

铝合金表面稀土转化膜性能与耐蚀机理研究

顾宝珊^{1,2}, 宫 丽^{1,2}, 杨培燕^{1,2}

(1. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

(2. 先进金属材料涂镀国家工程实验室, 北京 100081)

摘 要: 在全面分析国内外稀土转化膜的研究成果和存在问题的基础上, 结合前期稀土对铝合金缓蚀机理、成膜机理研究成果, 对含氧化促进剂的化学方法形成的稀土铈转化膜进行了研究。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线散射能谱分析 (EDS) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析、X 射线光电子能谱 (XPS) 的 Survey 谱图分析转化膜的主要成分和铈的价态。结果表明: 铝合金表面稀土转化膜主要由非晶态的四价 Ce 氧化物/氢氧化物和铝氧化物的混合物组成; 在整个转化膜中 Ce 元素总体分布均匀; 转化膜致密均匀, 局部镶嵌一些富含 Ce 沉积物。电化学研究证明, 在 NaCl 溶液中含氧化促进剂 H₂O₂ 形成致密的非晶态的铈转化膜能够阻止水和 Cl 离子在转化膜中的渗透, 同时抑制了铝合金表面发生电化学腐蚀的阴极过程和阳极过程, 稀土转化膜产生点蚀后还具有一定的自修复能力。

关键词: B95 铝合金; 稀土 Ce 转化膜; 耐蚀机理; 结构; 组成

中图法分类号: O646.6; TG133.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0429-06

常用的铝合金表面铬酸盐转化膜带来的环境污染使这类转化膜的应用受到了限制。国内外近几年就稀土盐类对铝合金的防蚀作用进行了研究, 结果表明, 多种稀土金属盐(La³⁺、Ce³⁺、Y³⁺、Nd³⁺等)对铝合金均有明显的缓蚀作用, 特别是 Ce (III) 盐被认为是 Cr (VI) 盐的理想替代品^[1-6], 在成膜处理过程中使用的轻稀土阳离子如 Ce³⁺、La³⁺、Pr³⁺等无毒^[7]。Hinton 等人提出了稀土转化膜的阴极成膜机理^[8], 但该机理仅是定性描述, 缺乏对成膜过程的研究。

由于铝合金表面存在着晶界、夹杂物、沉积物、晶间化合物以及自然氧化物膜等缺陷, 实际上是一个非均匀表面^[9,10]。铝合金浸到稀土盐溶液中, 在表面局部微区就会构成原电池, 发生电化学反应: 微阳极区发生金属溶解 (Al-3e⁻→Al³⁺), 微阴极区发生 O₂ 的还原 (O₂+2H₂O+4e⁻→4OH⁻)或 H₂ 的析出 (2H⁺+2e⁻→H₂), 无论发生哪种反应, 都会使微阴极区 OH⁻离子浓度增大, pH 值升高, 并与溶液中的 Ce³⁺或 Ce⁴⁺形成沉淀膜, 同时促进 Al₂O₃ 溶解的过程; 且当 pH 值在 9~12 范围内的情况下, 氧化铈和氢氧化铈的溶解度比 Al₂O₃ 小 1 个数量级, 所以当铝合金表面微阴极区反应达到一定程度: pH 值大于 8 时, 铈的氧化物或氢氧化物便可沉积下来形成沉淀膜, 高的碱性条件又促使自然氧化膜 Al₂O₃ 溶解, 这样在铝合金表面的微区上不断进行着氧化铈或氢氧化铈的

形成和 Al₂O₃ 溶解过程, 随着浸泡时间延长, Al₂O₃ 膜最终完全被铈氧化物或氢氧化物膜取代。按此理论, 处理液中的促进剂应该具有氧化能力, 使 Ce³⁺转变为 Ce⁴⁺, 并在溶液中能释放 O₂ 以补充微阴极区 O₂ 还原造成的消耗。从这一角度出发, 具有强氧化能力的 (NH₄)₂S₂O₈、KMnO₄、H₂O₂、Na₂MoO₄ 以及能在溶液中释放氧气的 NaClO 等都可作为成膜促进剂。从国内外关于含氧化剂的铝合金稀土转化膜处理工艺研究结果来看, 目前报道的氧化剂主要有 (NH₄)₂S₂O₈、KMnO₄、H₂O₂^[11-13]。

