

不锈钢稀土铈转化膜的研究

杜康, 梁燕萍, 贺格平, 黄方方

(西安电子科技大学应用化学系, 陕西 西安 710071)

[摘要] 研究了不锈钢在稀土铈盐中的化学转化成膜工艺, 通过 $L_9(3^4)$ 正交试验研究了最佳成膜工艺参数, 采用化学点滴试验、阳极极化曲线测试分析和表征了转化膜的耐蚀性能, 并用光学显微镜观测了转化膜的表面形貌。结果表明: 高浓度的稀土铈在不锈钢表面可形成棕色转化膜, 低浓度稀土铈形成黄色的转化膜; 转化膜形成使不锈钢的腐蚀电位从未经稀土处理的 20 mV 提高到稀土处理后的 200 ~ 1000 mV。通过对转化膜表面形貌的观测, 得出了膜的耐蚀性随表面光滑程度的提高、颜色的加深而增强。

[关键词] 不锈钢; 稀土转化膜; 耐蚀性

[中图分类号] TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0032-03

Research of Rare-earth Cerium Conversion Film on Stainless Steels

DU Kang, LIANG Yan-ping, HE Ge-ping, HUANG Fang-fang

(Department of Application Chemistry of Xi'an University, Xi'an 710071, China)

[Abstract] Rare-earth conversion film was obtained on surface of stainless steels. The optimum processing parameters of the passivation were gained with orthogonal test. Corrosion resistance of conversion film was examined by chemical titration test and electrochemical anodic polarization curves, and the morphologies of coating was identified by optical microscope. The results show that high concentration cerium forms brown film and low concentration forms yellow conversion film on stainless steels, hence it makes the corrosion potential increase from 20 mV to 200 ~ 1000 mV; Conversion film corrosion resistance increases with the darkening of surface colors and decreasing of roughness coarse degree in the observation.

[Key words] Stainless Steels; Rare-earth conversion film; Corrosion resistance

0 引言

六价铬盐作为传统的钝化剂, 有着相对成熟的钝化工艺, 并取得了良好的钝化效果。然而, 随着人们对六价铬剧毒性的认识和环保意识的不断增强, 六价铬钝化将会逐渐被取代。在研究和开发新的钝化剂时, 人们发现稀土金属盐钝化具有无毒、无污染、清洁、高效等优点, 引起众多研究者的关注。稀土金属盐, 特别是铈盐, 可以作为铝^[1]、锌和镀锌^[2-3]、铁、镁、碳钢^[4]、不锈钢^[5-6]等金属及合金的有效缓蚀剂、钝化剂。大量的研究表明, 通过化学、电化学方法在金属表面形成稀土的氧化物、氢氧化物转化膜, 可以通过对阴极和阳极反应的抑制作用, 达到对金属的缓蚀和钝化。国内外对稀土的研究主要集中在铝和锌上, 对不锈钢的研究很少, 基于此原因, 本文研究了不锈钢稀土转化膜的制备工艺、耐腐蚀性和膜颜色变化, 发现不锈钢表面的稀土转化膜具有颜色美观、耐腐蚀性高的优点。

1 试验方法

1.1 稀土转化膜的制备

将不锈钢材料制成 50 mm × 20 mm × 0.5 mm 的试样, 并进行

如下处理: 碱性除油 → 去离子水冲洗 → 酸洗除锈并活化 → 去离子水冲洗 → 抛光 → 活化 → 转化膜制备 → 漂洗 → 干燥 → 测试。

1.2 加速腐蚀试验

1) 20% 的 FeCl_3 点滴试验 在室温下用滴管将 20% 的 FeCl_3 点滴在不锈钢表面, 用秒表记录出现点蚀小黑点所需的时间, 该时间可以反映转化膜的耐腐蚀性能, 每个试样作 3 次点滴试验, 求其平均耐蚀时间。

2) 极化曲线的测定 以工作电极(不锈钢试片)、辅助电极(铂电极)、参比电极(饱和甘汞电极)构成三电极测量体系。腐蚀介质是 3.5% 的 NaCl 溶液。测量系统器是由计算机与恒电位仪组成, 记录阳极电压与腐蚀电流的变化曲线。

