

2024 铝合金表面三价稀土转化膜^①

于兴文 周德瑞 尹钟大 周育红

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 利用浸渍法在 2024 铝合金表面上获得了金黄色的稀土转化膜, 确定了成膜的最佳工艺条件。利用湿热试验、盐水浸渍试验等实验方法评价了膜的耐蚀性能, 并和传统的 MBV 法及 Alodine 法进行了比较。结果表明, 稀土转化膜的耐蚀性能优于 MBV 转化膜, 与 Alodine 转化膜接近。利用电化学方法研究了稀土转化膜的耐蚀机理, 膜的存在同时抑制了腐蚀过程中的阴极反应和阳极反应, 使腐蚀的动力消失。利用扫描电镜观察了膜的微观形态, 膜是由大小不同的球状颗粒组成, 大的颗粒之上夹杂或附着小的颗粒, 膜的形成包含一个晶粒的形成和长大的过程。稀土转化膜处理工艺简单, 对环境无污染, 膜的耐蚀性强, 具有一定的应用前景。

关键词 稀土转化膜 耐蚀性 微观形态 成膜机理 耐蚀机理

中图法分类号 TQ153 TG178

在航空航天工业中, 2024 铝合金是重要的工程材料, 在空间环境中, 尤其是有 Cl^- 存在的情况下, Al 2024 极易发生点腐蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等形式的破坏^[1]。目前传统的防护方法是阳极氧化、铬酸盐化学氧化和有机涂层^[2, 3]。这些方法虽然对铝合金表面产生了一定的防护作用, 但都存在一定的弊端^[4]。例如: 阳极氧化会影响基体的机械性能, 铬酸盐已被美国环境保护协会列为极毒品、并且六价铬是一种致癌的毒性物质, 有机涂层会改变零件的尺寸和导电导热性能, 这些方法均不能全面地防止上述腐蚀形式的发生。为了解决以上的问题, 近年来开展了铝合金表面稀土转化膜的研究^[5, 6]。Hinton 等人首先用 CeCl_3 处理液处理铝合金表面获得了耐蚀性很好的转化膜^[7, 8]。Mansfeld 利用电化学阻抗谱 (EIS) 技术评价了铝合金表面 Ce-Mo 转化膜的耐蚀性能^[9, 10]。作者曾研究过纯铝表面稀土转化膜的成膜工艺及耐蚀性能, 取得了一定的效果^[11]。本文利用三价铈盐处理液在 2024 铝合

金表面获得了金黄色的转化膜, 使 2024 铝合金的耐蚀性大大提高, 这种处理方法工艺简单, 对环境无污染, 具有一定的应用前景。

1 实验方法

1.1 正交实验

利用 $L_9(3^4)$ 正交表安排四因素三水平实验, 确定以三价铈盐 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为主的铝合金表面稀土转化膜的处理工艺。以所成膜在 5% NaCl 溶液半浸试验过程中抗腐蚀能力为评价依据。使用的铝材为 2024(LY12)。处理工艺流程为: 化学除油 $\rightarrow$ 化学抛光 $\rightarrow$ 热水清洗 $\rightarrow$ 转化膜工艺 $\rightarrow$ 清洗 $\rightarrow$ 热风吹干。半浸试验条件为: 受试试样一半浸入溶液中, 一半暴露在液面上, 构成差异充气腐蚀, 试验温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 抗腐蚀能力测定

1.2.1 湿热试验

用 SY25 型恒温恒湿箱, 按 GB2361-80 进行试验。试验条件为: 箱内温度 $(49 \pm 1)^{\circ}\text{C}$, 空

① 腐蚀与防护国家重点实验室资助项目 收稿日期: 1998-01-19; 修回日期: 1998-04-13

于兴文, 男, 26 岁, 博士研究生

气通入量为每小时 3 倍箱内容积, 箱内相对湿度 95% 以上, 环境温度不低于 20 ℃, 试片转速 $\frac{1}{3}$ r/min; 每天连续运转 8 h。

