

基体预处理对稀土转化膜耐蚀性能的影响

Influences of Substrate Pretreatments on Anticorrosion

Properties of Rare Earth Conversion Coatings

张建军^{1,2}, 桑延霞¹, 叶建山², 李文芳³

(1 广东药学院 医药化工学院, 广东 中山 528458;

2 华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510640;

3 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

ZHANG Jun-jun^{1,2}, SANG Yan-xia¹, YE Jian-shan², LI Wen-fang³

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong
Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, Guangdong, China;

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, South China
University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3 School of Materials Science and Engineering, South China
University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 为了优化转化膜的预处理工艺和耐蚀性能, 选用不同的预处理工艺制备了系列转化膜。通过盐雾实验评价了预处理工艺对转化膜耐蚀性能的影响, 获得两种较优工艺(4[#] 和 8[#])。采用动态极化曲线和电化学阻抗谱方法研究了经 4[#] 和 8[#] 预处理后转化膜在 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中耐腐蚀性能的变化; 借助扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDS)和润湿角测试仪, 系统研究了 4[#] 和 8[#] 预处理工艺对成膜前后表面的形貌、成分和润湿性的影响; 利用涡流测厚仪、显微硬度计和摩擦磨损试验机研究了 4[#] 和 8[#] 预处理工艺对转化膜生长速度、表面硬度和耐磨性的影响。结果表明, 较佳的预处理工艺使铝合金表面阴极点适当暴露分布均匀、润湿性好、成膜速度适中, 生成的转化膜致密完整、膜层更厚, 耐蚀性更好; 研究显示 8[#] 是较佳预处理工艺。

关键词: 预处理; 阴极点; 润湿角; 耐蚀性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.05.009

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)05-0046-07

Abstract: To optimize the preparation process and anticorrosion properties, the conversion coatings were prepared with different pretreatment processes. The influence of pretreatment processes on anticorrosion properties of conversion coatings was investigated *via* salt spray test. Two optimal pretreatment processes (4[#] and 8[#]) were obtained. Measurement of polarization curve and electrochemical impedance spectra (EIS) was used to study the corrosion resistance of film on Al alloy in 3.5% (mass fraction) NaCl solution. The morphology, elemental composition and wetting angle of the surface of uncoated and coated film after pretreatment were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS) and wetness angle measuring instrument, respectively. The conversion coatings forming speed, surface hardness and tribological property were investigated by means of eddy current thickness meter, microhardness tester and frictional wear testing machine. The results show that the pretreatment significantly affects the thickness, the completeness and the density of film by means of the wetting ability and negative points distribution of surface and also affects the corrosion resistance of conversion coatings. The research results show that 8[#] is an optimal pretreatment.

Key words: pretreatment; negative point; wetting angle; anticorrosion property

铝合金表面处理的方法较多, 但满足节能环保的工艺方法目前还在研究中, 从 20 世纪 80 年代开始, 大

多数学者认为稀土转化膜是最有可能替代铬酸盐转化处理技术的方法之一^[1]。大量研究表明稀土转化膜的

生成受很多因素影响, Jin 等^[2]和 Zhang 等^[3]认为在预处理溶液中添加氟化物等刻蚀性物质, 破坏合金表面的氧化物, 对生产完整的转化膜有重要影响; Palominol 等^[4]和 Lau 等^[5]认为, 铈的氧化物/氢氧化物会沉积在铝合金退火时生成的金属间化合物和第二相颗粒产生的阴极点, 因此预处理必须充分暴露合金表面的阴极点, 促进稀土转化膜的形成。目前达成的基本共识是, 预处理是稀土转化膜生成过程中重要的因素之一, 良好的预处理可以为后续的转化膜形成提供必要条件, 同时影响膜的耐蚀性能^[6-8]。目前国内外学者认为, 铝合金退火时生成的金属间化合物和第二相颗粒, 在铝合金表面产生阳极点和阴极点, 在预处理和成膜过程中它们参与了电化学反应, 对膜的生成和耐腐蚀性产生重要影响, 预处理过程中能否在铝合金表面得到细密均匀分布的阴极点是后续转化膜成功的关键。近 10 年来国内外学者对铝合金预处理工艺作了大量研究, 主要包括酸洗、碱洗、除灰和添加氧化剂过程, Decroly 等^[9]认为对于低铜的 6 系列铝合金, 前处理工艺应以碱洗结束目的是在铝合金表面生成导电的氧化铝胶体, 使铈的氧化物/氢氧化物能快速生成。Palomino 等^[10]发现高铜铝合金(如 2 系列和 7 系列), 碱洗时由于铜的再沉积, 表面容易生成厚的稀土转化膜, 但膜的黏附性差。Frutos 等^[11]和 Fahrenholtz 等^[12]发现如果在前处理过程中加入除灰出光这一步骤, 膜的性能得到提高。根据铝合金的 E -pH 图, 转化液的电解质 pH 值及其组成成分将直接影响铝合金表面的化学、电化学行为, 从而导致不同的清洗预处理表面, 因此铝合金预处理工艺目前未达成一个统一的标准^[13-15]。本工作采用 6063 低铜铝合金, 结合酸洗和碱洗特点, 并综合其他因素, 对预处理工艺进行优化。