3) 表面形貌的观测 由 XJP-6A 型图像采集系统观测转化膜的形貌。

2 结果与讨论

本文采用 $L_9(3^4)$ 正交试验, 对硫酸亚铈的物质的量浓度、双氧水用量、钝化时间、温度因素进行优化。正交试验前的初试试验结果表明最佳 pH 为 2.5。

2.1 转化膜耐蚀性能测试

1) 用 20% 的 FeCl_3 溶液做点滴试验, 出现 3 个点蚀小黑点的时间反映膜的耐蚀性能。每个试样作 3 次点滴试验, 求其平均耐蚀时间。各因素对点滴时间的影响如图 1 ~ 图 4 所示。点蚀时间越长, 膜的耐蚀性越好。由此可以看出最佳钝化参数为:

[收稿日期] 2006-11-28

[基金项目] 国家部委预研基金资助项目(D20.2.5.3)

[作者简介] 杜康(1983-), 男, 陕西咸阳人, 在读硕士, 研究方向: 纳米表面改性及界面化学。

$A_2B_3C_3D_1$, A、B、C、D 分别代表 $Ce_2(SO_4)_3$ 、 H_2O_2 、钝化温度、钝化时间, 即: $0.010\text{mol/L } Ce_2(SO_4)_3$ 、 $100\text{mL/L } H_2O_2$ 、钝化温度 75°C 、钝化时间 60s 。

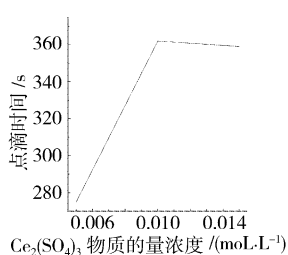


图1 $Ce_2(SO_4)_3$ 物质的量浓度对膜耐蚀性的影响

Figure 1 Effect of $Ce_2(SO_4)_3$ concentration on film's corrosion resistance

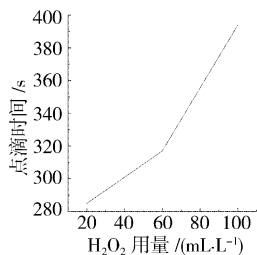


图2 H_2O_2 用量对膜耐蚀性的影响

Figure 2 Effect of H_2O_2 content on film's corrosion resistance

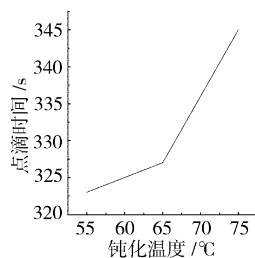


图3 钝化温度对膜耐蚀性的影响

Figure 3 Effect of passivation temperature on film's corrosion resistance

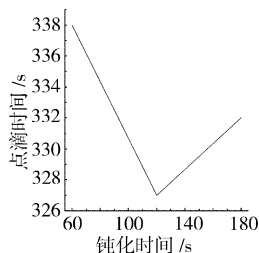


图4 钝化时间对膜耐蚀性的影响

Figure 4 Effect of passivation time on film's corrosion resistance

2) 极化曲线采用三电极测量体系, 腐蚀介质是 3.5% 的 NaCl 溶液, 用计算机与恒电位仪记录阳极电压与腐蚀电流的变化曲线, 具体测试结果见图 5。曲线 1 代表未经稀土处理的阳极极化曲线, 曲线 2、3、4、5 分别代表经过 $A_1B_1C_1D_1$ 、 $A_1B_1C_2D_1$ 、 $A_2B_3C_2D_1$ 、 $A_2B_3C_2D_2$ 工艺处理的阳极极化曲线。从图 5 中可以看出, 经过稀土处理的不锈钢腐蚀电位发生明显的正移, 从未处理的 20mV 提高到稀土处理后的 $200 \sim 1000\text{mV}$, 随着 $Ce_2(SO_4)_3$ 和 H_2O_2 用量的增加, 其耐蚀性得到提高。曲线 2 和曲线 3 的腐蚀电位十分接近, 可以看出温度对钝化效果的影响不太显著; 曲线 4 和曲线 5 的腐蚀电位十分接近, 可以看出时间对耐蚀性的影响也不太明显。时间、温度对转化膜的耐蚀性影响小, 这和点滴试验的极差分析结果一致。

在曲线 4 和曲线 5 中, 腐蚀电位大约在 $200 \sim 500\text{mV}$ 左右出现了一个电阻突然增大的区域, 这可能是由于不锈钢在 H_2O_2 强氧化剂的介质中, 其表面先形成一层很薄的或不连续的氧化膜, 而稀土转化膜是在氧化膜的基础上形成的, 稀土转化膜在腐蚀介质中快要消退的时候, 氧化膜的出现使电阻突然增大。由

