

循环阳极极化曲线评价 LY12A1 合金表面 稀土转化膜耐腐蚀性能的研究

于兴文 曹楚南

(金属腐蚀与防护国家重点实验室 中科院金属研究所 沈阳文萃路 62 号 110016)

摘要 提出利用循环阳极极化曲线研究转化膜耐腐蚀性能的方法,介绍了 LY12 Al 合金表面稀土转化膜的工艺,将稀土转化膜与其它转化膜的耐腐蚀性能进行比较,利用循环阳极极化曲线的“相对环面积”研究转化膜耐腐蚀性能可得出转化膜耐腐蚀规律性。

关键词 循环阳极极化曲线 耐蚀性 稀土转化膜 “相对环面积”

中图分类号 TQ153 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)01-0049-03

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF RARE EARTH METAL (REM) CONVERSION FILMS ON LY12 ALLOY WITH CYCLIC ANODIC POLARIZATION CURVES

YU Xingwen, CAO Chu'nan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Science, Shenyang 110016)

ABSTRACT A new method for studying corrosion resistance of conversion films was developed with cyclic anodic polarization curves in this paper. Technological process of rare earth metal (REM) conversion films on LY12 alloy was introduced. The corrosion resistance of REM conversion films was examined by salt solution immersion test and cyclic anodic polarization curves. The results obtained from cyclic anodic polarization curves could be consistent with the result of salt solution immersion test when the appositive area of cyclic anodic polarization curves was used to evaluate the corrosion resistance of the conversion films.

KEY WORDS cyclic anodic polarization curves, corrosion resistance, REM conversion film, relative area of cyclic curves

近半个世纪以来,铬酸盐在 Al 合金的防腐处理中发挥了重要作用,但近二十年来,随着人类环境意识的增强,人们逐渐认识到了铬酸盐由于自身毒性(致癌)而造成的严重环境污染问题,各国政府都在逐渐限制或禁止铬酸盐的应用,为此,国内外近些年来开展了 Al 合金表面稀土转化膜的研究工作,澳大利亚航空研究室材料科学部的 Hinton、美国南加利福尼亚大学的 Mansfeld 以及国内北京科技大学的李久青等在 Al 合金表面稀土转化膜的研究中做了

大量工作^[1-4],作者也曾研究过 LY12 Al 合金表面稀土转化膜的工艺及性能,取得了可喜的结果^[5,6]。

循环阳极极化曲线是研究点蚀的有力工具^[7],本文在现有研究基础上提出了利用“相对环面积”评价 LY12 Al 合金表面稀土转化膜在 NaCl 溶液中点蚀程度的方法,并将稀土转化膜的耐腐蚀性能与其它转化膜进行了比较。

1 稀土转化膜工艺

LY12 Al 合金试样依次经过化学除油、热水清洗→化学抛光→清洗→在沸水中预处理 10min→稀土转化膜工艺→清洗→吹干等工序制备出稀土转化膜,2 种稀土转化膜工艺如表 1 所列。

国家重点基础研究专项经费资助(No G19990650)

收到初稿:1999-09-20;收到修改稿:1999-12-12

作者简介:于兴文,男,1972 年生,博士后

Table 1 Technological process of Ce^{3+} and Ce^{4+} conversion film

Conversion coatings	$Ce(NO_3)_3/g \cdot L^{-1}$	$Ce(CO_3)_2/g \cdot L^{-1}$	$H_2O_2/g \cdot L^{-1}$	Additive/ $g \cdot L^{-1}$	pH	Temperature/ $^{\circ}C$	Time/min
Ce^{3+}	3.0	-	0.3	0.02	4.0	25~30	120
Ce^{4+}	-	5.0	0.3~0.4	0.02	5.0	30~50	100

2 循环阳极极化曲线原理及试验方法

2.1 循环阳极极化曲线原理

循环阳极极化曲线是研究点蚀的一种有效方法,阳极正扫描极化曲线的抬头电势为击穿电势 E_b ,正扫描曲线与反扫描曲线交点所对应的电势为保护电势 E_{pr} ,由 E_b 可以判断点蚀发生的难易程度。 E_b 越大,点蚀越不易发生。由正扫曲线和反扫曲线所围成的环形曲线面积可以判断点蚀形成后的发展程度,环面积越小点蚀发展程度越小^[7]。但研究发现环形曲线的面积与其所对应的电势区间有关,仅凭环面积来评价点蚀发展程度不很可靠,为此本文提出利用“相对环面积”评价 LY12 Al 合金表面各种转化膜耐点蚀性能的方法,“相对环面积”的计算方法如下:

相对环面积 = 环形曲线的面积 / (电势区间)²

电势区间为扫描终止电势与保护电势之差。循环阳极极化曲线的示意图见图 1。

2.2 循环阳极极化曲线测试

利用 HDV-7C 恒电位仪、DCG-2 多功能程序给定器和 TYPE3086X-Y 记录仪组成测试系统,以饱和甘汞电极为参比电极、铂电极为辅助电极。测试环状阳极极化曲线时,先从稳定电势开始以 1 mV/s 的扫描速率向阳极电势方向扫描,当电流密度达到 1 mA/cm² 时,以同样的扫描速率从当前电极电势回扫至稳定电势。

环形曲线的面积由查方格法近似求出,即将各种转化膜循环阳极极化曲线绘于坐标纸上,横纵坐

标单位统一后数各个环形曲线内的方格数。

2.3 盐水浸渍试验

采用三平行实验(即每种转化膜均取 3 片试样进行实验),按 JB/T6073-92 进行全浸腐蚀试验。浸渍液为 3.5% NaCl 溶液;温度为 35 $^{\circ}C$;每 6 天换一次盐水,同时记录试样表面腐蚀情况,利用失重法计算各种转化膜的腐蚀速率。

3 结果与讨论

3.1 盐水浸泡实验结果

各种转化膜在盐水浸泡试验过程中表面变化情况如表 2 所列,失重法计算出的腐蚀速率结果见图 2。其中 MBV 转化膜工艺条件为: Na_2CO_3 46 g/L; Na_2CO_4 14 g/L; $KMnO_4$ 4.0 g/L;温度 90~95 $^{\circ}C$;时间 3~5 min^[8]。Alodine 转化膜工艺条件为: $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 31.8 g/L; NaF 5.0 g/L; $K_2Cr_2O_7$ 10.6 g/L; HCl 4.8 g/L; pH 1.7~1.9;温度 50 $^{\circ}C$;时间 1~5 min^[8]。

由表 2 可见,浸泡 3 d 后,只有 MBV 转化膜表面发生了腐蚀,其它转化膜表面没有发生变化。浸泡 7 d 后,2 种稀土转化膜和 Alodine 转化膜已开始褪色,14 d 后表面开始腐蚀,说明 2 种稀土转化膜的耐腐蚀性能和 Alodine 转化膜相近,MBV 转化膜最差。