1. 2. 2 盐水浸渍试验

按 JB/T 6073-92 进行全浸腐蚀试验。浸渍液为 5% NaCl 溶液, 温度为 35 ℃, 试验周期为一个月, 每 6 天换一次盐水。试片称重前除去腐蚀产物, 用蒸馏水仔细清洗, 然后在 105 ℃ 下烘干 30 min。按试样在腐蚀试验过程中的质量变化计算腐蚀速率, 单位为 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 。

1. 2. 3 电化学方法评价转化膜的耐蚀性能

采用三电极体系, 利用美国 Parc 公司生产的 M 273 恒电位仪与 IBM 486 微机组成的电化学测试系统测定转化膜在 3. 5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线来评价转化膜的耐蚀性能, 测试软件为 M 352; 参比电极为饱和甘汞电极; 辅助电极为铂电极; 试样面积为 1 cm^2 。

1. 3 膜的表面形貌分析

用扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜的表现形貌, 分析膜的形成规律。

2 实验结果和讨论

2. 1 转化膜的最佳成膜工艺及影响因素

通过正交优化设计最终确定以三价铈盐为

主的铝合金表面稀土转化膜的处理工艺条件为: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 3 g/L, H_2O_2 0. 3 g/L, 温度 30 ℃, 时间 2 h, pH 4. 0。图 1 示出了各种工艺条件对膜耐蚀性能的影响。

2. 2 膜的耐蚀性能

2. 2. 1 不同转化膜耐蚀性的比较

为了评价稀土转化膜的耐蚀性能, 将其与传统方法中的 MBV 法、Alodine 法进行比较。各种转化膜的湿热试验结果如表 1 所列。

通过表 1 可以看出稀土转化膜的耐蚀性优于 MBV 法, 和 Alodine 法接近。

2. 2. 2 全浸失重试验

各种处理方法所得转化膜在全浸腐蚀试验过程中的腐蚀速率如表 2 所列。

从腐蚀速率来看, 稀土转化膜的腐蚀速率远小于 MBV 法, 与 Alodine 法接近, 这和湿热试验结果一致。

2. 2. 3 电化学测试

在 3. 5% NaCl 溶液中测定稀土转化膜试样和空白试样的 Tafel 曲线, 如图 2 所示。经微机处理数据后得到极化电阻 R_p 和腐蚀电流 I_{corr} , 如表 3 所列。

由此可以看出, 稀土转化膜试样的 R_p 比未经处理的 2024 铝合金的 R_p 高出 30 多倍, 而 I_{corr} 却比 2024 铝合金的 I_{corr} 小 30 多倍, 说明该转化膜的耐蚀性非常高。

表 1 不同转化膜湿热试验结果

Table 1 Results of various conversion coatings after moisture/ heating test

Time/ d	Bare sample	MBV conversion coating	Alodine conversion coating	REM conversion coating
3	The surface of the sample was corroded	No change was observed on the sample	No change was observed on the sample	No change was observed on the sample
10	The sample was corroded seriously	No change was observed on the sample	No change was observed on the sample	No change was observed on the sample
20		The colour of the film was not changed, white pittings were observed on the surface of the sample	The colour of the film became light unsuccer- sively, flow pathes were observed	The colour of the film became light succesive- ly, white pittings were observed on the edge of the sample
30		More and bigger pit- tings were observed, corrosion area increased	More flow pathes were observed, white pittings were observed on the surface of the sample	The colour of the film became more light, white pittings were ob- served on the surface of the sample

