

# 航空镁合金稀土化学转化技术

朱绒霞, 吴菊英, 徐翠莲, 王翠香

(空军工程大学理学院, 陕西西安, 710051)

**摘要** 以“稀土盐”代替传统“铬酸盐”进行航空镁合金表面化学转化处理,用金相显微镜对稀土转化膜表面形貌进行观察,通过极化曲线和浸泡挂片试验对基体试样和膜层试样进行模拟腐蚀试验。实验表明,室温条件下,在 3 g/L  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、5 g/L  $\text{KMnO}_4$  等物质组成的稀土盐转化液中进行化学转化处理,镁合金试样表面生成一层黄褐色转化膜,且该膜层具有很好的耐腐蚀性能。用化学热力学原理对稀土盐化学转化膜组成及膜形成过程进行分析,研究表明,稀土盐化学转化膜层的成分有  $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  等物质。在稀土盐化学转化初期,试样增重率随时间快速增长,化学转化进行到 30 min 时,试样增重率几乎不变。

**关键词** 航空镁合金;稀土;化学转化;耐腐蚀性能

**DOI** 10.3969/j.issn.1009-3516.2014.02.004

**中图分类号** V252.3;TQ153.14 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2014)02-0016-04

## A Study of Technology of Rare Earth Chemical Conversion on Aerospace Magnesium Alloy

ZHU Rong-xia, WU Ju-ying, XU Cui-lian, WANG Cui-xiang

(Science College, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

**Abstract:** Instead of the chromate salt chemical conversion treatment for aerospace magnesium alloys, a technology of the rare earth salt chemical conversion is studied and the corrosion resistance is evaluated as well. These micrographs of specimen surface are investigated by metallographic microscope. The corrosion behaviors of magnesium alloy and conversion coating are assessed by means of potentiodynamic polarization curves and immersion tests. The experimental results indicate that a yellow-brown conversion coating is formed subsequently on the specimen surface, the conversion technology condition is a mixture solution including 3 g/L  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 5g/L  $\text{KMnO}_4$  and the other at room temperature. The formation of the rare earth conversion coating and the composition of the coating are discussed by the principle of thermodynamics. The research results indicate that the composition of the coating includes  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . During the initial of the rare earth salt conversion, mass gain is a linear growth with time. After 30min, mass gain is approximately unchanged.

**Key words:** aerospace magnesium alloy; rare earth; conversion coating; corrosion resistance

镁合金的耐腐蚀性能差,因此应用于航天、航空和军工中时必须进行防护处理。常用的镁合金腐蚀

收稿日期:2013-06-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11204378)

作者简介:朱绒霞(1965—),女,陕西武功人,教授,主要从事航空材料腐蚀与防护研究.E-mail:zhx40@sohu.com

**引用格式:**朱绒霞,吴菊英,徐翠莲,等.航空镁合金稀土化学转化技术[J].空军工程大学学报:自然科学版,2014,15(2):16-19. ZHU Rongxia, WU Juying, XU Cuilian, et al. A study of technology of rare earth chemical conversion on aerospace magnesium alloy[J]. Journal of air force engineering university: natural science edition, 2014, 15(2): 16-19.

防护技术包括:化学转化、阳极氧化、微弧氧化、激光表面合金化、化学镀及电镀等技术<sup>[1]</sup>。其中,化学转化技术由于操作简单,成本低廉而被广泛应用。ZM-5 航空镁合金采用的是传统的“铬酸盐”化学转化技术,其缺点是“铬”带给人类及环境极大的危害。随着环保意识的增强,镁合金表面无“铬”化学转化技术倍受人们的关注,随之出现了磷酸盐-高锰酸盐<sup>[2-4]</sup>、锡酸盐<sup>[5-6]</sup>、稀土盐<sup>[7-8]</sup>和植酸<sup>[9-10]</sup>等化学转化新技术,特别是“稀土盐”化学转化技术对多种金属及其合金表现出优良的防护效果,且无毒、无污染,工艺简单,应用前景较好,已成为国内外化学转化技术研究的热点。本文就 ZM-5 航空镁合金的稀土化学转化技术进行初步探讨,为改进其腐蚀防护技术提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 试样制备及其表面预处理