在前期工作中, 作者应用 EIS 技术, 发现 B95 铝合金在铈盐溶液中成膜过程可以分成形成、成长和稳定平衡 3 个阶段; 在成膜 3 阶段基础上提出了稀土转化膜的成膜模型^[14]。研究添加 H₂O₂ 促进 B95 铝合金表面在 0.01 mol/L CeCl₃ 溶液中的成膜过程与机理, 添加 H₂O₂ 后, 对稀土转化膜的形成阶段影响最大, 将无 H₂O₂ 时持续 24 h 的形成阶段仅持续 1.5 h 就进入第 2 阶段——Ce 转化膜的成长阶段; H₂O₂ 促使 B95 表面转化膜更加致密, 能够阻止水在转化膜中的渗透^[15]。

本实验采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线散射能谱 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等分析测试方法研究含氧化促进剂化学方法形成的铝合金表面稀土转化膜的组成、结构以及在整个转化膜中 Ce 元素的分布和存在形式; 在此基础上, 采

收稿日期: 2013-01-15

作者简介: 顾宝珊, 男, 1967 年生, 博士, 教授级高级工程师, 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081, 电话: 010-62182573, E-mail: gubs@263.net

用动电位极化研究含氧化促进剂工艺形成的稀土转化膜的耐蚀机理。

1 实验

试验材料为北京航空航天大学提供的 B95 超硬 Al-Zn-Mg-Cu 合金。合金的化学成分(质量分数, %)为 5.1~6.1Zn, 2.1~2.9Mg, 1.2~2.0Cu, 0.30Mn, 0.18~0.35Cr, 余量 Al。

稀土转化膜的表面形貌和结构特征:(1)转化膜成分分析。利用扫描电镜(SEM)、X 射线能量散射谱(EDS)分析转化膜的成分,确定膜中的元素分布以及膜的基本组成,仪器型号为 S-530 扫描电子显微镜和 Link ISIS 能谱仪。(2)XPS 分析。使用 AXIS Ultra (英国 Kratos 公司),使用带单色器的铝靶 X 射线源(Al K α , $h\nu=1486.71$ eV) XPS 能谱仪对转化膜进行 XPS 分析,确定转化膜中 Ce 的价态。(3)转化膜的结构分析。荷兰帕纳科公司(原 Philips 分析仪器公司)X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪确定转化膜的晶型。

动电位极化:使用 EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273 电化学测试系统及 M352 软件进行试验和数据处理,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 Pt 片, B95 铝合金表面转化膜和空白试样为工作电极;试验溶液为 3.5%NaCl 溶液,试验温度为室温(22±2 °C)。

2 结果与讨论

2.1 稀土转化膜的制备

稀土转化膜制备工艺流程和成膜工艺条件见表 1。

从理论上讲, Ce³⁺转变为 Ce⁴⁺的反应在水溶液中应为 Ce³⁺+ 2H₂O-e→Ce(OH)₂²⁺+ 2H⁺, 对于该反应,在水溶液中存在一定浓度的 O₂且在 pH 值不太低的情况下就能发生,而用氧化性特别强的氧化剂(NH₄)₂S₂O₄ 有些不太必要。经过试验证明:KMnO₄ 的加入使所成膜的颜色均匀性很难控制;NaClO 的加入使溶液 pH 值变化幅度较大,不易控制;而 H₂O₂ 的加入不会造成上述的不利现

表 1 B95 铝合金稀土转化膜工艺流程及成膜工艺条件

Table 1 Treatment process and suitable technological process of REM conversion coating

Basis material	B95	
Technological process	preparation→film forming→flow water washing→drying	
Preparation	Grinding → flow water washing → degrease → flow water washing	
Conversion technology	CeCl ₃ ·7H ₂ O	0.4%~0.5%
	H ₂ O ₂	~1.5%
	pH	5~6
	Time/min	8
	Temperature/°C	30 °C

象,不仅如此,在成膜过程中, H₂O₂ 的作用是双重的,它作为氧化剂时发生的还原反应为: H₂O₂+2e→2OH⁻, 这样它不但氧化了 Ce³⁺,而且还为成膜创造了一定的碱性条件。另一方面它本身在光照条件下发生分解反应: 2H₂O₂→2H₂O+O₂, 释放出氧气,以补充微阴极区还原反应而消耗的氧。因此, H₂O₂ 在处理液中既是氧化剂又是必要的成膜促进剂。