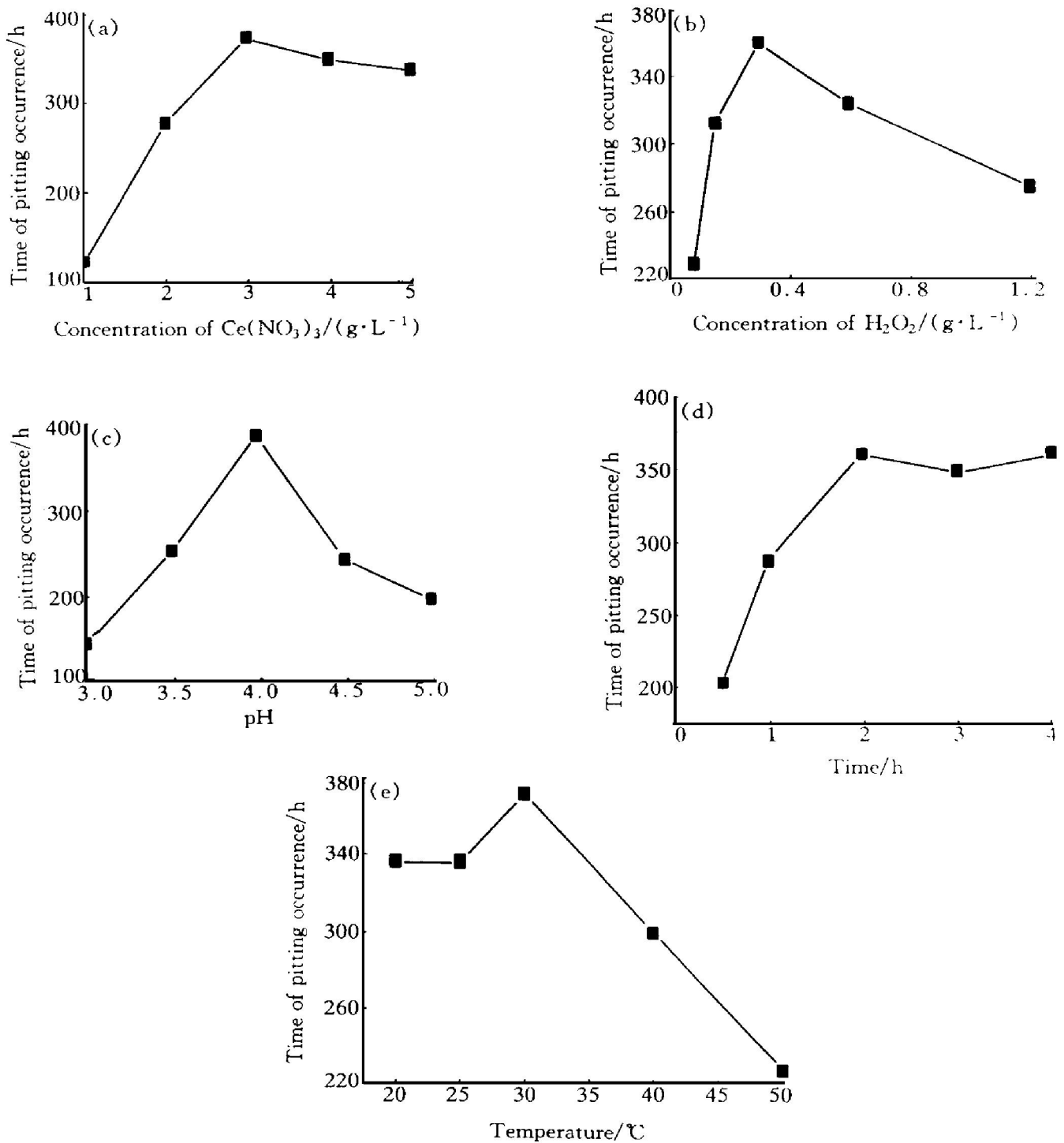


图1 各种工艺条件对膜耐蚀性能的影响

Fig. 1 Influence of various technological conditions on corrosion resistance property of the film

2.2.4 稀土转化膜的耐蚀机理

从稀土转化膜试样和空白试样的 Tafel 曲线相比较可以看出, 稀土转化膜试样的腐蚀电位 φ_{corr} 为 -0.633 V , 空白试样的腐蚀电位 φ_{corr} 为 -0.666 V , 稀土转化膜使铝合金的腐蚀电位向正方向增大 0.033 V , 这在一定程度上

