

[文章编号] 1004-0609(2001)S2-0181-05

LY12 铝合金三价铈盐溶液中成膜工艺^①

王 成, 江 峰, 林海潮

(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)

[摘 要] 利用浸渍法在 LY12 铝合金表面获得了金黄色的铈转化膜, 确定了常温稀土(铈)化学转化膜成膜工艺。应用电化学方法和浸泡试验研究了铝合金铈化学转化膜的成膜动力学及转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能, 并与传统的 Alodine 处理工艺进行了比较。采用表面分析技术分析了膜的成分并观察了膜的微观形貌。结果表明, 本稀土处理工艺成膜工艺简单, 成膜速度快, 耐蚀性能略优于 Alodine 转化膜, 能有效地抑制铝合金的点蚀。SEM 表明铝合金铈转化膜由许多球形颗粒和块状膜构成。EDAX 能谱表明, 铈转化膜主要含有铈、氧和铝 3 种元素, 球形颗粒含有较高浓度的氧和铈。

[关键词] 铝合金; 转化膜; 稀土; 耐蚀性

[中图分类号] TQ 178; TG 153

[文献标识码] A

传统铝合金表面防护处理工艺大都采用阳极氧化和铬酸盐处理^[1]。但阳极氧化需要恰当的挂具, 又需要电源, 处理较为繁琐。而目前广泛采用的铬酸盐处理都不同程度的含有对人体产生致癌作用及污染环境的六价铬离子^[2~4]。自上个世纪 80 年代澳大利亚学者^[5]发现稀土化学转化膜以来, 研究表明它是一种无毒无污染的新型化学转化处理技术。但目前还处在实验阶段, 离工业生产还有一定的差距。国内外学者对此进行了大量的研究^[6~10], 结果表明大多数的稀土转化成膜工艺复杂, 处理温度较高, 时间较长。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。作者曾对铝铜合金铈转化膜进行了研究, 并取得了一定的效果^[11]。本文通过大量的实验, 探索出铝合金稀土化学转化膜处理工艺, 结果表明, 该成膜工艺简单, 处理时间短, 在室温下即可成膜, 且所得到的转化膜耐蚀性能好, 具有一定的应用前景。

1 实验方法

实验所用材料为 LY12 硬铝合金, 其化学成分为(质量分数, %): 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 0.10, Ti 0.15, Al 余量。

LY12 硬铝合金用耐水砂纸逐级打磨至 600[#]后, 用 NaOH 溶液浸蚀, 洗净, 放入稀土化学转化

膜处理液中处理 6~10 min 后取出, 用蒸馏水冲洗干净, 干燥。用 HCl 和 NaOH 调节处理溶液的 pH 值。作为对比, 采用 Alodine 工艺处理铝合金, 并测其耐蚀性, 处理工艺为: CrO₃ 12 g/L, H₃PO₄ 70 g/L, NaF 6 g/L, 温度 25 ℃左右, 时间 15 min。

$\varphi-t$ 曲线测试: 为了解稀土转化膜的成膜过程, 在成膜过程中测试开路电位 $\varphi-t$ 曲线。

采用美国 Parc 公司的 M352 电化学测试系统对所得到的稀土转化膜进行极化曲线及 $\varphi-t$ 曲线测试。工作电极为 10 mm × 10 mm, 辅助电极为铂片, 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, 求出腐蚀电位 φ_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 等电化学参数。

采用 Philips 公司的 XL30 型电子显微镜观察膜的形态及腐蚀形貌, 并分析铈转化膜的化学组成。

2 结果与讨论

2.1 成膜工艺确定

经过大量的实验研究, 确定铝合金稀土(铈)化学转化膜的成膜工艺如表 1 所示。

LY12 铝合金经过上述工艺处理后, 在其表面形成了一层金黄色的、与表面结合良好的化学转化

① [收稿日期] 2000-12-21; [修订日期] 2001-04-16

[作者简介] 王 成(1971-), 男, 研究员, 硕士。

表1 LY12 铝合金铈转化膜处理的最佳工艺

Table 1 Optimum conditions for coatings formation

CeCl ₃ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂	Accelerant A	pH	Temp.	Time
10 g/L	40 mL/L	2 g/L	3.0	Ambient	6~10 min