2.2 稀土转化膜的表现形貌

含氧化促进剂成膜工艺所得 B95 表面 Ce(III)稀土转化膜主要由 Al 和 Ce 的氧化物组成,在整个转化膜中 Ce 元素总体分布均匀;转化膜致密均匀,局部镶嵌一些富含 Ce 沉积物(图 1, 2, 3 中的白色物质)。转化膜缺陷很少,只是在放大到 4000 倍时,才观察到少量细微裂纹(图 3)。

图 1 为 B95 表面稀土转化膜的形貌,表 2 为 B95 表面稀土转化膜能谱分析结果。

为了测定 Ce 元素在整个转化膜中的分布情况,对 B95 表面稀土转化膜进行面扫描能谱定量分析,结果见图 2。面扫描能谱分析清晰地表明,稀土 Ce 在整个膜中分布是均匀的。

为进一步研究转化膜微观结构,图 3 为放大至 4000 倍的形貌。表面除少量细微裂纹外,基本没有缺陷,但有少量白色沉积物(图 2 和 3 中箭头标出处),对其进行线扫描能谱分析,证明白色物富含 Ce 元素,由此推断为 Ce 的氧化物或水合氧化物。

扫描电子显微镜(SEM)的膜形貌观测和能谱分析结果表明:含氧化促进剂得到的 B95 表面稀土转化膜主要由 Al 和 Ce 的氧化物组成,在整个转化膜中 Ce 元素

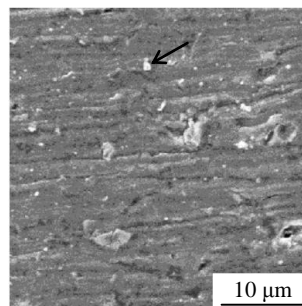


图 1 B95 表面 Ce(III)转化膜的表面形貌

Fig.1 Surface image of cerium(III) conversion coating on B95 Al alloy surface

表 2 B95 表面 Ce(III)转化膜能谱分析

Table 2 EDS analysis of B95 covered with cerium(III) conversion coating

Element	O	Al	Cl	Cu	Zn	Ce	Total
$\omega/\%$	18.34	64.36	0.61	2.53	8.76	5.40	100.00
at%	30.47	63.42	0.46	1.06	3.56	1.02	100.00

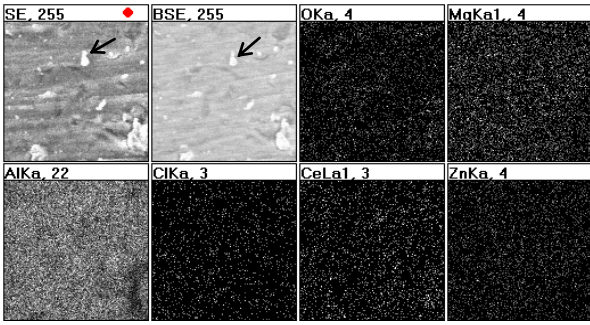


图 2 B95 表面 Ce(III)转化膜的面扫描能谱分析

Fig.2 Plane-scanning EDS analysis of B95 covered with cerium (III) conversion coating

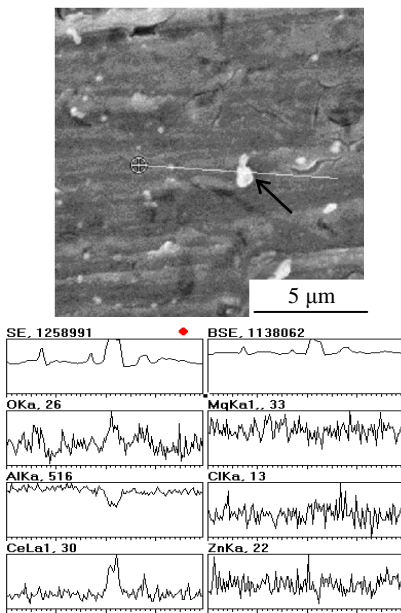


图 3 B95 表面 Ce(III)转化膜的表面线扫描能谱分析

Fig.3 Line-scanning EDS analysis of B95 covered with cerium (III) conversion coating

