

铝合金表面无铬化学转化膜的制备及其性能

陈东初¹, 李文芳¹, 龚伟慧¹, 吴桂香¹, 黄铭深², 梁奕清³

- (1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641;
2. 佛山科学技术学院 理学院, 佛山 528000;
3. 兴发集团 广东省有色金属加工重点工程技术研究中心, 佛山 528061)

摘要: 采用正交实验优化铝合金稀土转化处理液的配方, 采用点滴腐蚀法、极化曲线、交流阻抗研究铝合金表面稀土转化膜的耐腐蚀性能, 利用硬度计、SEM、EDS 研究转化膜的表面硬度、形貌与组成。结果表明: 处理液中添加成膜促进剂可提高转化膜的生长速度, 并且添加铵盐、氯化物后转化膜的铈含量从 5.93% 改变为 4.15% 和 9.27%; 还发现添加成膜促进剂铵盐、氯化物后转化膜耐腐蚀性提高为原来的 2.6 和 5.6 倍, 其中后者的耐点滴腐蚀能力优于传统铬酸盐转化膜, 并且还可将铝合金表面的显微硬度从 HV68.8 增大至 HV389 和 HV450。

关键词: 铝合金; 转化膜; 无铬; 稀土

中图分类号: TG 174.45 **文献标识码:** A

Preparation of chrome-free chemical conversion coating on aluminum alloy and its performance

CHEN Dong-chu¹, LI Wen-fang¹, GONG Wei-hui¹, WU Gui-xiang¹, HUANG Ming-shen², LIANG Yi-qing³

- (1. College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;
2. School of Science, Foshan University, Foshan 528000, China;
3. Key Engineering Research Center of Guangdong Province for Nonferrous Metals Processing, Xinfu Group, Foshan 528061, China)

Abstract: An orthogonal experiment was conducted to optimize the solution formula to form a chrome-free chemical conversion coating on aluminium surface. The anti-corrosion of the coating was evaluated with dropping test, potentiodynamic polarization curve and EIS. The surface hardness was determined with micro-hardness tester, and the micro-morphology, element composition of the coating were analysed with SEM and EDS, respectively. The results show that the addition of accelerators to the treating bath will accelerate the coating formation, and the added ammonium salt and chloride will change the Ce content in the coating from 5.93% to 4.15% and 9.27%, respectively. The added accelerators of ammonium salt and chloride could also increase the coating anti-corrosion performance to 2.6 times and 6.6 times against that treated without accelerator, respectively, and increases the micro-hardness of the Al surface from HV68.8 to HV389 and HV450, respectively.

Key words: aluminum alloy; conversion coatings; chrome-free; rare earth

基金项目: 广东省科技计划资助项目(2007B031800003); 佛山市科技发展专项基金资助项目(2005040153); 佛山市禅城区产学研基金资助项目(2006B027); 华南理工大学博士后创新基金资助项目(20080203)

收稿日期: 2007-09-24; **修订日期:** 2008-08-22

通讯作者: 陈东初, 副教授, 博士; 电话: 020-87113747; E-mail: cdcever@tom.com

铝合金常采用阳极氧化法和化学氧化法进行表面处理^[1-2],其中化学氧化具有对铝材疲劳性能影响小、工艺简单等优点,常用作铝型材涂装的前处理工艺^[3-4]。目前化学氧化主要是铬酸盐法,所含六价铬为致癌物,对环境造成严重的污染,其使用逐渐受限制^[5],因此铝合金环境友好型无铬化处理技术受到广泛关注。无铬处理主要是采用锆、钛、钴、钼、稀土等金属盐作为转化液的主盐,在一些特殊有机物或其他添加剂的辅助作用下,在铝合金表面形成转化膜^[6-11]。据报道,稀土转化膜具有较好的耐腐蚀性能^[12-15],因此,本文作者采用铈盐作为处理液的主要成分,在6063铝合金表面制备无铬转化膜。针对无铬转化的处理效率与膜层性能需进一步提高的现状^[16],尝试采用高锰酸钾作为成膜氧化剂,加快稀土转化膜成膜的电化学阴极反应过程;并提出采用铵盐、氯化物作为成膜促进剂,加快稀土转化膜氧化物的沉积过程,从而提高成膜效率。通过正交实验优化处理液的基础配方,采用单因素实验研究成膜促进剂对膜层生长与耐腐蚀性能的影响。通过电化学方法、扫描电镜与能谱分析等方法对转化膜的耐腐蚀性能、微观形貌、组成成分进行研究,分析成膜促进剂对转化膜耐蚀性与力学性能的改善作用。

