

2002-02-28

An Investigation of Inhibition Mechanism of Cerium for Aluminum Alloy 2024-T3

Min hua SHAO

Yan FU

Rong gang HU

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Min hua SHAO, Yan FU, Rong gang HU, Chang-jian LIN. An Investigation of Inhibition Mechanism of Cerium for Aluminum Alloy 2024-T3[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(1): 15-21.

DOI: 10.61558/2993-074X.1444

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Al 合金铈盐转化膜缓蚀机理研究

邵敏华,付 燕,胡融刚,林昌健*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,化学系,材料科学与工程系,福建 厦门 361005)

摘要: Ce 盐作为一种环境友好的 Al 合金缓蚀剂日益受到重视,但缓蚀机理还不很清楚.本文应用自行研制的扫描微参比电极技术(SMRE),原位测量经 CeCl_3 处理和未处理过的 2024-T3 Al 合金表面微区电位分布,并用扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线能量散射谱(EDS)表征样品形貌特征,结合其它电化学技术,对 Ce 盐缓蚀机理作了深入探讨.结果表明,经 Ce 盐处理的 Al 合金表面可形成一层不均匀分布的转化膜,抑制了 O_2 和电子传输,表现为一种优良的阴极缓蚀特性.

关键词: 铈盐;Al 合金;缓蚀剂;扫描微电极技术

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A

从上世纪初起,6价 Cr()化合物就被广泛地用作各种型号 Al 合金的缓蚀剂.然而 Cr()化合物被认为是一种剧毒和强致癌物质.基于环境和健康的要求,从 1982 年起 Cr()化合物就被环境保护组织(EPA)禁止使用.因此,迫切需要一种高效、无毒的替代品. Hinton 和 Arnott 等人的研究表明,多种稀土金属盐(La^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+} 等)对 Al 合金均有明显的缓蚀作用,特别是 3 价 Ce 盐被认为是 Cr()盐的理想替代品^[1~4].

在含有 $50 \sim 10\,000 \times 10^{-6}$ 的 CeCl_3 或其它 3 价 Ce 盐的 NaCl 溶液中,Al 合金的腐蚀速度要比在不含 Ce 盐的 NaCl 溶液中至少低一个数量级^[4]. Hinton^[1]和 Isaacs 等人^[5]认为,在溶液中富含 Ce 的氧化膜会逐渐取代 Al 合金表面已有的 Al_2O_3 膜,这种富含 Ce 的氧化膜比 Al_2O_3 具有更好的耐蚀性能.最近的研究表明^[4,5],Ce 主要富集在 Al 合金的第二相颗粒上.而 Al 合金发生局部腐蚀时,大部分的第二相颗粒作为阴极反应的场所.由于 Ce 氧化膜的存在,大大抑制了阴极反应的发生,因而可以认为 3 价 Ce 盐是一种阴极缓蚀剂.

目前,对于 Ce 盐的缓蚀作用机理研究受到广泛关注^[4~10].本文应用扫描微参比电极(SMRE)技术,扫描电子显微镜(SEM)及 X-射线能量散射谱(EDS)对 Ce 盐的缓蚀机理进行了比较深入的研究.

1 实验方法

样品为由厦门航空公司提供的 2024-T3 Al 合金(质量分数/(%): 4.5 Cu, 2.0 Mg, 0.5

收稿日期:2001-05-23

* 通讯联系人:Tel:0592-2189354 E-mail:cjlin@xmu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(59871043)资助项目

Fe, 0.8 Mn, 0.8 Si). 样品制成直径 8 mm, 高 3 mm 的圆柱体, 用环氧封固在有机玻璃电极套中. 样品经 300[#], 600[#] 和 800[#] 砂纸逐级打磨后, 用 1 μm Al₂O₃ 粉抛光至镜面 (电镜实验用样品抛光至 0.05 μm). 经无水乙醇和去离子水超声波清洗后, 放在干燥器中备用. 所用试剂为分析纯 NaCl 和 CeCl₃ · 7H₂O, 为使两种溶液中氯离子浓度相等, 配置的 NaCl 溶液浓度为 CeCl₃ · 7H₂O 的 3 倍, 分别为 0.01 mol/L 和 1.242 g/L. 试样浸泡在配制的 CeCl₃ 溶液中 3 d 后取出, 用蒸馏水冲洗后置于干燥器中备用.