总体分布均匀；转化膜致密均匀，局部镶嵌一些富含 Ce 的沉积物。

2.3 稀土转化膜结构特征

对含氧化促进剂工艺所得的 Ce(III)转化膜的晶体结构进行小角度 XRD 分析，图 4 中 a 为空白试样的 XRD 图谱，出现典型铝合金晶体结构特征峰位。图 4 中 b 和 c 峰的强度要弱得多，在 30°左右出现漫散宽峰，说明转化膜为非晶态结构。根据文献[16]介绍，铈的氧化物和氢氧化物 20°~40°范围内的 33.082°有特征峰位。由于形成的转化膜较薄，进行 XRD 分析时，铝合金基体信号很强，对转化膜 XRD 峰的干扰严重，XRD 谱中未出现铈的氧化物和氢氧化物的尖状峰，含氧化促进剂工艺所得 Ce(III)转化膜为非晶态结构（图 4 中 b 和 c）。

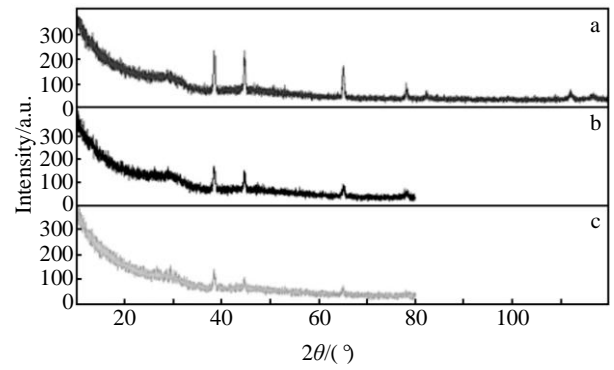


图 4 B95 铝合金表面 Ce(III)转化膜 XRD 分析

Fig.4 XRD patterns of cerium(III) conversion coating on B95 Al alloy surface: (a) bare sample, and (b, c) Ce(III) conversion coating

由于非晶态结构的膜各向同性，表面无晶界，因此在腐蚀介质中不易形成腐蚀微电池，发生电化学腐蚀的可能性极小，因而含氧化促进剂工艺得到的 B95 表面 Ce(III)稀土转化膜的耐蚀性能远优于自然形成的转化膜。

2.4 稀土转化膜的 Ce 价态分析

利用 XPS 的 Survey 谱图判断转化膜的主要成分和铈的价态。由于 4f 轨道未全充满以及同配合基轨道的杂化，铈化合物的 XPS 谱呈现非常复杂的特征^[17]。图 5 所示的为 CeO₂ 的 Ce 3d 谱^[18]。

μ''' 峰是 Ce 3d_{3/2} 的卫星线，文献中已报导过这个 μ''' 峰只在四价铈化合物中出现，而在三价铈化合物的 Ce 3d 谱中探测不到^[17]。图 6 即为文献中报导的三价铈化合物 CeAlO₃ 和 CeO₂ 的 Ce 3d 谱的比较。

使用 AXIS Ultra（英国 Kratos 公司）带单色器的铝靶 X 射线源(Al K α , $h\nu=1486.71$ eV) XPS 能谱仪对含氧化促进剂工艺得到的转化膜进行 XPS 分析。图 7 为 B95 铝合金表面 Ce(III)转化膜表面 XPS 全谱图，可以看出除

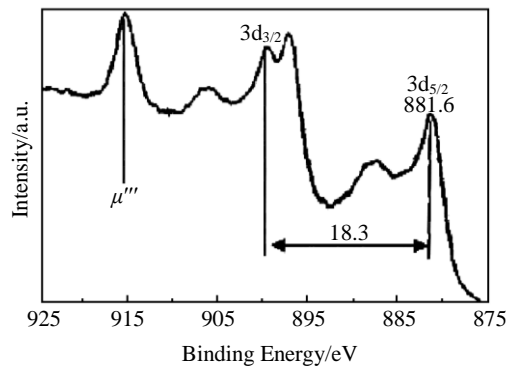


图 5 CeO₂ 的 Ce 3d 谱^[18]

Fig.5 Ce 3d XPS spectra of CeO₂^[18]