1 实验

1.1 前处理

6063 铝合金试样经 300[#]、600[#]、800[#]水砂纸逐级打磨,然后再依次进行除油、碱蚀、出光、活化等前处理工艺。

1.2 化学转化处理液的优化实验

通过 $L_{16}(4^3)$ 正交实验优化溶液配方,处理时间设定为 20 min;在优化配方基础上,在处理液中直接加入 0.1~0.4 g/L 铵盐或 0.8~2.0 g/L 氯化物促进剂,研究其对成膜速度与膜层性能的影响。

1.3 耐腐蚀性能测试

采用点滴法与电化学法进行研究。点滴溶液成分比例为:浓盐酸 25 mL、重铬酸钾 3 g、蒸馏水 75 mL;观察转化膜表面点滴液颜色由黄变绿的时间,即为耐腐蚀时间。采用动电位扫描极化曲线法计算自腐蚀电流密度,测试溶液为 3.5%NaCl 溶液,电位扫描速度为 5 mV/s;并采用交流阻抗法(EIS)来研究转化膜的耐

蚀性能,扫描频率为 5 mHz~100 Hz。电化学实验所用仪器为电化学测试系统(瑞士 Metrohm, AutoLab)。

1.4 力学性能测试

采用锉刀试验和划痕试验两种方法对膜层的结合力进行测试,采用显微硬度计(HVS-1000)进行转化膜硬度的测定。

1.5 微观分析

采用 SEM 扫描电镜(LEO1530 VP)进行表面形貌分析,采用 X 射线散射能谱仪(EDS)(Oxford742d)进行成分分析。

2 结果及分析

2.1 稀土转化处理工艺的正交实验

通过 $L_{16}(4^3)$ 正交实验,研究处理液温度及主要成分 $Ce(NO_3)_3$ 、 $KMnO_4$ 对转化膜性能的影响,采用膜厚与耐点滴腐蚀时间作为性能参数指标,实验结果与分析如表 1 所列。

级差计算表明,对于转化膜厚度指标,影响因素重要性排序为:处理液温度 $>Ce(NO_3)_3 > KMnO_4$;对于转化膜耐点滴腐蚀性指标,影响因素重要性排序为: $Ce(NO_3)_3 > KMnO_4 > 处理液温度$ 。

分析溶液成分对膜厚、耐腐蚀性的影响:考虑膜厚度指标时, $Ce(NO_3)_3$ 含量在第二水平(10 g/L)时,因数水平性能均值($\sum K_{ij}$)达到最大值 2.27 μm ,当 $Ce(NO_3)_3$ 含量继续增大时,因数水平性能均值迅速减小;考虑耐腐蚀指标,当 $Ce(NO_3)_3$ 在第一水平(5 g/L)时,因数水平性能均值最大;因此, $Ce(NO_3)_3$ 浓度不宜太大,太大时将造成转化膜性能下降,可能是成膜速度太快造成转化膜疏松易脱落,因此耐蚀性下降。

$KMnO_4$ 浓度水平在 1~2 g/L 时,对膜厚因数水平性能均值的影响不大,当它的浓度增大到 4 g/L 时,膜厚度因数水平性能均值大幅度增至 2.27 μm ;而且随着 $KMnO_4$ 浓度水平不断增加,膜的耐蚀性因数水平性能均值随之增大。因此,提高 $KMnO_4$ 浓度可提高膜厚以及耐腐蚀性能,但从外观考虑, $KMnO_4$ 浓度太大会造成转化膜从金黄色变为棕褐色,从外观与性能综合考虑, $KMnO_4$ 浓度不宜太大。