电化学测试系统由三电极系统, 263A 恒电位仪和 5210 频响分析仪 (FRA) 组成. 动电位极化曲线测定时电位扫描速度为 1 mV/s. 阻抗测定频率范围为 0.1 Hz ~ 100 kHz. 辅助电极为铂片. 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 样品表面形貌和成分分析分别由 Philips XL30 扫描电子显微镜 (SEM) 和 Phoenix 60S X-射线能量散射谱 (EDS) 完成.

用自行研制的扫描微参比电极测定系统测量电极表面微区电位分布. 本系统的工作原理和操作步骤在有关文献中已有详述^[11]. 扫描面积为 2 mm × 2 mm. 每 10 min 扫描一次, 实验温度约为 20

2 结果和讨论

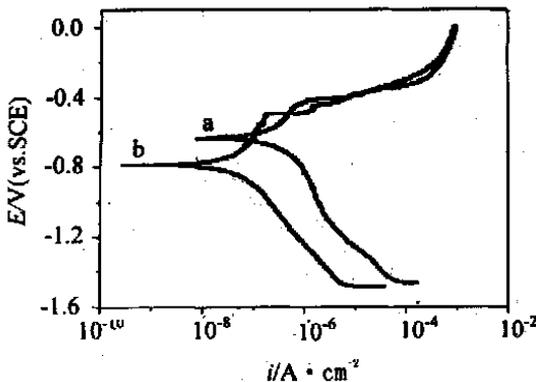


图 1 Al 2024-T3 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线, 样品未经 CeCl₃ 处理 (a), 经 CeCl₃ 处理 (b) 3d

Fig. 1 Polarization curves of Al 2024-T3 in 0.01 mol/L NaCl, the sample untreated (a) and treated (b) with CeCl₃ for 3d

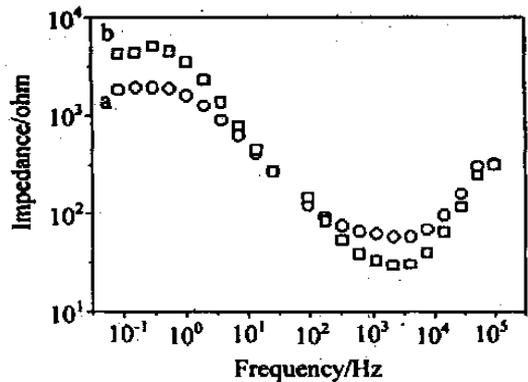


图 2 Al 2024-T3 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的 Bode 图, 样品未经 CeCl₃ 处理 (a), 经 CeCl₃ 处理 (b) 3d

Fig. 2 EIS "Bode plots" of Al 2024-T3 in 0.01 mol/L NaCl, the sample untreated (a) and treated (b) with CeCl₃ for 3d

2.1 电化学测试

图 1 为 Al 2024-T3 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的阳极极化曲线. 如图所示, 经 CeCl₃ 溶液处理 3 d 的样品, 其腐蚀电位 E_{corr} 比未处理过的负移约 150 mV, 腐蚀电流密度也降低约 2 个数量级, 且 E_{corr} 和点蚀电位 E_p 的差值 ($E_p - E_{\text{corr}}$) 变大. 一般认为, $E_p - E_{\text{corr}}$ 越大, Al 合金的耐蚀性能 (特别是耐点蚀性能) 越好. 腐蚀电位的负移, 使得 Al 合金样品在 NaCl 溶液中处于其钝化区, 在开路状态下不会发生腐蚀^[4]. 从图 1 还可看到, 经 CeCl₃ 处理过的样品, 其极化曲线

阴极支向低电流密度方向移动 1~2 个数量级,而阳极支却没有明显变化.这表明,Al 合金表面形成的含 Ce 的转化膜对阴极反应起到很好的抑制作用.

从阻抗谱(图 2)可看出,在低频端,经 CeCl_3 处理过的样品其阻抗比未处理过的样品要高,也说明了经 Ce 处理过的样品具有较好的耐蚀性.

