH) ₄ , CeO ₂
	885.74	27.59	885.30	20.75	885.33	17.85	Ce(OH) ₃ , Ce ₂ O ₃
(Ce ⁴⁺ /Ce)/%	56.96		69.01		72.03		



对于含 H₂O₂ 的 Ce(NO₃)₃ 溶液, 在 Ce³⁺ 与 OH⁻ 结合形成沉淀的同时, H₂O₂ 会将 Ce(OH)₃ 氧化成 Ce(OH)₄, 同时促进 Ce(OH)₄ 之间脱水形成 CeO₂, 见式 (10) 和式 (11)。CeO₂ 为球状的凝聚态, 堆积更为紧密, 沉积在 Mg-9.95Li 合金表面形成的转化膜与在不含 H₂O₂ 的 Ce(NO₃)₃ 溶液中形成的转化膜相比, 变得较为致密。



但是, 由于 Mg 和 Li 非常活泼, Mg-Li 合金与介质的反应速率较快, 转化膜不易在 Mg-Li 合金表面形成, 且形成的转化膜的附着力不是很好。对于含有 H₂O₂ 和柠檬酸的 Ce(NO₃)₃ 溶液, 少量的柠檬酸使转化液成弱酸性, 并与 Mg-9.95Li 合金发生反应, 在合金表面形成一层分子膜, 阻止合金的进一步反应。由于柠檬酸含有多个羧基和羟基 (结构见图 5), 可以提高形成的转化膜与合金基材的结合力。与此同时, 含有多个羧基和羟基的柠檬酸还可以成为偶联 CeO₂、Ce(OH)₄、Ce(OH)₃ 等的桥梁, 使球状的 CeO₂ 粒子以及 Ce(OH)₄ 和未被氧化的 Ce(OH)₃ 等紧密连接在一起, 在 Mg-9.95Li 合金表面, 形成分子链交联的连续的转化膜, 阻止了脱水时裂纹的形成, 使形成的转化膜更加致密均匀。转化膜的生成机理如图 6 所示。致密转化膜的形成可以更有效地抑制阳极反应, 从而保护 Mg-9.95Li 合金不被腐蚀。

