

铝合金表面电刷镀制备稀土铈转化膜及其耐蚀性

付大海¹, 韩忠智², 唐鋈磊², 唐聿明², 左 禹²

(1. 海军涂料分析检测中心, 北京 102442; 2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 利用电刷镀技术在铝合金表面制备了稀土铈转化膜, 得到的稀土膜层厚度均匀, 呈层状结构, 与基体结合良好, 在 NaCl 溶液中具有良好的耐蚀性。研究了刷镀电压和铈盐浓度对膜层耐蚀性的影响, 得到在 7 V 电压和 20 g/L 铈盐浓度下制备的膜层具有良好耐蚀性能, 经过 480 h 盐雾试验后, 其表面耐蚀性评价达到 8 级以上, 镀膜试样与原始 LY12 铝合金试样相比, 腐蚀电流密度降低一个数量级, 低频阻抗值则增大约 30 倍。该铝合金表面稀土转化膜电刷沉积溶液中不含强氧化剂, 因此溶液长时间稳定且便于循环利用, 可以对铝合金表面进行现场大面积常温刷镀, 提高耐蚀性。

关键词: 铝合金; 稀土; 刷镀; 耐蚀性

中图分类号: TG146.2; TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)02-0022-04

Preparation of Ce Film on Aluminum Alloy by Brush Plating and Its Corrosion Resistance

FU Da-hai¹, HAN Zhong-zhi², TANG Jun-lei², TANG Yu-ming², ZUO Yu²

(1. Navy Coatings Analysis and Detection Center, Beijing 100242; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: A rare earth Ce film was prepared on LY12 aluminum alloy by brush plating. The obtained Ce film showed layered structure, adhered well on the substrate and showed obviously increased corrosion resistance in NaCl solution. The influences of plating voltage and Ce concentration on the film properties were studied and the best corrosion resistance was obtained under the condition of 7 V and 20 g/L Ce salt concentration. After 480 h of salt fog testing, corrosion resistance of the brush plated surface was estimated to be above 8 grade. The corrosion current density decreased by one order of magnitude and the impedance at low frequency increased by about 30 times in contrast to the original LY12 alloy. Particularly, the strong oxidants are not included in the plating bath, hence the bath is more stable and may be easily recycled. The method may be used to increase corrosion resistance for aluminum alloy equipments with large areas at industrial cases.

Key words: aluminum alloy; rare earth; brush plating; corrosion resistance

0 引 言

铝合金具有良好的导电性、高比强度、易成型等优点, 广泛应用于交通、航空、建筑等领域。但铝合金在海洋性大气和海水等环境中有明显的腐蚀倾向, 为了提高铝合金的耐蚀性能, 铝合金往往要进行不同类型的表面处理, 其中应用最广泛的铝合金表面处理技术是阳极氧化和铬酸盐化学氧化。但是阳极氧化工艺耗能高, 溶液有一定的污染, 且很难用于工程现场的修复处理。铬酸盐钝化法的耐蚀

性能及装饰性能较好, 但由于其毒性大, 在许多领域已经被禁止使用。近年来, 很多研究者研究了用于铝合金表面处理的稀土转化膜技术^[1-5], 稀土转化膜技术基本上无毒无污染, 工艺简单, 对铝合金有良好保护效果, 但存在着工艺处理时间较长、稀土盐溶液不稳定、溶液不易回收等问题, 还很少有工程应用的报道。此外, 已报道的稀土转化膜制备方法都是在槽液中进行化学或电化学沉积, 因此对于工程现场大面积铝合金表面很难实施。

文中利用电刷镀技术在铝合金表面制备稀土铈转化膜的方法。结果表明开发的铝合金表面稀土转

收稿日期: 2010-12-15; 修回日期: 2011-03-10

作者简介: 付大海 (1960—), 男(汉), 上海市人, 高级工程师, 硕士。

化膜处理工艺简单, 无毒无污染, 得到的稀土膜层表面均匀, 具有良好的耐腐蚀性能。溶液中不含强氧化剂, 长时间稳定且可循环利用。利用这种方法可以对铝合金表面进行现场常温刷镀, 提高耐蚀性。