2.2 电极表面微区电位分布测试

图 3 是未经 CeCl_3 处理的 Al 2024 样品在 0.01 mol/L NaCl 溶液中随时间变化的电位分布图.当样品刚浸入溶液(0 h)时,Al 合金表面就已经发生微点腐蚀,这在电位分布图中表现为比较多的电位峰形成(图 3a),但这些电位峰都比较低,最高为 1.2 mV.此后,电位差随浸入时间的延长而上升.在浸入大约 2 h 后,电位峰达到最大 2.9 mV(图 3b).随后电位峰开始下降,大约 2.5 h 后,电位达到一个比较稳定的值 2.4 mV(图 3c).这个电位峰会保持相当长的一段时间(本实验 12 h 后电位峰仍不会有太大变化).在整个实验过程中,发现有些电位峰随着时间的延长而发展,有些则消失或降低. SMRE 的实验结果表明,即使在开路电位状态下,微点腐蚀就已经在 Al 合金表面发生.表明合金表面存在优先腐蚀的活性点.这些活性点大部分和第二相颗粒有关. Liao 和 Wei 等人认为所有的第二相颗粒相对于 Al 合金基底,不管起始是作为阳极还是阴极,最终都变为阴极,使得和颗粒相接触的 Al 合金基底发生局部腐蚀^[12].

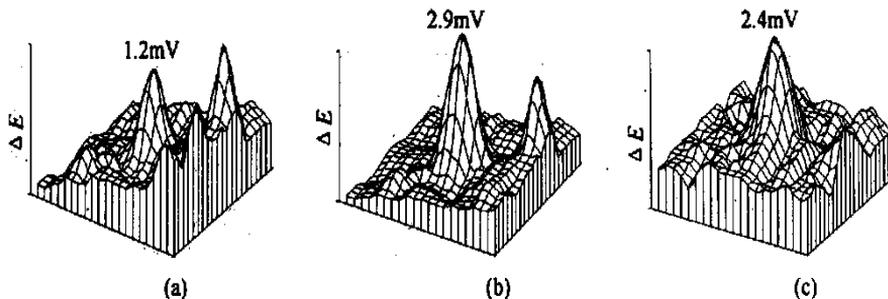


图 3 Al 2024-T3 在 0.01 mol/L 在 NaCl 溶液中开路状态下随时间的变化的电位分布图

Fig. 3 SMRE imaging of Al 2024-T3 in 0.01 mol/L NaCl at open-circuit potential after immersion for 0 h (a), 2 h (b) and 2.5 h (c)

图 4 是未经 CeCl_3 处理的样品在 CeCl_3 溶液中随时间变化的电位分布图.样品刚浸入溶液时,图 4a 和 3a 相似,也出现比较多的电位峰.电位最高为 1.8 mV.然而,随着时间的延长,电位峰值不升反降.2 h 后,电位差降到 0.8 mV.8 h 后,在电位分布图上已观察不到明显的电位峰,表明局部腐蚀已经停止.这是因为随着时间的延长,在更多的第二相上形成含 Ce 的转化膜,而且膜层逐渐变厚,阻止了阴极反应的进行.因为 Cl^- 在电极表面的不均匀吸附是引起局部腐蚀的主要原因,而阳离子 Ce^{3+} 具有成膜缓蚀功能,这两种离子在溶液中互相竞争,互相抑制.这种动态竞争过程在 SMRE 实验中表现为:样品刚浸入 CeCl_3 时,由于 Ce 的转化膜还来不及形成, Cl^- 起着主导作用,因而电位分布图显示样品表面具有较多的活性点(图 4a).随着 Ce 转化膜的逐渐形成,活性点数量的腐蚀强度也随之减小.最后(8 h),Ce 转化膜基本上抑制住了 Cl^- 的不均匀吸附,在电位分布图上也就观察不到电位峰.

