

文章编号:1006-3471(2003)03-0350-07

铝合金稀土转化膜成膜工艺研究

王均涛*, 吴建华, 陈光章

(七二五研究所青岛分部, 山东 青岛 266071)

摘要: 应用正交实验设计, 开发并研究了LY12铝合金4价铈盐转化膜的成膜工艺及其膜层的耐蚀性能. 实验表明: 经稀土转化处理的铝合金其点蚀电位升高, 自然腐蚀电位有所降低, 从而降低了点蚀敏感性; 试样极化阻力提高70倍以上, 耐蚀性能大大提高, 与铬酸盐相当; 另外, 还结合电化学测试和表面分析, 初步探讨了铝合金稀土转化膜的耐蚀机理.

关键词: 铝合金; 铈盐处理; 转化膜; 工艺; 耐蚀性

中国分类号: TG174

文献标识码: A

化学转化膜处理是铝合金表面防蚀处理的重要方法之一. 虽然通常使用的铬酸盐化学转化膜具有耐蚀性优良且工艺稳定简单的特点, 但铬酸盐是一种致癌的毒性物质, 已被美国环保协会列为极毒品. 由于各国政府及有关部门都在极力倡导具有环境协调性的新型材料——环境材料和绿色材料的开发和研制, 今后铬酸盐在工业中应用必将受到严格限制^[1]. 多年来, 各国科研工作者都在努力寻找合适的替代方法, 并且取得了一定的成绩^[2,3], 其中的铝合金稀土转化膜被认为是最有希望的处理膜^[4~6]. 本文介绍一种低温的铝合金处理工艺, 并对其膜层的耐蚀性进行研究.

1 实验

1.1 实验材料

高铜铝合金LY12. 试样尺寸: 30 mm × 40 mm × 1 mm, 材料中铜及其他杂质元素的含量(m%): Cu 3.8~4.9, Mg 1.2~1.8, Fe 0.50, Si 0.50, Zn 0.30, Mn 0.3~0.9, 其它 0.35.

1.2 试样的预处理

依下列工艺程序进行试样预处理: 打磨—清洗—干燥—除油—热水清洗—冷水清洗—干燥—化学抛光—冷水清洗—出光—清洗—活化—干燥—成膜. 其中, 打磨时使用耐水砂纸由粗到细依次打磨至800#; 除油用Na₂CO₃, Na₃PO₄和Na₂SiO₃混合液; 化学抛光液为H₃PO₄与H₂SO₄和HNO₃(体积比7:2:1)的混合溶液; 出光液为350 g/L的HNO₃溶液; 活化液为5%的NaOH溶液.

收稿日期: 2002-11-26, 修订日期: 2002-12-28

*通讯联系人, Tel: (86-532) 5843186, 5843211

E-mail: flakwang@163.com

1.3 工艺优选

以4价铈盐 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 作主盐,外加氧化剂 KMnO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,并结合考虑成膜溶液的温度,成膜时间及成膜促进剂用量等影响因素,选用 $L_{18}(2^7 3^1)$ 正交表(即7因素3水平,其中两因素为空列)优选工艺,以成膜试样的极化阻力 R_p 为评价标准,确定最佳成膜工艺。

1.4 极化曲线测量

用动电位法测定试样的极化曲线,测量设备是IM6电化学工作站(德国),采用三电极体系,EG&G标准卧式电解池,研究电极为成膜试样或裸试样,面积 1 cm^2 ,辅助电极为大面积铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),试验溶液为青岛海滨天然海水。测量前,试样先于试验溶液中静置30 min使达稳态,然后从自然腐蚀电位附近正向或负向扫描,扫描速率为 0.5 mV/s ,至极化电流到 1 mA/cm^2 时停扫,由此分别得出阳极或阴极极化曲线。

1.5 电化学阻抗谱(EIS)测试

测量设备及工作电极同上,辅助电极为铂丝,参比电极为饱和甘汞电极,实验介质为青岛海滨天然海水,频率范围 $100\text{ kHz} \sim 10\text{ MHz}$,每步频程取5个点,用最小二乘法对阻抗谱拟合等效电路。

