

## 前处理对化学转化处理铝锂合金耐蚀性的影响

易俊兰<sup>1</sup>, 吴松林<sup>1</sup>, 刘明辉<sup>2</sup>, 赵亮亮<sup>2</sup>, 宋袁曾<sup>1</sup>, 陈洁<sup>1</sup>, 宇波<sup>2</sup>

(1. 上海飞机制造有限公司, 上海 200436;

2. 中航工业北京航空材料研究院 金属腐蚀与防护研究室, 北京 100095)

**[摘要]** 采用手工脱氧、打磨脱氧、浸渍脱氧三种不同的前处理工艺对新型 2198 铝锂合金进行前处理, 之后手工刷涂 Alodine1200s 化学处理液进行化学转化处理。通过极化曲线和交流阻抗谱, 研究了所得试样在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 并结合微观形貌分析, 研究了前处理方式对试样耐蚀性的影响。结果表明: 打磨脱氧前处理的试样击穿电位最正, 自腐蚀电流密度最低, 容抗弧半径最大, 阻抗模值最大, 低频段阻抗相位角最接近于  $-90^\circ$ , 耐蚀性最好。

**[关键词]** 铝锂合金; 前处理; 铬酸盐化学转化膜; 交流阻抗谱; 极化曲线; 耐蚀性

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)01-0042-04

## Influence of Pretreatment on Corrosion Resistance of Chromate Conversion Coated Aluminum-lithium Alloy

YI Jun-lan<sup>1</sup>, WU Song-lin<sup>1</sup>, LIU Ming-hui<sup>2</sup>, ZHAO Liang-liang<sup>2</sup>, SONG Yuan-zeng<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, YU Bo<sup>2</sup>

(1. Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 200436, China; 2. Metal Corrosion and Surface Protection Lab, AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**[Abstract]** Three pretreatments including manual brushing deoxidizing, sanding deoxidizing and dipping deoxidizing were respectively applied on Al-Li alloy 2198. Subsequently, Alodine1200s chromate conversion solution was manually brushed on the samples. The corrosion resistances of the chromate conversion coated samples in 3.5% NaCl solution were studied by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and the influence of the pretreatment on corrosion resistances of the samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that  $E_b$  of the sanding deoxidizing sample is the most positive and  $J_{\text{corr}}$  of this sample is the lowest. The radius of capacitive arc in Nyquist plot and the modulus of corrosion resistance in Bode plot arrive at the maximum because of the sanding deoxidizing pretreatment. Under the same condition, the phase angle of corrosion resistance in the low frequency range is most close to  $-90^\circ$ . Therefore, the corrosion resistance of the sanding deoxidizing sample is the best.

**[Key words]** aluminum-lithium alloy; pretreatment; chromate conversion; electrochemical impedance spectroscopy; polarization curve; corrosion resistance

相比于传统铝合金, 铝锂合金具有更低的密度和更高的弹性模量、比强度、比刚度, 是较为理想的航天、航空材料<sup>[1-2]</sup>。飞行器用新型铝锂合金在时效过程中, 会发生强化析出以及阳极化金属元素在晶间偏析的现象, 造成点蚀、晶间腐蚀乃至剥蚀<sup>[3-7]</sup>, 因此实际应用中, 常对铝锂合金进行化学转化处理, 以提高其耐蚀性, Alodine1200s 就是一种常见的铬酸盐化学转化处理溶液<sup>[8-9]</sup>。此外, 在生产、运输、使用和维修过程中, 铝锂合金结构件不可避免地会受到局部损伤, 若将 Alodine1200s 手工刷涂在局部损伤部位, 可以获得

具有一定防蚀能力的金黄色氧化膜, 可作为油漆底层<sup>[10]</sup>。

铝锂合金热轧成板材后, 会形成较厚的氧化皮, 且氧化皮成分比较复杂, 若不去除这层氧化皮, 将直接影响后续化学转化膜的生长, 因此铝锂合金构件化学转化前需进行脱氧前处理。前处理大致分为机械处理(打磨等)与化学处理(手工刷涂酸液腐蚀或槽内酸液浸渍腐蚀)<sup>[11]</sup>。采用不同的前处理方式, 基体表面形成的形貌不同, 后续形成的化学转化膜的结构也会不同, 因此研究不同前处理对铝锂合金化学转化后耐蚀