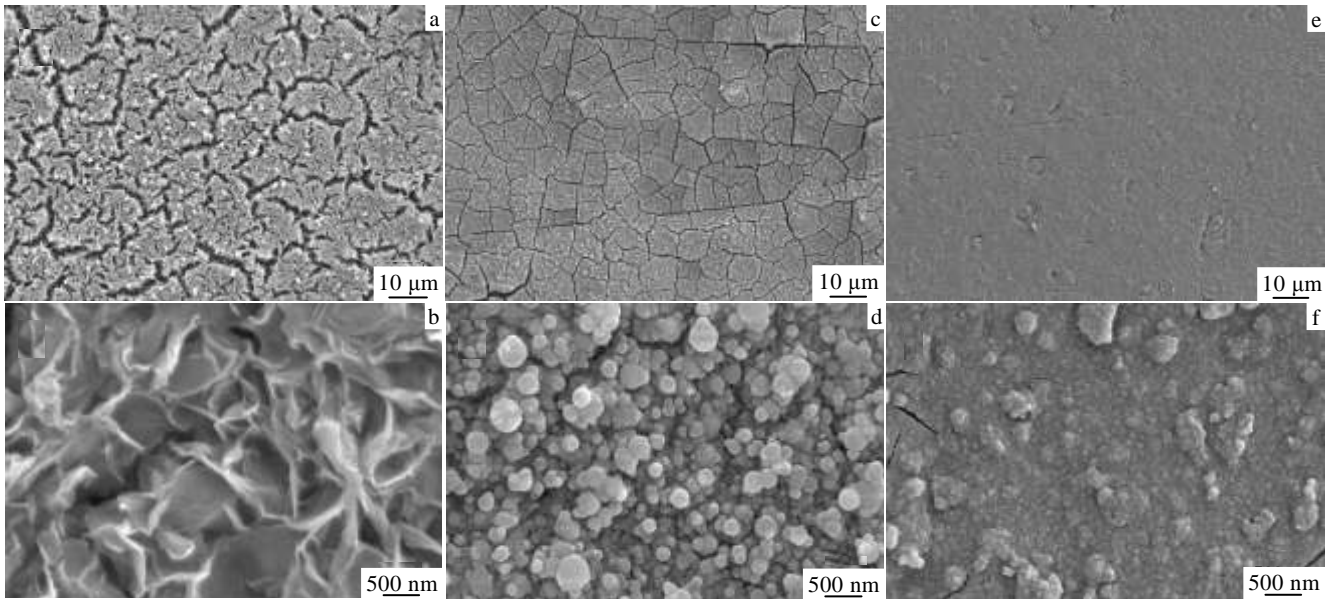


图 3 Mg-9.95Li 合金分别在 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、含有 H_2O_2 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和含有 H_2O_2 和柠檬酸的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 转化液中形成的转化膜 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Mg-9.95Li alloy treated in cerium conversion solution (a, b), cerium conversion solution with H_2O_2 (c, d) and cerium conversion solution with H_2O_2 and citric acid (e, f)

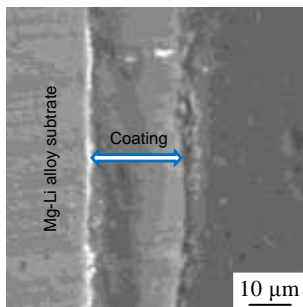


图 4 在含有 H_2O_2 和柠檬酸的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 转化液中形成的转化膜的截面 SEM 照片

Fig.4 Cross section SEM images of Mg-9.95Li alloy treated in cerium conversion solution with H_2O_2 and citric acid

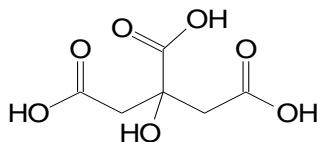


图 5 柠檬酸的结构式

Fig.5 Structure of citric acid

2.3 转化膜的性能

表 2 给出了不同转化膜的孔隙率、质量密度和附着

表 2 不同铈转化膜的性能

Table 2 Properties of different cerium conversion coatings

Sample	Porosity rate/%	Density/ g cm^{-3}	Adhesion
Ce coating	16.4	1.12	1
Ce coating with H_2O_2	4.0	3.87	1
Ce coating with H_2O_2 and citric acid	1.9	4.47	0

力的测试数据。 H_2O_2 和柠檬酸共同改性的转化膜的孔隙率由铈转化膜的 16.4% 降到 1.9%，而且低于 H_2O_2 改性的转化膜的孔隙率（4.0%）；同时，转化膜的质量密度由 1.12 g cm^{-3} 增加到 4.47 g cm^{-3} ，也高于 H_2O_2 改性的转化膜的质量密度（ 3.87 g cm^{-3} ）。说明 H_2O_2 和柠檬酸的共同作用有效地增加了转化膜的致密程度。另外， H_2O_2 和柠檬酸共同改性的转化膜与基材的附着力由柠檬酸改性之前的 1 级提高到 0 级，证明柠檬酸的特殊结构改善了转化膜与 Mg-9.95Li 合金基材的结合力。

2.4 电化学阻抗谱分析

图 7 给出了 Mg-9.95Li 合金及带有不同铈转化膜的电化学阻抗谱。由 Nyquist 图（图 7a）可以看出，Mg-9.95Li 合金和 Ce 转化膜的 Nyquist 曲线是由从高频到中频的容抗弧和低频感抗弧组成的，其模拟电路见图 8a；而 H_2O_2 改性的及 H_2O_2 、柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜的 Nyquist 曲线仅有一个从高频到低频的容

