

# 岛津光电子能谱技术表征镁合金表面保护膜

XPS-009

**摘要：**对镁合金材料进行表面处理可以在其表层形成保护膜，能够有效避免镁合金的腐蚀。本文选用涉及不同防护处理方法的镁合金材料，采用 XPS 技术对材料表面进行表征，根据所测得元素的种类及化学态类型辅助判断合金类型及处理层成分。

**关键词：**镁合金、钒酸盐、X 射线光电子能谱（XPS）

镁合金是以镁为基础加入其他元素组成的合金。镁合金材料具备多种优良性能，是实际应用中重量最小的金属结构材料，且具有比强度高、热传导性好、铸造性能好、阻尼性能好、电磁屏蔽性能优良、消震性好、耐有机物和碱的腐蚀性能好等特点，因此被广泛应用于汽车制造、航空航天及电子通讯等工业领域。目前使用最广的是镁铝合金，其次是镁锰合金和镁锌锆合金。但由于镁合金具有较活泼的化学性质，例如易与空气中的氧进行反应，且在潮湿大气、含硫气氛、海水及其他含氯离子的介质中容易腐蚀，故很大程度上限制了镁合金的应用。后期人们采用对其进行表面处理的方式来进行腐蚀防护，主要采用的方法有化学转化、阳极氧化、离子注入、化学镀和电镀等，其中最常见的为化学转化处理法与阳极氧化法。化学转化处理法操作简单，不需要特殊设备，且不受器件形状

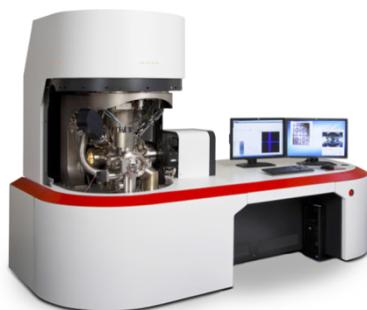
和尺寸的影响，因此广受人们的青睐。前期采用的铬酸盐转化处理获得的膜层性能良好，但六价铬的毒性限制了该方法的应用。近些年来，研究者关注于无铬转化工艺，主要集中于磷酸盐、高锰酸盐、钒酸盐转化等领域；而阳极氧化法是将镁合金进行阳极氧化处理，在镁合金表面上生成一层像陶瓷般硬的沉积膜，与有机涂料具有良好的结合力，可以作为有机涂层的基底，此外，阳极氧化膜还具有良好的热稳定性和绝热性能等特点。

XPS 技术作为一种表面分析手段，常规分析深度 10 nm 以内，因此对于表面改性材料的表征具有十分重要的作用，除了可以给出表面存在元素，还可以针对目标元素进行化学态分析，帮助判断表层材料结构及组成。本文采用岛津 Axis Supra 仪器对两种镁合金材料表面进行测试，辅助分析表面保护膜组成。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（Axis Supra）



## 1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K $\alpha$ , 1486.6 eV)  
X 射线高压：15 kV  
发射电流：全谱 10 mA，元素精细谱 15 mA  
停留时间 (Dwell time)：200 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV  
分析区域：slot 模式  
扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

