

LY12 Al 合金铈转化膜的研究

王成¹ 江峰¹ 林海潮¹ 姜喜奎²

(1. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

(2. 黑龙江省阿城市武警黄金三支队实验室 阿城 150300)

摘要 确定了 Al 合金常温稀土(铈)化学转化膜工艺,并用电化学法、扫描电镜研究了其成膜过程、耐腐蚀性,分析了化学成分和形貌.结果表明,工艺简单,成膜速度快,耐腐蚀性好.添加剂有效促进了铈的转化处理.

关键词 Al 合金 转化膜 稀土 耐腐蚀性

中图分类号 TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)02-0074-03

CERIUM CONVERSION COATINGS FOR LY12 ALUMINIUM ALLOY

WANG Cheng¹, JIANG Feng¹, LIN Haichao¹, JIANG Xikui²

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of

Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

(2. Third Branch Laboratory of Armed Forces Prospecting for Gold, Acheng 150300)

ABSTRACT The process of formation of cerium conversion coatings at ambient temperature on LY12 aluminum alloy was developed. The coating formation process and its corrosion behavior in 3.5% NaCl solution were studied by electrochemical methods and scanning electronic microscopy (SEM). The composition of the coatings and its morphology were also examined by SEM. Experimental results showed that the treatment process was simple, the speed of coating formation was quick. The anodic and cathodic reactions were both inhibited. And the corrosion resistance was sufficient. The additive accelerant could efficiently accelerate the formation of cerium conversion coatings.

KEY WORDS conversion coating, rare earth metal, aluminium alloy, corrosion resistance

Al 合金在航空航天工业中应用广泛.自 80 年代澳大利亚学者^[1]发现稀土化学转化膜以来,国内外对 Al 合金稀土化学转化膜的成膜机理、成膜工艺等方面进行了广泛的研究^[2-4].但目前绝大部分工作还处在实验阶段.大多数的稀土转化膜工艺复杂,处理的温度较高,时间较长^[4,5].开发常(低)温快速耐蚀稀土转化膜成为当今稀土转化膜工艺的研究目标.本文拟通过大量的实验,探索 Al 合金稀土化学转化膜处理工艺.

1 实验方法

实验材料为 LY12 Al 合金,其化学成分为 (mass, %): 3.8~4.9 Cu, 1.2~1.8 Mg, 0.3~0.9 Mn, 0.5 Fe, 0.5 Si, 0.3 Zn, 0.10 Ni, 0.15 Ti, 余量

Al.

用耐水砂纸逐级打磨 LY12 Al 合金至 800[#]后,用 NaOH 溶液浸蚀,洗净,放入稀土化学转化膜处理液中处理 10min 后取出,用蒸馏水冲洗干净,干燥.

$\varphi-t$ 曲线测试:为了解稀土转化膜的成膜过程,在 Al 合金成膜过程中测开路电位(φ)- t 曲线.

采用美国 Parc 公司的 M352 电化学测试系统对得到的稀土转化膜进行极化曲线测试,工作电极面积为 10 mm×10 mm,辅助电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极(文中电位相对于 SCE),测试溶液为 3.5% NaCl 溶液,动电位扫描速度为 0.3 mV/s.试样测量前在溶液中稳定 5 min,测试结束后利用相应的计算机软件拟合,求出 E_{corr} 、 i_{corr} 、 b_a 、 b_c 等.

应用荷兰 Philips 公司的 XL30 型电子显微镜对空白 Al 合金试样及经过稀土转化处理的 Al 合金表

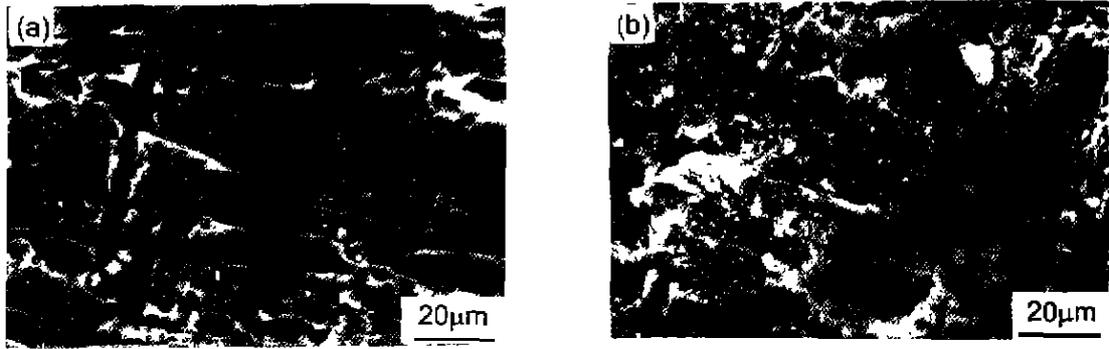


Fig. 1 SEM morphologies of LY12 alloy $\times 1000$ (a) blank etched in NaOH, (b) cerium treated

面形貌观察,并分析稀土转化膜的化学成分.