1 试验方法

1.1 试验材料

试验材料为 3 mm 厚的 LY12 铝合金板材, 其成分为: 1.9 %~2.7 % Cu, 1.3 %~1.8 % Mg, 0.9 %~1.3 % Fe, 0.1 %~0.25 % Si, 0.9 %~1.2 % Ni, 0.10 % Zn, 0.04 %~0.1 % Ti, 其余为 Al。铝板加工成 400 mm×200 mm 尺寸的试片, 表面依次使用 240 号、600 号、1000 号砂纸打磨。

1.2 稀土膜制备方法

(1) 表面清洗除油: 采用阴极电净除油, 铝合金工件接电源负极, 镀笔接正极, 电压 10 V, 除油液成分为: Na_2CO_3 40 g/L, NaOH 25 g/L, Na_3PO_4 40 g/L, NaCl 25 g/L, 常温。

(2) 活化处理: 采用阴极活化, 被镀工件接电源负极, 镀笔接正极, 电压 10 V, 活化液为: HCl 25 g/L 和 NaCl 140 g/L, 常温; 然后水洗。

(3) 刷镀工作层: 被镀工件接电源负极, 镀笔接正极, 电压 6~7 V, 采用手工刷镀, 刷镀速度控制在 8~10 m/min, 时间 3 min, 镀液主要成分为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20~60 g/L, NaF 0.1~0.3 g/L。

1.3 测试方法

用扫描电镜(SEM)和电子探针(EDX)分别观察和分析稀土膜的形貌和组成, 用动电位极化和电化学交流阻抗(EIS)技术研究了稀土膜在 1M NaCl 溶液中的电化学反应, 通过 1 mol/L NaCl 溶液中的浸泡试验和中性盐雾试验(GBT 6461-2002)测试了稀土膜的耐蚀性。极化曲线测试使用一台 273A 型电化学测试仪(EG&G 公司), 试样先从开路电位向阴极方向极化 150 mV, 然后以 0.66 mV/s 的速度连续进行阳极极化。交流阻抗测试使用 273A 恒电位仪加 5210 锁相放大器系统在开路电位下进行测试, 扰动信号幅值为 10 mV, 频率范围 10 mHz~100 kHz。参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极是铂电极, 所用试剂为分析纯度。

2 试验结果与分析

2.1 刷镀稀土膜的形态与成分

图 1(a)显示了刷镀稀土膜的表面形态, 与电镀或化学镀得到的稀土膜类似, 膜表面有许多裂纹, 这是由于刚刚沉积的稀土转化膜中含有的结晶水干燥后造成的^[6-8]。从图 1(b)的截面图可以看到, 膜层厚度大约 3~4 μm , 由于多次往返刷镀而形成了多层微结构, 明显与普通的电沉积或化学沉积稀土转化膜不同。

图 2 是稀土膜表面的能谱分析结果, 膜中稀土 Ce 含量达到 63 %, 氧含量也较高, 之前 XRD 和 XPS 分析已证实该稀土膜主要成分是铈的氧化物^[9]。

