

## 稀土在铝合金表面处理中的应用及研究进展

陈道琪, 范洪远, 陈志文, 倪小青

(四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**[摘要]** 评述了稀土在铝合金表面处理中的应用及研究进展, 尤其是铝合金稀土表面转化膜技术和稀土对铝合金阳极氧化的影响两方面。稀土表面转化膜能够提高铝合金的耐蚀性能, 工艺以化学浸泡为主; 稀土对铝合金阳极氧化是有益的: 它使铝合金接受极化的能力增强, 同时提高氧化膜的抗蚀性。因此, 稀土应用于铝合金表面处理具有良好的发展前景。

**[关键词]** 稀土; 铝合金; 稀土表面转化膜; 阳极氧化

**[中图分类号]** TG174.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)03-0058-03

### The Application and Developments of Rare-earth Elements in Surface Treatments of Aluminum Alloy

CHEN Dao-qi, FAN Hong-yuan, CHEN Zhi-wen, NI Xiao-qing

(School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**[Abstract]** The applications and developments of rare-earth elements in surface treatments of aluminum alloy, especially rare-earth elements conversion coatings of aluminum alloy and the influences of rare-earth elements on anode oxidation of aluminum alloy were reviewed. The rare-earth elements conversion coatings can improve the anticorrosion of aluminum alloy, its technology mainly adopts chemical dipping; rare-earth elements are beneficial to anode oxidation of aluminum alloys; they can strengthen the ability of anode oxidation of aluminum alloys, they also can improve the anticorrosion of anode oxidation film on aluminum alloys. Therefore, the rare-earth elements in surface treatments of aluminum alloys have broad application prospects.

**[Key words]** Rare-earth; Aluminum alloy; Rare-earth elements conversion coatings; Anode oxidation

## 0 引言

常见的铝合金表面处理方法有阳极氧化、离子注入、激光处理等<sup>[1]</sup>。近年来, 将稀土应用于铝合金的表面处理受到了人们的广泛关注。稀土元素在铝合金中具有很多积极作用, 如细化晶粒、消除杂质、微合金化等<sup>[2]</sup>。对铝合金表面处理而言, 稀土元素能够改善铝合金表面状况, 抗腐蚀性等表面性能增强。目前, 国内外就稀土对铝合金表面处理影响的研究主要集中在铝合金表面稀土转化膜成膜工艺和稀土对铝合金阳极氧化的影响两个方面。

## 1 铝合金表面稀土转化膜成膜工艺

20世纪80年代中期, 澳大利亚航空研究室材料科学部的Hinton等人发现在NaCl溶液中加入少量的CeCl<sub>3</sub>能显著降低7075铝合金的腐蚀速度<sup>[3,4]</sup>。时至今日, 铝合金表面稀土转化膜成膜工艺的研究从单一的稀土溶液长时间浸泡法发展到更具

开发潜力的含强氧化剂以及其它添加剂的浸泡法、波美层处理方法等, 使得稀土转化膜的结合力、抗腐蚀能力不断增强。我国作为稀土资源大国, 有关稀土转化膜的研究工作也在不断发展中。

### 1.1 稀土表面转化膜的形成及耐蚀机理

稀土表面转化膜形成工艺不同, 膜的形成机理也不一样。就稀土盐浸泡工艺而言, Hinton等人<sup>[5]</sup>提出阴极成膜机理, 认为铝合金浸到稀土盐溶液中, 合金表面局部微区形成微电池, 微电池的微阳极发生Al的溶解, 微阴极发生O<sub>2</sub>的还原使微阴极区OH<sup>-</sup>浓度增大, 界面局部pH值上升而趋于碱性, 使得稀土离子形成不溶性氢氧化物附着于铝表面。就加强氧化剂工艺而言, Hughes<sup>[6]</sup>的理论及阴极成膜机理相似, 不过他认为, 微阴极区除了O<sub>2</sub>的还原反应外, 还有强氧化剂参加还原反应, 从而使成膜速率加快。国内有学者<sup>[7]</sup>认为加强氧化剂工艺中, 溶液中的O<sub>2</sub>并不参加还原反应, 只有强氧化剂参加还原反应。

稀土表面转化膜尚无公认的耐蚀机理, 陈溯等人<sup>[8]</sup>认为, 这是由于氢氧化铈阴极膜的形成提高了阴极部位氧化还原的过电位, 过电位的提高就抑制了基体中的Al在阳极溶解, 正是由于这个原因, 使氢氧化铈膜覆盖的基体得到保护。

### 1.2 稀土溶液长时间浸泡法

这种方法是将铝合金在稀土盐溶液中长期浸泡而形成表面转化膜, Hong Shih<sup>[9]</sup>将Al6061在CeCl<sub>3</sub>的处理液中浸泡7d所

