

16979-984

# LY12 铝合金表面 Ce 转化膜成膜机理研究\*

于兴文 曹楚南 严川伟 林海潮

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

周德瑞 尹钟大

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘 要** 利用循环伏安和旋转圆盘电极研究了 LY12 铝合金表面 Ce 转化膜的成膜机理。循环伏安研究结果表明:  $H_2O_2$  在成膜过程中只发生化学分解反应释放氧气, 而不发生电化学还原。旋转圆盘电极研究初步表明: 在不同处理液体系中,  $O_2$  的还原反应过程不同。在  $Ce(NO_3)_3$  处理液体系中,  $O_2$  近似按四电子步骤还原, 在  $Ce(CO_3)_2$  处理液体系中,  $O_2$  近似按二电子步骤还原。

**关键词** LY12 铝合金, Ce 转化膜, 成膜机理, 循环伏安, 旋转圆盘电极

中图分类号 TQ 153

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)09-0979-06

TG17445

## STUDY ON THE FORMATION MECHANISM OF Ce CONVERSION COATINGS ON LY12 ALLOY

YU Xingwen, CAO Chunan, YAN Chuanwei, LIN Haichao

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Science, Shenyang 110015

ZHOU Derui, YIN Zhongda

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: YU Xingwen, postdoctoral fellow, Tel: (024)23845724 (or 23915773), Fax: (024)23894149,

E-mail: xwyu@icpm.syb.ac.cn

Manuscript received 2000-02-28, in revised form 2000-05-16

**ABSTRACT** The formation mechanism of Ce conversion coatings on LY12 alloy was investigated by employing cyclic voltammetry and rotating-disc electrode. The results of cyclic voltammetry showed that  $H_2O_2$  in the treatment solution carried chemical decomposition reaction acting as the source of  $O_2$ . The results of rotating-disc electrode analysis showed that in  $Ce(NO_3)_3$  treatment solution the reduction reaction of  $O_2$  proceeded through a four-electron pathway. In  $Ce(CO_3)_2$  treatment solution  $O_2$  was reduced by two-electron pathway.

**KEY WORDS** LY12 alloy, Ce conversion coating, formation mechanism, cyclic voltammetry, rotating-disc electrode

铝合金表面稀土转化膜的研究起始于 80 年代中期, 迄今为止已取得了很大进展<sup>[1-4]</sup>。Hinton 等人曾提出稀土转化膜的阴极成膜机理。这种机理认为: 当铝合金浸入稀土盐溶液时, 在其表面局部微区会形成原电池而发生电化学反应, 微阳极区发生金属溶解:  $M - ze^- \rightarrow M^{z+}$  ( $M$  代表铝合金中的金属元素), 微阴极区发生  $O_2$  的还原:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$  或  $H_2$  的析出:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ , 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, 为  $Ce(OH)_3$  或  $Ce(OH)_4$  沉淀的形成和铝合金表面自然氧化膜 ( $Al_2O_3$ ) 的溶解创造了条件, 加之  $Ce^{3+}$  在电势接近于氧的还原电极电势且溶液 pH 值超过 8 时能形成不溶性的氢氧化物, 并且 pH 值在 9—12 时,  $Ce(OH)_3$  或  $Ce(OH)_4$  的溶解度比  $Al_2O_3$  小一个数量级, 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, Ce 的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  $Al_2O_3$  溶解, 这样在铝合金表面微区上不断进行着  $Ce(OH)_3$  或  $Ce(OH)_4$  的形成和  $Al_2O_3$  溶解的过程, 随着浸泡时间的延长,  $Al_2O_3$  膜最终完全被 Ce 氢氧化物膜取代<sup>[1,2]</sup>。

\* 国家重点基础研究专项经费资助项目 G19990650

收到初稿日期: 2000-02-28, 收到修改稿日期: 2000-05-16

作者简介: 于兴文, 男, 1972 年生, 博士后

Hinton 等的阴极成膜机理是在处理液中不含成膜促进剂的情况下提出的。作者曾研究过 LY12 铝合金表面 Ce 转化膜的工艺、性能及组成结构<sup>[5-7]</sup>, 处理液中含成膜促进剂  $H_2O_2$ 。本文利用循环伏安分析了成膜促进剂  $H_2O_2$  在成膜过程中的作用。在此基础上利用旋转圆盘电极进一步研究了  $O_2$  的还原反应过程。