**[收稿日期]** 2012-09-25; **[修回日期]** 2013-10-20

**[作者简介]** 易俊兰(1981—), 女, 湖南人, 博士, 研发工程师, 主要研究方向为铝合金、钛合金的腐蚀与防护。

性的影响,有着重要的理论和实际意义。

1 实验

所用合金板材是加铝公司研发的新型 2198 铝锂合金。该合金中增加了 Cu, Mg, Ag 元素的含量,降低了 Li 元素的含量,原因在于 Li 元素含量较高会导致合金各向异性显著。Cu, Mg, Ag 等元素促进了板材的析出相均匀、弥散分布,显著提高了  $T_1$  强化相的沉淀强化能力,从而提高了合金强度。

基体规格为 100 mm×50 mm×1.8 mm。用揩布蘸上溶剂擦拭表面,直到揩布上没有明显可见的污物,操作时不允许溶剂在基体表面自然挥发干燥,需及时用干净的揩布擦干表面残余的溶剂。随后根据表 1 的工艺进行前处理,再手工刷涂 Alodine1200s。刷涂 Alodine1200s 处理液在室温下进行,处理液 pH 值为 1.3 ~ 1.8,有效成分质量浓度为 6.22 ~ 18.66 g/L,刷涂后保持基体表面湿润,直至出现明显颜色。最后清洗、干燥,并进行相关测试。

表 1 前处理工艺

Tab. 1 Pretreatment process

编号	前处理
1 <sup>#</sup>	手工脱氧(三酸手工脱除表面氧化皮),步骤为:1)用蘸 Calla 301 溶液的干净揩布擦洗表面,去除油污,直至用水漂洗时水膜连续;2)用刷子将铬酸+硝酸+氢氟酸混合液涂在表面,保持表面被溶液湿润,溶液停留时间 3 ~ 5 min,之后彻底水漂洗,获得水膜连续的表面。
2 <sup>#</sup>	打磨脱氧(打磨去除表面氧化皮),步骤为:1)用 Scotch-Brite 尼龙打磨块进行打磨,经水漂洗后,用干净的揩布揩干表面残留水;2)用蘸有 Diestone DLS 溶液的干净揩布擦洗试样表面,之后用揩布揩干,直至所有打磨残余物被去除为止;3)检查水膜是否连续,若不连续则重复以上操作。
3 <sup>#</sup>	浸渍脱氧(三酸浸渍脱除表面氧化皮),步骤为:1)基体在 49 ~ 60 °C 的 45 ~ 60 g/L Turco4215NCLT 溶液中除油 5 ~ 10 min,用水漂洗,获得水膜连续的表面;2)在 25 ~ 35 °C 的铬酸+硝酸+氢氟酸混合液中浸渍 10 ~ 20 min,去除氧化膜及污染物,彻底水漂洗,获得水膜连续的表面。

用 Quanta600 扫描电子显微镜(SEM)观察试样的微观形貌。极化曲线和交流阻抗的测试在 273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器组成的电化学分析测量系统上完成。采用三电极体系进行测试:铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,试样为工作电极。测试介质为 3.5% (质量分数,全文同) NaCl 溶液,试样在溶液中稳定 5 min 后进行测试。测极化曲线的电位扫描速度为 0.1 mV/s;交流阻抗正弦波激励信号为 10 mV,测试频率为 100 kHz ~ 10 mHz,用

Zsimpwin 软件解析交流阻抗数据。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线见图 1,表 2 给出了从极化曲线得出的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  及击穿电位  $E_b$ 。由图 1 和表 2 数据可以看出,2<sup>#</sup>试样(打磨脱氧)虽然自腐蚀电位最负,但击穿电位最正,而且自腐蚀电流密度比 1<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>试样低 1 ~ 2 个数量级,说明该试样的耐蚀性最好。

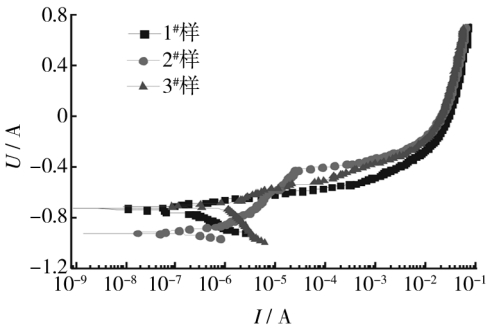


图 1 试样的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of samples

表 2 极化曲线分析数据

Tab. 2 Polarization test results

试样	$J_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$E_b / \text{V}$
1 <sup>#</sup>	$1.07 \times 10^{-7}$	-0.731	-0.560
2 <sup>#</sup>	$4.89 \times 10^{-8}$	-0.923	-0.414
3 <sup>#</sup>	$3.25 \times 10^{-6}$	-0.711	-0.490