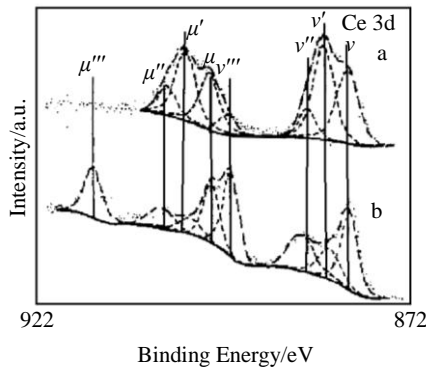


图 6 三价铈化合物 CeAlO₃ 和 CeO₂ 的 Ce3d 谱的比较^[17]
Fig.6 Ce 3d XPS spectra^[17] of CeAlO₃ (a), and CeO₂ (b)

了铈元素外, 转化膜中还有 O、Al、C 等元素存在。众所周知, C 和部分的 O 可以是转化膜表面受到空气的污染所致^[17,18], 而 Al 峰的出现表明铝合金基体参与了成膜过程。

对应于图 7 的铈转化膜的 XPS Ce 3d 高分辨谱示于图 8。同 CeO₂ 的 Ce 3d 谱(图 5)比较, 可以发现铈转化膜即转化膜的 Ce 3d 谱与 CeO₂ 的非常相似, 这说明转化膜的 Ce 所处的化学环境与 CeO₂ 中的 Ce 类似, 即 Ce 主要以+4 价态存在。

图 9 是相应于图 7 的 O 1s 的高分辨谱。峰位与 XPS 数据手册中的峰位(531.6 eV)^[19]接近。根据 XPS 全谱分析的结果, 铈转化膜的主要成分应为铝氧化物、Ce 氧化物/氢氧化物。膜中 O 1s 峰由 Al-O (531.6 eV)、Ce-O (529.5 eV)、Ce-OH (534.56 eV) 3 类物质中的 O 共同贡献, 主要以 Al 的氧化物形式存在。根据拟合峰的面积求得的[OCe-O]/[OCe-OH]的相对含量比为 5.11:1, 由此可见膜中 Ce 主要以氧化物形式存在。

结合 XPS 的分析结果(图 7~9)和文献报道^[5], 含氧化促进剂工艺所得 Ce(III)转化膜是非晶态的四价 Ce

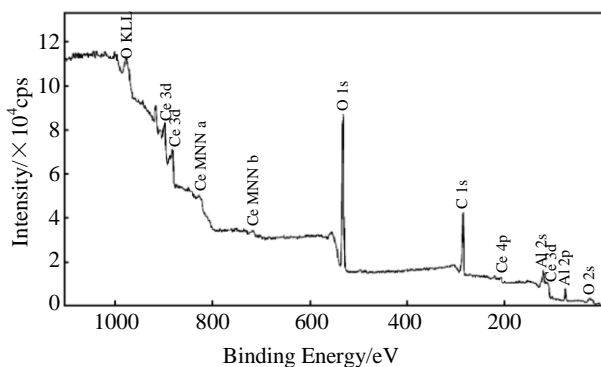


图 7 B95 铝合金表面 Ce(III)转化膜 XPS 全谱图
Fig.7 XPS survey spectra of cerium(III) conversion coating on B95 Al alloy surface

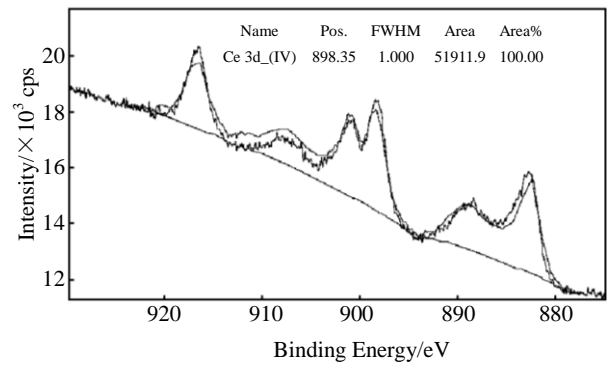


图 8 对应于图 8 的 B95 铝合金表面铈(III)转化膜的 XPS Ce 3d/4 高分辨谱
Fig.8 Ce 3d/4 XPS spectra of cerium(III) conversion coating on B95 Al alloy surface