说明了转化膜使铝合金的耐蚀性能有所提高。 I_{corr} 是在腐蚀电位 φ_{corr} 下的腐蚀电流, 它的大小直接关系到材料的耐蚀性能, 从微机处理所得数据来看转化膜试样的 I_{corr} 远小于空白试样的 I_{corr} , 说明有转化膜试样的腐蚀速率远低于未经稀土溶液处理的试样。从图 2 中还可以看

表 2 各种转化膜全浸腐蚀速率

Table 2 Corrosion rate of various conversion coatings after 5% NaCl immersion test

Method	Bare sample	MBV	Alodine	REM
Corrosion rate/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	7.47	1.52	0.44	0.41

表 3 Tafel 曲线经微机处理数据后所得腐蚀电流和极化电阻值

Table 3 I_{corr} and R_p obtained from Tafel curves

Sample	$R_p/\text{k}\Omega$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Bare sample	4.467	4.861
Coated sample	123.8	0.1755

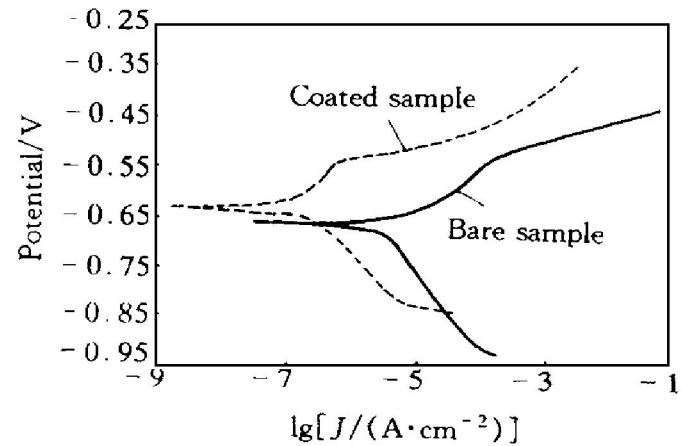


图 2 转化膜试样和空白试样的 Tafel 曲线

Fig. 2 Tafel curves of bare sample and coated sample

出,无论是曲线的阴极分枝还是阳极分枝,都由于膜的存在而向低电流方向变化。这就说明了铝合金在 Cl^- 存在情况下的腐蚀过程因为膜的存在而受到了抑制。对于铝合金来说,其腐蚀过程包括阳极溶解反应: $\text{Al}-3\text{e}^-\rightarrow\text{Al}^{3+}$ 和阴极去极化反应: $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-\rightarrow 4\text{OH}^-$ 。任一反应被抑制时,腐蚀都会被有效地控制。未经处理的铝合金, O_2 和电子可以在溶液和金属界面上自由地扩散和迁移,阴极反应和阳极反应速率都比较大,表现为空白试样 Tafel 曲线阴极分枝和阳极分枝的电流密度随电位变化均

比较大。而表面有稀土转化膜的铝合金,由于膜的存在,阻碍了 O_2 和电子在溶液和金属界面之间的扩散和迁移,腐蚀过程中的二个反应均受到抑制,腐蚀的动力下降,表现为 Tafel 曲线阴阳极分枝都向低电流密度方向变化,腐蚀速率大大降低。因此,膜的存在使铝合金的耐蚀性能得到了提高。

2.3 膜的表现形貌

图 3 为 2024 铝合金表面稀土转化膜表面的扫描电镜(SEM)照片,其中(a)为放大 400 倍时的微观形态,(b)为放大 2000 倍时的微观形态。从照片中可以看出,稀土转化膜是由大小不同的球状颗粒组成。大的颗粒之间和大的颗粒之上夹杂或附着小的颗粒。