## 1 实验方法

研究中采用的 LY12 铝合金成分(质量分数, %)如下: Cu 3.8—4.9, Mg 1.2—1.8, Mn 0.3—0.9, Fe 0.5, Si 0.5, Zn 0.3, Ni 0.1, Ti 0.05, 其它 0.1, Al 余量。

循环伏安测试采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极, 利用美国 PARC 公司 M273 恒电位仪与 IBM586 微机组成的电化学综合测试系统。测试软件为 M273。扫描速率为 6.67 mV/s。扫描起始电势为各种体系状态下的稳定电势, 扫描方向是先从稳定电势向阴极方向扫描, 然后以同样的扫描速率回扫至起始电势。

旋转圆盘电极研究采用 HDV-7C 恒电位仪、DCG2 多功能程序给定器、TYPE3086X-Y 记录仪和旋转圆盘电极组成电化学测试系统。以饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极。扫描速率为 1 mV/s, 扫描起始电势为各种体系状态下的稳定电势。将所研究电极切成直径 10 mm 的圆柱, 镶嵌于旋转圆盘电极中。用环氧树脂封好, 使其有效面积为 100 mm<sup>2</sup>, 暴露端面用金相砂纸抛光。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 循环伏安曲线

图 1 为 LY12 铝合金在不同溶液中的循环伏安曲线。可以看出,  $Ce(NO_3)_3$  溶液中不含  $H_2O_2$  时, 循环伏安曲线在阴极电势为 -0.9 V 处出现一极为突出的峰, 表现出显著的浓度极化现象, 并且此时的阴极电流密度很大, 说明此峰对应的电化学反应速率很大。此外, 在阴极电势为 -0.4 V 处曲线上有一个不太明显的小峰, 说明此电势下对应着另外一个反应(图 1a)。加入  $H_2O_2$  后, 循环伏安曲线出现两个明显的峰(图 1b)。第一个峰对应的阴极电势为 -0.4 V, 第二个峰和不加  $H_2O_2$  时的峰位稍有区别, 对应的阴极电势为 -1.1 V, 但从峰的形状和对应的电势区间来看, 和图 1a 中的突出峰对应着同一个反应。此反应在两种情况下的电流密度都很大, 分别为  $-3.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $-2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。常温常压下, 未向溶液中通  $O_2$  或加入释  $O_2$  物时, 水溶液中  $O_2$  的溶解度很小, 发生还原反应达浓度极化时电流密度小于  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[8]</sup>。而未加  $H_2O_2$  时, 此峰的电流密度就已达到  $3.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 说明此反应不是  $O_2$  的还原反应。加入  $H_2O_2$  之前, 曲线在阴极电势为 -0.4 V 左右出现小峰, 加入  $H_2O_2$  之后, 在此

电势下出现大峰, 说明在此电势下两种体系发生同一个反应。 $H_2O_2$  的加入使该反应的电流密度显著增大, 说明  $H_2O_2$  向溶液中补充了该反应的反应物。 $H_2O_2$  能向溶液中引入, 溶液中原来就含有并且能在该体系中进行阴极还原的反应物只能是  $O_2$ , 所以此峰对应的反应是  $O_2$  的还原反应。

从图 1c、d 可以看出, 对于  $Ce(CO_3)_2$  溶液, 含与不含  $H_2O_2$  时, 循环伏安曲线都只出现一次浓度极化现象, 对应的电势都在 -0.7 V—-1.0 V 之间, 说明在此电势下两种体系发生同一反应, 该反应的反应物也是溶液中原来存在。 $H_2O_2$  能够向溶液中引入并能在该体系中进行阴极还原的  $O_2$ 。但含  $H_2O_2$  时阴极电流密度比不含  $H_2O_2$  时大很多, 说明  $H_2O_2$  在溶液中发生了化学分解反应, 释放出  $O_2$ , 使溶液中  $O_2$  的浓度增大, 因此还原反应电流密度增大。

经第一次转化膜处理试样在  $Ce(CO_3)_2+H_2O_2$  溶液中循环伏安曲线(图 1e) 出现浓度极化时的电势区间与图 1d 基本相同, 但电流密度却减小了, 说明该体系中发生的反应仍是  $O_2$  的还原反应, 并且反应机制应与未经处理的 LY12 铝合金表面进行的反应相同。