1.6 形貌观察

用扫描电镜观察成膜前后样品形貌,并分析转化膜成分。

2 实验结果与讨论

2.1 最佳成膜工艺的确定

经正交实验筛选得出最佳的成膜工艺条件为:

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	7.5 g/L
KMnO_4	0.5 g/L
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.25 g/L
促进剂	0.10 g/L
温度 T	35
活化剂	20 mg/L
时间 t	20 min

2.2 极化曲线测量

就铝合金而言,腐蚀过程包括阳极溶解反应和阴极去极化反应,即:

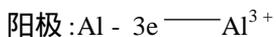


图1,2分别示出LY12铝合金经铈盐或铬酸盐处理前后的阳、阴极极化曲线测量结果。一般认为,当铝合金被阳极极化时,可据 $E = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$ 评估合金的点蚀敏感性,即 E 越小,点蚀越敏感。由图1可见,未经处理的铝合金,其点蚀电位与自然腐蚀电位几乎相等,对点蚀很敏

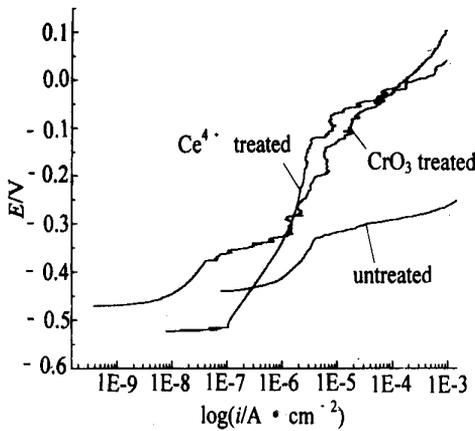


图 1 LY12 铝合金经铈盐或铬酸盐处理前后铝合金的阳极极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of untreated, of Ce^{4+} treated and of CrO_3 treated LY12 aluminum alloy

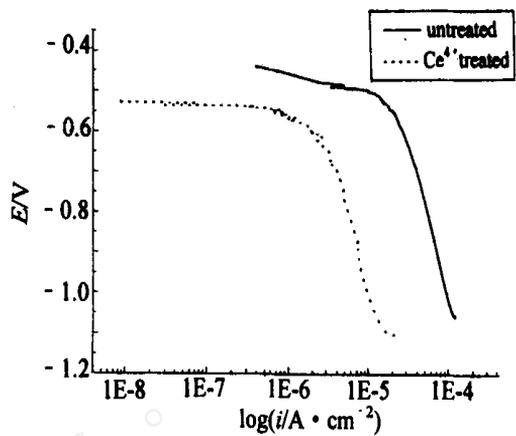


图 2 LY12 铝合金经铈盐处理前后的阴极极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of untreated and of Ce^{4+} treated LY12 aluminum alloy

感,而经铈盐处理后,试样的 E 值达到了 400 mV,略大于铬酸盐处理膜,这是因为此时的样品本身,其自然腐蚀电位有所下降,而点蚀电位又有了较大的正移,从而降低了点蚀敏感性.在一定的电位范围内,经过铈盐处理后的铝合金试样钝化性能略优于铬酸盐处理试样.

图 2 表明,当铝合金表面形成转化膜后,氧的还原电流密度下降了大约一个数量级,这是因为未经处理的铝合金表面,其自然氧化膜很薄且多孔, O_2 可以在溶液/合金界面上自由扩散和迁移,导致阴极反应速率比较大;而致密的转化膜则加大了氧扩散到金属表面的阻力,减少了合金/溶液界面上氧气的浓度,从而是降低了氧电流的还原.

