

室温下铝合金表面 Ce-Mn 转化膜的制备及性能*

张军军 李文芳 杜军

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要 以薄膜厚度和耐点滴腐蚀时间作为衡量 Ce-Mn 转化膜性能的指标, 采用正交实验研究了室温下 pH 值为 2.0 时铝合金表面 Ce-Mn 转化处理液配方及成膜时间对转化膜性能的影响. 分别获得两种较佳工艺, 配方和成膜时间分别为: 10 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +2 g/L KMnO_4 +0.06 g/L NaF, 12 min; 7 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +1 g/L KMnO_4 +0.06 g/L NaF, 9 min. 采用点滴腐蚀法、极化曲线和交流阻抗研究铝合金表面 Ce-Mn 转化膜的耐腐蚀性能; 采用硬度计、SEM 和 EDS 研究转化膜的表面硬度、形貌及组成. 结果表明处理液中添加成膜促进剂 NaF 后, 使转化膜的成膜速率和耐腐蚀性能(耐点滴腐蚀时间)提高, 制备 Ce-Mn 转化膜后, 铝合金表面的显微硬度从纯 Al 时的 HV72 最大增大至 HV532.

关键词 铝合金, Ce-Mn 转化膜, 正交实验, 促进剂

中图分类号 TG 174.45

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)12-1466-07

PREPARATION AND PERFORMANCE OF Ce-Mn CONVERSION COATING ON AL ALLOY SURFACE AT ROOM TEMPERATURE

ZHANG Junjun, LI Wenfang, DU Jun

College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641

Correspondent: LI Wenfang, professor, Tel: (020)87113747, E-mail: mewfli@scut.edu.cn

Supported by the Guangdong-Hongkong key fields and breakthroughs project (No.2008Z 012)

Manuscript received 2009-08-14, in revised form 2009-10-19

ABSTRACT NaF was used as the accelerant to accelerate the conversion coating formation on 6063 Al alloy in $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and KMnO_4 solution. Orthogonal experiments were conducted to find out the optimal process for prepare Ce-Mn conversion coating on Al alloy surface. Coating thickness and anti-corrosion time were taken as the indexes of performance assessment. Two better solution components and coating formation times at room temperature and pH=2.0 were selected to be 10 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +2 g/L KMnO_4 +0.06 g/L NaF, 12 min and 7 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +1 g/L KMnO_4 +0.06 g/L NaF, 9 min. The anti-corrosion ability of coating was evaluated by dropping test, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The increase of ΔE (the different between pinhole corrosion and corrosion potentials) and the decrease of corrosion demonstrate that the anti-corrosion ability of 6063 Al alloy with Ce-Mn conversion coating is greatly enhanced since the cathodic current (i_c) and anodic corrosion current (i_a) decrease. Ce-Mn conversion coating serves as an effective barrier to prevent corrosion attack. Generally, lower C (Capacitance) points out relatively higher degree of surface homogeneity which yields an almost closed capacitive arc. The addition of NaF make C become less, conversion coating resistance (R_c) and charge transfer resistance (R_{ct}) become higher. A thicker and denser coating was formed on the surface of Al alloy, which presents a barrier to O_2 or CO_2 or Cl^- permeation, bring better protection to Al 6063 alloy. The surface hardness was determined by micro-hardness test, the micro-morphology, and compositions of coatings were analysed by SEM and EDS. With NaF added, the surface hardness becomes stronger. Formation time was also an important factor to prepare a high-quality coating, corrosion resistance of Ce-Mn conversion coating was more effective when formation time is 9 min than when it is 15 min. The results of orthogonal experiments show that the optimal

* 粤港关键领域重点突破资助项目 2008Z012

收到初稿日期: 2009-08-14, 收到修改稿日期: 2009-10-19

作者简介: 张军军, 男, 1976 年生, 博士生

coating processing is 7 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 1 g/L KMnO_4 + 0.06 g/L NaF, 9 min. The addition of NaF can accelerate the coating formation, increase the Ce and Mn content in coating and thus improve the coating anti-corrosion performance. It is found that the surface micro-hardness increases from HV72 of pure Al surface to HV532 of Al alloy surface with Ce-Mn conversion coating.