实验选用航空 ZM-5 镁合金材料,其化学成分(质量分数)为:Al 占 8.3%、Zn 占 0.5%、Mn 占 0.3%等,余量为镁。将镁合金材料加工成尺寸为 20 mm×30 mm×5 mm 的试样,其顶部有一个直径为 2 mm 的小孔,以便悬挂试样。

试样表面预处理方法如下:① 打磨:用 400#, 800#, 1000#, 1200# 砂纸逐级打磨试样表面;② 超声波清洗:在室温下用丙酮进行超声波清洗 10 min;③ 碱洗:用含 50 g/L NaOH 和 10 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液进行表面碱洗 5 min,碱洗溶液温度控制在约 70 ℃。所用溶液均用分析纯试剂、去离子水配制而成。每个步骤后,用去离子水冲洗试样表面,再进行下一步骤。

### 1.2 稀土化学转化技术

在室温下将预处理过的试样进行稀土化学转化处理 30 min。稀土转化液主要由为 5 g/L KMnO<sub>4</sub>, 3 g/L CeCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 20 g/L NaCl 和少许添加剂组成。然后取出试样,去离子水冲洗,吹风机吹干。

### 1.3 铈盐化学转化膜性能分析

试样在化学转化处理过程中,用 BS210S 型电子天平(精度为 0.1 mg)分别称量各种实验条件下的试样质量。用 XJZ2-1A 金相显微镜和 DSC-TX9C 数码照相机观察稀土化学转化膜的形貌。

在室温条件下,将“基体试样”和“膜层试样”分别浸没于 200 mL 3.5% NaCl 溶液中进行浸泡挂片腐蚀试验和极化曲线的测定。用 CHI660D 电化学工作站进行电化学测试实验,实验采用三电极体系,工作电极为“基体试样”和“膜层试样”,电极直径为

5 mm,除工作面外的其它各面用环氧树脂密封,参比电极为饱和甘汞电极,铂电极为辅助电极。

## 2 实验结果与讨论

本文的“基体试样”是指经过预处理,但没有进行稀土化学转化处理的实验试样;“膜层试样”是指经过预处理,又进行了 30 min 稀土化学转化处理的实验试样。

### 2.1 稀土化学转化膜形貌

“基体试样”和“膜层试样”的金相显微照片见图 1。“基体试样”表面有许多细小的孔及加工痕迹等缺陷存在,如图 1(a);经过化学转化处理后,加工痕迹消失,试样表面形成较完整的转化膜,如图 1(b)。

图 1 化学转化膜金相显微照片

Fig.1 Metallographic microscope of specimen

对比“基体试样”和“膜层试样”的宏观照片,见图 2,经过稀土盐化学转化处理后,镁合金表面形成较均匀的黄褐色稀土转化膜。

图 2 化学转化膜宏观照片

Fig.2 A photograph of chemical conversion coating

### 2.2 稀土化学转化膜形成热力学分析

#### 2.2.1 成膜的化学反应

经过预处理后,镁合金试样表面有一层 MgO 或 Mg(OH)<sub>2</sub> 膜,将其浸没在稀土化学转化液中时,试样表面膜层局部先溶解,暴露出的基体镁合金发生镁的溶解反应(式(1));在其余表面上发生阴极反应(式(2))。同时,稀土化学转化液中的强氧化剂 KMnO<sub>4</sub> 与 CeCl<sub>3</sub> 发生化学反应(式(3)),将 Ce<sup>3+</sup> 变为 Ce<sup>4+</sup>,生成的 Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> 离子发生分解反应(式(4))生成 MnO<sub>2</sub>。随着化学转化处理时间的延长,试样表面附近的溶液碱性增强,在试样表面形成

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , 随着后续对试样的干燥处理,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  分别发生分解反应(式(5-6)), 生成  $\text{MgO}$  和  $\text{CeO}_2$  物质, 因此, 经过稀土化学转化液处理后, 镁合金试样表面膜的主要成分为  $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  等<sup>[11]</sup>。相关反应如下:

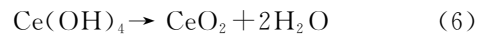
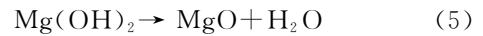
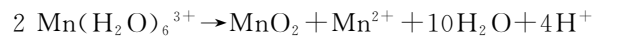
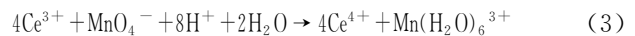
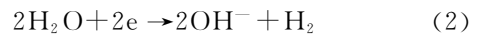
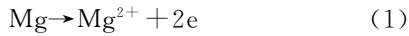


表 1 稀土盐化学转化过程中试样增重率数据

Tab.1 the data of specimen's mass gain during the rare earth salt conversion

时间/min	5	10	15	20	25	30	60	90	120
增重率/( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	0.566 3	1.233 8	1.889 7	2.446 5	3.169 8	3.407 1	3.451 8	3.466 8	3.487 2

## 2.2.2 膜层生长曲线

将镁合金试样按表 1 中不同时间进行化学转化处理之后, 电子天平称重, 计算出的试样增重率数据见表 1。将表 1 中的数据作图, 得到试样增重率( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )与时间(min)的变化曲线见图 3。镁合金试样在稀土盐转化液中, 进行化学转化处理 30 min 之前, 试样增重率随时间快速增长; 30 min 之后, 试样增重率几乎不变, 也就是说, 当化学转化处理进行到 30 min 时, 膜的生长过程达到平衡状态。

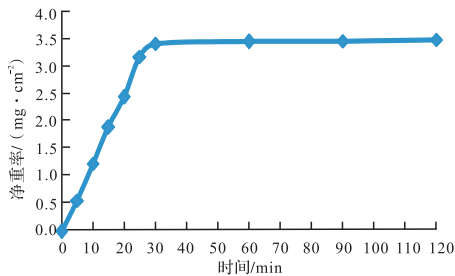


图 3 试样增重率曲线

Fig.3 The curve of specimen's mass gain

## 2.3 稀土化学转化膜腐蚀性能

将图 2 中的“基体试样”和“膜层试样”分别在 3.5% NaCl 溶液中进行 96 h 腐蚀试验(“基体试样”6 h 就发生严重腐蚀)。试样表面腐蚀情况见图 4, “基体试样”表面出现局部的腐蚀坑, “膜层试样”表面没有腐蚀坑出现。比较图 2 和图 4 可以看出, “基体试样”表面腐蚀严重, “膜层试样”膜层几乎没有变化, 由此可见, 稀土转化膜具有较好的耐蚀性能。上述现象发生的原因, “基体试样”表面膜的主要成分为  $\text{MgO}$ , Pilling Bedworth 的理论认为  $\text{MgO}$  膜属于疏松型, 对镁合金基体起不到保护作用<sup>[12]</sup>。“膜层试样”表面膜是  $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  等的混合物, 该膜层属于致密型, 能够阻挡镁合金基体与 NaCl 溶液直接接触, 抑制膜层内层镁合金腐蚀现象的发生<sup>[11]</sup>。

图 4 化学转化膜腐蚀照片

Fig.4 A corrosion photograph of chemical conversion coating

3.5% NaCl 溶液中“基体试样”和“膜层试样”的极化曲线见图 5。由图 5 可知, 2 种试样的自腐蚀电位分别为  $-1.590 \text{ V}$  和  $-1.298 \text{ V}$ 。“膜层试样”的自腐蚀电位较正, 说明具有稀土转化膜的镁合金表面的热力学稳定性较好, 稀土转化膜层具有良好的耐腐蚀性能。同时, 对图 5 的极化曲线进行拟合分析, 得到基体试样和膜层试样的腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  分别为  $1.294 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$  和  $3.162 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ , 由此可知, 在 3.5% 的 NaCl 溶液中, 镁合金稀土转化膜层比基体表面的腐蚀速率小, 其耐蚀性能较好。