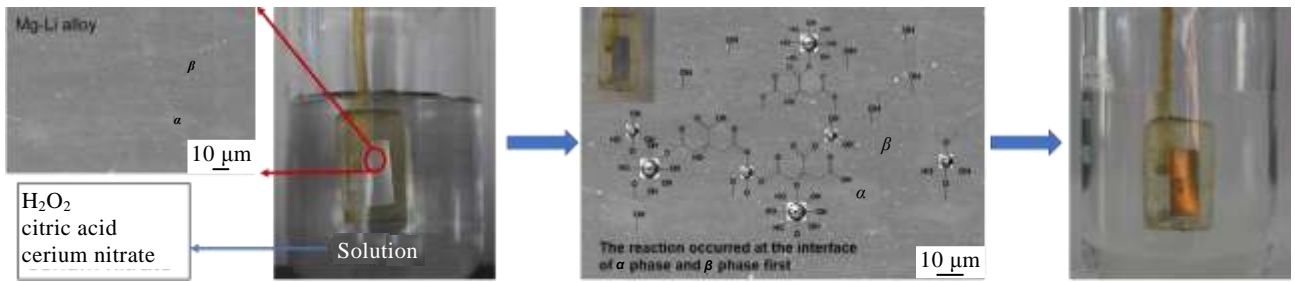


图 6 转化膜的生成机理

Fig.6 Growth mechanism of dense cerium conversion coating

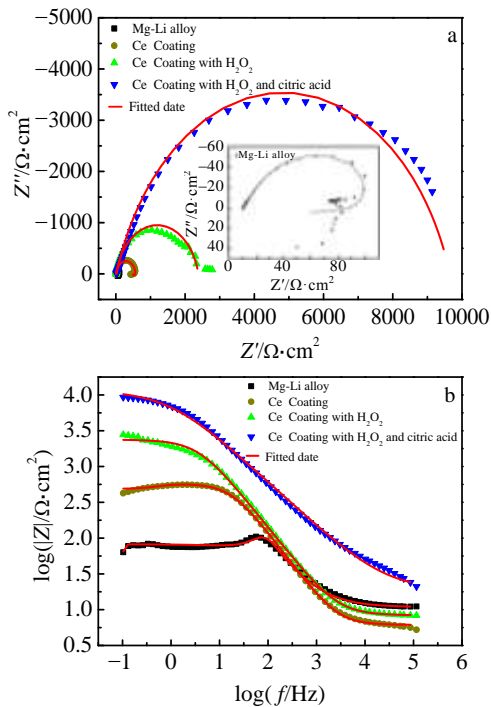


图 7 Mg-9.95Li 合金以及在含不同添加剂的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中转化后的 Mg-9.95Li 合金的阻抗谱

Fig.7 EIS plot of Mg-9.95Li alloy untreated and treated in cerium nitrate conversion solutions with different additives: (a) Nyquist plot and (b) Bode plot

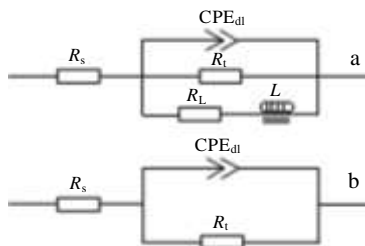


图 8 电化学阻抗谱的等效模拟电路

Fig.8 Equivalent circuits used for numerical fitting of the EIS: (a) Mg-9.95Li alloy and Ce coating; (b) Ce coating treated with H_2O_2 and citric acid

抗弧,其模拟电路见图 8b。在等效模拟电路中, R_s 是溶液电阻, R_t 是电荷转移电阻, CPE 为与工作电极电容相关的常相位角元件, R_L 表示感应电阻, L 表示电感。由图 8 的等效模拟电路得到的拟合曲线(图 7 中红线)与实测曲线良好吻合。从高频到低频的容抗弧主要与合金表面形成的双电层有关,说明转化膜阻隔了腐蚀介质与合金表面的接触,符合双电层电容理论;低频处出现感抗表明合金被腐蚀。因为 Mg-9.95Li 合金本身极易被腐蚀,而 Ce 转化膜裂纹较多,不能有效阻止介质的浸入,所以低频处都出现了感抗。 H_2O_2 改性的及 H_2O_2 、柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜的 Nyquist 曲线中没有出现感抗,说明 H_2O_2 和柠檬酸的加入改善了转化膜的质量,进一步提高了转化膜对 Mg-9.95Li 合金的防腐蚀性能。对比 Nyquist 曲线的容抗弧半径可以发现, Mg-9.95Li 合金、Ce 转化膜、 H_2O_2 改性的 Ce 转化膜及 H_2O_2 、柠檬酸共同改性的 Ce 转化膜的容抗弧半径逐渐增大,说明转化膜的防腐蚀性能是依次增强的,而 H_2O_2 、柠檬酸共同改性的转化膜的防腐蚀性能最好。这得益于转化膜的良好致密性,能够更有效地阻止腐蚀介质对 Mg-9.95Li 合金的腐蚀。