此外,溶液温度升高,转化膜厚度的因数水平性能均值随之增大,但转化膜的耐蚀性因数水平性能均值将逐渐降低;原因可能是处理液温度太高引起成

表 1 $L_{16}(4^3)$ 正交实验结果与分析

Table 1 Results and analysis of $L_{16}(4^3)$ orthogonal experiment

No.	Factor			Parameter	
	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Content of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ / $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Content of KMO_4 / $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Thickness / μm	Dropping test/min
1	20	5	1	0.49	3.63
2	20	10	2	0.98	3.75
3	20	15	3	1.20	3.78
4	20	20	4	0.93	4.03
5	40	5	2	1.23	4.48
6	40	10	1	1.83	3.38
7	40	15	4	1.17	3.47
8	40	20	3	1.36	2.96
9	60	5	3	1.79	5.38
10	60	10	4	2.97	4.71
11	60	15	1	1.10	1.23
12	60	20	2	0.67	1.40
13	80	5	4	4.00	5.47
14	80	10	3	3.30	2.78
15	80	15	2	1.20	1.33
16	80	20	1	0.69	0.83
$\sum K_{1j}$	0.89	1.88	1.02		
$\sum K_{2j}$	1.40	2.27	1.02		
$\sum K_{3j}$	1.62	1.15	1.91		
$\sum K_{4j}$	2.30	0.91	2.27		
R_1	1.41	1.36	1.25		R_1 : evaluated by coating thickness
$\sum K_{1j}$	3.80	4.74	2.27		
$\sum K_{2j}$	3.57	3.66	2.74		
$\sum K_{3j}$	3.18	2.45	3.73		
$\sum K_{4j}$	2.60	2.31	4.42		
R_2	1.20	2.43	2.15		R_2 : evaluated by anti-corrosion time

膜速度过快, 降低转化膜的致密性, 从而造成耐蚀性下降。

2.2 成膜促进剂的选择与优化

为了改善成膜效果, 在 5 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、3 g/L KMnO_4 的 60 $^{\circ}\text{C}$ 处理液中分别直接添加含量不同的铵盐、氯化物成膜促进剂, 研究其添加后对转化膜的膜厚与耐点滴腐蚀性能的影响, 如图 1(a)和(b)所示。从图可见, 添加铵盐、氯化物对转化膜的厚度都有一定的提高作用, 说明成膜促进剂提高了转化膜的生长速

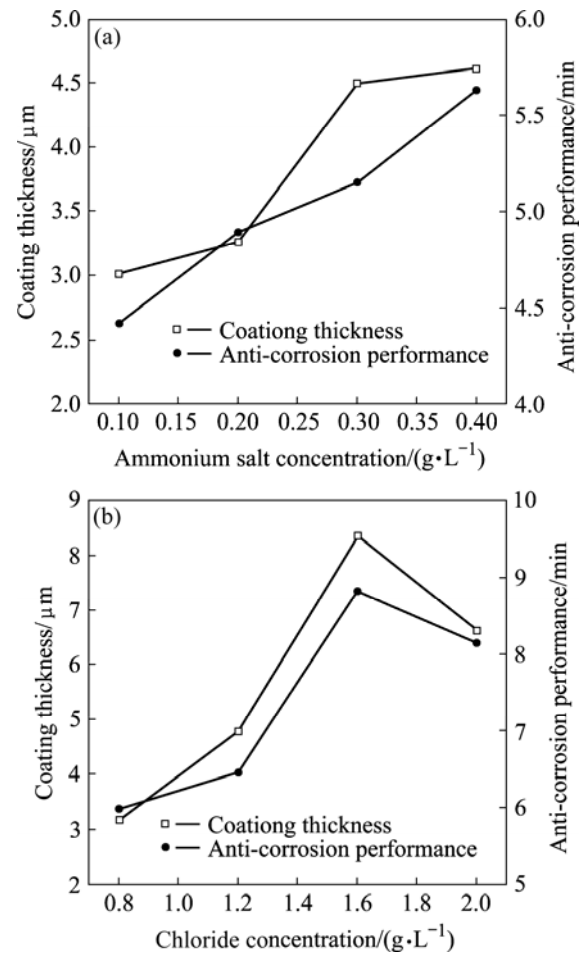


图 1 处理液添加铵盐促进剂与氯化物促进剂对转化膜厚度与耐腐蚀性能的影响

Fig.1 Effects of added ammonium salt (a) and chloride (b) accelerator on coating thickness and anti-corrosion performance

度; 但是氯化物对膜厚的影响更加明显, 而且铵盐的溶解度较小, 无法继续增加添加量提高膜厚; 成膜促进剂氯化物对膜耐腐蚀性的改善也优于铵盐, 随着氯化物浓度的增大, 转化膜的耐腐蚀性也显著增强, 在浓度达到 1.6 g/L 时转化膜耐腐蚀性达到最大值, 随后当浓度增大到 2.0 g/L 时, 转化膜的耐腐蚀性反而降低。对于铵盐, 总体趋势是随浓度的增大, 转化膜的耐腐蚀性增强, 但是其溶解度很低, 难以继续增大浓度, 因此, 在选择促进剂时, 氯化物优于铵盐。