1 实验材料与方法

1.1 材料与试剂

试样采用 6063 铝合金板材, 广东坚美铝型材厂(集团)有限公司提供。为方便电化学测量, 试样的非工作面用环氧树脂封装, 只露出面积为 1.0cm^2 的工作面。氯化钠(分析纯), 浓盐酸(分析纯), 重铬酸钾(分析纯)和硝酸铈(分析纯)等均为市售药品。实验用水为自制蒸馏水。

1.2 预处理方法和性能测试

采用不同预处理工艺, 应用多槽式方法, 每道工序间用蒸馏水清洗 3 次, 获得不同的铝合金表面, 具体预处理方法如下: 将铝合金试样用 180[#], 360[#], 600[#], 800[#] 和 1000[#] 水磨砂纸逐级打磨后机械抛光, 乙醇清

洗 1min 烘干制得 1[#] 试样; 将 1[#] 在强碱性溶液(NaOH (8g/L), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (12g/L), Na_2CO_3 (8g/L)) 60℃ 时超声去油处理 2min 制得 2[#] 试样; 将 2[#] 在 10% HNO_3 中浸泡 30s 制得 3[#] 试样; 将 2[#] 在 10% NaOH 中浸泡 30s 制得 4[#] 试样; 将 2[#] 浸泡在含有 10g/L 硼酸钠的(1:1)硝酸水溶液中 5min 制得 5[#] 试样; 室温下将 2[#] 浸泡在 0.05mol/L 稀硫酸水溶液中 5min 制得 6[#] 试样; 室温下将 1[#] 浸泡在混合水溶液(HNO_3 (100mL/L), Na_3PO_4 (10mL/L), HF (10mL/L), OP-10 (1.5g/L) 和 硫脲 (0.5g/L)) 中 3min 制得 7[#] 试样; 室温下将 7[#] 试样浸泡在 10% NaOH 溶液中 30s 制得 8[#] 试样。

利用莱卡光学显微镜进行金相分析; 采用 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜和 Nova NanoSEM 430 型场发射扫描电子显微镜进行表面形貌分析和成分分析。电化学测试采用 CHI-660C 电化学工作站, 使用三电极体系进行测试, 对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 在 3.5% (质量分数, 下同) NaCl (pH = 6.2) 溶液中进行。极化曲线的扫描范围为 $-1200 \sim -700\text{mV}$, 扫描速率为 0.5mV/s 。电化学阻抗谱的测量在开路电位下进行, 测量频率为 $10^{-2} \sim 10^5\text{Hz}$, 所加的交流信号幅值为 $\pm 5.0\text{mV}$ 。室温下采用 Data-physics OCA40 Micro 表面接触角测试仪进行接触角测试。采用 HVS1000 显微硬度计测定转化膜硬度, 在试样正面和反面分别取 5 个点进行测量, 然后取平均值作为转化膜硬度。根据 ASTM B117 的标准, 采用中性盐雾实验评价转化膜的耐腐蚀性能, 配置 5% NaCl 水溶液, 保持盐雾实验室温度为 35℃, 压力桶温度为 47℃, 样口与竖直方向成 30°, 喷雾压力保持在 0.1MPa。摩擦磨损实验是在 MM-200 型磨损试验机上进行, 试样尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 8\text{mm}$, 采用 20[#] 机油润滑摩擦实验, 负荷 49N, 对磨件材料为 GCr15 (HRC59~60), 尺寸为 $\phi 45\text{mm} \times 10\text{mm}$, 转速为 200r/min, 磨损时间为 30min。磨痕宽度的测定采用读数显微镜, 精度为 0.1mm。

2 实验结果

2.1 不同预处理对稀土转化膜盐雾实验的影响

图 1 为铝合金基体经 8 种预处理工艺处理后, 在相同的工艺条件^[16]下形成 Ce-Mn 转化膜, 然后进行 48h 中性盐雾腐蚀实验后的表面光学形貌。可以看出: 4[#] 和 8[#] 在中性盐雾实验中没有出现点腐蚀, 但是 4[#] 表面颜色发暗, 8[#] 表面颜色基本不变。另外发现单独采用碱洗(2[#])和单独采用酸洗(7[#])成膜后, 生成的