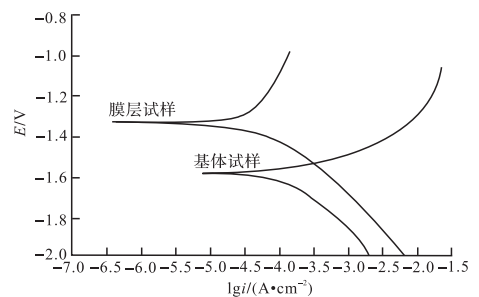


图 5 极化曲线

Fig.4 The potentiodynamic polarization curves of substrate and conversion coating

### 3 结论

提高镁合金的耐腐蚀性能,通常有 3 种途径:一是开发新材料。早在 20 世纪 30 年代,人们就发现了稀土对镁的强化作用。目前已经开发出一系列稀土镁合金,均具有很好的力学性能和耐腐蚀性能。此方法从根本上提高了镁合金的腐蚀性,但成本高。二是改变材料使用环境的腐蚀性。对于航空镁合金而言,使用环境是大气环境,消除大气环境的腐蚀性物质几乎不可能。三是隔开镁合金材料与环境介质的直接接触,即表面保护技术。

对比 3 种防腐途径,对于服役的航空 ZM-5 镁合金的防护措施应该选用适当的表面保护技术。本文研究发现,在 3 g/L  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、5g/L  $\text{KMnO}_4$  和少许添加剂组成的“稀土盐”转化液中,镁合金表面形成了一层稀土转化膜,该膜结构致密,具有表面保护作用,提高了镁合金的耐腐蚀性能。

#### 参考文献(References):

[1] 朱绒霞. 镁合金表面保护的研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(5): 22-24.  
ZHU Rongxia. Study on protective film of magnesium alloy[J]. Aerospace materials and technology, 2005, 35(5): 22-24. (in Chinese)

[2] Rocca E, Juers C, Steinmetz J. Corrosion behavior of chemical conversion treatments on as-cast Mg-Al alloys: electrochemical and non-electrochemical methods[J]. Corros sci, 2010, 52: 2172-2178.

[3] Natarajan S, Ravikiran V. Evaluation of electrochemical and surface characteristics of conversion coatings on ZM-21 magnesium alloy[J]. Surf eng, 2006, 22(4): 287-293.

[4] LIU L Y, JIANG Z H, LI G Y. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium

alloy [J]. Surf coat technol, 2006, 200: 3021-3026.

[5] Handy A S. The effect of surface modification and stannate concentration on the corrosion protection performance of magnesium alloys [J]. Surf coat technol, 2008, 202: 240-249.

[6] Elsentriecy Hassan H, Kazuhisa Azumi, Hidetaka Konno. Effects of pH and temperature on the deposition properties of stannate chemical conversion coatings formed by the potentiostatic technique on AZ91D magnesium alloy [J]. Electrochim acta, 2008, 53: 4267-4275.

[7] Manuele Dabala`a, Katya Brunellia, Enrico Napolitanib, et al. Cerium-based chemical conversion coating on AZ-63 magnesium alloy [J]. Surf coat technol, 2003, 177: 227-232.

[8] Montemor M F, Simoes A M, Ferreira M G S, et al. Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ-31 magnesium alloy and its relation to the salt anion [J]. Appl surf sci, 2008, 254: 1806-1814.

[9] CUI Hufang, LI Qingfen, LI Ying, et al. Microstructure and corrosion resistance of physic acid conversion coatings for magnesium alloy [J]. Appl surf sci, 2008, 254: 2098-2103.

[10] Fusheng Pan, Xu Yang, Dingfei Zhang. Chemical nature of physic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy [J]. Appl surf sci, 2009, 255: 8363-8371.

[11] Lin C S, Fang S K. Formation of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloys [J]. Journal of the electrochemical society, 2005, 152(2): 54-59.

[12] 刘道新. 材料腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005: 249-289.  
LIU Daoxin. Material corrosion and protection[M]. Xi'an: Northwestern polytechnical university press, 2005: 249-289. (in Chinese)

(编辑: 徐敏)