综上所述, 在  $Ce(NO_3)_3$  和  $Ce(NO_3)_3+H_2O_2$  溶液中  $O_2$  还原反应电势区间为 -0.2V—-0.4 V, 而在  $Ce(CO_3)_2$  和  $Ce(CO_3)_2+H_2O_2$  溶液中  $O_2$  还原反应电势区间为 -0.7V—-1.0 V。由此说明在  $Ce(NO_3)_3$  和  $Ce(CO_3)_2$  处理液体系中  $O_2$  还原反应机制不同。第一层转化膜形成后的试样在  $Ce(CO_3)_2$  处理液体系中曲线出现浓度极化的电势区间没有变化, 但阴极电流密度却比未成膜之前减小, 说明受第一层膜的影响,  $O_2$  的还原反应变得困难。

### 2.2 旋转圆盘电极研究 $O_2$ 的还原反应过程

旋转圆盘电极研究原理如下:

在不同转速下, 测定 LY12 铝合金在不同处理液中的阴极极化曲线, 氧的还原反应受浓度扩散控制, 出现极限电流, 极限电流密度  $J_d$  的表达式为<sup>[9]</sup>

$$J_d = 0.62ZFvD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_0^0 \quad (1)$$

式中,  $Z$ : 反应电子数;  $F$ : Faraday 常数;  $D$ : 扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\nu$ : 动力粘度,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\omega$ : 旋转角速度,  $\text{rad}/\text{s}$ ;  $C_0^0$ : 还原组分的浓度,  $\text{mol}/\text{L}$ 。

常温常压下,  $O_2$  在水溶液中的扩散系数  $D$  和动力粘度  $\nu$  分别为  $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  和  $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>[8]</sup>。未向溶液中通  $O_2$  或加入释  $O_2$  物时, 水溶液中  $O_2$  的浓度  $C_0^0$  为  $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ <sup>[8]</sup>。所以在溶液体系一定时,  $J_d$  和  $\omega^{1/2}$  成正比, 利用旋转圆盘电极测定不同转速下的阴极极化曲线, 在曲线上可求出  $J_d$  值, 然后以  $J_d$  对  $\omega^{1/2}$  作图, 即可得一条直线, 直线的斜率  $k$  为:

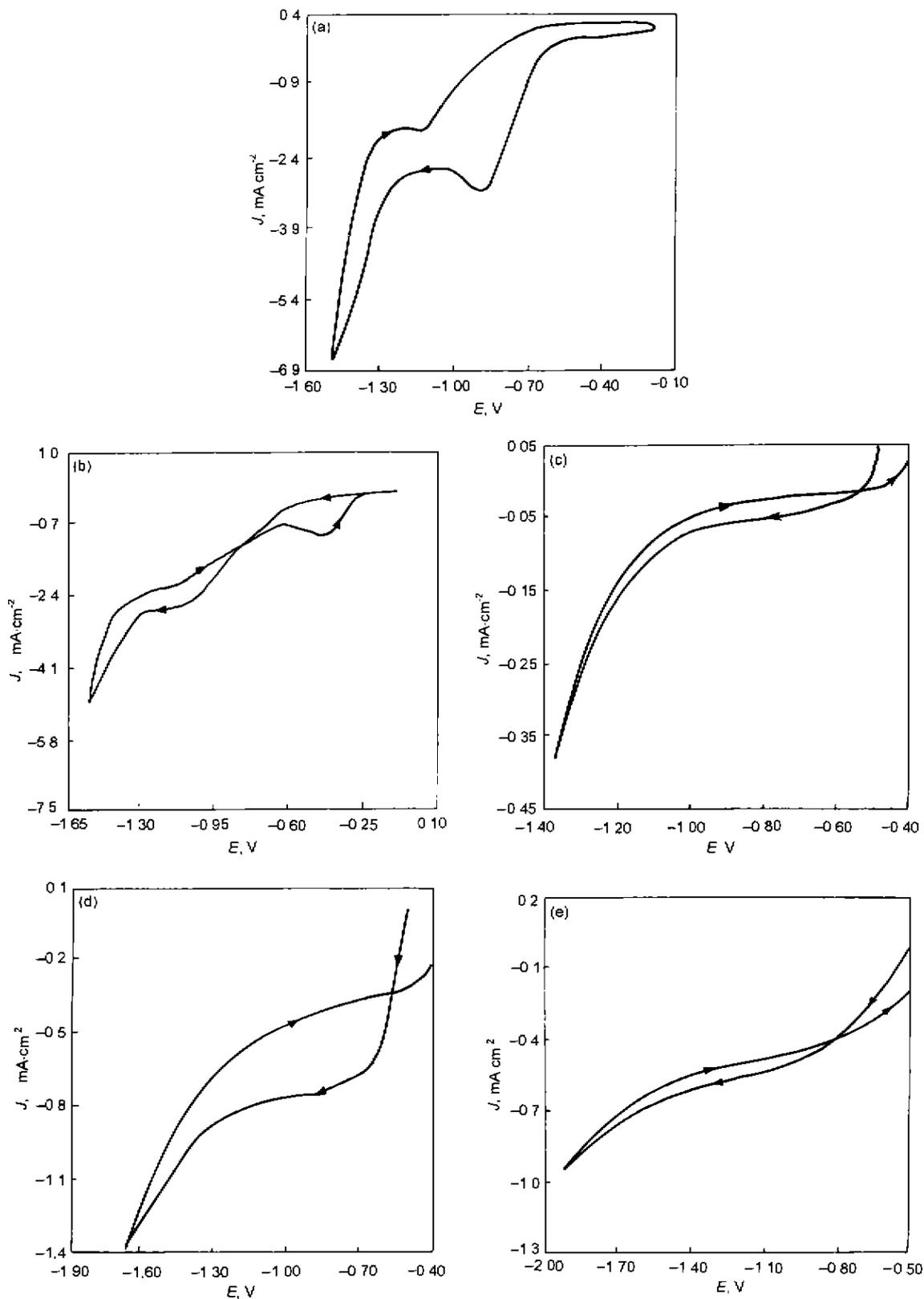


图 1 LY12 铝合金在不同溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of LY12 alloy in different solutions  
 (a)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (b)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (c)  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$  (d)  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$   
 (e) the first layer REM conversion coating in  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