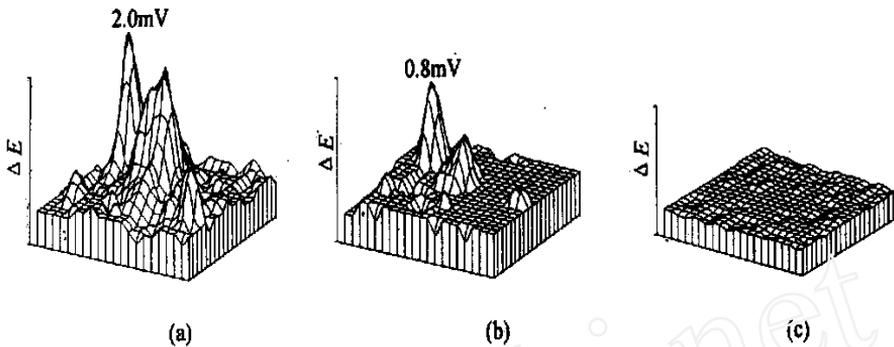


图 4 Al 2024-T3 在 1.242 g/L CeCl₃ 溶液中开路状态下时间变化的电位分布图

Fig. 4 SMRE imaging of Al 2024-T3 in 1.242 g/L CeCl₃ at open-circuit potential after immersion for 0 h (a), 2 h (b) and 8 h (c)

经 CeCl₃ 处理 3 d 的 2024Al 合金刚浸入 0.01 mol/L NaCl 时,在 SMRE 扫描实验中没有观察到明显的电位峰.说明处理后的合金耐蚀性明显提高.12.5 h 后的电位分布图上有很低电位峰出现(见图 5),但这些电位峰值基本上不会随时间上升.这些腐蚀活性点的出现是由于 Ce 转化膜在 Al 合金表面不均匀分布造成的.扫描电镜实验表明,和未经 Ce 处理过的样品一样,这些活性点也和第二相颗粒有关.在转化膜形成过程中,某些阴极(第二相)区 pH 值上升很快,超过 Ce 的成膜条件,使得这些颗粒及其周围基底上的转化膜薄而且不连续.在侵蚀性介质中,这些位置优先发生腐蚀^[13].尽管如此,第二相颗粒上的 Ce 转化膜还是可以起到抑制阴极反应的作用,使得腐蚀电位峰不会象图 3 那样快速上升.

2.3 SEM 实验

图 6a 和 b 分别是未处理过的 Al 合金样品和用 CeCl₃ 处理 3 d 的样品在 0.01 mol/L NaCl 中浸泡 2 h 的 SEM 形貌图.未处理过的样品表面已经产生了许多大而且深的点蚀坑,说明已经发生比较严重的局部腐蚀.处理过的样品表面只有少数很浅的腐蚀坑,而且相当一部分的蚀坑明显地被一层薄膜覆盖而显得很模糊,表明这些蚀坑是在用 CeCl₃ 处理过程中形成的.从图 6b 还可看到在 Al2024 合金表面有许多长度为 2~10 μm 的椭圆形白色颗粒.经 EDS 表征分析,证明为 Ce 和 Al 的混合氧化物.按照 EDS 成分分析数据计算可知,Ce 绝大部分以 4 价氧化物 CeO₂ 的形式存在,且 CeO₂ 和 Al₂O₃ 的物质的量之比约为 4:1.这些颗粒在合金表面上分布很不均匀,主要集中在腐蚀比较严重的第二相及其周围的基底上,即如图 7 所见,在一个周围合金基底发生严重腐蚀的含铜金属间颗粒上和颗粒周围聚集了许多这种氧化物颗粒.这种氧化物颗粒的形成可能是因为发生局部腐蚀的区域 pH 上升,Ce³⁺ 首先在这些地方富集,反应生成

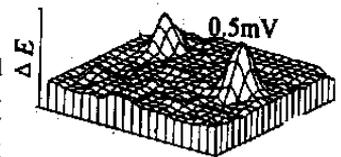


图 5 经 CeCl₃ 处理的 Al 2024-T3 在 0.01 mol/L NaCl 中浸泡 12.5 h 后的电位分布图

Fig. 5 SMRE imaging of treated Al 2024 in 0.01 mol/L NaCl after immersion for 12.5 h