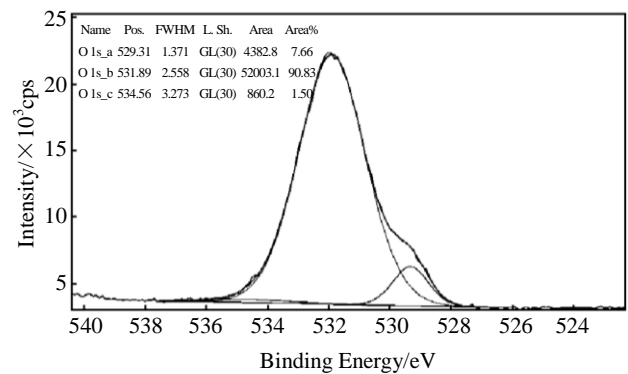


图 9 对应于图 8 的 B95 铝合金表面铈(III)转化膜的 XPS O 1s 高分辨谱
Fig.9 O 1s XPS spectra of cerium(III) conversion coating on B95 Al alloy surface

的氧化物和氢氧化物为主的铝氧化物和 Ce 氧化物/氢氧化物混合物。

2.5 稀土转化膜在 NaCl 溶液中的电极过程

从图 10 可以看出曲线 a 为 B95 裸试样在 3.5%NaCl 溶液中动电位极化曲线, 曲线 b 为在 3.5%NaCl 溶液通 N₂ 除氧后放入 B95 裸试样的动电位极化曲线, 曲线 c 为含氧化促进剂工艺形成的 B95 表面 Ce(III)转化膜的动电位极化曲线。如图所示, 未经 Ce 盐溶液浸泡的铝合金试样(曲线 a)在 NaCl 溶液中其腐蚀电势 E_{corr} 和点腐蚀电势 E_{pit} 几乎完全一致, E_{corr} = -681 mV。在阳极区, B95 铝合金溶解非常迅速, 阴极区表现为 O₂ 的去极化。3.5% NaCl 溶液通 N₂ 除氧后, 溶液中的氧含量减少, 铝合金表面阴极区的 O₂ 的去极化受到部分抑制, 腐蚀电势负移 97 mV (E_{corr} = -778 mV), E_{corr} 和点腐蚀电势 E_{pit} 分开, ΔE = E_{pit} - E_{corr} = 30 mV。B95 铝合金形成 Ce(III)转化膜后, 试样的腐蚀电位 E_{corr} 向负方向移 130 mV (E_{corr} = -811

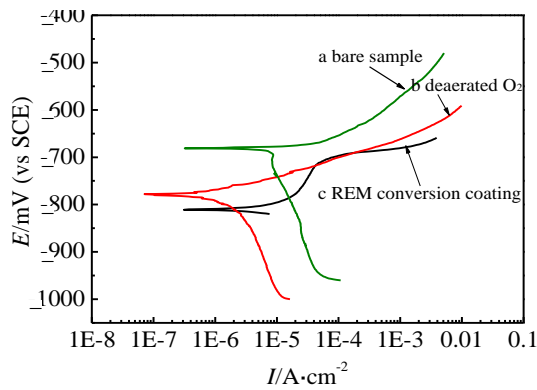


图10 B95 铝合金表面 Ce(III)转化膜在 3.5%NaCl 溶液中
动电位极化曲线

Fig.10 Polarization curves of REM conversion coating on B95 in
3.5%NaCl

mV), E_{corr} 和 E_{pit} 分开, $E_{\text{pit}} = -697$ mV, 出现明显的钝化区(曲线 c)。极化曲线测试结果表明 Ce 转化膜对 B95 铝合金的阴极过程起到很好的抑制作用, 同时由于阳极出现钝化区, 表明 Ce(III)转化膜有一定的自修复能力。

综上所述, B95 铝合金表面 Ce(III)转化膜对铝合金在 Cl⁻ 介质中发生腐蚀时的阴极过程和阳极过程均起到抑制作用, Hinton 等人提出的阴极禁止机理不够全面, 没有充分认识到 Ce(III)转化膜对铝合金腐蚀阳极过程的影响。

3 结 论

1) 扫描电子显微镜 (SEM) 的膜形貌观测和能谱分析结果表明: 含氧化促进剂工艺得到的 B95 表面稀土 Ce(III)转化膜主要由 Al 和 Ce 的氧化物组成, 在整个转化膜中 Ce 元素总体分布均匀; 转化膜致密均匀, 局部镶嵌一些富含 Ce 沉积物。利用 XPS 的 Survey 谱图分析转化膜的主要成分和铈的价态, 结果表明转化膜的 Ce 主要以 +4 价态的氧化物形式存在。