2.4 稀土转化膜形成的可能机理

关于铝合金表面稀土转化膜形成的机理,国外学者已作过一些研究。Arnott 认为^[12],铝合金一旦浸入 CeCl_3 溶液中,由于铝合金表面不同部位的活性不同或合金元素的作用,构成了许多微电池。微电池的阳极部分发生金属溶解,即 $\text{M}-\text{ne}^-\rightarrow\text{M}^{n+}$;阴极部分发生氧的还原,即 $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-\rightarrow 4\text{OH}^-$,或氢的析出,即 $2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2$ 。这二个反应的发生,使阴极区溶液 pH 值升高,当 $\text{pH}>8$ 时,就形成了氢氧化铈沉淀膜。作者认为,膜的形成过程中需达到一定的 pH 值,即 $\text{pH}>8$,达到这一 pH 值所需的 OH^- 不能单凭溶液中溶解的氧气在金属表面微电池处发生还原反应来产生,否则成膜速度会很慢。作者研究的成膜工艺中包含成膜促进剂 H_2O_2 , H_2O_2 在溶液中会不断发生分解反应: $2\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$,当铝合金表面处 O_2 不断被还原产生 OH^- 而被消耗,金属表面附近的 O_2 浓度会降低,溶液内部的 O_2 便向金属表面扩散,在金属表面微阳极区得到金属溶解时产生的电子,便发生了反应: $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^-\rightarrow 4\text{OH}^-$,形成了 OH^- ;同时,因 Ce^{3+} 不断在金属表面被消耗,溶液内部的 Ce^{3+} 也不断向金属表面扩散,由此在金属表面形成了 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀膜。当在金属表面产生的 OH^- 过

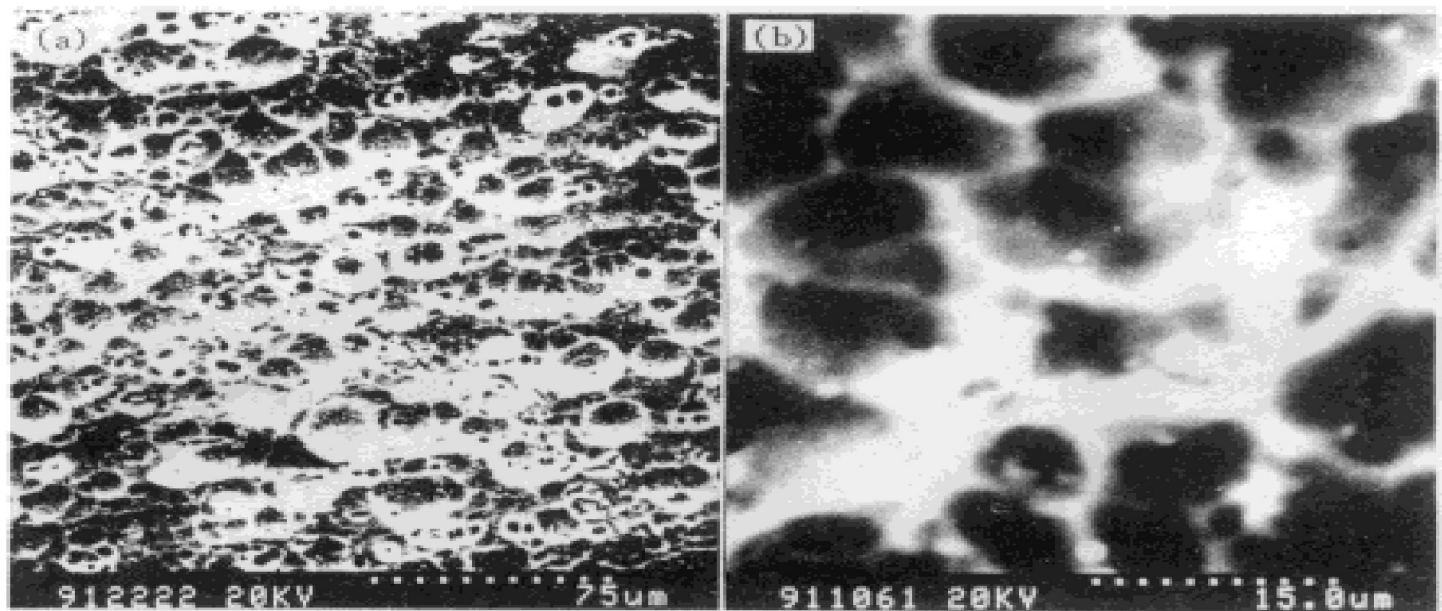


图3 转化膜的微观形态(SEM)