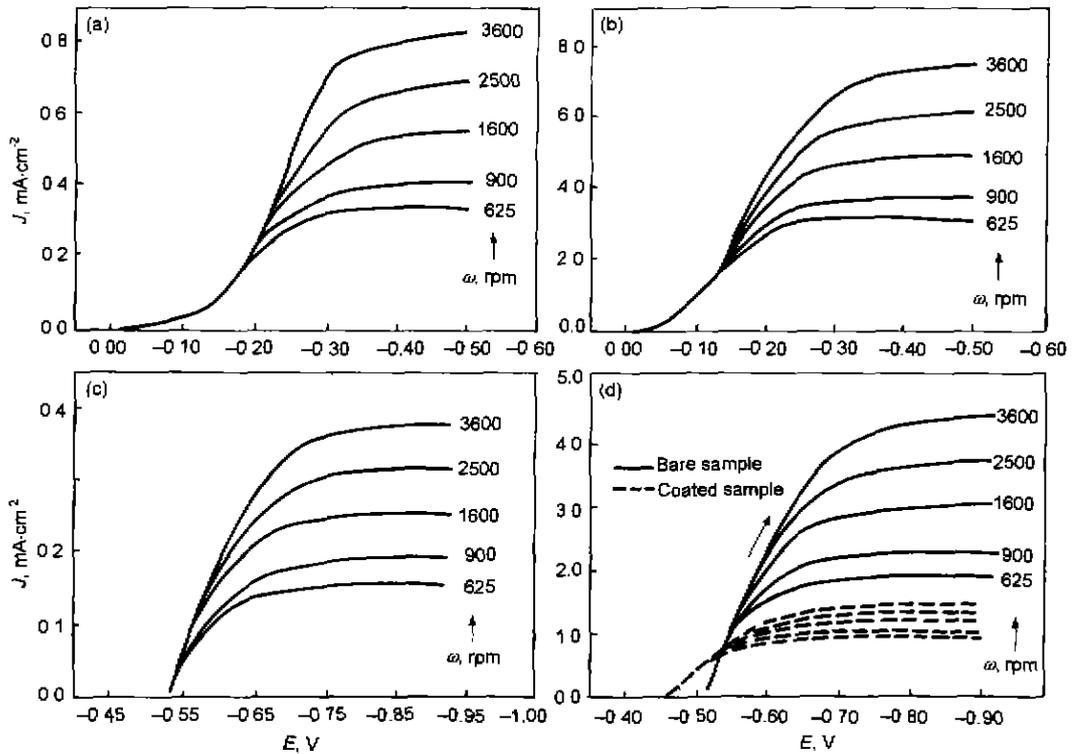


图 2 不同转速下 LY12 铝合金在不同溶液中的阴极极化曲线  
 Fig.2 Cathodic polarization curves of LY 12 alloy in different solutions at different rotating rates  
 (a)  $Ce(NO_3)_3$  (b)  $Ce(NO_3)_3 + H_2O_2$  (c)  $Ce(CO_3)_2$  (d) — LY 12 in  $Ce(CO_3)_2 + H_2O_2$   
 ... LY12 covered with first layer film in  $Ce(CO_3)_2 + H_2O_2$  solution

$$k = 0.62ZFD^{2/3}v^{-1/6}C_0^0 \quad (2)$$

对于未加  $H_2O_2$  的  $Ce(NO_3)_3$  和  $Ce(CO_3)_2$  溶液,  $D, C_0^0$  和  $v$  均为已知,  $F$  为常数, 由此可计算反应电子数  $Z$ , 初步判定  $O_2$  的还原反应过程. 加入  $H_2O_2$  的  $Ce(NO_3)_3$  和  $Ce(CO_3)_2$  溶液, 由循环伏安分析已确定  $O_2$  的还原反应过程分别与未加  $H_2O_2$  时一致, 即具有相同的反应电子数  $Z$ , 因此可利用式 (2) 计算加入  $H_2O_2$  后  $Ce(NO_3)_3$  和  $Ce(CO_3)_2$  溶液中  $O_2$  的浓度.

不同转速下 LY12 铝合金在不同溶液中的阴极极化曲线如图 2 所示. 把极化曲线出现平台时拐点对应的电流密度作为极限电流密度  $J_d$ , 将  $J_d$  对  $\omega^{1/2}$  作图可得五个数据点, 连接五个数据点即得一条直线. 各种情况下  $J_d$  对  $\omega^{1/2}$  作图结果如图 3 所示. 求出各条直线的斜率, 式 (2) 中  $\omega$  的单位为 rad/s, 而图中的  $\omega$  单位为 rad/min, 所以由图 3 得出的斜率要乘以  $\sqrt{60}$ , 然后根据式 (2) 计算各种情况下的反应电子数  $Z$  和  $O_2$  的浓度列于表 1.

由此可见, 在  $Ce(NO_3)_3$  溶液中  $O_2$  近似按四电子步

骤还原, 反应方程式应为:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ . 在  $Ce(CO_3)_2$  溶液中  $O_2$  近似按二电子步骤还原, 反应方程式应为:  $O_2 + H_2O + 2e^- = HO_2^- + OH^-$ ,  $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$  [9].

由图 3e 可见,  $J_d$  对  $\omega^{1/2}$  作图不成直线关系, 说明第一层转化膜上  $O_2$  的还原反应极限电流  $J_d$  与  $\omega^{1/2}$  已不符合式 (1). 根据 Koutecky-Levich 理论, 有膜电极表面的极限电流密度  $J_{lim}$  表达式可修正为 [10,11]:

$$1/J_{lim} = 1/J_d + 1/J_f \quad (3)$$

式中:  $J_{lim}$ : 覆盖膜表面极限电流密度,  $J_d$ : 无膜电极表面极限电流密度 (见式 (1)),  $J_f$ : 膜中扩散控制引起的极限扩散电流密度,  $J_f = ZFD_f C_f / \delta_f^{[10]}$ .  $D_f$  和  $C_f$  分别为膜中  $O_2$  的扩散系数和膜中  $O_2$  的浓度;  $\delta_f$  为膜的厚度. 这样,  $J_{lim}$  的表达式就可以写成 [11]:

$$1/J_{lim} = \delta_f / ZFD_f C_f + 1/0.62ZFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_0^0 \quad (4)$$