KEY WORDS Al based alloy, Ce-Mn conversion coating, orthogonal experiment, accelerant

目前, 铝合金是工业中使用量仅次于钢铁的金属材料. 在自然环境中, 尤其是有 Cl^- 存在的条件下, 铝合金极易发生点腐蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等形式的破坏^[1]. 因此, 非常有必要对铝合金进行防腐蚀处理. 目前最常用的铝合金表面防腐蚀处理方法有阳极氧化法和化学转化膜法^[2], 其中应用最多的化学转化膜法是铬酸盐转化膜法. 由于 Cr^{6+} 对人体有很大的毒害作用, 欧盟已限制 Cr^{6+} 的使用^[3,4], 人们广泛开展了不含 Cr^{6+} 的表面转化膜的研究^[5-10], 其中 Cr^{3+} 的转化膜被认为是最有希望替代铬酸盐转化膜的转化膜之一^[11,12]. 前期工作^[13] 开发了以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 为主盐的稀土转化膜工艺, 该工艺具有操作简单, 对环境无污染的优点. 但是, 单纯以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 为主盐的转化液成膜效率低, 耗费时间长, 所需温度较高, 难以满足工业化生产的需要. 氟化物经常作为成膜促进剂被用于表面处理, 但目前还没有用于 Ce-Mn 转化膜的报道.

本文采用 NaF 作为成膜促进剂, 加快 Ce-Mn 转化膜成膜速率, 提高成膜效率, 实现室温下快速成膜. 通过正交实验优化处理液的配方, 研究了成膜促进剂对膜厚生长影响. 通过电化学方法、扫描电镜 (SEM) 与能谱分析 (EDS) 等方法对转化膜的耐腐蚀性能、微观形貌及组成成分进行研究, 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 实验材料及方法

试样采用轧制 6063 铝合金板材. 6063 铝合金主要成分 (质量分数, %) 为: Si 0.5, Ti < 0.15, Fe 0.7, Cu < 0.23, Mn 0.15, Mg 1.0, Cr < 0.2, Zn < 0.25, Al 余量. 为方便电化学测量, 将试样的非工作面用环氧树脂封装, 只露出面积为 1.0 cm^2 的工作面. NaCl, HCl (质量分数为 37%), NaF, KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 均为市售分析纯试剂. 实验用水为自制蒸馏水.

6063 铝合金试样依次经 300, 600, 800 和 1000 号水砂纸逐级打磨, 然后再依次进行碱蚀除油 (在 60 g/L NaOH + 20 g/L Na_2CO_3 溶液中处理 3 min)、化学抛光 (15% HNO_3 (质量分数) 溶液中处理 2 min) 和活化 (0.1 mol/L NaOH 溶液中处理 1 min) 处理, 每道工序间用蒸馏水清洗 3 次.

稀土转化处理溶液以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为主盐, KMnO_4 为氧化剂, NaF 为成膜促进剂. 进行 $L_{16}(4^4)$ 的 16 组正交实验, 4 因素分别为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, KMnO_4 和 NaF 的浓度以及成膜时间, 每个因素分别设计 4 个水平: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 4, 7, 10 和 13 g/L; KMnO_4 浓度为 0.5, 1, 2 和

3 g/L; NaF 浓度为 0.02, 0.04, 0.06 和 0.08 g/L; 成膜时间为 6, 9, 12 和 15 min. 以 Ce-Mn 转化膜的膜厚与耐点滴腐蚀时间作为判断 Ce-Mn 转化膜优劣的性能指标.

采用 PHYNIX Surfex-FNB 型涡流测厚仪测量膜厚. 实验时在试样正面和背面分别取 5 个点测量膜厚, 然后取平均值做为膜厚.

耐点滴腐蚀时间测试采用的溶液组成为: 25 mL HCl + 3 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 75 mL H_2O . 分别在试样两面各取 3 个点, 取转化膜表面点滴液颜色由黄变绿的平均时间为耐腐蚀时间.

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 Pt 电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液 (pH=6.2) 中进行. 极化曲线的扫描范围为 -1200—-700 mV, 扫描速率为 0.5 mV/s. 电化学阻抗谱的测量在开路电位下进行, 测量频率范围为 10^{-2} — 10^5 Hz, 所加的交流信号幅值为 (± 5) mV.