膜。断面观察表明，铈转化膜的厚度约为 15 μm，而 Alodine 转化膜的厚度约为 40 μm。

2.2 膜的形态及成分分析

图1所示是铝合金的表面形貌图(SEM)。可以看出，未经处理的铝合金表面由于碱蚀的活化作用而变得凹凸不平(图1(a))，而经过铈溶液处理后的铝合金的表面则由许多大小不一的球形颗粒和块状物所覆盖，转化膜表面有许多微小的裂纹(图1(b))。图2所示是铝合金铈转化膜的EDAX能谱，结果表明，铝合金的铈转化膜主要由氧、铈和铝3种元素构成。可见，铝合金的铈转化膜可能由铈的氧化物和铝的氧化物构成。图1(b)中标有A的块状物含铈和氧量较低，铝较多(图2(a))，计算表明铈、铝、氧3种元素的质量比约为1:6:3，而标有B的球形粒子含铈和氧量较高，铝较少(图2(b))，铈、铝、氧3种元素的质量比约为3:3:4。球形粒子

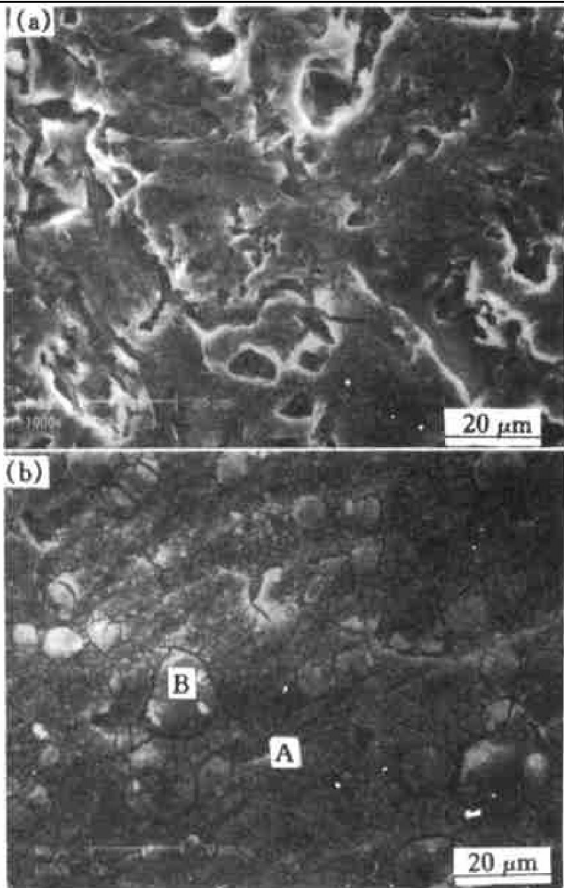


图1 LY12 铝合金的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of LY12 alloy (a) —Untreated; (b) —Ce treated

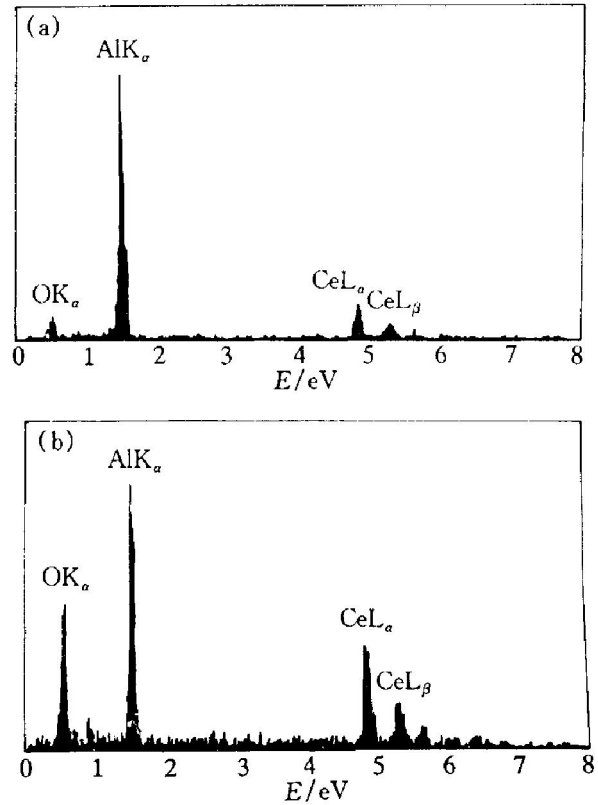


图2 铝合金铈转化膜 EDAX 能谱

Fig.2 EDAX spectrum of cerium conversion coatings

(a) —Marked A in Fig. 1(b);
(b) —Marked B in Fig. 1(b)