2.3 成膜促进剂对转化膜形貌与成分的影响

在 5 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、3 g/L KMnO_4 的 60 $^{\circ}\text{C}$ 处理液中分别添加不同含量的铵盐、氯化物促进剂, 分析添加后对膜层表面形貌的影响。研究发现处理液添加不同含量的铵盐促进剂后, 转化膜表面都会生成较粗大颗

粒, 其对转化膜的致密性没有改善; 而处理液添加氯化物促进剂后, 转化膜表面致密性会得到提高, 其中添加 1.6 g/L 氯化物效果最好。

图 2 所示为不含促进剂、含 0.4 g/L 铵盐、1.6 g/L 氯化物转化液处理后的转化膜形貌。由图可见, 加了铵盐的转化膜呈颗粒状, 致密度比无添加剂的转化膜差, 但是加了铵盐处理的转化膜厚度增大, 因此耐蚀性有一定的改善; 加了氯化物处理的转化膜呈絮状生长, 致密性和均匀性优于无促进剂及加了铵盐处理的转化膜, 因此氯化物对转化膜的耐蚀性改善作用优于铵盐。

图 3(a)~(c)所示分别为不含促进剂、添加 0.4 g/L 铵盐或 1.6 g/L 氯化物的转化液制备的转化膜表面 EDX 谱。其中 Al 的摩尔分数分别为 8.24%、31.07%、6.86%, Ce 的摩尔分数分别为 5.93%、4.15%、9.27%。由图可见, 转化液添加氯化物促进剂后所得转化膜主要元素成分种类不变, 但是铈的含量略有提高, 因此也可推论氯化物促进剂可促进铈氧化物的沉积, 从而增大膜厚与致密度。添加铵盐促进剂后, 虽然转化膜生长速度加快使得膜厚增大, 但转化膜中铈的含量略有下降, 且转化膜的沉积颗粒较大, 故对膜层性能的提高不如氯化物。

2.4 促进剂作用下生成转化膜的耐腐蚀性能

2.4.1 极化曲线与交流阻抗电化学研究

采用电化学动电位扫描法测出极化曲线, 分析不同处理溶液(溶液成分与前述实验一致)中制备试样的耐腐蚀性能, 如图 4 所示。对极化曲线获得的电化学参数进行比较, 自腐蚀电流密度 J_{corr} 分别为: 6.78、0.84、0.32 和 0.15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 可知经化学转化处理后铝合金试样的自腐蚀电流密度下降、耐腐蚀性能提高, 而且含氯化物促进剂转化液处理得到的转化膜耐蚀性最好, 其自腐蚀电流密度比空白铝合金的降低了近 50 倍。

对图 4 进一步分析可知, 经过化学转化处理后铝合金试样的阳极极化曲线表现出钝态趋势, 而且铝合金试样的自腐蚀电位大大正移, 试样 0、1 号、2 号和 3 号的自腐蚀电位 ϕ_{corr} 分别为: -753、-554、-392 和 -197 mV, 表明经化学转化处理后铝合金试样在 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀能力的提高。

图 5 所示为铝合金在不同条件下生成转化膜的 EIS 谱, Nernst 图中的圆弧半径表示转化膜的膜层电阻。由图可见, 处理液添加促进剂后, 所制备转化膜的膜层电阻增大; 从 Bode 图中也可见, 添加促进剂后所得转化膜的阻抗模量加大, 添加成膜促进剂后