Ce-Mn 转化膜耐蚀性最差,和 6063 铝合金一样都出现了严重腐蚀。这表明单独碱洗或酸洗不能有效地提高转化膜的耐蚀能力,未达到预处理的要求。原因在于 2[#] 只用了高温强碱除油,由于在碱性溶液中,铝合金中的金属间化合物作为阴极点,铝作为阳极点先溶解,使得金属间化合物充分暴露;同时容易发生铜和锌的溶解再沉积反应,使得表面出现阴极点富集区,出现挂灰现象,阳极区域生成一层厚的氢氧化铝层,形成凹凸不平的表面^[17],成膜时膜层不均匀,导致膜的耐蚀性下降。7[#] 应用混合酸处理后,虽然有利于充分暴露 6063 铝合金表面的阴极点,但是同时在铝合金表面生

成了一层氧化膜,阻碍了后续的成膜反应,使得生成的膜层较薄,耐蚀性下降。观察分析采用酸碱混合预处理的方案,发现酸洗作为预处理最后一道工序(3[#],5[#]和 6[#])的方案成膜后耐蚀效果不如以碱处理的情形(4[#]和 8[#]),这可能由于 6063 铝合金是低铜铝合金,预处理工艺若以碱洗结束,在铝合金表面可生成导电的水合氧化铝胶体,使铈的氧化物/氢氧化物能快速生成;而以酸处理结束预处理时,铝合金表面氧化铝胶体少,Ce-Mn 转化膜成膜速度较慢,生成的膜层较薄,耐蚀能力低^[9]。通过盐雾实验发现,4[#]和 8[#]预处理工艺能明显提高 Ce-Mn 转化膜的耐蚀性,是较好的预处理工艺。

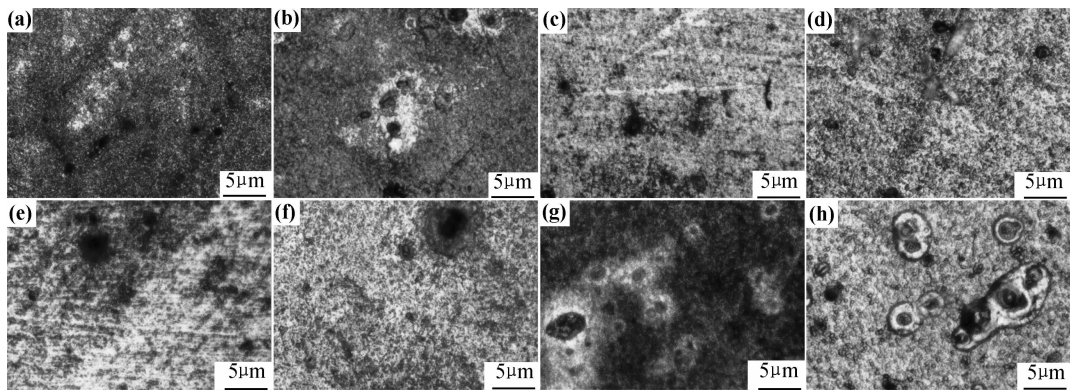


图 1 Ce-Mn 转化膜 48h 中性盐雾实验后的表面光学显微形貌 (a)1[#];(b)2[#];(c)3[#];(d)4[#];(e)5[#];(f)6[#];(g)7[#];(h)8[#]
Fig. 1 Surface morphologies of Ce-Mn conversion coating after 48h salt spray test
(a)1[#];(b)2[#];(c)3[#];(d)4[#];(e)5[#];(f)6[#];(g)7[#];(h)8[#]

2.2 4[#]和 8[#]预处理对转化膜电化学性能的影响

图 2 是 4[#]和 8[#]预处理后在相同成膜液中^[16]生成 Ce-Mn 转化膜后的极化曲线。由图 2 分析可知 4[#]和 8[#]预处理中, E_{corr} , E_{pit} , ΔE 和 $i_{corr}^{[18]}$ 分别为-850mV和-954mV,-774mV和-727mV,76mV和227mV以及 $0.2156\mu A \cdot cm^{-2}$ 和 $0.1116\mu A \cdot cm^{-2}$ 。比较 4[#]和 8[#]方案可知,4[#]方案腐蚀电流密度是 8[#]方案的两倍多,钝化区域 ΔE 远小于 8[#]方案,小孔腐蚀电位从

-774mV正移到-727mV,同时比较两个方案极化曲线的阳极分支和阴极分支,发现它们都向低电流方向漂移,8[#]方案的极化曲线的阴极分支的下降速度快,阳极分支上升速度慢,明显抑制了阴极反应和阳极反应。以上分析结果表明 8[#]方案预处理后生成的转化膜致密性更好,耐腐蚀能力更强。