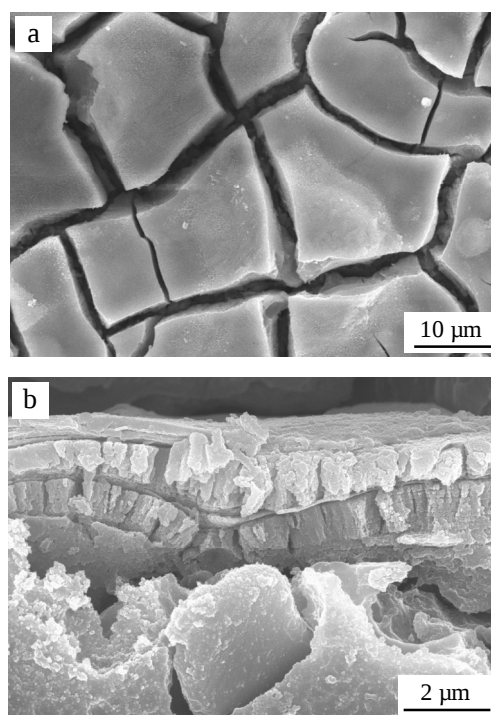


图 1 刷镀稀土膜的表面(a)与截面(b)形态

Fig.1 The surface (a) and cross section morphologies (b) of brush plated Ce film

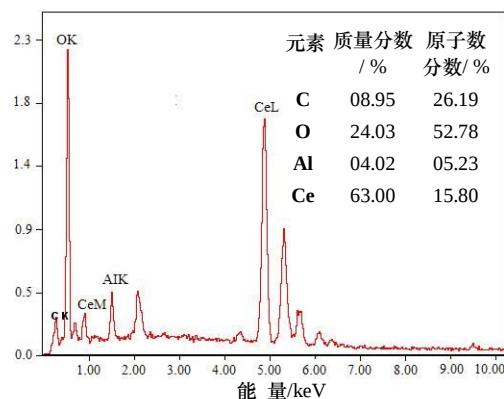


图 2 稀土膜表面的能谱分析结果

Fig.2 The composition on the Ce film surface by EDS

膜层与基体的附着力利用划痕-胶带粘接法 (ASTM D 3359-90) 测试达到 4B 级, 表明附着力良好。

2.2 刷镀稀土膜的耐蚀性及工艺参数的影响

图 3 是不同刷镀电压下(铈盐浓度为 20 g/L)制备的铈膜试样和空白 LY12 铝合金样在 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线。可以看出, 铝合金表面刷镀铈膜后, 在 1 mol/L NaCl 溶液中相对于空白试样, 不同电压下镀膜试样腐蚀电位提高约 50~100 mV, 特别是当刷镀电压为 7 V 时, 阴极和阳极的电流密度都明显最低, 大大低于空白试样的电流密度, 这表明铈膜同时抑制了腐蚀过程的阴极反应和阳极反应, 阻碍了阳极溶解和阴极上的氧去极化反应, 从而起到了良好的防腐蚀作用。根据图 3 的极化曲线, 利用塔菲尔外推法得到原始铝合金试样的腐蚀电流密度为 2×10^{-6} A/cm², 而刷镀铈膜后腐蚀电流密度为 2×10^{-7} A/cm², 降低了约一个数量级。

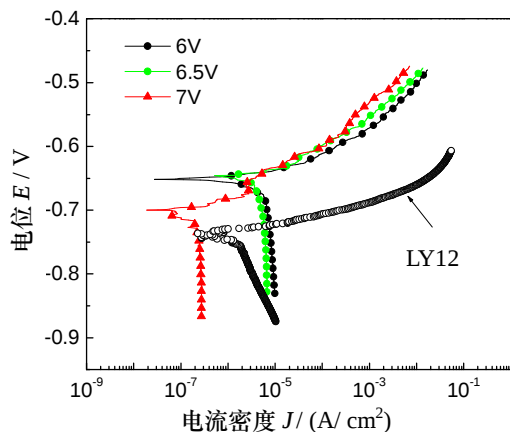
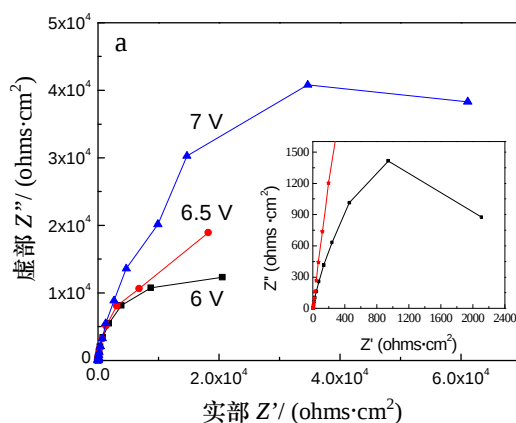