由 Bode 图(图 7b)可以看出, H_2O_2 、柠檬酸共同改性的转化膜在频率为 10^{-1} Hz 时的阻抗 $|Z|$ 最大,表明致密铈转化膜对 Mg-9.95Li 合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀抑制作用最好。

2.5 极化曲线分析

图 9 给出了 Mg-9.95Li 合金及带有不同铈转化膜的极化曲线,曲线拟合结果见表 3。由图和拟合结果可以发现, H_2O_2 、柠檬酸共同改性的转化膜的腐蚀电流密度 (I_{corr}) 是 3 种转化膜中最低的,达到 $8.86 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$,比 Mg-9.95Li 合金 ($4.74 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$) 降低了 2 个数量级;因而其腐蚀速率 (0.23 mm a^{-1}) 也比 Mg-9.95Li 合金 (12.42 mm a^{-1}) 小很多。同时, H_2O_2 、柠檬酸共同改性的转化膜的腐蚀电位 (E_{corr}) 是 3 种转化膜中最正的,达到 -1.44 V ,相比 Mg-9.95Li 合金

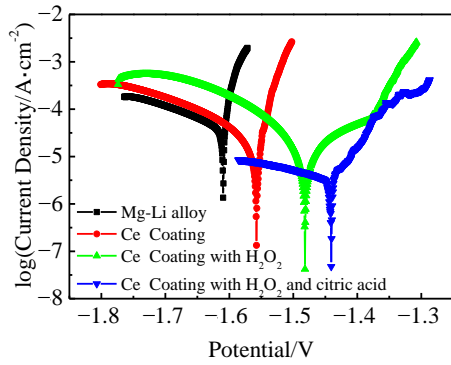


图 9 Mg-9.95Li 合金以及在含不同添加剂的 Ce(NO₃)₃ 溶液中转化后的 Mg-9.95Li 合金的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of Mg-9.95Li alloy untreated and treated in cerium nitrate conversion solutions with different additives

表 3 极化曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of potentiodynamic polarization curves

Sample	Corrosion rate/mm a ⁻¹	R _p /Ω·cm ²	I _{corr} /A cm ⁻²	E _{corr} /V
Mg-Li alloy	12.42	55.0	4.74×10 ⁻⁴	-1.61
Ce Coating	2.06	331.4	7.87×10 ⁻⁵	-1.48
Ce Coating with H ₂ O ₂	0.51	1330.7	1.96×10 ⁻⁵	-1.47
Ce Coating with H ₂ O ₂ and citric acid	0.23	2944.0	8.86×10 ⁻⁶	-1.44

(-1.61 V) 正移了 170 mV。表明制备的致密铈转化膜使 Mg-9.95Li 合金更难被腐蚀介质腐蚀，从而显著降低了 Mg-9.95Li 合金的腐蚀速率。该结果与电化学阻抗谱分析结果一致。

2.6 开路电位分析

图 10 给出了 Mg-9.95Li 合金及带有不同铈转化膜

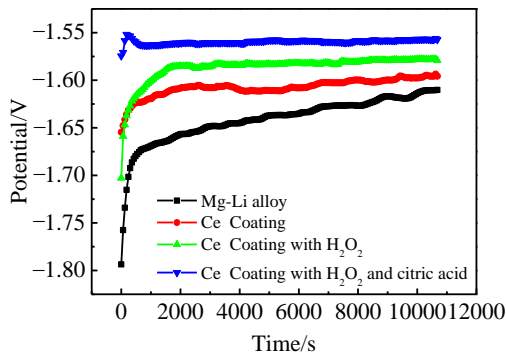


图 10 Mg-9.95Li 合金以及在含不同添加剂的 Ce(NO₃)₃ 溶液中转化后的 Mg-9.95Li 合金的开路电位

Fig.10 OCP of Mg-9.95Li alloy untreated and treated in cerium nitrate conversion solutions with different additives

的合金的开路电位曲线。从图中可以看出，在 Mg-9.95Li 合金表面获得的 H₂O₂、柠檬酸共同改性的转化膜的电位在腐蚀介质中迅速达到平衡，这是因为致密的转化膜更有效地抑制了阳极反应。而且，该转化膜的平衡电位最正，而较正的平衡电位使腐蚀过程更加困难。结合电化学阻抗谱、极化曲线和开路电位的分析结果，说明 H₂O₂、柠檬酸共同改性的致密铈转化膜具有更好的耐蚀性能。