图 3 是 4[#]和 8[#]预处理后在相同成膜液中生成 Ce-Mn 转化膜后的交流阻抗图。采用 $R_s(Q_{dl}(R_t(Q_cR_c)))$ ^[19, 20]等效电路图,式中 R_s 代表溶液电阻, R_c , Q_c 分别代表铈锰转化膜电阻及相应的电容, R_t , Q_{dl} 分别代表电荷传递电阻及双电层电容(考虑“弥散效应”),采用常相位角元件 CPE 表示双电层电容^[21]。CPE 阻抗的表达式为 $Z=[A(j\omega)^n]^{-1}$,其中 A 为比例因子, ω 为角频率($2\pi f$), n 为弥散指数, n 值在 0~1 之间。当 n 增大,CPE 减小时,说明膜的致密性增大,表面缺陷和针孔减少,表面更均匀,膜的介电性随之增大^[22]。由图 3 和表 1 可知,4[#]方案传质电阻 R_t 小于 8[#]方案,说明 Ce-Mn 转化膜和溶液之间的电荷转移变得更困难。8[#]方案表面电阻 R_c 和弥散指数 n_c 以及 n_{dl} 大于 4[#]方案,表面电容和双电层电容 CPE_c

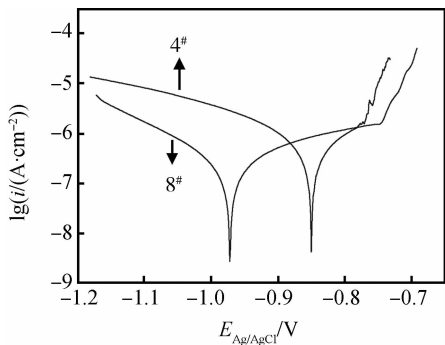


图 2 4[#]和 8[#]预处理后生成的转化膜极化曲线
Fig. 2 Polarization curves of conversion coating after pretreatment by 4[#] and 8[#]

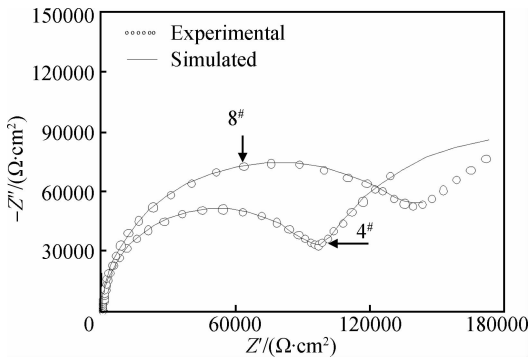


图 3 预处理后转化膜交流阻抗图

Fig. 3 EIS of conversion coating surface after pretreatment

表 1 Nyquist 图的拟合结果

Table 1 Fitting result of the Nyquist

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_t/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_c/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_c	$R_c/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(S^{0.5} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$
4 [#]	13.14	5.865×10^{-4}	0.95	170.6	4.989×10^{-5}	0.94	95.89	0.00282
8 [#]	9.915	3.203×10^{-4}	0.98	208.5	3.739×10^{-5}	0.98	141.6	0.00925

生成的膜层平整、均匀而致密，转化膜耐腐蚀能力更强。

3 分析讨论

3.1 4[#]和8[#]预处理对基体的影响

3.1.1 预处理方法对基体表面形貌和成分的影响

图4(a)为经4[#]方案处理后获得的铝合金表面SEM图。可以看出，4[#]方案处理后表面存在白点和白圈黑心形状的椭圆形区域。利用EDS分析发现，6063铝合金表面存在的白色亮点(图4(a)中1区)主要元素是Al,Fe和Si,通过6063铝合金的成分可推测出是Si,β-AlFeSi和FeAl₃相。合金表面出现β-Al-FeSi和FeAl₃相与预处理过程中的腐蚀介质、处理温度和预处理清洗时间有关,由于游离Si,Al-Fe-Si和FeAl₃等金属间化合物的晶界附近往往出现硅铁元素

和CPE_{dl}小于4[#]方案,说明8[#]方案膜层的致密性更好,表面缺陷和针孔更少,表面更平整。通过极化曲线和交流阻抗研究表明,铝合金经8[#]预处理后生成的转化膜耐蚀性能更好。

结合盐雾实验、极化曲线和交流阻抗分析可以推测出:4[#]方案处理后表面凹凸不平,使得在此基础上生成的转化膜不平整;同时表面形成局部密集的阴极点,使该区域成膜时反应激烈,成膜速度快,生成的膜疏松;4[#]预处理过程中,阴极点富集区域会发生析氢反应,形成针孔,这都降低了膜的耐腐蚀能力。按8[#]方案预处理后,表面阴极点分布均匀,成膜反应温和,