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.

采用 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 和 Nova NanoSEM 430 型场发射 SEM 及其附带的能谱散射 (EDS) 进行转化膜表面形貌和成分分析.

2 实验结果及分析

2.1 正交实验结果及分析

通过 $L_{16}(4^4)$ 正交实验研究室温下, pH=2.0 时处理液主要成分 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, KMnO_4 和 NaF 浓度及成膜时间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. 正交实验参数及结果如表 1 所示.

对正交实验结果进行统计分析, 结果表明, 4 因素对转化膜厚度影响程度大小的顺序依次为 NaF > $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ > KMnO_4 > 成膜时间; 4 因素对转化膜耐点滴腐蚀时间影响程度大小的顺序依次为 NaF > 成膜时间 > $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ > KMnO_4 . 当铝合金浸入转化溶液时, 由于铝合金表面不同部位具有不同的活性或合金元素的作用, 构成了许多微电池^[14-16]. 微电池的阳极部分发生金属溶解反应 $\text{Al} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$; 阴极部分发生氧的还原反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, 或氢的析出反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. 电池反应使阴极区溶液 pH 值升高, 当 pH 值达到一定值时, 即可生成 Ce 和 Mn 的氧化物或氢氧化物沉淀膜. 氧化物或氢氧化物沉淀膜阻碍 Al^{3+} 和 O_2 在溶液和金属之间的扩散和迁移, 最终使阳极反应或

表 1 $L_{16}(4^4)$ 四因素四水平正交实验结果
Table 1 Results of $L_{16}(4^4)$ orthogonal experiment

No.	Ce(NO ₃) ₃ , g/L	KMnO ₄ , g/L	NaF, g/L	Time, min	Coating thickness, μm	Anti-corrosion time, s
1	4	0.5	0.02	6	0.609	144
2	4	1	0.04	9	0.661	280
3	4	2	0.06	12	0.786	250
4	4	3	0.08	15	0.625	221
5	7	0.5	0.04	15	0.621	253
6	7	1	0.02	12	0.689	175
7	7	2	0.08	9	0.633	306
8	7	3	0.06	6	0.8	348
9	10	0.5	0.06	9	0.805	225
10	10	1	0.08	6	0.733	256
11	10	2	0.02	15	0.625	232
12	10	3	0.04	12	0.857	190
13	13	0.5	0.08	12	0.705	256
14	13	1	0.06	15	0.662	300
15	13	2	0.04	6	0.782	233
16	13	3	0.02	9	0.782	104

阴极反应被终止, 腐蚀停止.

Ce(NO₃)₃ 浓度为 10 g/L 时 (变化其它各因素水平, 下同), 转化膜厚度平均值达到最大, 为 0.755 μm. Ce(NO₃)₃ 浓度为 7 g/L 时, 耐腐蚀时间均值最大, 为 270.5 min. 因此, Ce(NO₃)₃ 浓度不宜太大, 否则将造成转化膜膜厚降低且耐腐蚀性能下降. 原因可能是 Ce(NO₃)₃ 浓度较大时成膜速率快, 铝合金表面很快被 Ce-Mn 转化膜覆盖, 使阴极反应和阳极反应终止, 从而成膜反应停止, 造成转化膜较薄, 且结构松散, 耐蚀性能下降.

KMnO₄ 浓度由 0.5 g/L 增加至 1.0 g/L 时, 对转化膜厚度影响不明显; 但 KMnO₄ 浓度由 1.0 g/L 增加至 3.0 g/L 时, 转化膜厚度的平均值由 0.686 μm 大幅增加到 0.766 μm. KMnO₄ 浓度由 0.5 g/L 增加至 1.0 g/L 时, 转化膜耐点滴腐蚀时间平均值由 219.5 s 大幅度增至 252.75 s; KMnO₄ 浓度由 1.0 g/L 增加至 2.0 g/L 时, 耐点滴腐蚀时间平均值变化不明显, 仅稍有增加, 为 255.25 s; KMnO₄ 浓度增加到 3 g/L 时, 耐点滴腐蚀时间平均值大幅减小, 为 215.75 s. 转化膜厚度随 KMnO₄ 浓度增加而增加, 耐点滴腐蚀时间在 KMnO₄ 浓度变化范围内出现极大值. 原因可能是随 KMnO₄ 浓度增大, 由于反应 $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$ 的速度加快使溶液中 Mn^{2+} 和 O_2 浓度增加, pH 值升高使成膜速率加快, 使转化膜厚度增加. 但过快的沉积速率造成转化膜结构松散多孔, 转化膜的耐蚀性下降. KMnO₄ 浓度为 3 g/L 时, 金黄色转化膜变为棕褐色, 外观性能变差. 因此 KMnO₄ 浓度为 2 g/L 和 1 g/L 时较好.