3 结 论

1) 在 Ce(NO₃)₃ 转化液中添加 H₂O₂ 可以使 Ce³⁺ 转化为 Ce⁴⁺，在形貌上表现为紧密堆积的凝聚态球形结构。

2) 柠檬酸的加入可以偶联在 Mg-9.95Li 合金表面沉积的产物，形成以柠檬酸交联的 CeO₂ 和 Ce(OH)₄ 为主要成分的致密的转化膜。转化膜的孔隙率为 1.9%，质量密度增加到 4.47 g cm⁻³，与基材的附着力提高到 0 级。

3) 在 H₂O₂ 和柠檬酸的共同作用下形成的致密的转化膜对 Mg-9.95Li 合金具有良好的防腐蚀性能，电化学阻抗可以达到 10⁴ Ω·cm²，腐蚀电流密度仅为 8.86×10⁻⁶ A cm⁻²。

参考文献 References

[1] Takuda H, Kikuchi S, Tsukada T *et al. Materials Science and Engineering*[J], 1999, 271: 251
 [2] Li J F, Zheng Z Q, Li S C *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2006, 433: 233
 [3] Wang T, Zhang M L, Wu R Z. *Materials Letters*[J], 2008, 62: 1846
 [4] Wang S J, Wu G Q, Li R H *et al. Materials Letters*[J], 2006, 60: 1863
 [5] Song Y W, Shan D Y, Chen R S *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51: 1087
 [6] Nong Deng(农 登), Song Dongfu(宋东福), Qi Wenjun(戚文军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1062
 [7] Shao Zhongcai(邵忠财), Wang Ming(王 明), Zhang Qingfang(张庆芳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1541
 [8] Li Lingli(李玲莉), Zhao Gang(赵 刚), Zhu Liye(朱丽叶) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 345
 [9] Wang Guixiang(王桂香), Wang Yangyang(王洋洋), Wu Shun(吴 舜). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 345

- 料与工程)[J], 2014, 43(7): 1764
- [10] Song D, Feng X G, Sun M R *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2012, 30: 383
- [11] Xu Y, Chen X, Lv Z S *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2005, 23: 555
- [12] Gao L L, Zhang C H, Zhang M L. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*[J], 2010, 25(1): 112
- [13] Yang L H, Li J Q, Yu X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2008, 255(1-5): 2338
- [14] Song D L, Jing X Y, Wang J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(11): 3651
- [15] Hughes A E, Gorman J D, Miller P R *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 2004, 36: 290
- [16] Treu B L, Joshi S, Pinc W R *et al.* *ECS Transactions*[J], 2009, 19: 101
- [17] Gupta R K, Mensah-Darkwa K, Kumar D. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2014, 30(1): 47
- [18] Sánchez-Amaya J M, Blanco G, Garcia-Garcia F J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 213: 105
- [19] Song Y W, Shan D Y, Chen R S *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2009, 203: 1107

Preparation and Corrosion Resistance of Dense Cerium Conversion Coatings on Mg-9.95Li Alloy

Gao Xiaohui^{1,2}, Li Yufeng², Zhu Jingjing², Jing Xiaoyan¹, Zhang Milin¹

(1. Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2. Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Dense cerium conversion coating was prepared on the surface of Mg-9.95Li alloy by immersing Mg-9.95Li alloy in cerium nitrate solution with H₂O₂ and citric acid addition. The chemical composition and morphologies of conversion coatings were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and scanning electron microscopy(SEM), respectively. Electrochemical measurements (electrochemical impedance spectroscopy, polarization curves, open circuit potential) were used to analyze the corrosion resistance of the conversion coating. The results indicate that the conversion coating is mainly composed of CeO₂ and Ce(OH)₄ cross-linked by citric acid, which becomes denser and more uniform. The dense cerium conversion coating has better corrosion resistance to Mg-9.95Li alloy. The electrochemical impedance reaches 10⁴ Ω cm², and the corrosion current density is only 8.86×10⁻⁶ A cm⁻², which is reduced by two orders than that of Mg-9.95Li alloy.

Key words: cerium conversion coatings; H₂O₂; citric acid; Mg-9.95Li alloy; corrosion resistance

Corresponding author: Jing Xiaoyan, Professor, College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: lyf1170@163.com