**[收稿日期]** 2006-12-21

**[作者简介]** 陈道琪(1979-), 男, 四川广汉人, 硕士研究生, 主要从事有色金属表面改性与处理的研究。

得到的转化膜在 NaCl 溶液中的耐蚀性明显提高。这种处理方法简单,但所需时间太长,所形成的转化膜较薄,不适合大规模生产。

### 1.3 含强氧化剂、成膜促进剂的处理工艺

这类工艺的共同特点是引入强氧化剂如  $H_2O_2$ 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$  等,使成膜速率显著提高,把成膜时间缩短到 0.5 h 以内甚至几分钟,同时处理温度较低,有些处理方法<sup>[10]</sup>在室温下即可成膜,成膜促进剂主要包括  $HF$ 、 $SrCl_2$ 、 $NH_4VO_3$  和  $NH_4ZrF$  等。这类工艺处理液中所用的稀土盐种类单一,以 Ce 为主,且转化膜的性能不够稳定,故该处理工艺的配方需进一步调整。

### 1.4 波美层处理工艺

先将铝合金在热水中煮沸一段时间,预先形成多孔性水软铝石膜 ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) 即波美层<sup>[11]</sup>,然后再浸入稀土盐溶液中。该工艺不需氧化剂,处理时间短,但处理所需温度较高,kindler<sup>[12]</sup>的处理工艺中稀土盐溶液温度始终需保持在 100℃ 左右。

## 2 稀土对铝合金阳极氧化的影响

### 2.1 添加了稀土元素的铝合金的阳极氧化

铝合金中添加稀土元素后,形成含 Fe、Si、Re 的较细球团质点分布在合金基体和晶界,形成网状分布,阻碍晶界上晶粒长大,使合金组织细化,表面光泽度提高,型材光滑平整,从而接受阳极氧化能力提高<sup>[13]</sup>。

作者所在的课题组熔铸稀土 6063 铝合金锭,在铝合金锭中添加稀土元素 Ce 或 Ce + La 的量为 0% ~ 0.4%,挤压成型和时效处理后对各炉样品进行阳极氧化(硫酸浓度 150g/L,温度 20℃,电流密度 150A/m<sup>2</sup>,氧化电压 15V,氧化时间 10min)。

样品分析结果表明,未添加稀土的铝合金的氧化膜厚 9μm 左右,添加稀土的铝合金的氧化膜厚 11μm 左右,这说明添加稀土的铝合金有较强的接受极化的能力;用显微硬度计测试样品氧化膜硬度,未添加稀土的铝合金的氧化膜硬度为 220HV 左右,添加稀土的铝合金的氧化膜硬度大于 300HV,最高可达 400HV 左右,这说明添加稀土可提高铝合金的氧化膜硬度;用自动划痕仪测试表面氧化膜的附着力,未添加稀土的铝合金的氧化膜临界附着力为 17N 左右,添加稀土的铝合金的氧化膜临界附着力为 22N 左右,这说明稀土能提高铝合金阳极氧化膜的附着力;通过极化曲线的测试可知,添加稀土的铝合金的抗腐蚀性要优于未添加稀土的铝合金的抗腐蚀性。

目前铝合金中加入的稀土元素种类单一,主要是 Ce,对其它种类的稀土元素研究较少,文献<sup>[14]</sup>表明,在铝合金中加入稀土元素钪(Sc)比铈有更强的强韧性、耐热性、抗疲劳强度和抗腐蚀性。

### 2.2 氧化液中加入稀土元素后铝合金的阳极氧化

稀土元素应用于铝合金阳极氧化过程并不能使稀土元素在氧化膜上沉积,但稀土元素能加快阳极氧化反应速度,提高成膜速率,从而使阻挡层有所增厚,使多孔部分孔隙率减小,结构更为致密,提高了铝合金抗点蚀、晶间腐蚀性能<sup>[15]</sup>。

王春涛等人<sup>[16]</sup>将 Ce 盐和 La 盐引入阳极氧化溶液中,他们发现,随着 Ce 盐量的增加,氧化膜的厚度和硬度也随之增加,当 Ce 盐量到达一定量时,其厚度和硬度有峰值,以后 Ce 盐量的增加对膜厚和硬度的影响不大;稀土添加剂能提高铝合金阳极氧化膜的耐蚀性,而且在电解液中加入  $Ce^{3+}$  和  $La^{6+}$  的复合稀土盐产生的阳极氧化膜的耐蚀性要比加入的  $Ce^{3+}$  单稀土盐产生的氧化膜的耐蚀性要好;阳极氧化膜中没有稀土元素,稀土元素只起催化作用。