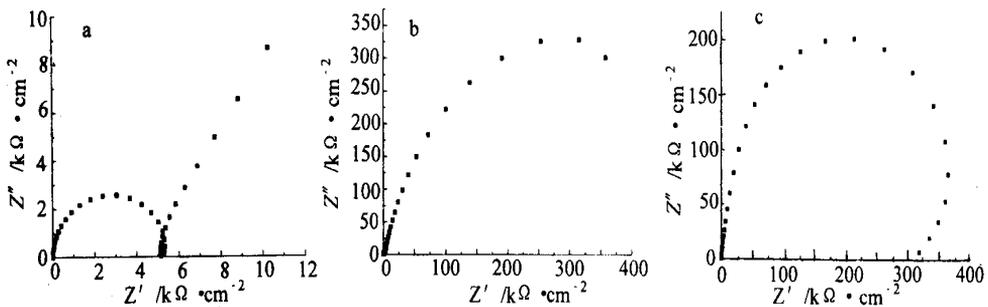


图 3 LY12 铝合金于成膜前(a)和经铬酸盐(b)及铈盐处理(c)后的 Nyquist 图

Fig. 3 The Nyquist plots of untreated LY12 aluminum alloy (a), of CrO_3 treated alloy (b) and of Ce^{4+} treated alloy (c)

2.3 电化学阻抗谱(EIS)

图 3 分别给出铝合金于成膜前(a)和经铬酸盐(b)及铈盐(c)处理后的 EIS 测量谱图,相应的等效电路拟合结果如图 4 所示,表 1 列出等效电路各拟合参数。

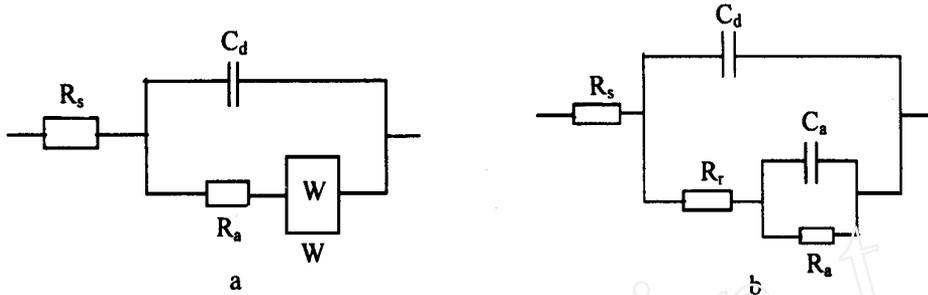


图 4 L Y12 铝合金于成膜前(a)和经铬酸盐或铈盐处理成膜后(b)的 Nyquist 图拟合的等效电路

Fig. 4 The equivalent circuits resulted from the Nyquist plots of untreated L Y12 aluminum alloy (a) and of CrO₃ or Ce⁴⁺ treated alloy(b)

表 1 由 EIS 获得的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters fitted by EIS

Mark of the spectrem	a	b	c
	$R_s = 6.3$	$R_s = 36.0$	$R_s = 28.1$
The parameters determined by EIS	$R_r = 4.6 \text{ k}$	$R_r = 7.0 \text{ k}$	$R_r = 18.2 \text{ k}$
	$C_d = 5.4 \mu\text{F}$	$C_d = 3.7 \mu\text{F}$	$C_d = 2.2 \mu\text{F}$
	$W = 1.5 \text{ k}^{-1/2}$	$R_a = 703.7 \text{ k}$	$R_a = 381.6 \text{ k}$
		$C_a = 11.0 \mu\text{F}$	$C_a = 1.1 \mu\text{F}$
The deviation of $ Z $ / %	2.2	1.9	1.5
The deviation of φ / °	1.7	0.5	0.8

图 3 和表 1 中, R_s 表示溶液电阻, C_d 为转化膜/溶液界面电容, R_r 为电荷通过转化膜的电阻, C_a 是金属基体/溶液界面电容, R_a 乃金属基体溶解的极化阻力, W 系 Warburg 阻抗。

图 3a 给出,对空白试样其 EIS 低频区出现了扩散控制的 Warburg 阻抗,表明此情况下氧扩散至金属/溶液界面的速度即为金属的腐蚀速度;而经过铈盐处理后,虽然氧的扩散速度降低很多,但试样的 EIS 谱表现为电荷传递控制(图 3c),亦即此时阳极的溶解速度远低于氧的扩散速度,这说明膜的存在有效地抑制了电子在合金/溶液界面的迁移,而且转化膜又同时地抑制了腐蚀过程的阴、阳极反应,使铝合金基体耐全面腐蚀性能提高,表现为极化曲线的阴、阳极枝均向低电流密度方向变化。