Fig. 3 SEM microphotographs of conversion film

(a) $\times 400$; (b) $\times 2000$

剩时, OH^- 便会向溶液深处扩散, 与溶液中的 Ce^{3+} 结合形成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀。作者在研究成膜工艺时发现溶液的 pH 值会随时间的增长而升高, 并且当时间足够长时, 溶液中会形成黄色的悬浮物, 这一现象正说明了上述的观点。从稀土转化膜的微观形态来看(图3), 膜表面大颗粒之间和大颗粒之上夹杂或附着小的颗粒, 这些小的颗粒是大颗粒的萌芽时期, 这就说明了稀土转化膜的形成是一个晶粒的形成和长大的过程。这方面的工作还有待于进一步研究。

3 结论

(1) 利用以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为主的处理液处理 2024 铝合金, 可在其表面形成金黄色的转化膜。该膜的耐蚀性优于 MBV 法所获得的转化膜, 和 Alodine 转化膜耐蚀性接近。稀土转化膜处理工艺简单, 对环境无污染, 耐蚀性强, 具有很大的开发潜力和应用前景。

(2) 稀土转化膜是由大小不同的球状颗粒所组成, 大的颗粒之间和大的颗粒之上夹杂或附着小的颗粒, 大的颗粒是由小的颗粒生长而

成的, 膜的形成包含一个晶粒的形成和长大的过程。

(3) 稀土转化膜同时抑制了铝合金腐蚀过程中的阴极反应和阳极反应, 使腐蚀的动力降低, 腐蚀速率下降。

REFERENCES

- 1 Arnott D R. Corrosion, 1989, 45(1): 12.
- 2 Mansfeld F. Corrosion Sci, 1986, 26: 727.
- 3 Mansfeld F. Mater Sci Forum, 1992, 111 - 112: 191.
- 4 Mansfeld F. J Electrochem Soc, 1991, 138(12): 74.
- 5 Hinton B R W. Metal Finishing, 1991, 89(10): 15.
- 6 Buchheit R G. Corrosion, 1994, 50(3): 205.
- 7 Hinton B R W. AU Appl 93/1182. Sep. 13, 1993.
- 8 Hinton B R W. J Alloys Componds, 1992, 180: 15.
- 9 Mansfeld F. Mater Sci, 1995, A198(1- 2): 51.
- 10 Mansfeld F. Electrochemical Acta, 1992, 37(12): 2277.
- 11 Yu Xingwen(于兴文) *et al.* In: Qi Gongtai(齐公台) ed. The 10th Proc of Corrosion Inhibitor(第十届全国缓蚀剂学术讨论会论文集). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1997: 97.
- 12 Arnott D R. Corros Sci, 1989, 45(1): 12.

RARE EARTH METAL CONVERSION COATING ON ALUMINUM 2024

Yu Xingwen, Zhou Derui, Yin Zhongda and Zhou Yuhong

School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT A golden conversion film was obtained on the surface of aluminum alloy 2024 by immersion process. The suitable conditions of technology were established. The anticorrosive property of the conversion film was examined intensively by moisture/ heating test, salt solution immersion test. Compared with other conversion coatings, the anticorrosive property of REM conversion coating is significantly superior to that of MBV conversion film and similar to that of anodizing coating. The mechanism of corrosion resistance of the film was studied by electrochemical method. The result showed that both anodic and cathodic reaction of corrosion were reduced by the existing film, thus the motivation of corrosion was decreased. The microphotography of the film was studied by scanning electron microscopy, which show that the film consists of different size of spherical particles, the bigger particles are dotted with smaller ones. The formation of the film consists of two steps : the formation and growth of the particles. This protection scheme is very simple, nontoxic, the film pocesses high anticorrosive property, the result is very encouraging.

Key words REM conversion coating anticorrosive property microstructure mechanism of formation
mechanism of corrosion resistance

(编辑 袁赛前)