的贫乏区,此贫乏区近乎为纯铝,作为阳极,它与金属间化合物(游离Si,β-AlFeSi和FeAl₃是阴极)构成微电池,在腐蚀介质的作用下,微电池中阴极相周围的Si,Fe贫乏区中的铝(是阳极相)优先溶解,周围Al的溶解暴露了阴极相(如游离Si,Al-Fe-Si,FeAl₃)。当腐蚀条件继续恶化(如温度上升、碱洗时间长等),基体Al继续溶解,暴露的阴极相就更多。同时,6063铝合金是Al-Mg-Si系合金,含有大量的Mg₂Si相,在铝合金中Mg₂Si是阳极相,腐蚀时Mg₂Si也发生溶解,形成腐蚀坑(图4(a)中3区)^[23]。随着腐蚀坑不断发展,最终导致铝合金表面凹凸不平。根据腐蚀学理论,阴极质点周围的阳极铝,生成的Al³⁺向阴极扩散,而溶液中的OH⁻向阳极扩散,最终在阴阳极的界面沉淀出白色絮状的Al(OH)₃(图4(a)中2区),形成白圈套黑心的现象。图4(b)为经8[#]方案处理后得到的铝合金表面SEM图。可以看到,铝合金表面平整,没有观

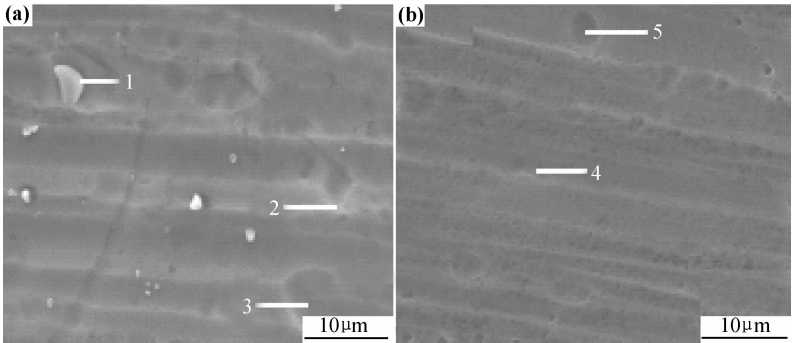


图 4 预处理后铝合金表面 SEM 图 (a)4[#];(b)8[#]

Fig. 4 SEM images of Al alloy after pretreatment (a)4[#];(b)8[#]

察到富集点,隐约出现白圈黑心形状,腐蚀坑较小。利用 EDS 对表面进行微区分析发现,图中白亮区域主要是氢氧化铝(图 4(b)中 4 区),腐蚀坑(图 4(b)中 5 区)中残留的主要是 Mg, Si 和 Al(OH)₃。比较 4[#] 和 8[#] 预处理结果可知,铝合金表面经 4[#] 预处理后表面粗糙,阴极点分布不均匀;而经 8[#] 预处理后表面较平整,阴极点分布较均匀。

3.1.2 预处理方法对基体表面润湿角的影响

按 4[#] 和 8[#] 预处理后,以 Ce-Mn 转化液为测试溶液,研究预处理对铝合金表面润湿角的影响,4[#] 方案处理后铝合金表面润湿角为 79.2°,8[#] 方案为 111°。这是因为当铝合金表面与转化液接触后,由于阳极反应的发生,使铝合金表面出现剩余电荷,而相同电荷的排斥,使界面面积有增大的趋向,导致界面张力降低,润湿角减小。表面剩余电荷越多,润湿角越小。表面电荷越多,双电层电位越大,铝合金表面反应速度越快。从润湿角可知 4[#] 方案处理后铝合金表面 Ce-Mn 转化膜成膜速度快于 8[#] 方案,中性盐水实验显示 8[#] 方案的耐腐蚀能力强于 4[#],可以推测 8[#] 方案成膜速度温和,生成的膜相对致密平整。

3.2 4[#] 和 8[#] 预处理对转化膜性能的影响

3.2.1 预处理方法对转化膜厚度、硬度和耐磨性能的影响

图 5 是 4[#] 和 8[#] 方案预处理后,转化膜厚度随时间变化情况。分析可知大约在 0~3min 时 4[#] 预处理后膜厚增加较快,大于 8[#] 预处理后膜厚变化,3~7min 时 8[#] 膜厚大于 4[#]。由表 2 可知 8[#] 的转化膜表面硬度和耐磨性能优于 4[#]。这可能是开始时 4[#] 润湿性较好,并且和转化液反应的速度快,膜厚增加较快,由于转化膜存在生成和溶解的一个动态过程,随着反应进行 4[#] 表面阴极点减少较快,反应速度逐渐减慢,膜厚变化率减小;8[#] 润湿性较差,成膜速度变化和 4[#] 相反,先慢后快,最终 8[#] 膜层厚度大于 4[#],同时也可推