从图 3,图 4 及表 1 还可看到,虽然铝合金经铬酸盐或铈盐处理后表面形成了转化膜层,

但非十分致密,溶液可通过膜层的缺陷到达基体表面,导致出现两个时间常数,这从 SEM 照片(图 5)上也可看出缺陷的存在。

表 1 给出,经过铬酸盐或铈盐处理后的试样,基体的极化阻力提高了 70 倍以上,表明此时铝合金非常耐蚀,虽然处理过程中会有腐蚀性的阴离子进入到金属表面,但其腐蚀作用非常小,这可能是因为处理液对铝合金的自然氧化膜有加强作用,形成了非常致密的基膜。

2.4 样品形貌

图 5 为成膜后 L Y12 铝合金经铈盐处理后表面的扫描电镜(SEM)照片。如图所见,试样表面的膜呈不均匀分布的状态,而且膜层的厚度,大小,形状各异;倘若放大显微倍数,观察成膜较厚的附近区域(图 5b),则不难看出膜层上“粘附”着形状,尺寸不同的粒子,但却没有完全将底层的膜覆盖住。另据 EDX 分析表明,膜层中主要含有 Ce, Mn, Al 等元素,并且粒子中 Ce, Mn 的含量比基膜中的含量约大 1 倍。

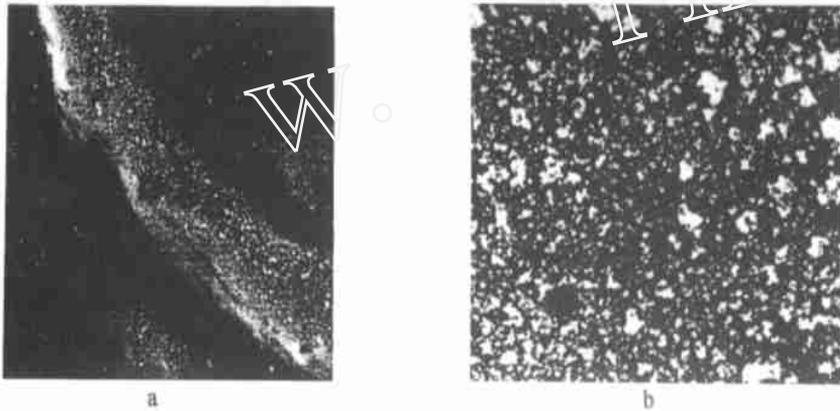
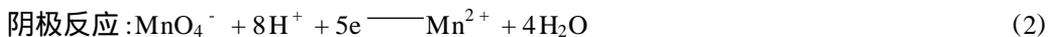


图 5 L Y12 铝合金经铈盐处理成膜后表面的 SEM 照片

Fig. 5 The SEM photograph of Ce^{4+} treated sample (a: $\times 500$, b: $\times 5000$)

成膜过程中,发生的电极反应为:



据上,阴极反应(2),(4)将消耗大量的 H^+ 或产生 OH^- ,导致阴极区的 pH 值上升,电极表面发生沉淀,沉淀物是 $\text{Ce}(\text{OH})_4$,这是因为溶液中存在着大量的 Ce^{4+} 离子,且 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的溶度积 ($K_{\text{sp}, \text{Ce}(\text{OH})_4} = 3.98 \times 10^{-51}$) 小于 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的 ($K_{\text{sp}, \text{Ce}(\text{OH})_3} = 1.6 \times 10^{-20}$)。成膜过程中,Al 的溶解首先从自然氧化膜的缺陷处开始,在其阴极区周边主要发生反应(2)。由于反应(3)和反应(4)也会少量伴随发生,从而 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 出现沉积,同时反应产物 Mn^{2+} 也会以 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的形式沉积在表面,并形成致密的转化膜。随后,该阴极反应即在合金表面的晶间粒子上进行。研究表明,晶间粒子上的钝化膜层非常薄,如经浸泡约 5 min 后,这些粒子表面的氧化膜就被溶解,阴

极反应便在氧化膜溶解之处发生。由于这类粒子数量很多,而此过程之中铈转化膜形成的速度又非常快,这反映在 SEM 照片上,便是“粘附”在膜上形状,大小各异的粒子。由于发生在晶间化合物上的阴极反应有可能于整个成膜期间一直持续进行,因而粒子中的 Ce, Mn 含量自然较高。