含较多的氧和铈可能是由于在成膜促进剂 A 的作用下铈的氢氧化物在这里优先形核的结果。

2.3 φ-t 曲线测试

图3是LY12铝合金经稀土铈处理过程中的开路电位随时间变化的 φ-t 曲线。可以看出，铝合金在只含有三价铈离子(Ce³⁺)的溶液中处理时，开始时铝合金的开路电位随时间负移，表明铝合金发生了溶解反应；大约1min后铝合金的开路电位开始正移，此时成膜占主导地位；当处理时间为200s后，铝合金的开路电位又缓慢的负移，表明此时铝合金的成膜又处于次要地位。可见，在只含CeCl₃的溶液中铝合金的电位变化极小，不能形成转化膜。当溶液中添加氧化剂H₂O₂后，铝合金的开路电位变化较大，但溶解时间长，成膜缓慢。当在溶液中添加氧化剂H₂O₂和成膜促进剂A后，铝合金稀土成膜动力学有很大程度的改善。一开始铝合金的开路电位随时间急剧升高，此时成膜占主导地位，表明铝合金成膜较为顺利^[12]，当处理时间为6min时，开路电位几乎不再随时间变化，成膜与溶解达到了平衡，成膜过程基本完成。可见成膜促进

剂 A 有效促进了铝合金稀土转化处理的成膜速度, 优化了成膜动力学。

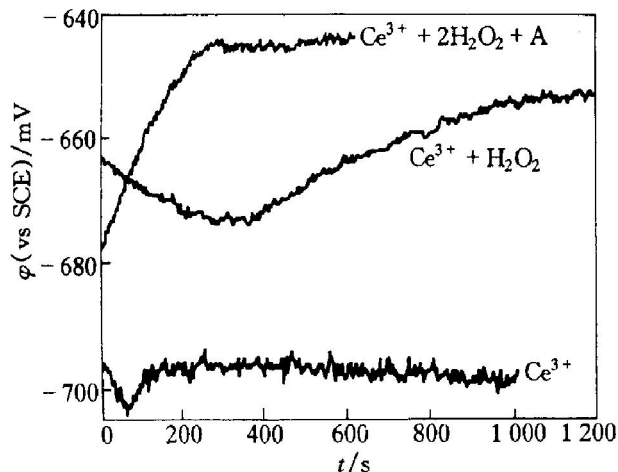


图 3 LY12 铝合金铈转化处理过程的 $\varphi-t$ 曲线

Fig. 3 $\varphi-t$ curves for LY12 aluminum alloy during cerium conversion treating

2.4 极化曲线测试

图 4 示出了铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。可见, 空白铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的阳极过程为活性溶解, 阴极反应为氧扩散所控制; 而经过铈处理的铝合金的阴极反应为电化学反应所控制。采用 Alodine 工艺处理的铝合金的阴极极化电流密度降低, 但阳极过程仍处于活性状态, 而经过铈盐处理的铝合金的阳极过程表现出钝态, 此时铝合金的腐蚀电位负移, 点蚀电位与腐蚀电位有很大程度的分离, 表明铈处理的铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的抗点蚀能力大为提高^[13]。

表 2 列出了铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线拟合结果。可见, 铈处理的铝合金的腐蚀电流密度较空白铝合金的降低了近 20 倍, 与 Alodine 处

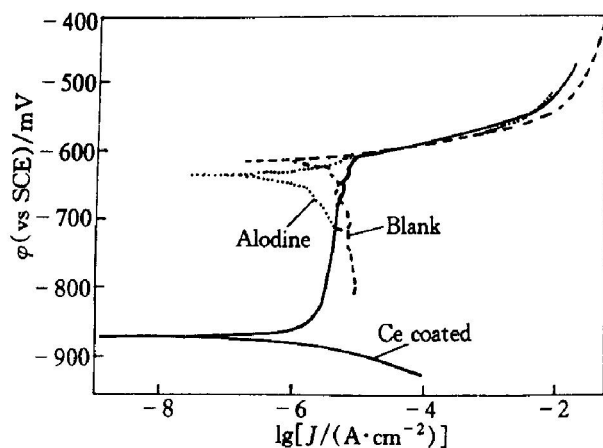


图 4 LY12 铝合金转化膜试样和空白试样的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of blank and coated sample for LY12 aluminum alloy