知 8[#] 生成的膜层致密性好于 4[#],因此 8[#] 膜较厚、致密性较好、表面硬度高,这与极化曲线、交流阻抗和润湿角推论一致。

表 2 预处理对转化膜硬度和油摩擦的影响

Table 2 Effect of pretreatments on HV and oil friction behaviors of conversion coating

Sample	HV	Wear volume/	Wear rate/	Relative wear
		mm ³	(mm ³ · N ⁻¹ · m ⁻¹)	
Untreated	65	2.944	0.003473	1.0000
4 [#]	176	1.872	0.002208	0.6359
8 [#]	195	1.376	0.001623	0.4674

3.2.2 4[#] 预处理方法对转化膜表面形貌和成分的影响

图 6(a)是 4[#] 预处理后转化膜的 SEM 图,可以看到,生成的转化膜颜色局部有较大差别,表明 Ce-Mn 转化膜不均匀。在图 6(a)中选择有代表性的 6,7 两区域放大进行观察(图 6(b)和图 6(c))。

从图 6(b)中可以看到,表面存在一些白点(见图中 8 区),对其进行微区成分分析发现,主要是 Fe, Si, Ce, Mn, O 和 Al 等元素(质量分数分别为 5.85%, 2.04%, 7.99%, 10.62%, 26.42% 和 47.08%),对非白点区(见图中 9 区)进行成分分析,发现主要是 Ce, Mn, O 和 Al 等元素(质量分数分别为 0.96%, 0.42%, 7.26% 和 91.36%)。8 区的 Fe, Si, Ce, Mn 和 O 的含量均大于 9 区,表明由 Fe 和 Si 形成的金属间化合物在 8 区形成了密集的阴极点,成膜时速度快。同时在 8 区形成了 Ce 和 Mn 元素的富集区域,因此, Ce 和 Mn 元素含量高。9 区 Ce, Mn, O 和 Al 元素含量低,表明 6 区没有形成密集的阴极点,成膜反应速率温和,未形成 Ce 和 Mn 元素的富集区。

从图 6(c)中可以看出生成的 Ce-Mn 转化膜比周围地区厚,表面有大量的裂纹生成,表明该区域在成膜时速度快,生成的 Ce-Mn 转化膜疏松。对图 6(c)中 10,11 和 12 区进行微区成分分析可知,在 10,11 区的铜和锌含量远大于 6063 铝合金中铜和锌的含量,应该是在预处理过程中发生溶解-沉积过程,形成铜和锌富集区域。成膜时 10,11 区附近发生析氢反应,10 区几乎没有 Ce 和 Mn 的存在,在 Ce-Mn 转化膜中形成小孔,降低了膜的耐腐蚀能力。11 区 Ce 和 Mn 含量相对低,膜层较薄,耐腐蚀能力不强。同时周围溶液的 pH 值快速上升, Ce 元素迅速沉淀,在 10,11 区周围形成 Ce 的富集区域(见图 6(c)中 12 区),因成膜速度太快形成疏松膜,出现裂纹,也降低了 Ce-Mn 转化膜的耐腐蚀能力。