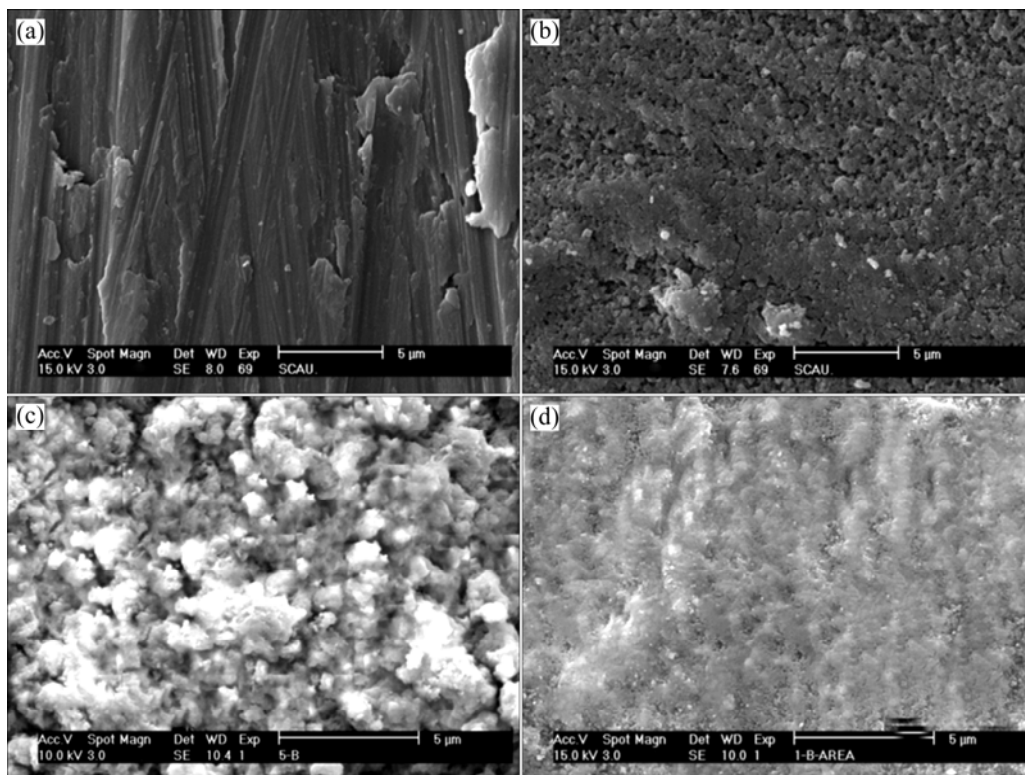


图 2 处理液添加成膜促进剂对转化膜形貌的影响

Fig.2 Effects of added accelerators on coating morphology: (a) Al matrix; (b) Without accelerator; (c) With 0.4 g/L ammonium salt accelerator; (d) With 1.6 g/L chloride accelerator

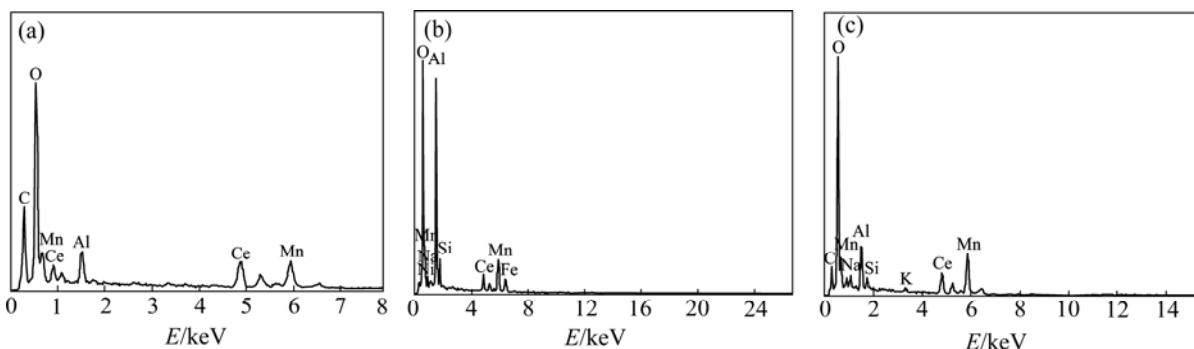


图 3 不同处理液中制备转化膜的 EDX 谱

Fig.3 EDX spectra of conversion coating treated in different solutions: (a) Without accelerator; (b) With 0.4 g/L ammonium salt accelerator; (c) With 1.6 g/L chloride accelerator

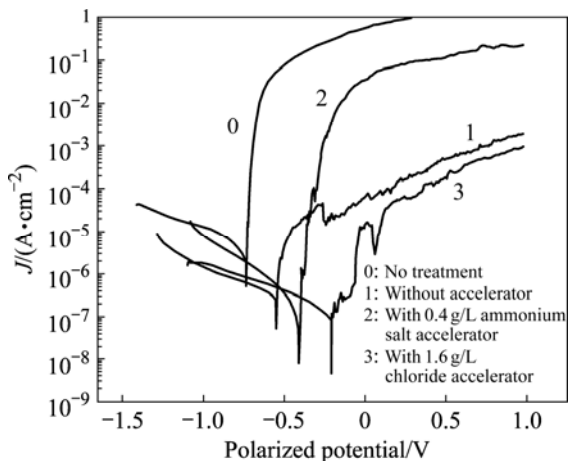


图 4 不同处理液制备铝合金试样的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of Al alloy specimens treated in different solutions

