

某固定部位无镀层	该部位有应力;粗化不足或无翻动;该部位清洗时不易清洗彻底	挂具接触点处镀层被“烧蚀”	挂具的接触点面积太小,导致电阻太大,化学镀层太薄而初始电流过大;化学镀后放置过久,镀层钝化
镀层起泡或结合力差,露塑	粗化不足或粗化后清洗不佳;塑料本身有应力或回料太多,牌号不对;敏化与活化不良或清洗不佳;工件表面脏污未除净;脱膜剂影响或注塑条件不当;零件翻动不够、凸部清洗过度;有气体附在工件表面	产品变形	操作温度过高,尤其粗化温度不宜过高;塑料太薄;挂具触点弹性太大;烘温过高
表面粗糙或有细麻砂	模具光洁度不够;粗化过度;活化液、化学镀液或电镀液中悬浮物过多;化学镀液已自分解	化学镀后表面有粉状物	化学镀反应过快;络合剂、稳定剂不足

收稿日期:2001-04-09

·化学转化膜·

LY12 铝合金钼酸盐转化膜及其耐蚀性

Molybdate Conversion Coatings on LY12 Aluminum Alloy and Its Corrosion Resistance

王 成, 江 峰 (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: 应用电化学方法研究了 LY12 铝合金钼酸盐转化膜的成膜过程及其在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性。结果表明,钼酸盐转化处理成膜工艺简单,经钼酸盐转化处理的铝合金的耐蚀性能提高,转化处理提高了铝合金的抗点蚀能力。电位-时间曲线表明钼酸盐转化膜成膜较为顺利。分析了膜的形成机理及耐蚀机理。

关键词: 铝合金;钼酸盐;转化膜;电化学

Abstract: The forming process of the molybdate conversion coatings on LY12 aluminum alloy is electrochemically studied, and its corrosion resistance in 3.5% NaCl solution is also investigated. The experimental results show that the conversion coating forming process is simple and the corrosion resistance of the treated alloy is increased, and the pitting corrosion resistance of aluminum alloy is improved as well. The potential/time curves indicate that the formation of molybdate conversion coatings is going on smoothly. And the mechanisms of the coatings formation and corrosion resistance are also analyzed.

Keywords: Aluminum alloy; Molybdate; Conversion coating; Electrochemistry

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-4742(2001)05-0016-03

1 前言

LY12 铝合金广泛用于航空航天工业,主要用于飞机的蒙皮。但由于其成分中含有 Cu、Zn、Mn、Fe 等合金元素,耐蚀性能较差,特别是在含 Cl⁻ 离子的海洋性大气条件下,极易发生点蚀等局部腐蚀。必须进行表面处理来提高其耐蚀性。铬酸盐处理工艺是铝合金的最为有效的方法。但由于铬酸盐是一种致癌物质,因此,开发有效的无毒铝合金表面处理技术替代传统的铬酸盐处理工艺具有重要意义。由

于钼酸盐的低毒性,自上个世纪 50 年代以来作为金属材料的缓蚀剂,国内外广大学者进行了大量的研究^[1,2]。钼酸盐转化膜的研究多集中于锌和电镀钢的研究^[3~5],而对铝合金的钼酸盐转化膜的研究相对较少。本文在前人研究的基础上开发出一种铝合金钼酸盐化学转化膜,并测试其耐蚀性。

2 实验方法

实验所用的材料为 LY12 硬铝合金,其化学成分 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,采用碱性除油^[6],洗净,放入钼酸盐化学转化膜处理液中,10min 后取出,用蒸馏水冲洗干净,干燥。

采用电位-时间曲线测试钼酸盐转化膜的成膜过程中电位随时间的变化,探讨成膜动力学。

应用美国 Parc 公司的 M352 电化学测试系统对所得的钼酸盐转化膜进行极化曲线测试,工作电极面积为 10mm × 10mm,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),测试溶液为 3.5% NaCl 溶液,动电位扫描速度为 0.3mV/s。试样测量前在溶液中稳定 5min,测试结束后利用相应的计算机软件拟合,求出腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 i_{corr} 、阳极塔菲尔斜率 b_a 和阴极塔菲尔斜率 b_c 等电化学参数。

3 结果及讨论

3.1 成膜工艺的确定

通过大量的实验确定 LY12 铝合金钼酸盐转化处理工艺如下:

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, g/L	8
NaF, g/L	1
氧化剂 A, g/L	4
促进剂 B, g/L	1
pH 值	4.0
T	室温
t, min	10