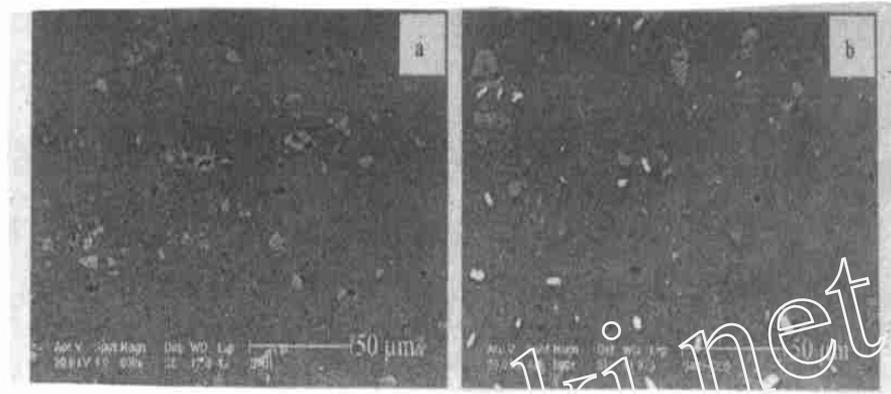


图 6 Al 2024-T3 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中浸泡 2 h 后的 SEM 图,样品未经 CeCl_3 处理(a),经 CeCl_3 处理(b) 3 d

Fig. 6 SEM micrography of Al 2024-T3 after 2 h in 0.01 mol/L NaCl;the sample untreated (a),treated (b) with CeCl_3 for 3 d

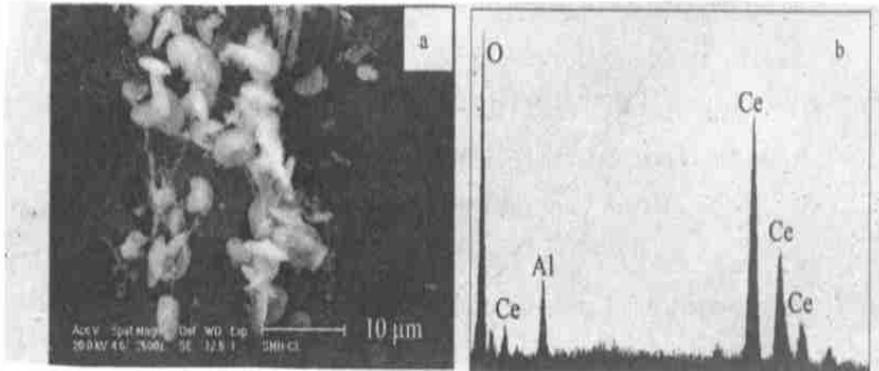
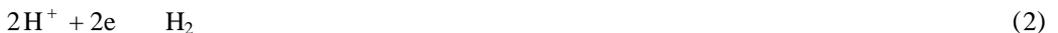
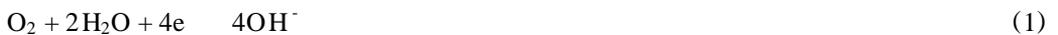


图 7 富含 Ce 的氧化物颗粒 SEM 图(a)及其 EDS 谱(b)

Fig. 7 SEM micrography of some Ce oxides particles around a Currich intermetallic compound (a) and their corresponding EDS spectrum (b)

价/ 价氧化物或水合氢氧化物.若局部腐蚀仍持续进行,pH 值就会一直满足 Ce 氧化物的形成条件.这些氧化物富集在一起,不仅仅形成薄的 Ce 氧化物膜,而是越集越大,越集越厚,最终形成这种白色氧化物颗粒.

综上所述,Al 2024 表面 Ce 转化膜分布很不均匀. Al 合金浸入 CeCl_3 溶液后,第二相颗粒和基底形成局部微电池.在第二相上发生阴极反应(本实验条件下,(1)是主要的阴极反应):



使得第二相周围的 pH 值上升,达到 Ce 转化膜的形成条件时, Ce^{3+} 就会通过反应(3)形成水合氧化物.



值得注意的是, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 有可能继续发生反应, 形成 Ce_2O_3 , $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 及 CeO_2 等不同氧化物或氢氧化物, 具体讨论将另文阐述. Ce 转化膜覆盖在第二相颗粒上, 阻止了溶液中的溶解氧向阴极扩散, 也阻止了电子的传输. 使得 Al 2024 的耐点蚀性能大大提高.

3 结 论

1) 扫描微参比电极技术 (SMRE) 能够敏感地检测到在 CeCl_3 溶液中, Al 合金表面 Ce^{3+} 和 Cl^- 相互竞争吸附和缓蚀/ 侵蚀作用的动态过程.