转化膜致密性提高或者膜厚增加的实验现象相吻合。对于铝合金来说, 其腐蚀过程包括阳极溶解反应: $Al-3e \rightarrow Al^{3+}$ 和阴极去极化反应: $O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^-$, 稀土转化膜阻碍了 O_2 和 Al^{3+} 在溶液和金属界面之间的扩散和迁移, 腐蚀过程的阴、阳极反应均受到抑制。阻抗越大说明对腐蚀介质的阻挡作用加大, 膜层的耐蚀性能提高。

图 6 所示为添加不同含量促进剂的处理液所制备试样的 EIS 图谱, 从 Nernst 图可见, 成膜促进剂的添加量对容抗弧半圆的半径大小有影响, 从而改变转化膜的耐腐蚀性能。Bode 图中也可见, 4 种溶液中, 添加 1.6 g/L 氯化物制备试样的阻抗最大, 当氯化物从 1.6 g/L 增大到 2.0 g/L 后, 转化膜阻抗反而减小; 而铵盐促进剂从 0.3 g/L 增大到 0.4 g/L 后, 转化膜阻抗进一步增大。阻抗增大, 转化膜的耐腐蚀能力提高, 交流阻抗耐腐蚀性实验结果与图 1 点滴腐蚀实验结果相

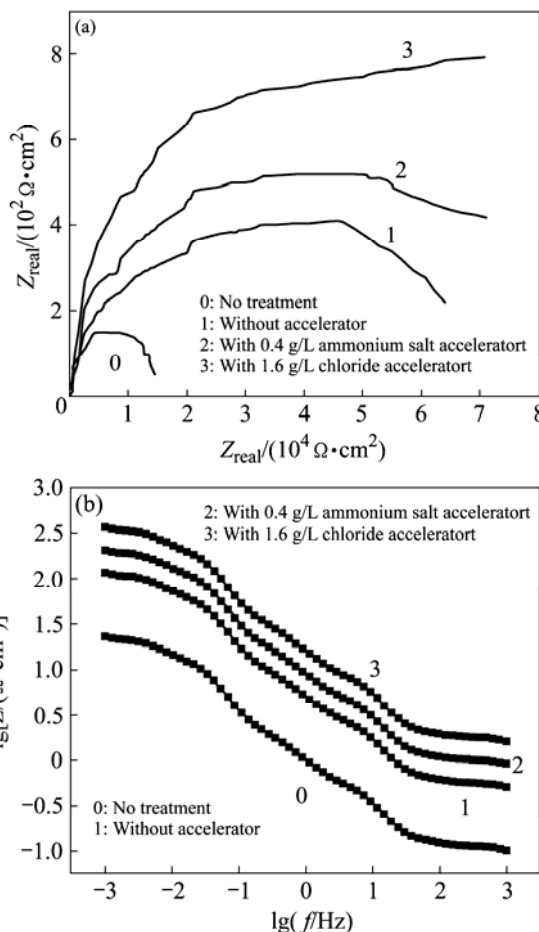


图 5 不同处理液中制备铝合金试样的 EIS 谱

Fig.5 EIS spectra of Al specimens treated in different solutions: (a) Nernst spectrum; (b) Bode spectrum