此外,研究还表明,铈盐转化膜同时降低了 LY12 铝合金的点蚀敏感性,在氯化物溶液中 AA2024(LY12)的极化曲线出现两个击穿电位,第 1 个与晶间粒 Al_2CuMg 的选择性溶解有关,极化时严重的脱 Mg 产生富铜残余物,导致粒子周围的基体成为阳极而溶解。第 2 个击穿电位对应于基体破裂,并发生点蚀和粒间腐蚀,颗粒的边缘对此最为敏感,因为它们相对于粒子是阳极,而且 Al_2CuMg 的溶解致使它们比较脆弱^[7]。由此可见,铝合金局部腐蚀首先从含铜的晶间粒子及周围开始,而在成膜过程中,合金表面的缺陷和不均匀性不断得到改善,正是由于氧化剂在阴极相粒子上的还原导致局部的高碱性,从而发生了铈和锰的氧化物在合金表面沉积,覆盖住阴极相及周围的活性点并扩展至整个表面。当完整的膜层覆盖合金表面时,明显的阴极相即不存在,此时氧不可能再一直在某一点处发生还原,结果是增大了蚀核形成的难度,使点蚀诱导期延长,点蚀电位提高。

3 结 论

1) 经 4 价铈盐处理的铝合金,其自然腐蚀电位有所降低,点蚀电位相应提高,从而降低了点蚀敏感性。

2) 由于稀土转化膜的存在,抑制了铝合金腐蚀的阴、阳极过程,增大了电荷和去极化剂的传递阻力,从而对金属基体提供了有效的保护。

3) 稀土膜在表面的分布并不均匀,膜中主要组成元素为 Ce, Mn 和 O。

综上,经 4 价铈盐处理后的 LY12 铝合金即能大幅度地提高其耐蚀性能,同时具有处理温度低,时间短的特点,可进一步向实用化靠近。

The Technique of Rare-earth Conversion Coatings on Aluminum Alloy

WANG Jun-tao^{*}, WU Jian-hua, CHEN Guang-zhang

(Qingdao Branch of the Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: The orthogonal design was used to screen the film-forming technique on LY12 aluminum alloy using quadrivalent cerium salt, and the corrosion-resistance performance of the coating was studied. The results revealed that: after LY12 aluminum alloy was treated by cerium salt, its pitting potential shifts to positive direction while the corrosion potential slightly decreases, showing that the alloy becomes less sensitive to pitting corrosion was greatly improved, com-

parable to that after chromate treatment ; in addition , by combining the results of electrochemical measurements with surface analysis , the mechanism of corrosion-resistance on the rare-earth conversion coating of the aluminum alloy was also discussed.

Key Words : Aluminum alloy , Cerium salt treatment , Conversion coating , Technique , Corrosion resistance

References :

- [1] James T , Renshaw Jr. Aluminum pretreatment : next generation nonchrome technologies are ready for the new millennium[J]. Metal Finishing , 1997 ,12 : 28 ~ 31.
- [2] Keda , Meguro. Surface treatment chemicals and bath for aluminum or its alloy and surface treatment method [P]. E. U. Patent : No. 0411606A2 , 1990-01-08.
- [3] Danilidis I , Sykes J M , Hunters J A , et al. Manganese based conversion treatment[J]. Surface Engineer , 1999 ,15 (5) : 401 ~ 405.
- [4] Hinton B R W , Arnott D R , Ryan N E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum [J]. Metal Forum , 1986 ,9 (3) :162 ~ 173.
- [5] Mansfeld F , Wang Y , Shih H. The Ce-Mo process for the development of a stainless aluminum[J]. Electrochemical Acta. 1997 , 37 (12) : 2 277 ~ 2 282.
- [6] Mansfeld et al. Method for creating a corrosion-resistant surface on aluminum alloys having a high copper content [P]. U S Patent : No. 5582654 , 1996-12-10.
- [7] Valerie Guillaumin , Georges Mankowski. Localized corrosion of 2024 T351 aluminum alloy in chloride media [J]. Corrosion Science , 1999 , 41 :421 ~ 438.