从图 2 腐蚀速率看,2 种稀土转化膜和 Alodine 转化膜相差不大,与空白试样相比腐蚀速率降低十几倍,MBV 转化膜耐腐蚀性能较差。

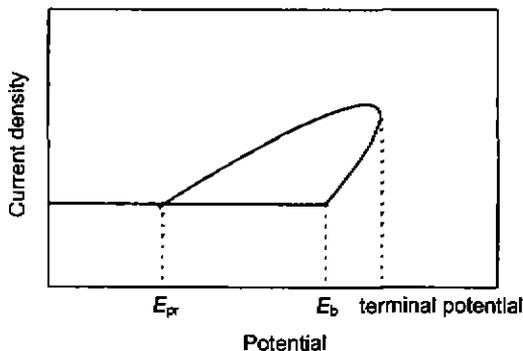


Fig.1 Model for cyclic anodic polarization curve

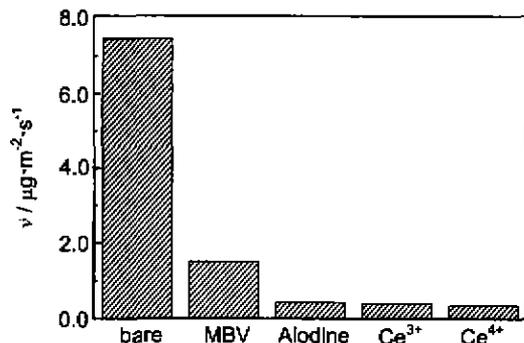


Fig.2 Corrosion rate of various conversion films

Table 2 The results of salt solution immersion test for various conversion films

time/d	Bare sample	MBV film	Alodine film	Ce ³⁺ conversion film	Ce ⁴⁺ conversion film
1	corroded seriously	No change	No change	No change	No change
3		Large amount of white pittings on the edge	No change	No change	No change
7		began to be corroded	The color of the film became light unsuccessfully	The color of the film became light	The color of the film became light
14		corroded seriously	More flow paths	Few pittings on the edge	white pittings on the surface
21		corroded more seriously	corroded on the spots with flow paths	The surface corroded on the spots with light color	corroded on the spots with light color
28			corroded seriously	More white pittings	More and bigger white pittings

Table 3 The results obtained from cyclic anodic polarization curves of various conversion films

	Bare sample	MBV	Alodine	Ce ³⁺ conversion coating	Ce ⁴⁺ conversion coating
E_b/V	-0.70	-0.60	-0.53	-0.49	-0.57
Area of cyclic curves	407	113	162	130	170
Potential range/V	0.30	0.38	0.47	0.53	0.53
Appositive area of cyclic curves	4522	783	733	463	605

3.2 循环阳极极化曲线

图 3 为 LY12 Al 合金表面各种转化膜循环阳极极化曲线. 各种转化膜的击穿电势 E_b 、环面积、电势区间以及相对环面积列于表 3.

表 3 数据可见, 仅从环面积来看, MBV 转化膜在各种转化膜中环面积最小, 耐点蚀能力应是最强的. 可在盐水浸泡试验中 MBV 转化膜首先被腐蚀, 而且随浸泡时间的延长 MBV 转化膜腐蚀程度也最严重. 因此仅凭环面积判断转化膜耐腐蚀性能不很可靠. 如果用相对环面积来衡量各种转化膜耐腐蚀性能就可得出很好的规律性, 其结果与盐水浸泡试验结果相吻合.

4 结论

稀土转化膜提高了 LY12 Al 合金的耐腐蚀性能. 测定 LY12 Al 合金表面各种转化膜在 NaCl 溶液中的循环阳极极化曲线, 用相对环面积衡量各种转化膜耐腐蚀性能可得出很好的转化膜耐腐蚀规律性.

参考文献:

- [1] B R W Hinton. Corrosion, 1989, 45(1):12
- [2] F Mansfeld. Materials Sci. and Engineering, A 1995, 198:51
- [3] F Mansfeld. Thin Solid Films, 1995, 270(1-2):417
- [4] 李久青, 田虹, 卢翠英. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(2):98
- [5] 于兴文, 周德瑞, 尹钟大等. 中国有色金属学报, 1999, 9(1):73
- [6] 于兴文, 周育红, 周德瑞等. 高技术通讯, 1998, 8(7):35
- [7] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法. 化学工业出版社, 1988. 187

[8] 高云震, 任继嘉, 宁福元. 铝合金表面处理. 冶金工业出版社, 1991. 199

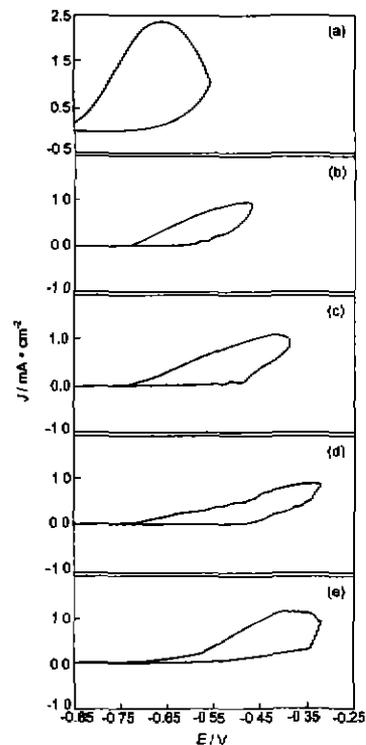


Fig. 3 Cyclic anodic polarization curves of various conversion films. (a) bare, (b) MBV, (c) Alodine, (d) Ce³⁺ conversion coating, (e) Ce⁴⁺ conversion coating