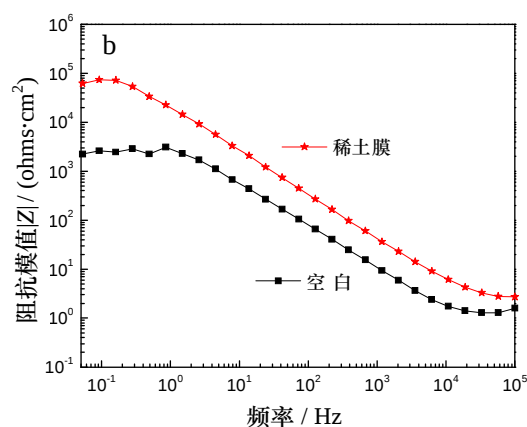
图 3 不同刷镀电压下制备的铈膜试样和空白样在 1mol/L NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of the original sample and the brush plated samples prepared under different brushing voltages in 1 mol/L NaCl solution

图 4 是不同刷镀电压下铈沉积膜试样与空白试样在 1 mol/L NaCl 溶液中的交流阻抗谱图。从 Nyquist 图中可以看出, 铝合金表面电刷镀铈膜后试样的容抗弧半径均比空白试样容抗弧半径有显著增大, 这表明试样表面腐蚀反应阻力增大, 耐蚀性提高, 其中刷镀电压 7 V 下的试样的容抗弧最大。从图 4(b) 的 Bode 中可以看到, 从高频到低频的整个测试频率范围, 电刷镀铈膜试样的阻抗值都要比空白试样的阻抗值更大, 空白 LY12 铝合金试样的低频阻抗为 $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 刷镀铈膜后增大到



(a) 不同电压下刷镀铈膜的 Nyquist 图



(b) 刷镀试样与原始铝合金试样的 Bode 图

图 4 刷镀铈膜试样与空白试样在 1 mol/L NaCl 溶液中的交流阻抗谱

Fig 4 The impedance spectra of brush plated samples and original aluminum sample in 1 mol/L NaCl solution

$6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 相差大约 30 倍, 这表明铝合金表面电刷镀铈沉积膜后明显提高了耐蚀性能。极化曲线和交流阻抗测试结果都表明, 镀膜的耐蚀性能从高到低依次为刷镀电压 7 V > 6.5 V > 6 V。当刷镀电压升高到 8 V 时, 镀膜的附着力下降, 因此选择 7 V 作为刷镀时的最佳控制电压。

在 1 mol/L NaCl 溶液中的全浸腐蚀试验表明, 空白样浸泡 30 天后, 表面出现多个腐蚀斑点, 而刷镀稀土膜试样浸泡 30 天后, 表面未观察到明显腐蚀, 只有轻微变色。对刷镀稀土膜进行中性盐雾试验 480 h 后, 3 个平行试样按 GBT 6461-2002 评级分别为 8 级、8 级、9 级, 表明耐蚀性良好。图 5 显示了经过 480 h 盐雾试验后稀土膜的表面形态, 可看到膜表面状态基本上保持良好, 膜表面原有裂纹处也未出现明显的基体腐蚀, 刷镀稀土膜对基体起到了有效的保护作用。

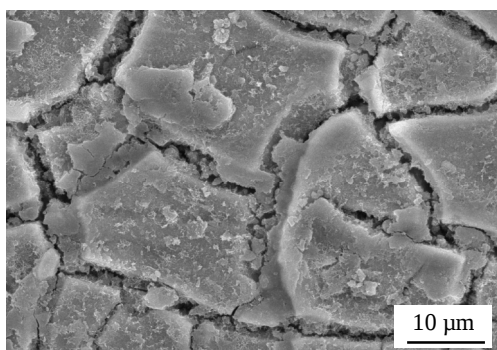


图5 经过 480 h 盐雾试验后稀土膜的表面形态

Fig.5 Surface morphology of the Ce film after 480 h salt fog testing

图 6(a)为不同铈盐浓度条件下制备的铈膜试样在 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线, 铈盐浓度分别是 20 g/L、40 g/L 和 60 g/L。随着铈盐浓度的增大, 铈膜试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度变化都不大, 与刷镀电压的影响比较其变化不显著。图 6(b)是铈盐浓度为 20 g/L、40 g/L、60 g/L 的铈沉积膜试样在 1 mol/L NaCl 溶液中的 Nyquist 图。