表 2 铝合金电化学极化曲线拟合结果

Table 2 Fitted results from polarization curves

Sample	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{m}^{-2})$
Blank sample	-608	68.5
Ce coated	-867	3.80
Alodine coated	-630	4.80

理的铝合金的腐蚀电流密度处于同一数量级。

极化曲线测试结果表明, 铝合金稀土(铈)转化膜的存在不但有效抑制了铝合金的全面腐蚀, 而且对铝合金的抗点蚀能力也有很大程度的提高。

2.5 腐蚀试验

空白铝合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 d 后, 即出现了少量的白色腐蚀产物, 而 Alodine 处理的铝合金浸泡 3 d 后, 产生了少量的腐蚀产物和许多微小的黑斑点(点蚀), 铈处理的铝合金浸泡 3 d 后, 表面没有发生明显的变化, 经过 6 d 浸泡后出现了少量的腐蚀产物和极微小的黑斑点。经过 15 d 浸泡后, 空白铝合金产生了大量的白色絮状腐蚀产物, 点蚀严重, 经 Alodine 处理的铝合金表面的点蚀数目没有增加, 但尺寸明显增大; 铈转化膜表面与浸泡 6 d 时比较没有发生大的变化。经过 21 d 浸泡后, 空白铝合金的腐蚀程度继续加重, Alodine 转化膜的点蚀坑继续增大, 而铈转化膜除了产生白色腐蚀产物外, 基本没有变化。

图 5 示出了铝合金在 3.5% NaCl 溶液中经过 21 d 浸泡后的微观形貌(SEM)。可以看出, 空白铝合金表面出现了严重的腐蚀, 点蚀严重, 蚀坑较大(图 5(a))。经 Alodine 工艺处理的铝合金表面膜发生了局部腐蚀, 部分膜发生了破裂, 破裂部位的膜已被腐蚀掉, 露出了铝合金的基体, 而其余膜保持原来的状态(图 5(b))。铈盐处理的铝合金只发生了轻微的均匀腐蚀, 一些球形颗粒仍旧附着在铝合金的表面, 没有膜的局部破裂, 更没有发生空白铝合金那样严重的点蚀(图 5(c))。可见, 铈转化膜在 NaCl 介质中的耐点蚀性优于 Alodine 工艺处理的铝合金。

2.6 成膜机理及耐蚀机理分析

2.6.1 铝合金铈转化膜形成机理

对铝合金表面稀土化学转化处理的成膜机理国内外学者有一些研究。Arnott^[14]认为, 当铝合金浸入到稀土溶液中时, 由于铝合金表面不同部位的活性不同或合金元素的作用, 产生了许多微电池。微