2) 三价铈盐是一种良好的 Al 2024 阴极缓蚀剂. 在一定 pH 值条件下, Ce^{3+} 通过反应在含 Cu 的第二相颗粒上生成富含 Ce 的转化膜层. 这层转化膜可阻止 O_2 和电子向第二相颗粒 (阴极) 的传输, 大大抑制了阴极反应, 从而使得 Al 合金的腐蚀速度大幅降低.

An Investigation of Inhibition Mechanism of Cerium for Aluminum Alloy 2024-T3

SHAO Min-hua, FU Yan, HU Rong-gang, LIN Chang-jian*

(State Key Lab. Phys. Chem. Solid Surf., Dept. Chem., Dept. Mat. Sci. and Eng.,
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: Cerium compounds are promising inhibitors for aluminum alloy. However, the inhibition mechanism is not very clear. Scanning microreference electrode (SMRE) technique was used to probe the potential imaging of Al 2024-T3 in NaCl and CeCl_3 solution. The results of SMRE showed that in NaCl solution a severe localized corrosion occurred on the surface of Al 2024 specimen at once and maintained for a long time. The corrosion activity of Al alloy in CeCl_3 decreased with immersion time and disappeared finally. Additionally, the competition of inhibition and aggression between Ce^{3+} and Cl^- on Al alloy was in situ monitored in CeCl_3 by SMRE. The corrosion of Al 2024 treated with CeCl_3 did not occur until it was immersed in 0.01 mol/L NaCl for 12.5 h. Polarization curves and EIS also showed the resistance of the treated Al alloy to localized corrosion apparently raised. Scanning electron microscopy (SEM) imaging showed that the Ce conversion films covered on the alloy surface were non-uniform, and most Ce concentration located on the Cu-rich particles which acted as cathodic sites generally. The Ce conversion films inhibited the localized corrosion of Al 2024 by blocking the transmission of O_2 and electron to the second phase particles.

Key words: Aluminum alloy, Cerium conversion coating, Scanning microreference electrode, Inhibitor

References :

- [1] Hinton B R W , Arnott D R , Ryan N E. Cerium conversion coating for the corrosion protection of aluminum [J]. Mater. Forum ,1986 ,9 :162.
- [2] Mansfeld F , Kim L , Shih H. Surface modification of Al-based metal matrix composites by chemical passivation[J]. Corros. Sci. ,1987 ,27 :997.
- [3] Arnott D R , Hinton B R W ,Ryan N E. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA7075 aluminum alloy against corrosion aqueous chloride solution[J]. Corrosion ,1989 ,45 :12.
- [4] Hinton B R W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts[J]. J. Alloys and Compd. ,1992 ,180 :15.
- [5] Aldykewicz 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 :3 342.
- [6] Arnott D R , Ryan N E , Hinton B R W. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibitor on 7075 aluminum alloy[J]. Appl. Surf. Sci. ,1985 ,22/ 23 :236.
- [7] Aldykewicz A J ,Davenport A J , Isaacs H S. Studies of the formation of cerium-rich protection films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods[J]. J. Electrochem. Soc. ,1996 ,143 :147.
- [8] BOhm S , Greef R , McMurray H N , et al. Kinetic and Mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry[J]. J. Electrochem. Soc. ,2000 ,147 :3 268.
- [9] Dabala M , Armelao L , Buchberger A , et al. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys[J]. Appl. Surf. Sci. ,2001 ,172 :312.
- [10] Zhang J H ,Jiang Z J , Sun J G. An initial study on the mechanism of forming rare-earth conversion coating on aluminum alloy[J]. J. Hunan Univ. ,2000 ,27 :31.
- [11] Lin C J ,Luo J L , Zhuo X D , et al. Scanning microelectrode studies of early pitting corrosion of 18/ 8 stainless steel[J]. Corrosion ,1998 ,54 :265.
- [12] Liao C M , Wei R P. Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys[J]. Electrochimica Acta ,1999 ,45 :881.
- [13] Yu X W , Cao C N , Yao Z M ,et al. Corrosion behavior of rare earth metal conversion coatings on aluminum alloy L Y12[J]. Mater. Sci. and Eng. A ,2000 ,284 :56.