2.2 交流阻抗谱

试样的电化学阻抗谱如图 2 所示。在图 2a 中,三个试样的阻抗谱均存在高频的容抗弧,且形状相似,表明前处理方式的不同不会改变铝锂合金化学转化膜耐蚀的作用机理,对比容抗弧半径,由大到小的排序是 2<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>。图 2b 中,对比三个试样的阻抗相位角,在高频段,三个试样的差别不大;但在低频段,2<sup>#</sup>比 1<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>明显更接近 -90°。图 2c 中,对比三个试样的中阻抗模值,由大到小的排序是 2<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>。根据众多文献的分析<sup>[12-16]</sup>可知:容抗弧半径越大,阻抗越大;模值越大,阻抗越大;相位角越接近 -90°,容抗越接近完美电容;电容值越小,阻抗越大。据此认为,打磨脱氧试样的阻抗最大,耐蚀性最高。

参考相关文献中铝合金表面转化膜的等效电路图<sup>[8-9]</sup>,文中采用图 3 所示  $R(Q(R(QR)))$  等效电路进行拟合,  $R_{\text{sol}}$  代表溶液电阻,  $Q_{\text{coat}}$  和  $R_{\text{coat}}$  分别代表氧化膜层的电容和电阻,  $Q_{\text{bl}}$  代表双电层电容,  $R_{\text{ct}}$  代表电荷传输电阻。此等效电路采用常相位元件  $Q$  替代完美电

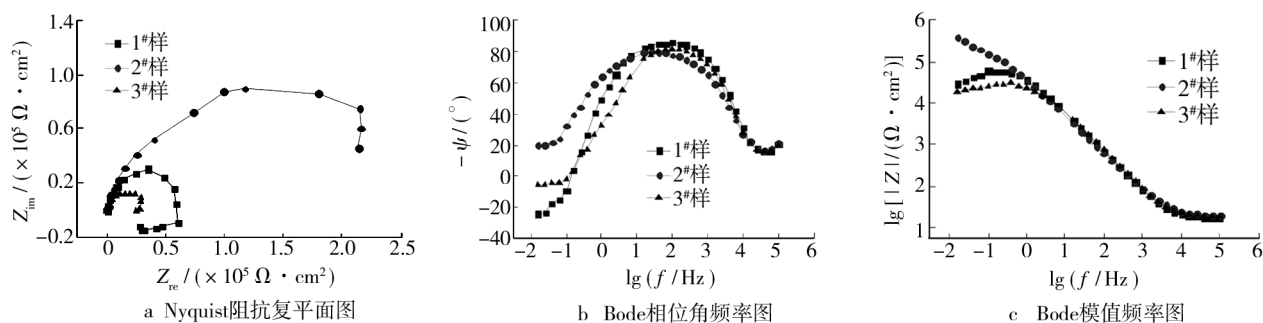


图2 试样的交流阻抗谱

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of the samples

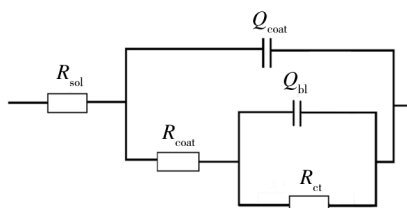


图3 交流阻抗拟合采用的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit diagram for electrochemical impedance fitting

容  $C$ , 其阻抗可由下式计算得出:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

式中:  $Q$  是常相位元件的量值;  $\omega$  是角频率;  $n$  是常相位元件的指数,  $n$  为  $-1 \sim 1$ 。拟合解析数据见表 3。

表3 试样交流阻抗谱的拟合解析结果

Tab. 3 Electrochemical impedance parameters of the samples by fitting the equivalent circuits

参数	1# 试样	2# 试样	3# 试样
$R_{sol}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	10.0	10.1	29.7
$Q_{coat}/(\times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.41	1.85	1.62
$n_{coat}$	0.983	0.909	0.947
$R_{coat}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	18.1	23.5	21.7
$Q_{bl}/(\times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.53	2.62	4.24
$n_{dl}$	0.929	0.950	0.904
$R_{ct}/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	6.28	20.6	3.03
$\chi^2/(\times 10^{-3})$	5.87	4.94	3.96