随着研究的深入,有学者指出<sup>[17]</sup>在阳极氧化溶液中单独添加稀土盐并不能使氧化膜的耐蚀性得到显著的改善,而只有同时加入能够与稀土发生络合的辅助络合剂,如有机羧酸等,才能显著提高氧化膜的耐蚀性,所以加强辅助络合剂的研究也是非常必要的。

阳极氧化溶液中加入的稀土盐目前报道的大多是 Ce 的可溶性盐类,而对于其它的非 Ce 稀土盐和混合稀土盐则研究较少;阳极氧化溶液中添加稀土对铝合金阳极氧化膜性能的影响机制目前还不够明确,应加强基础研究工作,促进稀土在该领域中的进一步应用。

### 2.3 稀土元素在铝合金阳极氧化后处理工序的应用

稀土元素在铝合金阳极氧化后处理工序中主要用于阳极氧化膜的封闭处理,封闭处理能提高氧化膜的抗蚀和防污染等性能,这可能是由于铈盐在封闭过程中,铈盐离子进入并充满外层孔隙,从而对腐蚀具有抑制作用。

Mansfeld 和 Chen<sup>[18]</sup>对 Al6092/SiCp 复合材料在  $H_2SO_4$  溶液中阳极氧化后进行铈盐封闭与其它方法封闭的效果进行了比较,结果表明,铈盐封闭的氧化膜比沸水封闭的氧化膜具有更高的腐蚀阻抗,但点蚀依然在几小时后发生,而铬酸盐封闭的氧化膜浸泡两周后仍不发生点蚀。

颜建辉等人<sup>[19]</sup>进行了 6063 铝合金经硫酸阳极氧化后用一定工艺封闭,他们发现,铝合金阳极氧化膜经用含铈盐的溶液封闭具有更高的腐蚀阻抗;铈盐工艺对铝合金阳极氧化膜的封闭效果和常温封孔没有明显差别;经铈盐工艺封闭的铝合金阳极氧化膜,在酸性和中性介质中耐蚀性良好,但不耐碱性环境的腐蚀。

稀土盐对铝合金阳极氧化膜的封闭机理研究很少,加强这方面的基础研究工作是非常必要的;目前用于铝合金阳极氧化膜封闭的大多是 Ce 盐,对其它非铈稀土盐和混合稀土盐则少见报道,应加强各类稀土盐在铝合金阳极氧化膜封闭中的应用研究。

### 2.4 在铝合金阳极氧化膜上沉积稀土转化膜

在铝合金阳极氧化膜上沉积稀土转化膜是近年来的热点,它将阳极氧化与稀土转化膜两大表面处理技术融合在一起,能显著提高氧化膜的耐蚀性能,是一项很有意义的工作,国内有学者通过阴极电解的方法在铝合金阳极氧化膜上沉积了富铈转化膜<sup>[20]</sup>,它是具有不规则孔结构的胶体膜并覆盖在整个阳极氧化膜上,与单纯的阳极氧化膜相比,孔壁厚、孔密度低。

用阴极电解的方法所得转化膜存在结合力差的问题,所以阳极氧化膜上沉积稀土转化膜的成膜工艺以及成膜后处理还有待进一步发展、探讨。

### 3 结 语

1) 为了拓宽稀土的应用,须加强稀土作用于铝合金表面处理的基础研究。

2) 铝合金表面稀土转化膜技术能显著提高铝合金的耐腐蚀性能,且具有无毒、无污染,生产工艺简单等特点,是替代铝合金铬处理的一种有效途径,广泛用于汽车、摩托车部件及一些特殊要求的材料的表面处理。对于非化学浸泡方法使稀土在铝合金表面成膜需要我们进一步关注,如阴极电解成膜法。