荷电中和系统：Axis Supra 采用位于样品上方的环状热灯丝，发射大量超低能的热电子，对整个 X 射线照射区域所产生的正电荷进行无阴影的全方位的补偿。

## 1.3 样品及处理

1# 合金样品采用化学转化处理法得到表层保护膜；2# 合金样品通过阳极氧化法得到表层保护膜。样品性状：片状固体。

## ■ 结果讨论

1# 合金样品：

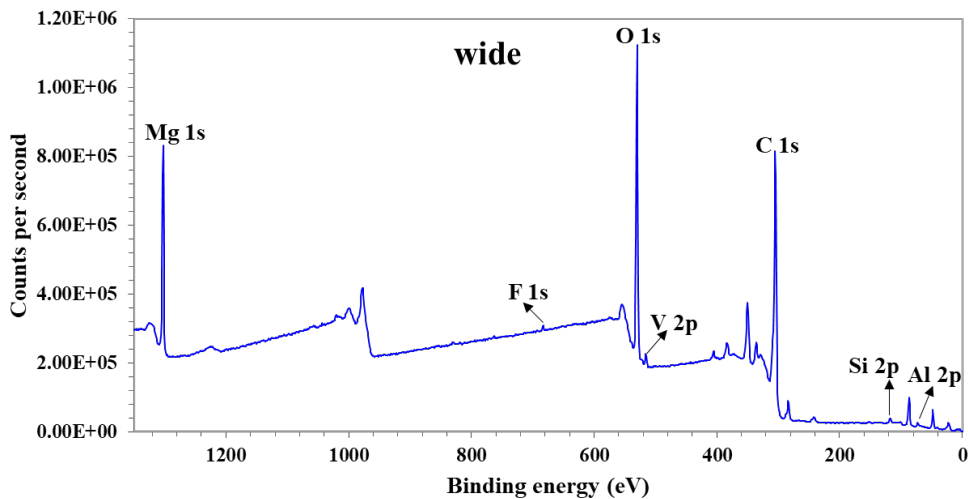


图 1 全谱扫描结果

对 1# 合金进行全谱扫描，结果见图 1，可知表面主要存在元素为 C、O、Mg、Al、Si、F、V 等元素，其他未标注谱峰为非特征轨道或者俄歇峰，未发现其他明显的合金掺杂金属元素特征峰，是由于 XPS 技术主要检测材料最表层的元素构成，C 元素主要来源于表面污染。结合全谱结果可初步判断该镁合金表面采用的为含钒物种保护膜。进一步对该样品采集精细谱数据分析，见下图 2，分别对各元素进行化学态分析，C 元素主要以 C-C、C-O、C=O、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的化学态形式存在，其结合能分别是 284.8 eV、286.2 eV、287.2 eV 和 289.3 eV；O 元素主要以钒酸盐、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 形式存在，其结合能位置在 531.3 eV 和 532.8 eV；V 元素主要以钒酸盐的化学态形式存在，V 2p<sub>3/2</sub> 结合能位置分别在 517.0 eV；Mg 元素主要以金属态 Mg (1303.4 eV)、表层自然氧化物 Mg Oxide (1304.6 eV) 的化学态形式存在；Al 元素主要以氧化铝 (74.1 eV) 的化学态形式存在；Si 元素主要以自然氧化态 (101.8 eV) 的形式存在；F 元素主要以金属氟化物 (684.7 eV) 的化学态形式存在。推测其中 F 元素为处理后离子残留，Al、Si 为合金中掺杂，表面保护膜成分主要为钒酸盐物种。