由图 3 的等效电路分析推导, 试样的电化学阻抗值可由下式计算得出:

$$\begin{aligned}
 Z &= R_{sol} + \frac{1}{Y_{coat\ CPE} + \frac{1}{R_{coat} + \frac{1}{Y_{ct} + Y_{blCPE}}}} \\
 &= R_{sol} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{coat\ CPE}} + \frac{1}{R_{coat} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{Z_{blCPE}}}}} \quad (2)
 \end{aligned}$$

式中:  $Y_{ct}$  是极化电阻的导纳;  $Y_{coatCPE}$  是转化膜层常

相位元件的导纳;  $Y_{blCPE}$  是替代双电层电容的常相位元件的导纳;  $Z_{coatCPE}$  是转化膜层常相位元件的阻抗;  $Z_{blCPE}$  是替代双电层电容的常相位元件的阻抗。将式(1)中的  $Z_{CPE}$  代入式(2), 那么试样的电化学阻抗值则可以推导为:

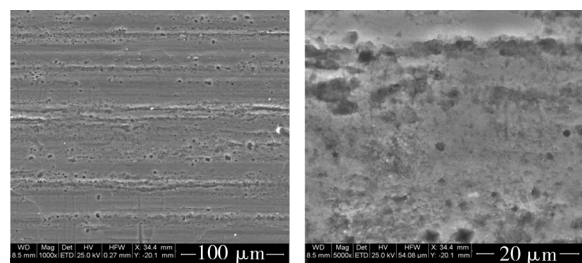
$$Z = R_{sol} + \frac{1}{(j\omega)^{n_{coat}} Q_{coat} + \frac{1}{R_{coat} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + (j\omega)^{n_{bl}} Q_{bl}}}} \quad (3)$$

由式(3)可知, 阻抗随  $Q_{coat}$  和  $Q_{bl}$  增大而减小, 随  $R_{sol}$ ,  $R_{coat}$  和  $R_{ct}$  增大而增大。对比  $R_{ct}$  大小, 试样由大到小的排序是 2#, 1#, 3#; 对比  $R_{sol}$  和  $R_{coat}$ , 1# 试样的两个值略低, 3# 试样的两个值略高, 但三种不同前处理试样的两个值差别都不大。从表 3 可知,  $R_{sol}$  和  $R_{coat}$  比  $R_{ct}$  至少低 2 个数量级, 因此, 影响阻抗的主要电阻因素是  $R_{ct}$ 。对比  $Q_{bl}$  的大小, 试样由大到小的排序是 3#, 1#, 2#。由以上分析可见, 打磨脱氧处理后再进行手工刷涂的铝锂合金, 电荷传输电阻最大, 双电层电容最小, 阻抗值最高。对比  $Q_{coat}$  的大小, 试样由大到小的排序是 2#, 3#, 1#。从原理上分析, 打磨脱氧后的基材表面形成了自然氧化膜, 而手工脱氧或浸渍脱氧后的基材表面形成的是三酸溶液氧化的氧化膜, 从而使得后续化学转化膜的膜厚和致密度不同, 影响  $Q_{coat}$  的大小。

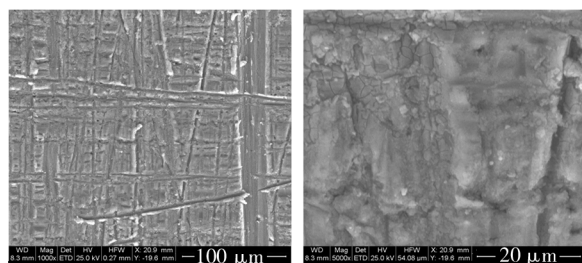
## 2.3 腐蚀形貌观察

基材化学转化处理后的微观形貌如图 4 所示。由图 4 可见, 由于手工脱氧和浸渍脱氧的前处理方式均是采用三酸腐蚀液腐蚀表面, 因此形成的化学转化膜呈现腐蚀液腐蚀形成的多孔结构。手工脱氧形成的多孔结构不规则, 孔径大小不一, 分布无序; 浸渍脱氧形成的多孔结构孔径约  $5 \mu\text{m}$ , 排列也较为规则。打磨脱氧后形成的转化膜形貌与打磨痕迹一致, 打磨使表面更为粗糙, 但后续转化膜结构完整、连续, 无明显孔洞。此外, 同在高倍下观察, 浸渍脱氧试样的微观照片显示其导电性明显更差, 这从一个方面证实了浸渍脱氧试样