为了提高室温下成膜效果, 向处理液中直接添加成膜促进剂 NaF, NaF 浓度对转化膜厚度和耐点滴腐蚀时间

影响较大. 当 NaF 浓度为 0.06 g/L 时, 转化膜厚度膜厚和耐点滴腐蚀时间的平均值最大, 分别为 0.76325 μm 和 280.75 s; NaF 浓度进一步增大, 这两项指标均下降. 转化液中添加 NaF 后, 一方面由于 Ce-Mn 转化膜成膜过程中存在 Ce-Mn 转化膜取代铝表面的 Al₂O₃ 过程^[17], 而 F⁻ 具有腐蚀性, 能加快 Al₂O₃ 的溶解速率, 使铝合金基体快速暴露, 阴极点分布均匀细密, 有助于阴极反应同时大量发生, 从而使 Ce-Mn 转化膜均匀沉积, 膜的致密度和平整度增加; 另一方面 F⁻ 促进反应 $\text{Cr}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{CrF}_3(\text{s})$ 的进行, 使 Ce-Mn 转化膜膜厚增加, 提高耐蚀性. NaF 浓度达到 0.08 g/L 时, 镀液中出现大量絮状悬浮物, 使镀液中有效成分减少, 实际成膜速率减慢, 转化膜厚度减小, 耐蚀性下降.

成膜时间为 12 min 时, 转化膜厚度达到最大值; 成膜时间为 9 min, 转化膜耐蚀性最好. 研究^[18]发现 Ce-Mn 转化膜的成膜过程分为 3 个阶段: 形成、生长和稳定阶段; 形成和生长阶段, 随成膜时间增加, 转化膜的覆盖率、厚度和致密度增加, 腐蚀电流密度降低, 电阻增大; 进入稳定阶段后, 转化膜的生成和溶解达到动态平衡, 沉积、溶解和小孔形成 3 个过程并存. 根据吸附-脱附理论^[19]和晶体生长理论^[20], 继续延长成膜时间, Ce-Mn 转化膜表面的均匀性将被破坏, 局部富集 Ce 和 Mn 的区域 Ce 和 Mn 含量将不断增加, 表面颗粒状物质增多, 表面形貌凹凸不平, 同时小孔数量不断增加, 孔面积不断增大, Ce-Mn 转化膜形成海绵状的形貌, 膜的致密度降低防腐能力下降, 膜的平均厚度减小.

2.2 NaF 对 Ce-Mn 转化膜耐蚀性能的影响

根据正交实验结果, 筛选出了 2 个较佳的工艺, A: 10 g/L Ce(NO₃)₃ + 2 g/L KMnO₄ + 0.06 g/L NaF,

12 min; B: 7 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 1 g/L KMnO_4 +0.06 g/L NaF, 9 min. 按照这两种工艺在 Al 合金表面制备 Ce-Mn 转化膜, 测试了转化膜厚度和耐点滴腐蚀时间, 并在 3.5% (质量分数)NaCl 溶液 (pH=6.2) 中对表面覆盖转化膜的铝合金试样进行了极化曲线和交流阻抗电化学性能测试. 为比较分析, 同时进行采用不添加 NaF, 而其他参数与分别与 A 和 B 相同的工艺 (C: 10 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 2 g/L KMnO_4 , 12 min; D: 7 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +1 g/L KMnO_4 , 9 min) 制备 Ce-Mn 膜的铝合金试样和裸露纯 Al 的测试. 各试样编号及对应 Ce-Mn 转化膜制备工艺参数、表面硬度、转化膜厚度和耐点滴腐蚀时间见表 2.