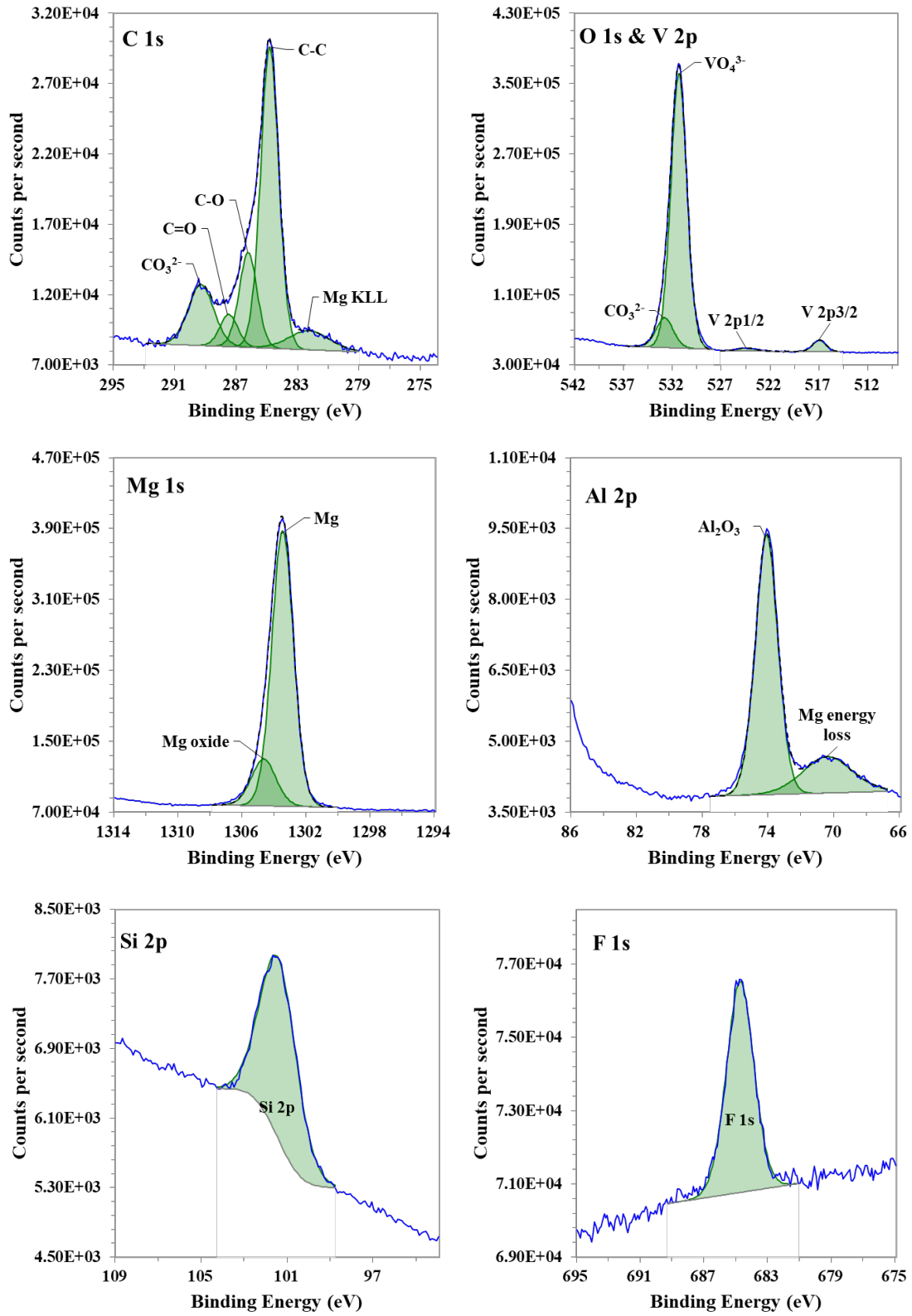


图 2 精细谱扫描结果

2# 合金样品:

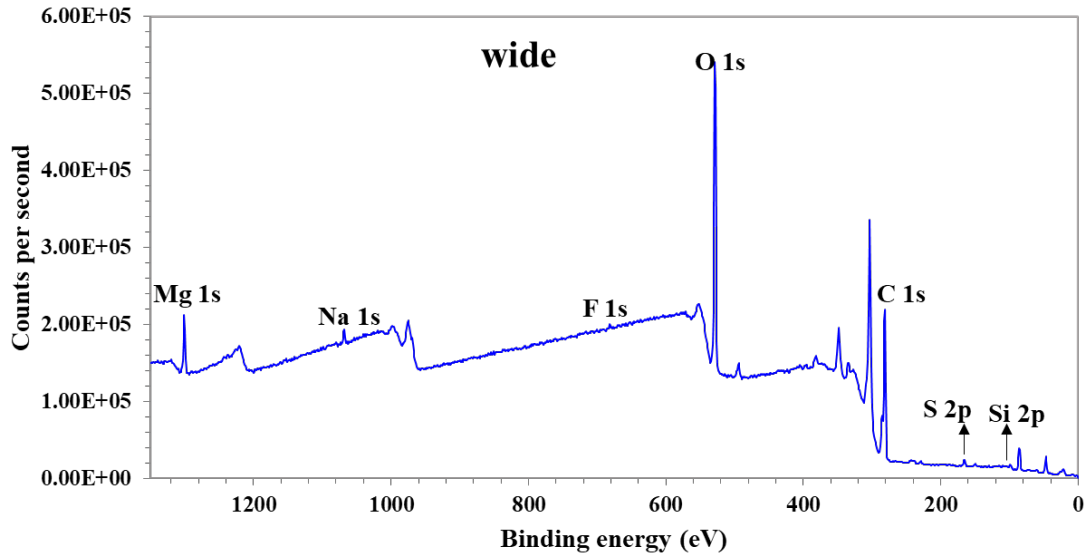
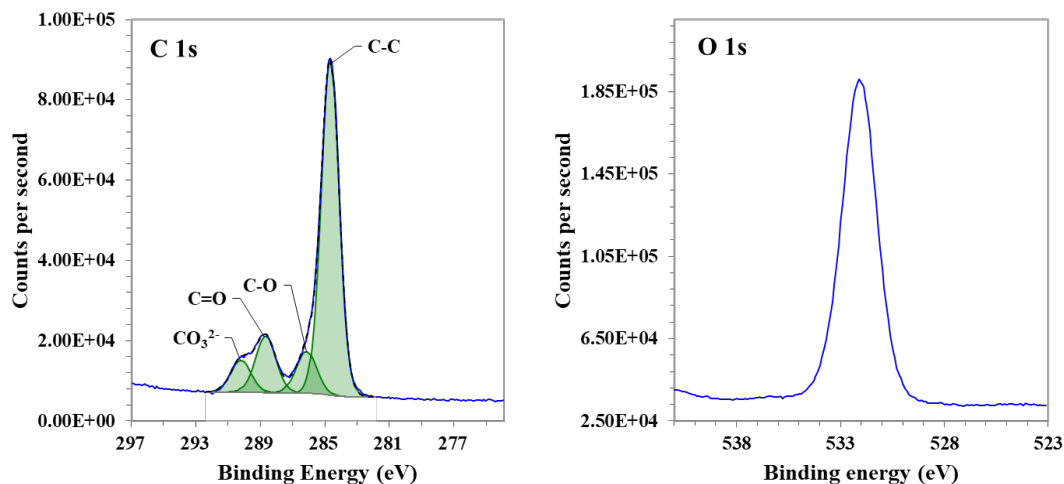


图3 全谱扫描结果

对 2# 合金进行全谱扫描, 结果见图 3, 可知表面主要存在元素为 C、O、Mg、S、F、Na、Si 等元素, 其他未标注谱峰为非特征轨道或者俄歇峰, C 元素主要来源于表面污染, 未发现显著的其他元素特征峰, 初步判断保护膜主要成分为含镁的氧化类物种。进一步对该样品采集精细谱数据分析, 见下图 4, 分别对各元素进行化学态分析, 同上分析, C 元素主要以 C-C、C-O、C=O、 $\text{CO}_3^{2-}$  的化学态形式存在; O 元素主要以硅酸盐的化学态形式存在; 钠、硅元素主要来源于添加的原料硅酸钠; Mg 元素主要以硅酸镁的化学态形式存在, 可能有少量的氧化镁, 二者结合能位置接近, 较难直接判定, 此二者为阳极氧化形成的保护膜的主要成分; 表面 S 元素主要以亚硫酸盐及硫酸盐的化学态形式存在, 可以推断该合金表面是存在些许腐蚀的, 由于室温下  $\text{SO}_2$  气体以及水的存在会导致合金表面发生化学反应, 产物为亚硫酸及硫酸, 此腐蚀可能是由于表面硅酸镁保护膜不够致密引起。