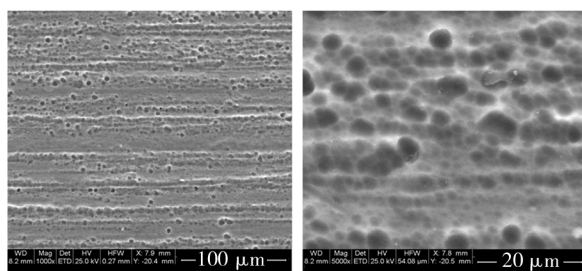
的化学转化膜较厚。微观形貌的观察结果佐证了 2.2 小节中“化学转化膜的厚度和致密度不同”的结论。



a 1#手工脱氧试样



b 2#打磨脱氧试样



c 3#浸渍脱氧试样

图 4 试样的微观形貌

Fig. 4 Microscopic morphology of the samples

### 3 结论

1) 极化曲线测试结果表明:打磨脱氧前处理后进行化学转化的试样,虽然自腐蚀电位最负,但击穿电位最正,而且自腐蚀电流密度比手工脱氧或浸渍脱氧后进行化学转化的试样低 1~2 个数量级,说明打磨脱氧前处理的试样耐蚀性最高。

2) 交流阻抗谱分析结果表明:打磨脱氧前处理后进行化学转化的试样, Nyquist 图的低频容抗半径和 Bode 图的阻抗模值最大, Bode 图相位角最接近  $-90^\circ$ , 也说明其耐蚀性最高。此外,根据交流阻抗谱关于  $Q_{\text{coat}}$  的对比,认为前处理不同,后续获得的化学转化膜厚度和致密度不同。微观形貌表征证实了这一推测。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] LIU J A, ZHU X W. Development and Application of Al-Li Alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 1996, 24(5): 2—10.
- [2] 峻峰. AirwareTM2198 合金:“猎鹰”家族航空飞行器的支柱[J]. 世界有色金属, 2011(6): 66—68.
- [3] CONDE A, DAMBORENA J D. Electrochemical Modeling of Exfoliation Corrosion Behavior of 8090 Alloy[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(8): 849—860.
- [4] 潘清林, 李运春, 梁文杰, 等. 预变形对新型含铈 Al-Cu-Li-Zr 合金剥蚀性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(4): 735—740.
- [5] 李红英, 曾再得, 王娄翔, 等. 时效状态对新型 Al-Cu-Li 系合金剥落腐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(6): 134—147.
- [6] 易俊兰, 陈磊, 陈洁, 等. 合金化中主要析出相对铝锂合金局部腐蚀的影响机制研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(10): 822—825.
- [7] LI J F, CHEN W J. Corrosion Behavior of 2195 and 1420 Al-Li Alloys in Neutral 3.5% NaCl Solution under Tensile Stress[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16: 1171—1177.
- [8] CAMPESTRINI P, WESTING E P M, HOVESTAD A, et al. Investigation of the Chromate Conversion Coating on Al-clad 2024 Aluminium Alloy: Effect of the pH of the Chromate Bath[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1097—1113.
- [9] CHIDAMBARAM D, CLAYTON C R, HALADA G P. The Role of Hexafluorozirconate in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloys[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2862—2871.
- [10] 郭红霞. 铝及其合金的化学氧化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(4): 17—18.
- [11] 李维维. 铝合金铬酸盐化学转化膜的研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2011: 3—4.
- [12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 20—37.
- [13] SUAY J J, GIMENEZ E, RODRIGUEZ T, et al. Characterization of Anodized and Sealed Aluminum by EIS[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 611—624.
- [14] CAMPESTRINI P, WESTING E P M, WIT J G W. Influence of Surface Preparation on Performance of Chromate Conversion Coatings on Alclad 2024 Aluminium Alloy Part II: EIS Investigation[J]. Electrochimica Acta, 2011, 46: 2631—2647.
- [15] MANSFELD F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection[J]. Electrochimica Acta, 1990, 35(10): 1533—1544.
- [16] VARMA P C R, DUFFY B, CASSIDY J. Influence of Magnesium Nitrate on the Corrosion Performance of Sol-gel Coated AA2024-T3 Aluminium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204: 277—284.