吻合。

2.4.2 与铬酸盐法转化膜的耐蚀性比较

对不同条件下得到的稀土转化膜与传统铬酸盐转化膜进行耐蚀性、膜厚的比较, 如图 7 所示。从图中

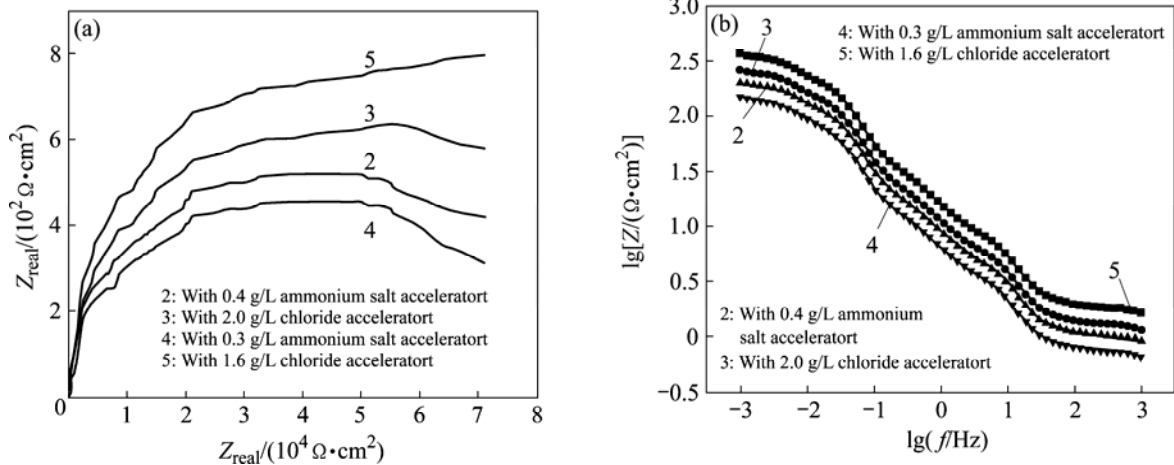


图6 处理液中成膜促进剂浓度对铝合金试样 EIS 谱的影响

Fig.6 EIS spectra of Al specimens treated in solutions containing accelerator of different concentrations: (a) Nernst spectrum; (b) Bode spectrum

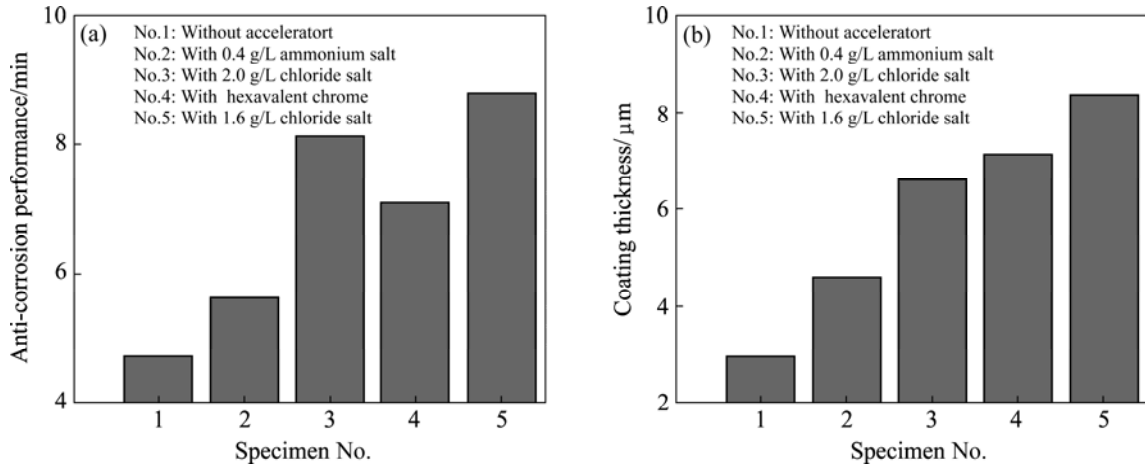


图7 铬酸盐法与稀土转化法铝合金试样的耐腐蚀性能与膜厚对比

Fig.7 Anti-corrosion performance (a) and coating thickness (b) of Al alloy specimens treated by chromate and rare earth based processes

可以看出，含氯化物促进剂转化液所得试样的耐点滴腐蚀性性能与膜厚均大于铬酸盐法，而未加促进剂以及加铵盐促进剂转化液处理的铝合金试样的耐点滴腐蚀性性能要弱于铬酸盐法，说明转化液添加氯化物对提高转化膜的耐蚀性最有效。

2.5 稀土转化膜的力学性能

采用锉刀实验和划痕实验两种方法对膜层的结合力进行定性研究，锉刀实验发现各种条件下制备的稀土转化膜经过锉刀实验和划痕实验后均未见有膜层揭起或脱离的现象，证明稀土转化膜层与基体具有很好的结合强度。

采用显微硬度计来测定转化膜的硬度(HV)，如图8所示。从实验结果可知，由于铝合金试样表面生成

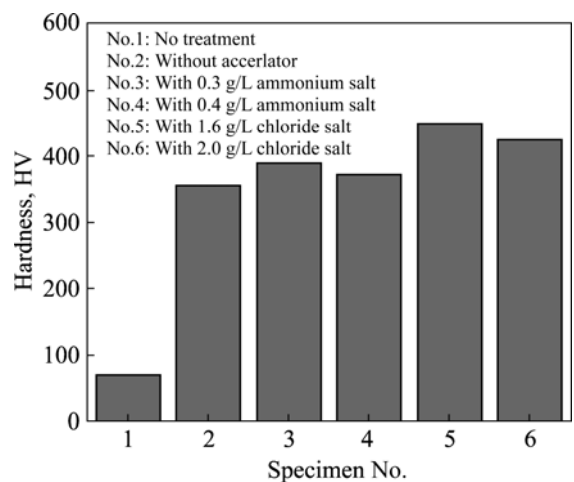


图8 不同转化液处理后铝合金试样的显微硬度值

Fig.8 Micro-hardness of Al alloy specimens treated in different solutions

了含铝、铈、锰氧化物的转化膜,其硬度大大增加,从基材的显微硬度 HV68.8 上升至 HV350~HV450 之间;由于不同成膜促进剂对生成转化膜的表面形貌、厚度与组成的影响不一样,其对硬度值的提高也不一样,处理液含 1.6 g/L 氯化物促进剂时,所得的转化膜具有最大硬度值。