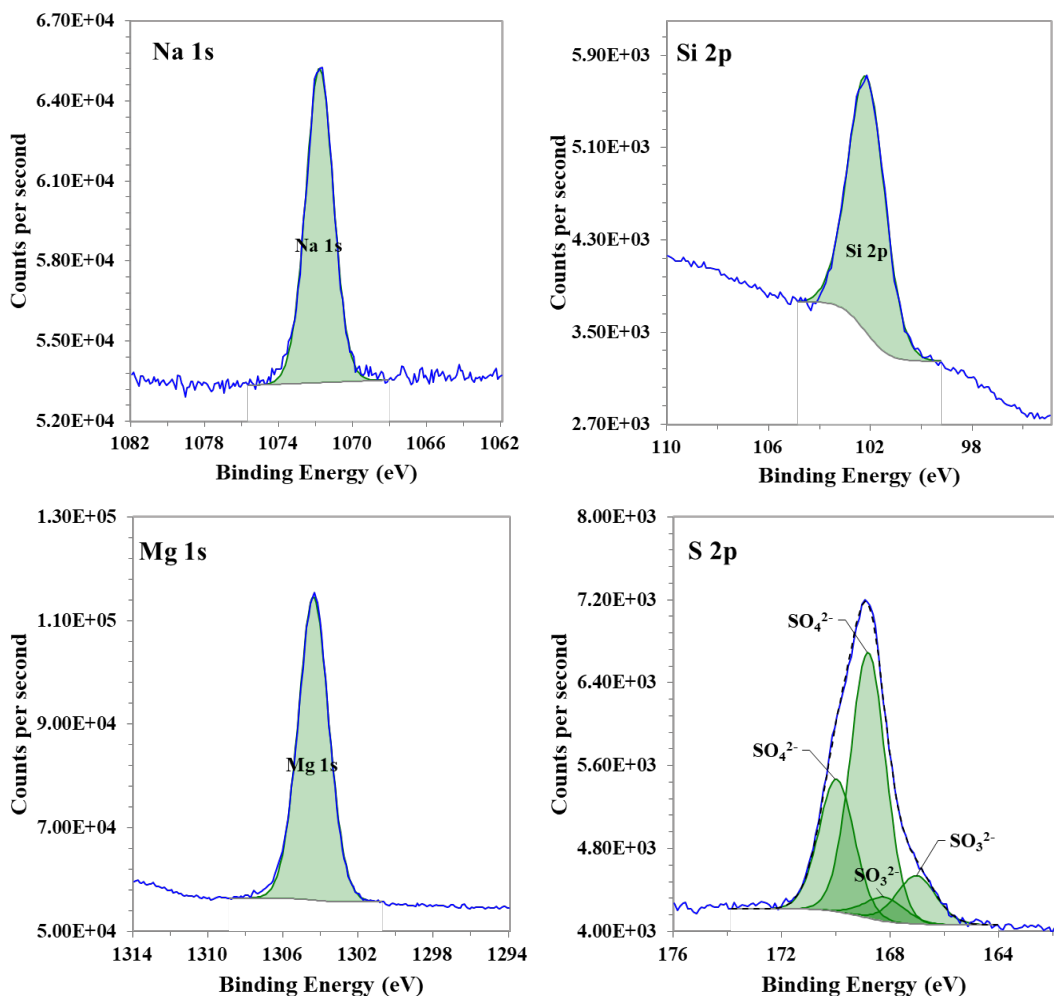


图 4 精细谱扫描结果

## 结果与讨论

合金样品往往具有一定厚度，采用岛津 AXIS Supra 双高度样品条可以直接应对，无需对样品进行前处理。本文采用岛津 Axis Supra 仪器成功完成了两种不同方法改性处理后的镁合金材料的表征，通过 XPS 的结果给出了材料表面各元素的化学态等信息，证明了表面保护膜层的元素及结构信息。1# 样品表面主要为化学转化法得到的钒酸盐保护膜，2# 样品表面主要为阳极氧化法处理得到的硅酸镁物种保护膜，但该样品表面存在些许腐蚀。

### 参考文献

- [1] 赵晴, 王帅星, 马刚; 材料保护, AZ91D 镁合金钒酸盐转化膜的最佳制备工艺. 2011, Vol.44, P30-32.
- [2] 郝建军, 尹鸿鹏; 表面技术, AZ91D 镁合金酸性钒 / 钨酸盐转化膜的制备. 2018, Vol.47, P201-206.