分别把未经稀土处理和经过稀土处理的 Al 合金放入 3.5% NaCl 溶液中经过 21 d 浸泡,观察腐蚀形貌,评价耐蚀性.

2 结果及讨论

2.1 成膜工艺确定

经过实验研究,确定了 Al 合金稀土(铈)化学转化膜的成膜工艺如表 1 所示.经过上述处理后的 LY12Al 合金其表面形成一种金黄色的、与表面结合良好的化学转化膜.

2.2 耐蚀性评价

从图 1 可见,空白 Al 合金试样经 NaOH 浸蚀后,表面有轻微的凹凸起伏,而经过铈盐处理后,表面被一层片层状的转化膜所覆盖,EDAX 成分分析结果表明稀土转化膜的化学成分主要由 Al、Ce 和 O 共 3 种元素组成,分析认为,这种转化膜可能由 Al 和铈的氧化物组成.

图 2 示出了 Al 合金处理过程中开路电位随时间的变化关系.从图中可以看出,在稀土处理液中不添加任何添加剂,Al 合金的开路电位随时间先降低,而后又有所提高,达到一个最大值后又继续降低.表明在这个过程中基本是 Al 合金的腐蚀,不能形成转化膜,宏观观察也没有形成膜.当添加氧化剂 H_2O_2 后,成膜动力学有所改善,转化初期开路电位

随时间缓慢变正,达到最高值后也缓慢变负,此时所形成的膜不完整.当在处理液中添加成膜促进剂 A 后,Al 合金的开路电位随时间迅速正移,表明 Al 合金表面的稀土化学转化过程中成膜比较顺利.当处理时间为 400 s 后 Al 合金的电位基本保持不变,说明 Al 合金表面的转化过程基本完成.可见,氧化剂 H_2O_2 和成膜促进剂 A 有效的促进了膜的形成.

图 3 是 Al 合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线图.经过稀土处理的 Al 合金的自腐蚀电位有所负移.空白 Al 合金在 3.5% NaCl 溶液中的阳极行为属于活性溶解,而经过稀土处理的 Al 合金的阳极过程得到明显的阻滞.同时稀土转化处理抑制了 Al 合金的氧还原.表 2 列出了空白 Al 合金和经过铈盐处理的 Al 合金的极化曲线拟合结果.可见,经过铈盐处理的 Al 合金的阳极塔菲尔斜率变大,而阴极塔菲尔斜率减小,表明对 Al 合金的反应动力学有所影响,抑制了阴极反应和阳极反应.腐蚀电流密度较空白 Al 合金的有较大幅度的降低,腐蚀程度减轻.

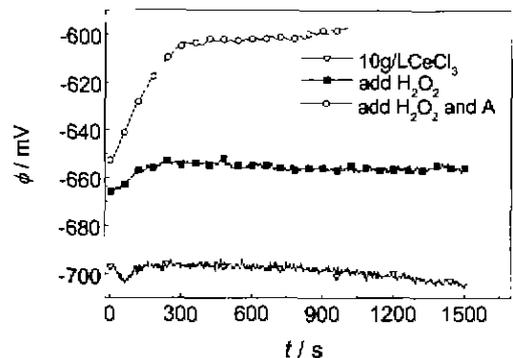


Fig. 2 Relation between ϕ and time

Table 1 The optimum technology

| Composition | coating parameter |
|----------------------|-------------------|
| $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ | 10 g/L |
| H_2O_2 | 30 ml/L |
| Additive A | 0.5 g/L |
| pH | 3.0 |
| T | room temp |
| t | 10 min |

Table 2 The electrochemical parameters for LY12 Al alloy in 3.5% NaCl solution

| | E_{oc}/mV | $i_{oc}/A \cdot cm^{-2}$ | b_a/mV | b_c/mV |
|------------------|-------------|--------------------------|----------|----------|
| blank Specimen | -608 | 6.85 | 20 | 101 |
| $CeCl_3$ Treated | -632 | 2.78 | 32 | 40 |