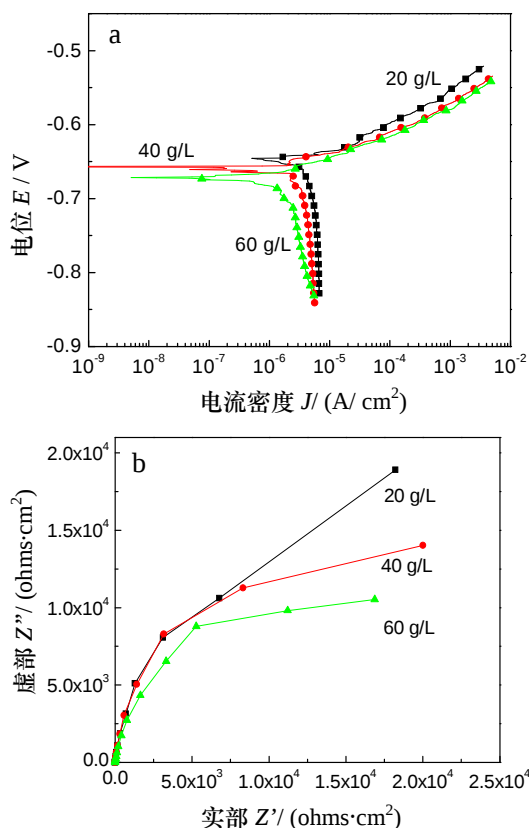


图6 不同铈盐浓度对刷镀铈膜试样在 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线(a)和 Nyquist 图(b)的影响

Fig.6 The influence of Ce concentration on polarization curve (a) and Nyquist plot (b) of the brush plated Ce films

可以看出, 刷镀铈沉积膜试样的容抗弧半径随着铈盐浓度的增大而减小, 当铈盐浓度为 20 g/L 时的容抗弧半径最大, 表明较低铈盐浓度下获得的膜层耐蚀性能更好。综合极化和阻抗的测试结果, 铈盐浓度对镀层电化学性能的影响与刷镀电压的影响比较并不显著, 在 20 g/L 的铈盐浓度下就能得到耐蚀性良好的膜层。

刷镀形成的稀土膜与电镀或化学镀膜类似, 由于脱水产生表面裂纹, 但这些裂纹并未完全穿透膜层, 因此稀土膜具有一定的阻碍氧和电子在金属表面和腐蚀介质间的传递的作用, 从而抑制腐蚀过程中的阴极反应和阳极反应。但稀土膜对铝合金更重要的作用是缓蚀作用。研究表明^[5,10,11], 铈离子属于阴极沉淀型缓蚀剂, Ce 能够在铝合金表面形成氧化物/氢氧化物, 表面形成的 $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 轻微溶解后, 会在周围溶液中产生 $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$ 离子, 这些离子扩散到表面缺陷处与裸露金属接触时, 会还原为 Ce^{3+} 并作为 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 发生共沉积, 从而对表面产生修复作用。

通常在电沉积或化学沉积稀土转化膜时, 溶液中都必须加入氧化剂例如双氧水, 以保证稀土离子的还原及促进稀土氧化物与氢氧化物的形成, 因为后者需要局部高 pH 环境, 仅仅靠溶液中的溶解氧不足以满足稀土沉积所需要的条件。但双氧水很容易分解, 因此导致稀土沉积溶液很不稳定。而刷镀过程与槽镀相比, 液膜很薄且溶液不断更新, 溶液中的溶解氧容易得到补充, 因此在不使用氧化剂的情况下也能获得质量良好的镀膜。此外, 刷镀稀土膜还能解决大面积铝合金表面保护的问题。

3 结 论

(1) 利用电刷镀技术在铝合金表面制备了稀土铈转化膜, 刷镀溶液中不含强氧化剂, 因此溶液长时间稳定; 得到的稀土膜层厚度均匀, 呈层状结构, 与基体结合良好。

(2) 研究了刷镀电压和铈盐浓度对膜层耐蚀性的影响, 得到在 7 V 电压和 20 g/L 铈盐浓度下制备的膜层具有良好耐蚀性能, 经过 480 h 盐雾试验后, 其表面耐蚀性评价达到 8 级以上, 镀膜试样与原始 LY12 铝合金试样相比, 腐蚀电流密度降低一个数量级, 低频阻抗值则增大约 30 倍。

(下转第 30 页)