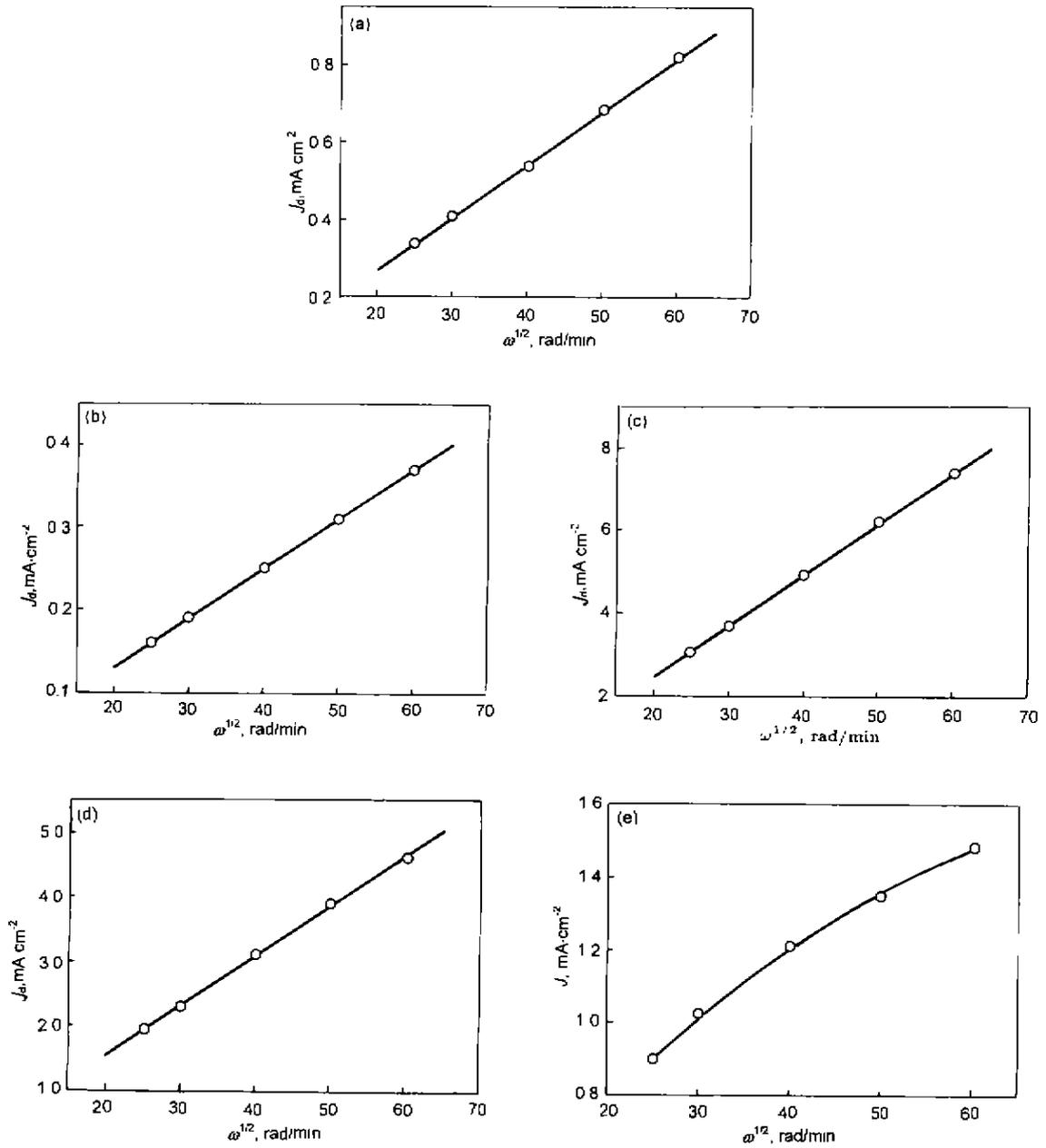


图 3  $J_d$  对  $\omega^{1/2}$  作图结果

Fig.3 Plots of  $J_d$  versus  $\omega^{1/2}$

(a)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (b)  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$  (c)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (d)  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$   
 (e) LY12 covered with first layer film in  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  solution

表 1 图 3 中直线的斜率及由式 (2) 所得反应电子数  $Z$  和氧的浓度  
 Table 1 Slope obtained from Fig.3,  $Z$  and  $C_{\text{O}_2}^0$  of  $\text{O}_2$  from formula 2

	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$
slope	0.106	0.0465	0.953	0.597
$Z$	4.4	1.95	4	2
$C_{\text{O}_2}^0, \times 10^{-4} \text{mol/L}$	2.8 <sup>[8]</sup>	2.8 <sup>[8]</sup>	27.96	35.03