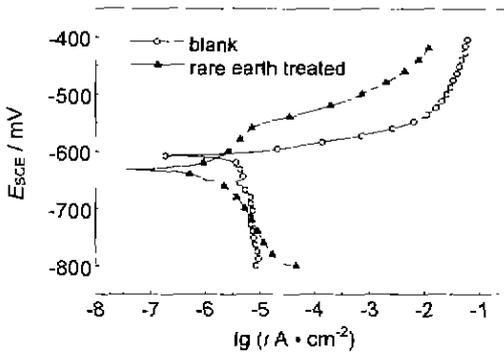


Fig.3 Polarization curves for LY12 Al alloy in 3.5% NaCl solution

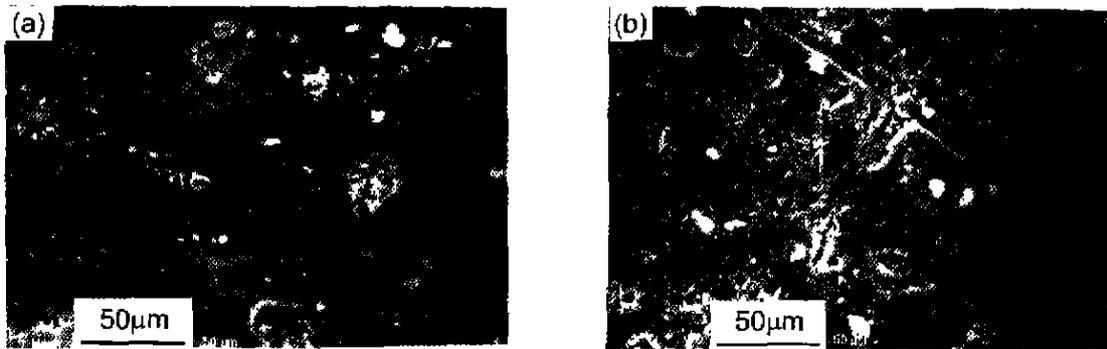


Fig.4 Surface morphologies of LY12 Al alloy without(a) and with Ce treatment(b) after 21d immersion in 3.5% NaCl solution ($\times 500$)

形成的 OH^- 离子使溶液的微阴极区的局部 pH 值提高, 由于氢氧化铈的溶解度比氢氧化 Al 的溶解度小一个数量级, 当达到氢氧化铈的容度积后, 将发生氢氧化铈的沉积, 替代了原有的氢氧化 Al 氧化膜, 随着时间的延长, 最后 Al 合金表面的氢氧化 Al 将完全被氢氧化铈所替代^[6], 但这种反应要经过足够长的时间才能完成。

在处理液中加入氧化剂 H_2O_2 , 此时阴极主要发生 H_2O_2 的还原^[7],



此时反应式(2)主导, 而式(1)变成次要反应。

在酸性条件下, 氢离子的去极化反应也可发生,



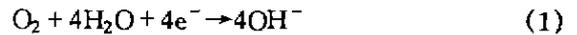
在上述式(2)和式(3)为主的阴极反应作用下, 阴极区的 pH 值提高, 加速了铈的氢氧化物替代 Al 的氢氧化物的反应。

在处理液中添加成膜促进剂 A 促进了氢氧化铈的形核, 在这个基础上, 铈的氢氧化物以很快的速度生长并最终与氢氧化 Al 结合覆盖了整个 Al 合金表面。相比之下, 当不添加 A 时, Al 合金表面不能形成完整的铈转化膜。EDAX 结果表明, 图 1. b 中的白色突起物含有很高浓度的铈和氧, 这些突起物可能

图 4 是空白 Al 合金和铈盐处理的 Al 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 21 d 后的 SEM 图。可以看出, 空白 Al 合金表面出现了严重的腐蚀, 点蚀严重, 蚀坑较大。相比之下, 当 Al 合金经过铈盐处理后, 在 NaCl 溶液中经过相同时间的浸泡, 由于铈转化膜的保护作用, 表面没有空白试样那样严重的点蚀, 可见, 铈转化膜对氯化钠介质具有较好的耐蚀性。

2.3 添加剂的作用及膜的耐蚀机理

当把 Al 合金浸入到含有铈盐而未除氧的溶液中时, 发生氧的阴极去极化反应:



是由于成膜促进剂 A 的加入使氢氧化铈优先形核的结果。

空白 Al 合金在 3.5% NaCl 溶液中基体与溶液直接接触, 活性 Cl^- 离子对 Al 合金具有严重的腐蚀作用, Al 合金经过铈盐处理后, 在其表面形成的铈化学转化膜阻碍了 Cl^- 离子的侵蚀作用, 有效的抑制了腐蚀过程, 提高了耐蚀性。

3 结论

以 CeCl_3 为主盐、以 H_2O_2 为氧化剂的稀土转化膜工艺简单, 成膜速度快, 耐蚀性能好。双氧水和添加剂 A 有效的提高了铈转化膜的成膜速度。

参考文献:

- [1] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. *Metals Forum*. 1984, 7(4):211
- [2] Aladykiewicz A J, Delavenport A J, Issacs H S. *Journal of electrochemical society*, 1996, 143(1): 147
- [3] Mansfeld F, Lin S, Kim S et al. *Corrosion*, 1989, 45(8): 615
- [4] 张巍, 李久青, 许江涛等. *腐蚀科学与防护技术*, 1999, 11(6): 341
- [5] 李久青, 高陆生, 卢翠英等. Al 合金表面四价铈盐转化膜及其耐蚀性. *腐蚀科学与防护技术*, 1996, 8(4): 271
- [6] Arnott D R, Hinton B R, Ryan N E. *Corrosion*, 1989, 45(1): 12
- [7] Hughes H E, Taylor R J. *Surface and Interface Analysis*. 1995, 23, 540