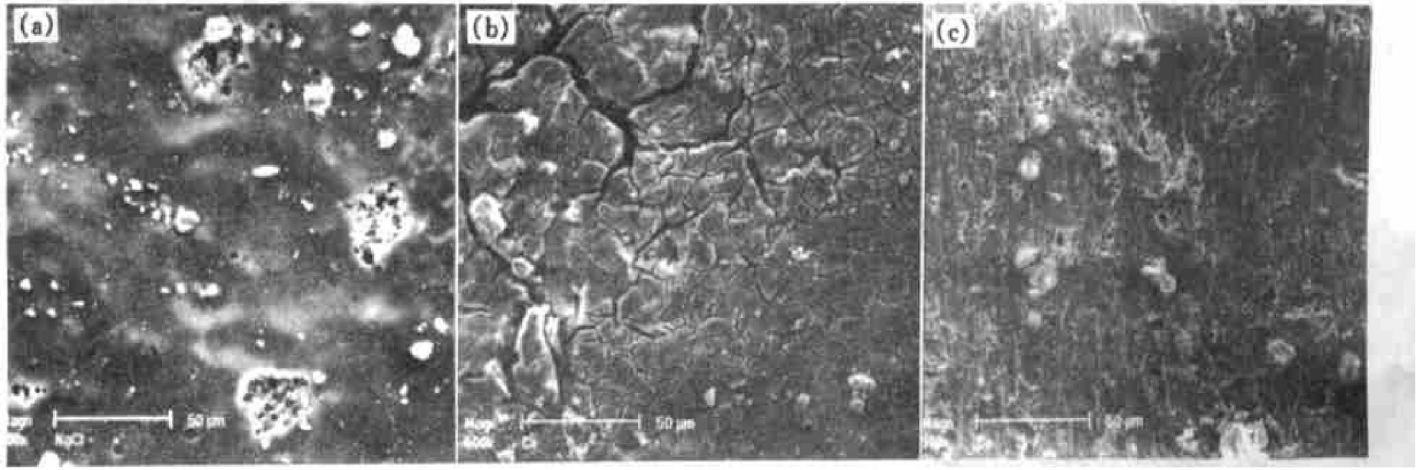


图5 LY12铝合金在3.5% NaCl溶液中浸泡21 d后的腐蚀形貌

Fig. 5 Corrosion morphologies of LY12 alloy after 21 d immersion in 3.5% NaCl solution

(a) —Blank; (b) —Alodine conversion coatings; (c) —Cerium conversion coatings

电池的阳极发生金属的溶解, 即 $M - ne \rightarrow M^{n+}$, 而阴极发生氧的还原, 即 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$, 或氢的析出, $H + H \rightarrow H_2$ 。随着阴极反应的进行, 阴极区的 pH 值升高, 当 pH 值大于 8 时, 在阴极区形成了氢氧化铈沉淀膜。在这种条件下形成一定厚度的转化膜所需的时间是相当长的。Alkykiewicz^[8] 等人的研究表明, 由于阴极反应不断消耗氧, 使铝合金电极表面的氧浓度远低于溶液本体的氧浓度。本处理工艺采用 H_2O_2 和成膜促进剂来加速成膜反应, 处理液中加入的 H_2O_2 会发生分解反应 $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$, 释放出氧气, 使溶液中氧的浓度提高, 在阴极区和溶液本体之间会形成氧浓度梯度, 氧不断向阴极区扩散, OH^- 离子浓度不断提高, 使得阴极氢氧化铈的沉淀反应得以顺利进行, 促进了成膜反应。另外, 成膜促进剂 A 是一种易水解的化合物, 它的水解反应使溶液中 OH^- 离子浓度进一步提高, 在一定程度上促进了成膜反应的进行, 这可以从前面的 $\varphi-t$ 曲线得到说明。由于 A 的加入, 使铈的氢氧化物优先形核, 从前面的 SEM 和 EDAX 分析可见, 铈转化膜中含有许多大的球形粒子, 而这些粒子含有较高浓度的氧和铈, 其余部分的铈和氧的含量较低, 也正说明了这一点。另一方面, 铝铜合金含有多种合金元素和强化相, 具有显微组织不均匀的特点, 铝合金铈转化膜的富铈粒子的存在可能与这种合金的显微组织不均匀有关^[15]。

2.6.2 膜的耐蚀机理分析

铝铜合金在含有侵蚀性 Cl^- 离子的介质中对点蚀有较高的敏感性^[16]。未经处理的铝合金由于直接与溶液接触, 点蚀严重, 腐蚀电流密度较大。而经过铈处理的铝合金, 由于表面转化膜的存在, 一方面由于机械阻碍作用阻挡了活性 Cl^- 离子的侵

蚀, 使耐点蚀能力大为提高, 另一方面也阻碍了氧和电子的自由传输, 抑制了铝合金的腐蚀反应, 腐蚀电流密度较小。极化曲线测试结果表明, 空白铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的阴极过程为氧还原所控制, 达到了氧的极限扩散; 而经过铈处理后的铝合金的阴极过程为电化学过程所控制, 氧所起到的作用大大降低, 阴极反应得到有效地抑制, 腐蚀速度降低。

3 结论

- 1) 以 $CeCl_3$ 为主盐的稀土转化处理工艺条件为: $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 10 g/L, H_2O_2 40 mL/L, 添加剂 A 2 g/L, 室温, 时间 6~10 min。
- 2) 稀土化学转化处理时成膜一直占主导地位, 膜中含有许多球形粒子, 粒子中含有较高浓度的氧和铈。
- 3) 稀土转化处理工艺简单, 成膜速度快, 膜的耐蚀性能略优于 Alodine 工艺膜, 对铝合金的点蚀有较好的抑制作用。
- 4) 添加剂 A 有效提高了铝合金稀土转化处理的成膜速度, 缩短了成膜时间。