如果以  $1/J_{\text{lim}}$  对  $\omega^{-1/2}$  作图, 可得到一条直线, 直线的斜率为

$$k = 1/0.62ZFD^{2/3}v^{-1/6}C_0^0 \quad (5)$$

将图 2 虚线所得  $1/J_{\text{lim}}$  对  $\omega^{-1/2}$  作图, 如图 4 所示, 直线的斜率为 18.49, 由式 5 可得  $C_0^0 = 2.46 \times 10^{-3}$  mol/L, 此时  $C_0^0$  指的是  $O_2$  在转化膜和处理液界面处的浓度<sup>[10]</sup>, 由此可知  $O_2$  在转化膜和溶液界面处的浓度小于其在溶液内部的浓度(表 1), 说明  $O_2$  在基体和溶液界面处不断被消耗, 这是 Hinton 阴极成膜机理的有力证据。

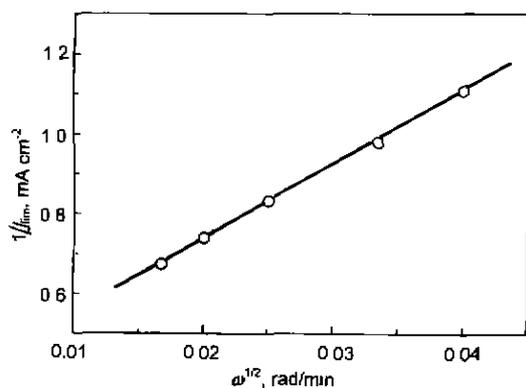


图 4 LY12 表面第一层转化膜上  $O_2$  在  $Ce(CO_3)_2 + H_2O_2$  溶液中还原  $1/J_{\text{lim}}$  对  $\omega^{-1/2}$  作图结果

Fig.4 Plot of  $1/J_{\text{lim}}$  vs  $\omega^{-1/2}$  for  $O_2$  reduction on the surface of LY12 covered with the first layer film in  $Ce(CO_3)_2 + H_2O_2$  solution

### 3 结论

(1)  $H_2O_2$  在成膜过程中所起的作用是发生化学分解反应释放  $O_2$ , 以补充  $O_2$  在成膜基体和处理液界面处的消耗。

(2) 在不同处理液体系中,  $O_2$  的还原反应过程不同。在  $Ce(NO_3)_3$  处理液体系中,  $O_2$  近似按四电子步骤还原, 在  $Ce(CO_3)_2$  处理液体系中,  $O_2$  近似按二电子步骤还原。

### 参考文献

- [1] Arnott D R, Hinton B R W. *Mater Perform*, 1987; 26: 42
- [2] Hinton B R W, Arnott D R. *Corros*, 1989; 45: 12
- [3] Mansfeld F. *Surf Coat Technol*, 1996; 86, 87: 449
- [4] Chen C, Mansfeld F. *Corros Sci*, 1997; 39: 1075
- [5] Yu X W, Zhou D R, Yin Z D, Zhou Y H. *The Chin J Nonferr Met*, 1999; 9: 73  
(于兴文, 周德瑞, 尹钟大, 周育红. 中国有色金属学报, 1999; 9: 73)
- [6] Yu X W, Zhou Y H, Zhou D R, Yin Z D. *High techn letters*, 1998; 8: 35  
(于兴文, 周育红, 周德瑞, 尹钟大. 高技术通讯, 1998; 8: 35)
- [7] Yu X W, Zhou D R, Yin Z D, Zhou Y H. *Electroplat and Pollut Control*, 1998; 18: 27  
(于兴文, 周德瑞, 尹钟大, 周育红. 电镀与环保, 1998; 18: 27)
- [8] Aldykiewicz A J. *J Electrochem Soc*, 1996; 143: 147
- [9] Zha Q X. *An Introduction on the Dynamics of Electrochemistry*, Beijing: Science Press, 1976; 29, 289  
(查全性. 电极过程动力学导论, 北京: 科学出版社, 1976; 29, 289)
- [10] Zecevic S K, Wainright J S, Gojkovic S L, Savinell R F. *J Electrochem Soc*, 1997; 144: 2973
- [11] Chang C C, Wen T C. *J Appl Electrochem*, 1997; 27: 355