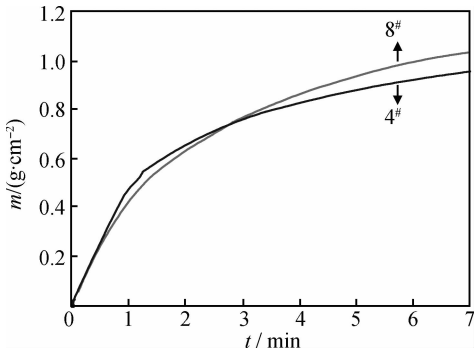


图 5 预处理对转化膜厚度的影响

Fig. 5 Effect of pretreatments on thickness of conversion coatings

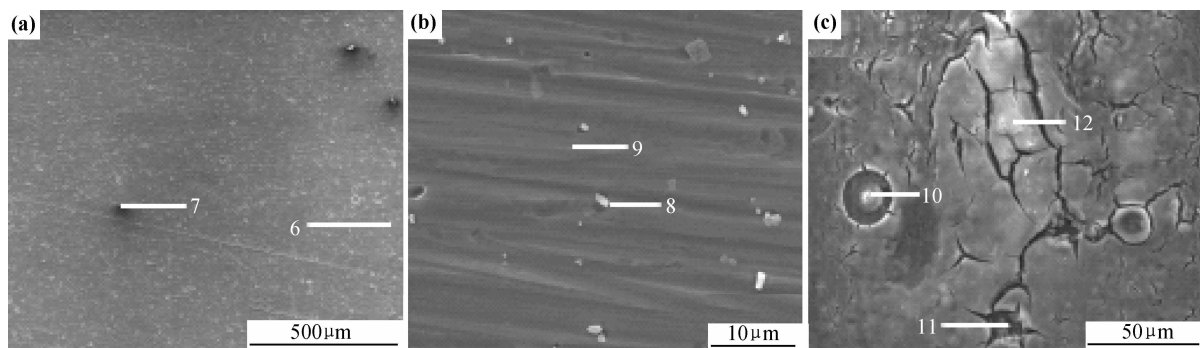


图6 Ce-Mn转化膜SEM图 (a)4#方案预处理后转化膜SEM图;(b)图(a)中6区SEM;(c)图(a)中7区SEM

Fig. 6 SEM images of Ce-Mn conversion coatings (a)conversion coatings after pretreatment with 4# ; (b)region 6 in fig. (a); (c)region 7 in fig. (a)

3.2.3 8# 预处理方法对转化膜表面形貌和成分的影响

图7是8#方案预处理后Ce-Mn转化膜的SEM图,可以看到,铝合金表面无白点存在,表明没有Ce-Mn富集区,图7中13,14区是任意选的两区,对其进行EDS分析获得13区主要由O,Al,Si,Mn和Ce组成(质量分数分别为8.79%,88.12%,1.87%,0.66%和0.56%),14区主要由O,Al,Mn和Ce组成(质量分数分别为8.63%,88.86%,0.85%和1.66%),两个微区铈锰含量相差远小于4#方案中各点之间的差值。这表明8#方案预处理后Ce-Mn转化膜膜层均匀,同时未发现裂纹存在,Ce-Mn转化膜具有较好的致密性,耐腐蚀能力强。经8#方案预处理后,表面阴极点分布均匀,为Ce-Mn转化膜的生成提供了良好的环境。

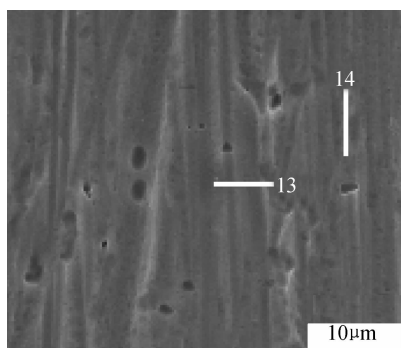


图7 8#方案预处理后Ce-Mn转化膜的SEM图

Fig. 7 SEM image of Ce-Mn conversion coatings after pretreatment with 8#

3.2.4 4#和8#预处理方法对转化膜表面润湿角的影响

按4#和8#方案预处理后,在相同条件下生成的Ce-Mn转化膜,采用盐水作为测试溶液,研究转化膜的润湿性。4#方案成膜后润湿角为19.5°,8#方案成膜后润湿角为44.3°。结果表明按8#方案预处理后生

成的Ce-Mn转化膜很难被盐水润湿,表面传质电阻大,腐蚀离子和氧难于在表面传递,生成的Ce-Mn转化膜耐腐蚀能力强,这与盐雾实验结果一致。

4 结论

(1)按4#方案预处理的铝合金,其表面铝被强碱溶解,金属间化合物明显暴露出来,阴极点数目多,反应表面积大,使得成膜速度快,生成的Ce-Mn转化膜较疏松;同时预处理过程中发生铁、铜和锌的溶解-沉积过程,使得表面析氢反应强烈,成膜时形成小孔。按8#方案预处理的铝合金表面,应用混酸处理后,未发生铁、铜和锌的溶解-沉积过程,表面阴极点分布均匀,沉积速率适中,生成的膜厚且致密均匀,耐腐蚀能力强。

(2)预处理后,表面电荷的多少对膜生成及其耐腐蚀性能具有较大影响。表面剩余电荷少,润湿角大,双电层电位小,铝合金表面反应速度平稳,生成的转化膜致密平整,耐腐蚀能力强。

(3)转化膜对水的润湿角大,其润湿性小,膜的耐腐蚀能力强。

参考文献

- [1] 张军军,李文芳,杜军. 常温时添加剂对Ce-Mn转化膜的影响[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2010,38(4):76-82.
ZHANG J J, LI W F, DU J. Influence of additives on Ce-Mn conversion coating at room temperature[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2010,38(4): 76-82.
- [2] JIN G, YANG Y Y, CUI X F, et al. Chrome-free neodymium-based protective coatings for magnesium alloys[J]. Materials Letters, 2011,65(8):1145-1147.
- [3] ZHANG J J, LI W F, DU J. Investigation of the Ce-Mn conversion coating on 6063 aluminium alloy[J]. Chinese Science Bulletin, 2010,55(29):3345-3349.