2) 铝合金表面稀土转化膜呈致密非晶态结构, 结构均匀, 在腐蚀介质中不易形成腐蚀微电池, 发生电化学腐蚀的趋势弱。正是由于致密转化膜的存在阻碍了反应粒子和电子在腐蚀介质和基体表面之间的转移和传递, 腐蚀过程中稀土转化膜同时抑制了铝合金表面发生电化

学腐蚀的阴极过程和阳极过程, 稀土转化膜产生点蚀后还具有一定的自修复能力。

参考文献 References

- [1] Hinton B R W. *Metals Forum*[J], 1984, 7(4): 211
- [2] Hinton B R W. *Corrosion Australas*[J], 1985, 210(3): 12
- [3] Arnott D. R. *Corrosion*[J], 1989, 45(1): 12
- [4] Mansfeld F, Lin S, Kim S *et al. Electrochem Acta*[J], 1989, 34(8): 1123
- [5] Arnott D R. *Applications of Surface Science*[J], 1985, 22-23: 236
- [6] Hinton B R W. *J Alloy Compd*[J], 1992, 180: 15
- [7] Mansfeld F, Lin S, Kim S *et al. Electrochem Acta*[J], 1989, 34(8): 123
- [8] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. *Materials Forum*[J], 1986, 9(3): 162
- [9] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. *Materials Forum* [J], 1986, 9(3): 162
- [10] Aldykiewicz A J, Isaacs H S, Davenport A J. *J Electrochem Soc*[J], 1995, 142(10): 3342
- [11] Miller, Robert N. *US Patent*, US 5356492[P], 1994
- [12] Miller, Robert N. *US Patent*, US5399210[P], 1995
- [13] Miller, Robert N. *US Patent*, US 5419790[P], 1995
- [14] Gu Baoshan(顾宝珊), Liu Jianhua(刘建华). *Journal of Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2007, 25(2): 210
- [15] Gu Baoshan(顾宝珊), Liu Jianhua(刘建华). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2011, 23(2): 143
- [16] Ma Chen(马 臣), Li Muqin(李慕勤). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 1998, 16(2): 143
- [17] Liu Shihong(刘世宏), Wang Danghan(王当愍), Pan Chenghuang(潘承璜). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis*(X 射线光电子能谱分析)[M]. Beijing: Science Press, 1988: 60, 347
- [18] Furneaux R C, Thompson G E, Wood G C. *Corrosion Science*[J], 1978, 18: 853
- [19] Shyu J, Otto K, Watkins W L H *et al. Journal of Catalysis*[J], 1988, 114: 22

Study on Performance and Corrosion Resistance Mechanism of Rare Earth Metal Conversion Coating on Al Alloy Surface

Gu Baoshan^{1,2}, Gong Li^{1,2}, Yang Peiyan^{1,2}

(1. China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

(2. National Engineering Laboratory for Advanced Coatings Technology of Metal Material, Beijing 100081, China)

Abstract: Based on an overall review of the research achievements and the problems of rare earth metal conversion coatings for aluminum alloys at home and abroad and combined with our early study of aluminum alloy's inhibition mechanism and coating formation mechanism, this paper studied the chemically formed cerium conversion coatings on aluminum alloys with the aid of oxidation accelerator. The morphology and the structure and the composition of rare earth metal conversion coating were investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that rare metal conversion coating on B95 surface formed by Ce(III) is mainly composed of Al and the Ce oxides, the Ce oxides are mainly made up of Ce(IV)(CeO₂ and Ce(OH)₄ compounds. During the whole process, Ce is distributed evenly; the conversion coating is compact and even. Some deposits rich in Ce stay locally. The conversion coating is non-crystal structure. The mechanism of the corrosion resistance of the coating was studied by electrochemical methods together with scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that H₂O₂ helps to make the conversion coating on the B95 surface becoming more compact and non-crystal structure, it is able to prevent water and Cl⁻ from permeating the conversion coating, it will inhibit simultaneously both the cathodic and anodic reactions of corrosion on the alloy surface. The rare earth conversion coating still retains the self-rehabilitation ability after pitting.

Key words: B95 aluminium alloys; Ce conversion coating; mechanism of corrosion resistance; the structure; composition

Corresponding author: Gu Baoshan, Ph. D., Professor, National Engineering Laboratory for Advanced Coatings Technology of Metal Material, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182573, E-mail: gubs@263.net