LY12 铝合金经过上述处理后,表面形成一种黄色的钼酸盐化学转化膜,与基体结合牢固。

3.2 电位-时间曲线测试

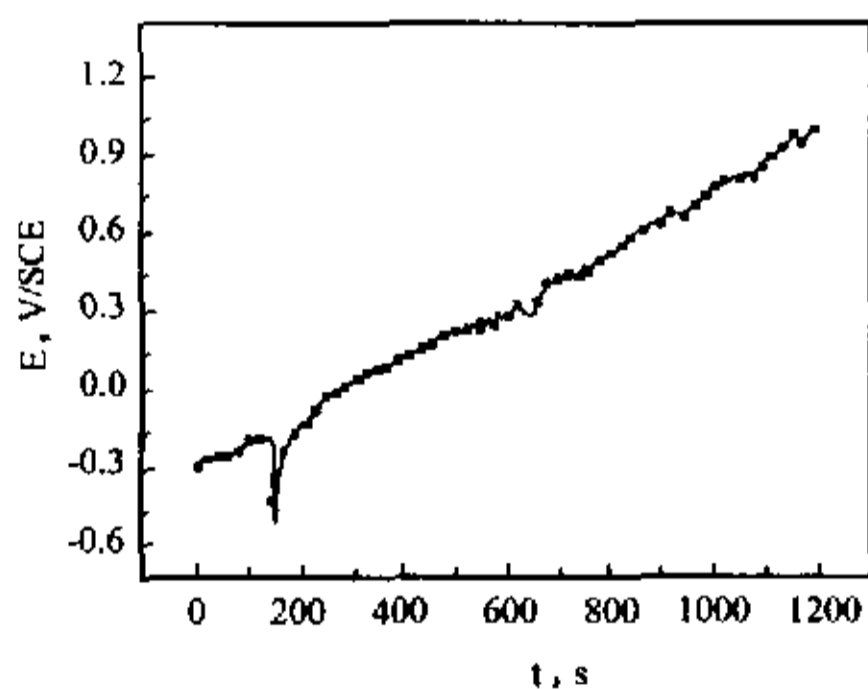


图1 LY12 铝合金钼酸盐处理过程中的 E-t 曲线

图1是铝合金钼酸盐处理过程中的电位-时间曲线。可见,当铝合金浸入到钼酸盐处理液中时,电位随着浸泡时间的延长不断正移,表明一开始就在

其表面形成了转化膜。当处理时间为 160s 后,电位出现了负移,达到一个最小值后继续不断上升,表明铝合金钼酸盐转化处理过程进行较为顺利。从总体上看,电位与处理时间之间存在一种线性关系。

3.3 转化膜极化曲线测试

图2是空白铝合金及经过钼酸盐处理的铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线图。可见,空白铝合金的阳极表现出活性溶解,而经过钼酸盐处理的铝合金腐蚀电位负移,阳极表现出钝化特征,说明腐蚀的阳极过程在钼酸盐转化处理后得到明显的阻滞。腐蚀电位与点蚀电位有一定程度的分离,表明抑制了铝合金的点腐蚀^[7]。阴极极化分支向低电流密度方向移动,表明在一定程度上抑制了铝合金的阴极氧还原,阴极过程也受到一定的阻滞,但不如阳极明显。

表1列出了电化学极化曲线的拟合结果。由表中的数据可以看出,经过钼酸盐处理的铝合金的腐蚀电流密度较空白铝合金的腐蚀电流密度降低了许多,表明有效提高了铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性。阳极塔菲尔斜率增大,而阴极塔菲尔斜率降低,表明对铝合金的电极反应过程也有所影响。

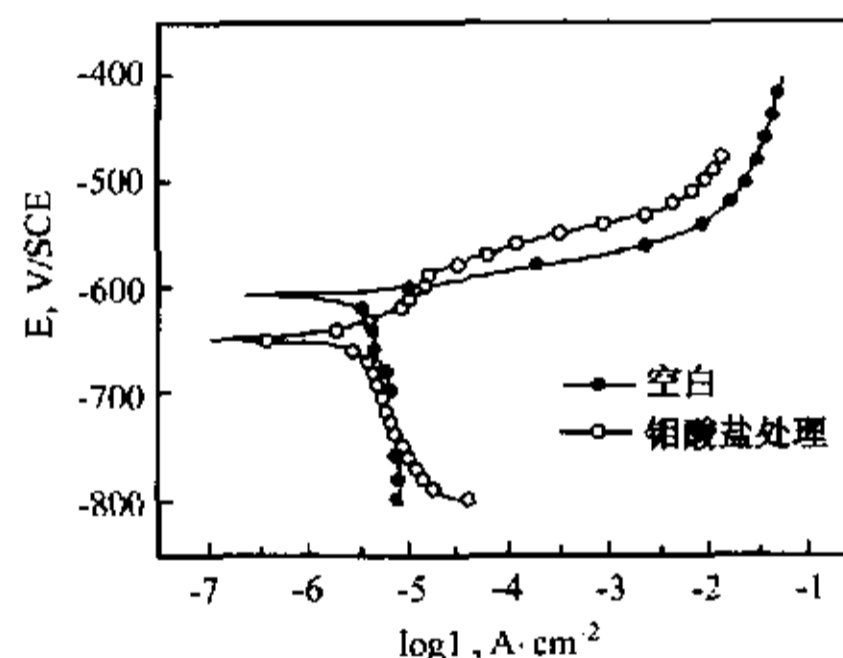


图2 LY12 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

表1 电化学极化曲线拟合结果

试样	E_{corr} , mV	i_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	b_a , mV	b_c , mV
空白	-608	6.85	24	101
钼酸盐处理	-648	2.35	48	50