- [4] PALOMINOL E M, AOKI I V, MELO H G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(26): 5943—5953.
- [5] LAU D, GLENN A M, HUGHES A E, et al. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings. Part II: the role of localised reactions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(19): 2937—2945.
- [6] JOHNSON B Y, EDINGTON J, O'KEEFE M J. Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 361(1—2): 225—231.
- [7] HUGHES A E, GORMAN J D, MILLER P R, et al. Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(4): 290—303.
- [8] 李玮, 左禹, 熊金平, 等. 不同表面处理条件下复合涂层体系失效过程的 EIS 特征[J]. *化工学报*, 2008, 59(2): 420—425.
LI W, ZUO Y, XIONG J P, et al. EIS study of multilayer organic coatings on steel with different surface pretreatments[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2008, 59(2): 420—425.
- [9] DECROLY A, PETITJEAN J. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 194(1): 1—9.
- [10] PALOMINO L E M, CASTRO J F W, AOKI I V, et al. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2003, 14(4): 651—659.
- [11] FRUTOS D A, ARENAS M A, LIU Y, et al. Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(16): 3797—3807.
- [12] FAHRENHOLTZ W G, O'KEEFE M J, ZHOU H, et al. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155(2—3): 208—213.
- [13] RANGEL C M, PAIVA T I, LUZ DA P P. Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy. The effect of pre-treatments[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(14): 3396—3402.
- [14] PIRES I, QUINTINO L, RANGEL C M, et al. Influence of pre-treatments on the surface condition of 2024-T3 aluminium alloy[J]. *Transactions of the Institution of Metal Finishing*, 2000, 78(5): 179—185.
- [15] BROWN G M, KOBAYASHI K. Nucleation and growth of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA 2024-T3[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11): B457—B466.
- [16] 张军军, 李文芳, 杜军. 室温下铝合金表面 Ce-Mn 转化膜的制备及性能[J]. *金属学报*, 2009, 45(12): 1466—1472.
- ZHANG J J, LI W F, DU J. Preparation and performance of Ce-Mn conversion coating on Al alloy surface at room temperature [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(12): 1466—1472.
- [17] 卢燕平, 方百友, 余庆. 6063 铝型材碱洗过腐蚀原因分析[J]. *材料保护*, 1998, 31(5): 7—28.
LU Y P, FANG B Y, YU Q, et al. Overcorrosion of 6063 alloy extrusions in alkaline cleaning[J]. *Materials Protection*, 1998, 31(5): 7—28.
- [18] 桑延霞, 唐鹏, 张军军. 成膜温度对转化膜性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(11): 188—194.
SANG Y X, TANG P, ZHANG J J. Influence of treating temperature on preparation and performance of conversion films[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2013, 34(11): 188—194.
- [19] PALOMINO L E M, SUEGAMA P H, AOKI I V, et al. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pretreatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(27): 7496—7505.
- [20] SATHIYANARAYANAN S, JEYARAM R, MUTHUKRISHNAN S, et al. Corrosion protection mechanism of polyaniline blended organic coating on steel[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(4): 127—134.
- [21] LIU S, XU N N, DUAN J M, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution by benzotriazole and Na_3PO_4 [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(6): 1356—1363.
- [22] TADEJA K, DARJA K M, INGRID M. Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper-zinc alloys and zinc in chloride solution[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(7): 1987—1997.
- [23] 杨扬, 陈秀琴. 氧化槽、封孔槽中离子对 6063 铝型材氧化膜质量的影响[J]. *材料保护*, 2001, 24(4): 32—33.
YANG Y, CHEN X Q. Effects of ions in oxidizing and sealing bath on oxide film[J]. *Materials Protection*, 2001, 24(4): 32—33.

基金项目: 粤港关键领域重点突破(佛山专项)专项基金资助项目(2008Z012); 广东省重大科技专项(产业共性技术)基金资助项目(2009A08025002); 广东省大学生创新创业训练计划项目(1057312016); 广东药学院 2012 年学生课外科研立项资助项目(109)

收稿日期: 2013-09-13; **修订日期:** 2014-02-28

作者简介: 张军军(1976—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向: 材料表面和界面及应用配位化学方面研究, 联系地址: 广东省中山市五桂山长命水大道 13 号广东药学院中山校区医药化工学院(528458), E-mail: zjjhscn@126.com

通讯作者: 李文芳(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向: 复合材料, 材料表面和界面及轻金属强化, 联系地址: 广东省广州市华南理工大学五山校区 8 号楼材料学院金属系(510640), E-mail: mewfli@scut.edu.cn