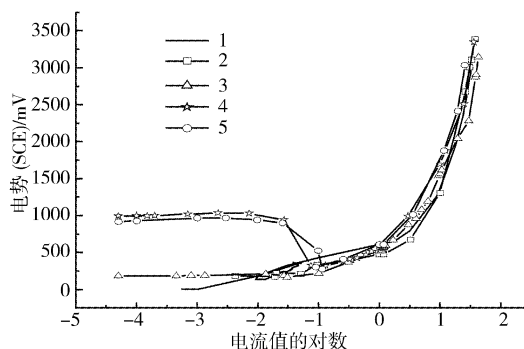


图5 不锈钢稀土转化膜在 3.5% 的 NaCl 溶液中的阳极极化曲线

Figure 5 Anodic polarization curves for the stainless steel cerium transform film in 3.5% NaCl solution

于氧化膜的形成时间很短, 所以在极化曲线上出现了在 $200 \sim 500\text{mV}$ 之间很窄的电阻突增区。

2.2 转化膜的颜色和表面形貌

不锈钢表面稀土转化膜的显微照片如图 6、图 7 所示。通过测试结果发现, 随着膜颜色的不断加深, 膜表面越光滑, 耐蚀性越好。从图中可以看出, 铈在不锈钢表面沉积, 呈现非均匀的复杂结构, 转化膜由块状、棒状颗粒构成。图 6 的转化膜表面粗糙、不均匀, 有明显的块状颗粒沉淀, 转化膜的耐蚀性较差, 膜的颜色呈金黄色。图 7 的膜比较光滑、致密、均匀, 颜色最深, 呈棕色, 其耐蚀性较好。不锈钢表面耐蚀性提高的原因可能是形成的转化膜阻止了腐蚀性介质 (尤其是 Cl^-) 与不锈钢的相互作用, 阻止阳极金属的溶解、电子的传输, 增加阴极的极化作用, 使不锈钢得到有效的保护。

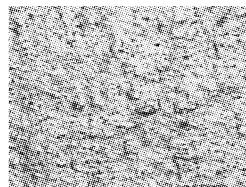


图6 在 $0.005\text{mol/L } Ce_2(SO_4)_3 + 20\text{mL/L } H_2O_2$ 中的转化膜的显微照片 $300\times$

Figure 6 Micro-picture of conversion film treated in $0.005\text{mol/L } Ce_2(SO_4)_3 + 20\text{mL/L } H_2O_2$ solution

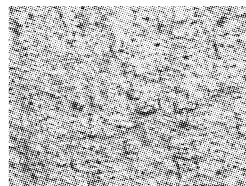


图7 在 $0.010\text{mol/L } Ce_2(SO_4)_3 + 100\text{mL/L } H_2O_2$ 中的转化膜的显微照片 $300\times$

Figure 7 Micro-picture of conversion film treated in $0.010\text{mol/L } Ce_2(SO_4)_3 + 100\text{mL/L } H_2O_2$ solution

$FeCl_3$ 化学点滴试验可以直观地从时间上反映转化膜的耐点蚀能力, 而采用电化学阳极极化曲线的测定, 可以更好地从机理上说明转化膜的耐蚀性随电压的变化情况, 通过以上的试验结果可以看出, 化学方法与电化学方法在评定转化膜的耐蚀性上结果是一致的。这不仅可以验证试验结果的正确性, 而且二

者的有机结合更能全面地分析和说明转化膜的耐蚀原因和机理。

3 结 论

1) 不锈钢在 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_2O_2 溶液中形成了具有一定装饰和耐腐蚀性能的化学转化膜。用 FeCl_3 点滴试验, 得到最佳钝化工艺参数为: $0.01\text{mol/L Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $100\text{mL/L H}_2\text{O}_2$ 、温度 75°C 、钝化时间 60min 、 $\text{pH}=2.5$ 、干燥温度为 50°C 。

2) 测定阳极极化曲线, 发现腐蚀电位得到明显的正移, 从未处理的 20mV 提高到稀土处理后的 $200\sim 1000\text{mV}$ 。

3) 通过观测转化膜表面形貌, 得出膜的耐蚀性随表面光滑程度的提高、颜色的加深而增强。

[参 考 文 献]