[REFERENCES]

- [1] WU Chursu (吴纯素). Chemical Conversion Coatings (化学转化膜) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 40-60, 118-119.
- [2] Kendig M W, Davenport A J, Isaacs H S. The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X-ray absorption near edge spectroscopy

- (XANES) [J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(1): 41–49.
- [3] Bairamow A K, Zakipour S Z, Leygraf C. An XPS investigation of dichromate and molybdate inhibitors on aluminum [J]. *Corrosion Science*, 1985, 25(1): 69–73.
- [4] WANG Dang-han(王当憨), LIU Shi-hong(刘世宏), GUO Bao-lan(郭宝兰), et al. 用 XPS 研究铝铜合金钝化膜 [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*, 1986, 6(1): 49–58.
- [5] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. The inhibition of aluminum corrosion by cerium cations [J]. *Metals Forum*, 1984, 7(4): 211–217.
- [6] ZHANG Wei(张巍), LI Jiu-qing(李久青), XU Jiang-tao(许江涛), et al. LC4 铝合金稀土转化膜耐蚀性及影响因素 [J]. *Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术)*, 1999, 11(6): 341–345.
- [7] YU Xing-wen(于兴文), CAO Chu-nan(曹楚南), LIN Hai-chao(林海潮), et al. Al6061/SiC_p 复合材料表面 Ce 转化膜腐蚀行为的研究 [J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 2000, 36(3): 313–318.
- [8] Aldykiewicz A J, Davenport A J, Isaacs H S. Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(1): 147–154.
- [9] Mansfeld F, Wang Y. Corrosion protection of high copper aluminum alloys by surface modification [J]. *British Corrosion Journal*, 1994, 29(3): 194–200.
- [10] YU Xing-wen(于兴文), ZHOU De-rui(周德瑞), YIN Zhong-da(尹钟大), et al. 2024 铝合金表面三价稀土转化膜 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 1999, 9(1): 73–78.
- [11] WANG Cheng(王成), JIANG Feng(江峰), LIN Hai-chao(林海潮). LY12 铝合金铈转化膜研究 [J]. *Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术)*, 2001, 13(2): 74–76.
- [12] SONG Shi-zhe(宋诗哲). *Corrosion Electrochemistry Research Methods(腐蚀电化学研究方法)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 59–60.
- [13] Hinton B R W, Ryan N E, Trathen P N. The inhibition of corrosion and stress-corrosion in high strength aluminum alloy by surface-active agents. [A]. Godard H P. *Proceedings of 9th International Congress on Metallic Corrosion* [C]. Toronto: NRCC Publication, 1984, 4: 144–150.
- [14] Arnott D R, Hinton B R W, Ryan N E. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution [J]. *Corrosion*, 1989, 45(1): 12–18.
- [15] Chen G S, Gao M, Wei R P. Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3 [J]. *Corrosion*, 1996, 52(1): 8–15.
- [16] Aldykiewicz A J, Isaacs H S, Davenport A J. The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(10): 3342–3350.

Conversion coatings technology for LY12 aluminum alloy in trivalent cerium solution

WANG Cheng, JIANG Feng, LIN Hai-chao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China)

[Abstract] A golden yellow coating was obtained by immersion process on LY12 aluminum alloy surface. The process of cerium conversion coating at normal temperature was developed. The dynamics of coatings formation and its corrosion resistance in 3.5% NaCl solution were studied by electrochemical methods and immersion test, which was compared with traditional Alodine process. The microstructure of the coatings were investigated by scanning electronic microscopy (SEM), and the chemical composition of the coatings was analyzed. Experimental results show that the conversion process is simple and the speed of coatings formation is fast, and the corrosion resistance in 3.5% NaCl solution is sufficient, which is slightly superior to the coatings obtained by Alodine process and effectively inhibites the pitting corrosion of the aluminum alloy. SEM experiment shows that the coatings consist of lots of spherical particles and amounts of lumpish matrix. EDAX results show that the coatings consist of oxygen, cerium and aluminum, and the spherical particles contain higher concentration of cerium and oxygen than the other parts.

[Key words] aluminum alloy; conversion coatings; rare earth metal; corrosion resistance

(编辑 袁赛前)