3 结论

1) 对于转化膜厚度指标,处理液的各影响因素重要性由大到小的顺序为:处理液温度 > $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ > KMnO_4 ;对于转化膜的耐点滴腐蚀指标,影响因素重要性由大到小的顺序为: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ > KMnO_4 > 处理液温度,控制 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度在 5~10 g/L,可得到耐腐蚀性能良好的转化膜。

2) 处理液中添加成膜促进剂铵盐或氯化物可加快转化膜成膜速度,增大了转化膜的膜厚或提高了耐腐蚀性能;其中氯化物对转化膜耐腐蚀性能的提高更明显。

3) 制备的稀土转化膜耐点滴腐蚀性能优于铬酸盐处理法,还具有良好的力学性能,有望作为有毒的铬酸法的替代工艺。

REFERENCES

- [1] DABALÀ M, RAMOUS E, MAGRINI M. Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy materials and corrosion[J]. *Materials and Corrosion*, 2004, 55(5): 381-386.
- [2] WANG Hui, WANG Hao-wei. Thick and hard anodized aluminum film with large pores for surface composites[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2004, 14 (S1): 166-169.
- [3] KARUBE K, SAKO R. Surface treatment technology of hexavalent chrome free[J]. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 2002, 53(6): 368-371.
- [4] YU Xing-wen, CAO Chu-nan, YAO Zhin-ming, ZHOU De-ruì, YIN Zhong-da. Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 1283-1294.
- [5] 朱祖芳. 铝合金化学转化处理技术的进展与工业应用[J]. *材料保护*, 2003, 36(3): 1-4.
ZHU Zu-fang. Chemical conversion treatment technique for aluminum alloys and its industrial applications[J]. *Materials*

- Protection, 2003, 36(3): 1-4.
- [6] HAMDY A S, BECCARIA A M. Chrome-free pretreatment for aluminium composites[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2002, 34(1): 160-163.
- [7] BETHENCOURT M, BOTANA F J, CANO M J, MARCOS M. Advanced generation of green conversion coatings for aluminum alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 238(1/4): 278-281.
- [8] BETHENCOURT M, BOTANA F J, CANO M J, MARCOS M. High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminum alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 189(1/2): 162-173.
- [9] HAMDY A S. Corrosion protection of aluminum composites by silicate/cerate conversion coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(12/13): 3786-3792
- [10] HUGHES A E, GORMAN J, HARVEY T G, MCCULLOCH D, TOH S K. SEM and RBS characterization of a cobalt-based conversion coating process on AA2024-T3 and AA7075-T6[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(13): 1585-1591.
- [11] NORDLIEN J H, WALMSLEY J C, ØSTERBERG H, NISANCIOGLU K. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminum[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153(1): 72-78.
- [12] DECROLY A, PETITJEAN J P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion onto aluminum alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 194(1): 1-9.
- [13] 于兴文,周德瑞,尹钟大,周育红. 2024 铝合金表面三价稀土转化膜的研究[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(1): 73-78.
YU Xing-wen, ZHOU De-ruì, YIN Zhong-da, ZHOU Yu-hong. Rare earth metal conversion coating on aluminum 2024[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(1): 73-78.
- [14] 李国强,李 荻,李久清,郭宝兰,彭明霞. 新型铝合金 Ce-Mo 基转化膜[J]. *材料工程*, 2001(3): 6-9.
LI Guo-qiang, LI Di, LI Jiu-qing, GUO Bao-lan, PENG Ming-xia. A new type of Ce-Mo based conversion coatings for Al-alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2001, (3): 6-9.
- [15] 王 成,江 峰,林海潮. LY12 铝合金三价铈盐溶液中成膜工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S2): 181-185.
WANG Cheng, JIANG Feng, LIN Hai-cao. Conversion coatings technology for LY12 aluminum alloy in trivalent cerium solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11 (S2): 181-185.
- [16] SUN P C. The technology of chrome-free coating on the surface of aluminum and steel sheets[J]. *Technology and Training*, 2004, 29(1): 40-45.

(编辑 何学锋)