3.4 钼酸盐转化膜成膜机理及耐蚀机理分析

铝合金在氟化物存在的酸性溶液中,发生腐蚀反应,阴极过程主要是氢的析出: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$,阳极发生铝的溶解: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ 。钼酸盐在酸性介质中具有氧化性^[8],铝是活泼金属,当铝暴露在含有钼酸盐的酸性介质中时,铝会还原钼酸根,生成钼的化合物和铝的氧化物构成了钼酸盐转化膜,在实验

过程中观察到铝合金试片附近的溶液变成蓝色,并有气泡析出,表明发生了氢气的析出和钼酸根离子的还原。氟离子与铝离子有较强的络合能力而使铝离子离开金属表面,暴露出新鲜的铝合金;另一方面,溶液中添加的氧化剂进一步加速了铝合金的腐蚀反应,为膜的形成创造了有利条件。添加剂的作用则在于优化钼酸盐转化膜的成膜动力学。

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^[9]。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。而经过钼酸盐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,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,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,而经过钼酸盐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。

4 结论

(1) 以钼酸铵为主盐的 LY12 铝合金成膜液主要成分: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 8g/L, NaF 1g/L, 氧化剂 A 4g/L, 促进剂 B 1g/L, pH 值 4.0, 室温, 10min。

(2) 钼酸盐处理工艺简单,成膜速度快,膜的耐蚀性能好,对铝合金的点蚀有较好的抑制作用。

参考文献:

[1] Rajendran S, Apparao B V, Palaniswamy N. Syner-

gistic Effect of Molybdate and Zn^{2+} on the Inhibition of Corrosion of Mild Steel in Neutral Aquous Environment[J]. J Electrochem Soc India, 1998, 47(1): 43-48.

- [2] 郭良生,黄霓裳,余兴增. 钼酸钠-磷酸盐对碳钢的协同缓蚀作用机理[J]. 材料保护, 2000, 33(2): 39-40.
- [3] Treacy G M, Wilcox G D, Richardson M O W. Behavior of Molybdate-Passivated Zinc Coated Steel Exposed to Corrosive Chloride Environment[J]. J Appl Electrochem, 1999, 29(5): 647-654.
- [4] Tang P T, Bech-Nielsen G, Moller P. Molybdate Based Passivation of Zinc[J]. Trans Inst Met Finish, 1997, 75(4): 144-148.
- [5] 韩克平,方景礼. 用 XPS 和 AES 研究锌表面彩色防腐膜[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(1): 41-45.
- [6] 孟德军. 汽车铝合金厢体的氧化与涂装[J]. 材料保护, 2000, 33(3): 41-42.
- [7] 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 Internal Congress on Metallic Corrosion, Toronto, 1984[C]. Toronto: NRCC Publication, 1984, 4: 144-150.
- [8] Moshier W C, Davis G D. Interaction of Molybdate Anions with the Passive Film on Aluminum[J]. Corrosion, 1990, 46(1): 43-50.
- [9] Chen G S, Gao M, Wei R P. Microconstituent-Induced Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024-T3. Corrosion, 1996, 52(1): 8-15.

收稿日期: 2001-04-01

欢迎订阅《材料保护》(月刊)

《材料保护》是一本面向表面处理及其相关行业的实用技术类杂志。1960年创刊,国内外公开发行人。由中国表面工程协会、中国腐蚀与防护学会、中国机械工程学会表面工程分会和武汉材料保护研究所主办。大16开本,正文64页,每月15日出版。已连续多年荣获国家、部、省、市优秀科技期刊一等奖。属中文核心期刊,中国科技论文统计用刊,《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》收录期刊。及时报道国内外表面处理行业发展的方向和最新科技成果及新技术应用成果等。主要内容有:电镀、化学镀、转化膜、涂料涂装、腐蚀与防护、热喷涂、气相沉积与离子注入、化学热处理与激光表面改性等。

邮发代号: 38-30, 全国各地邮政局(所)订阅, 8元/册。

地址: 武汉市宝丰二路126号 邮编: 430030 联系人: 王宇

电话: 027-83641679, 83330037 传真: 027-83638752

http: //www. csec-mp. com E-mail: mp@csec-mp. com