3) 稀土对铝合金阳极氧化是有益的,它能提高铝合金阳极氧化能力、增加阳极氧化膜的厚度、改善阳极氧化膜的性能。在铝合金阳极氧化中利用好稀土,使铝合金保持稳定、优秀的力学及表面性能,需要关注稀土在铝合金或阳极氧化溶液中的添加工艺;稀土盐封闭铝合金阳极氧化膜工艺大多是以长时间浸泡法为基础的,开发研制一种可用于大规模工业化生产的铝合金阳极氧化膜稀土盐封闭新工艺,是今后研究的一个重要方向;阳极氧化膜上沉积稀土转化膜需要关注成膜工艺、工艺中各种因素对稀土沉积过程的影响及稀土膜的沉积机理,使膜的抗腐蚀性得到进一步改善。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 吴敏,孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术, 2003,32(3):13-15
- [2] 孙伟成,张淑荣,侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京:兵器工业出版社,1992. 1
- [3] Hinton B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerium cations [J]. Metal Forum,1984,7(4):211-217
- [4] Hinton B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by rare earth metal cations [J]. Corrosion Australas,1985,10(3):12-16
- [5] Hinton B R W. Cerium conversion coatings for corrosion protection of aluminum[J]. Materials Forum,1989,9(3):162-165
- [6] Hughes A E,taylor R J. XPS,SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings[J]. Surface and Interface Analysis,1995,23(7/8):540
- [7] 王继徽,蒋忠锦,孙际琪. 铝合金表面稀土转化膜成膜机理初探[J]. 湖南大学学报,2000,27(4):31-35
- [8] 陈溯,陈晓帆. 铝合金表面稀土转化膜工艺研究[J]. 材料保护,2003,36(8):36-38
- [9] Hong Shih. Passivation in rare earth metal chlorides- a new conversion coating process for aluminum alloys[A]. New Methods Corrosion Test Aluminum Alloys[C]. ASTM Spec Tech Pub,1992,1134:180-195
- [10] Hinton B R W. Metal cleaning treatment with acidic solutions containing rare-earth and suitable for desmutting[P]. AU pat;WO 08008,1995-03-23
- [11] 高云震,任缝嘉,宁福元. 铝合金表面处理[M]. 北京:冶金工业出版社,1991. 194-195
- [12] Andrew Kindler. Chromium-free method and composition to protect aluminum[P]. US pat;US5192374,1993-06-22
- [13] 王冰. 稀土对6063铝合金阳极氧化膜厚度的影响[J]. 轻合金加工技术,2001,29(1):40-42
- [14] 王荣滨. 稀土在铝合金中的作用及新型含铈铝合金[J]. 有色金属加工,2006,35(2):12-13
- [15] 李凌杰,李荻. 稀土盐对铝合金阳极化过程的影响[J]. 中国稀土学报,2001,19(4):351-353
- [16] 王春涛,林伟国. 含稀土介质中铝合金阳极氧化研究[J]. 表面技术,2003,32(3):49-50
- [17] Li Di, Deng Yunpeng. Investigation of cerium salt/sulfuric acid anodizing technology 1420 aluminum alloy[J]. Materials Science Forum,2000,(331-337):1695-1698
- [18] Chen C, Mansfeld F. Corrosion protection of on Al 6092/SiCp metal matrix composite[J]. Corrosion Science,1997,39(6):1075
- [19] 颜建辉,刘锦平. 稀土元素在铝合金阳极氧化后处理中的应用[J]. 电镀与涂饰,2000,21(1):19-22
- [20] 李国强. 铝合金阳极氧化膜上阴极电解沉积的稀土铈转化膜[J]. 中国腐蚀与防护学报,2001,21(3):150-156
- [21] 汪信,陆路德,杨绪杰,等. 纳米涂层在碳纤维/环氧基复合材料中的应用[J]. 南京理工大学学报,2003,27(5):636-641
- [22] 浅井肇. 炭素表面之清洁[P]. 日本专利:特开昭 59-137569;61-119772,1997-12-06
- [23] 王玉庆,周龙江,文锐,等. 碳纤维表面涂覆 SiO<sub>2</sub> 层的研究[J]. 碳素,1993,(4):37-40
- [24] 韩耀文,李大明,赵志成,等. 磁控溅射法碳纤维表面镀铝的研究[J]. 薄膜科学与技术,1990,3(2):20-24
- [25] Cheng T H,Zhang J,Yumitori S,et al. Siting resin structure and interphase formation in carbon fiber composites[J]. Composites,1994,25(7):661-670
- [26] 马恒怡,黄玉东,张志漾. 碳纤维  $\gamma$ -射线辐射处理对其复合材料界面性能的影响[J]. 材料工程,2000,(4):26-29
- [27] 刘玉文,张志谦,李凤梅,等. 高能电子束辐射对碳纤维表面结构的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2002,20(3):197-203

(上接第 57 页)

A 复合材料 ILSS 的影响[J]. 复合材料学报,2004,21(4):45-49

[15] 刘新宇,秦伟,王福平,冷等离子体接枝处理对碳纤维织物/环氧复合材料界面性能的影响[J]. 航空材料学报,2003,23(4):40-43

[16] Mancha L M. HNO<sub>3</sub> treats carbon fiber[J]. J. Mat. Sci.,1982,(17):3039-3042

[17] 李铁虎. 对 T300 碳纤维的液相氧化法[J]. 炭素技术,1988,(4):26-29

[18] 李庆余,赖延清,李 ■. 碳纤维表面处理对铝电解用硼化钛阴极涂层性能的影响[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(5):664-667

[19] 中原雅则. 炭素表面之电聚合[J]. 表面,1990,38(12):977

[20] 冯春祥. 阴极还原法对碳纤维表面性能的影响[J]. 新型碳材,1987,(3):1-6

[21] 汪信,陆路德,杨绪杰,等. 纳米涂层在碳纤维/环氧基复合材料中