- [1] 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, 2002, 21(1): 19-22
- [2] 于兴文, 曹楚南, 林海潮, 等. 稀土在钢铁、锌及镀锌防腐应用研究中的进展[J]. 材料保护, 2000, 33(4): 39-40
- [3] 杨柳, 刘光明, 钱余海, 等. 镀锌钢板铈盐钝化的电化学性能研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 11-13
- [4] 方景礼, 王济奎, 刘琴, 等. 碳钢表面稀土转化膜的 XPS 和 AES 研究[J]. 中国稀土学报, 1994, 12(1): 38-41
- [5] Breslin C B, Chen C, Mansfeld F. The electrochemical behavior of stainless steels following surface modification in cerium-containing solutions [J]. Corrosion science, 1997, 39(6): 1061-1073
- [6] Mansfeld F, Breslin C B, Pardo A. Surface modification of stainless steels: green technology for corrosion protection [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 90: 224-228

(上接第 24 页)

2 试验结果及分析

2.1 纤维分散状况

纤维在吸波涂层中的分散状况测试结果见图 1。

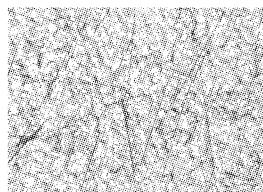


图 1 纤维在吸波涂层中的分散状况

Figure 1 Distribution of fiber in radar absorbing coating

由图 1 可观察到, 纤维在吸波涂层中不是随机分布, 而是以某个方向为主的取向分布。其原因是: 1) 在吸波涂料经喷嘴形成漆雾的过程中, 根据受力最小原则, 纤维被取向; 2) 由于漆雾中的溶剂大量挥发, 形成的吸波涂层的湿膜黏度很高, 限制了纤维在吸波涂层中重新分布, 因此, 喷涂形成的吸波涂层中纤维有一定程度的取向; 3) 在烘烤固化过程中, 虽然吸波涂层中的分子热运动加剧, 但黏度越来越高, 阻止了纤维的宏观运动, 限制了其重新分布。

2.2 吸波涂层雷达波反射衰减测试结果及分析

吸波涂层雷达波反射衰减测试结果见表 1。

表 1 吸波涂层雷达反射衰减测试结果

Table 1 The measurement result of radar reflecting attenuation of absorbing coating

	dB			
频率/GHz	28	35	77	94
样板横放	8	10	15	12
样板竖放	5	8	10	8

由表 1 可知, 吸波涂层的雷达波反射衰减的测试结果与被测试板的放置方向有关。该测试结果表明: 吸波涂层中的纤维不是完全无规则分布, 而是有一定程度的取向。

3 结 论

本文在已知纤维吸收剂的参数的条件下, 制作吸波涂层, 并通过 KH-3000 视频显微镜观察、电性能测试等手段对其进行了研究。研究表明: 在采用喷涂法制备的纤维吸波涂层中, 纤维分布有一定程度的取向; 吸波涂层中纤维的取向分布对雷达波反射衰减有重要的影响。这对纤维类吸收剂在涂层中的应用是非常有用的。

[参 考 文 献]

- [1] 刘振玉, 刘祥萱, 王煊军. 雷达吸收剂的现状与发展[J]. 湖北航天科技, 2004, (3): 1-4
- [2] 曹婷. 碳纤维(碳毡)/环氧吸波复合材料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2002. 1-5
- [3] 马铁军. 碳纤维毡类电磁功能复合材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 1998. 1-10
- [4] 罗发, 周万城, 焦桓, 等. 高温吸波材料研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(1): 8-11
- [5] 陈小凤, 赵伯琳, 高正平. 单一定向铁纤维吸波涂料电磁参数的计算[J]. 磁性材料及器件, 2003, (4): 23-27
- [6] 张秀成, 何华辉. 层状取向铁纤维吸波特性[J]. 华中理工大学学报, 2004, (8): 101-103
- [7] 张秀成, 何华辉. 多晶铁纤维铺层的雷达波反射研究[J]. 功能材料, 2001, (5): 461-463
- [8] 赵伯琳, 王卓, 饶克谨. 多定向铁纤维吸波材料的雷达反射特性研究[J]. 电子科学学报, 2004, (3): 280-285