由表 2 可知, 添加 NaF 后, 转化膜厚度和耐点滴腐蚀时间均有大幅提高, 证明 NaF 具有成膜促进作用, 能提高转化膜厚度和耐蚀性; 随 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 浓度的增加和反应时间延长, 转化膜厚度增加, 但耐点滴腐蚀时间减小, 说明转化膜厚度不是决定耐腐蚀性能的唯一因素, 膜的致密度和平整性可能是更重要的因素, 这与前述正交实验结果相符.

图 1 为裸露纯 Al 和按不同工艺制备的 Ce-Mn 转化膜的铝合金试样的极化曲线图. 从极化曲线得出的腐蚀电位 E_{corr} , 小孔腐蚀电位 E_{pit} , 钝化区域 ΔE , 极化电阻 R_p 及腐蚀电流密度 i_{corr} 等结果列于表 3. ΔE 和 i_{corr} 是衡量转化膜耐蚀性的重要指标, i_{corr} 越小, 则转化膜的耐蚀性越好; $\Delta E = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$ 越大, 则转化膜的钝化区越宽, 在自然腐蚀状态下点腐蚀越难发生^[21]. 由图 1 和表 3 可知, 试样 C, D, A 和 B 相对于裸 Al(E), i_{corr} 从 $2.747 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 分别降低为 0.7411, 0.4251, 0.1998 和 $0.1015 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; ΔE 从 1 mV 分别增加至 41, 151, 227 和 248 mV. 上述结果表明, 铝合金表面生成 Ce-Mn 转化膜后能降低腐蚀电流密度, 提高铝合金的耐腐蚀能力. 分别比较 A 和 C, B 和 D 可知, 添加 NaF 后形成 Ce-Mn 转化膜的铝合金耐腐蚀性较不添加 NaF 有较大提高. 分别比较 A 和 B, C 和 D 可知, 随 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 浓度增加, 反应时间延长, 不利于 Ce-Mn 转化膜耐腐蚀性能的提高.

图 2 是裸露纯 Al 及采用不同工艺条件制备了表面 Ce-Mn 转化膜的铝合金试样的阻抗 Nyquist 和 Bode 图. 根据交流阻抗谱的特征^[22], 由图 2b 中可知, 存在两

个时间常数, 据此建立如图 3 所示等效电路. 表 4 是采用等效电路拟合图 2 中曲线得到的结果. 在图 3 中, R_s 代表溶液电阻; W 为 weibull 阻抗; R_c 和 C_c 分别代表 Ce-Mn 转化膜的电阻及相应的电容; R_t 和 C_{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 C 表示双电层电容^[23]). C_{dl} 越小, 说明膜的致密性越好, 膜的介电性越大, 表面缺陷和针孔更少, 表面更均匀^[24-27].

从表 4 的结果可以看出, 表 2 中各试样的 C_{dl} 和 C_c 从大到小的顺序为 B, A, D, C, E. 图 2 和表 4 的结果表明, R_c 和 R_t 从大到小的顺序也为 B, A, D, C, E; C, D, A 和 B 相对于裸 Al(E), R_c 从 $7.806 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 分别依次增加到了 43.83, 61.92, 110.57 和 $128.07 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 表明铝合金表面生成 Ce-Mn 转化膜后能使表面电阻增加, 提

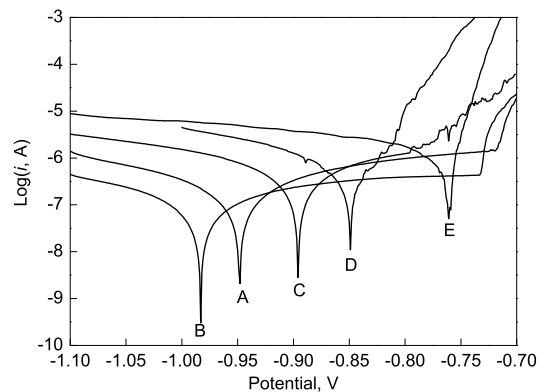


图 1 裸露纯 Al 及按不同工艺制备 Ce-Mn 表面转化膜后的铝合金的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of different samples shown in table 2

表 3 从极化曲线图 1 中得出的试样耐蚀性结果

Table 3 Corrosion resistance properties of different samples obtained from polarization curves shown in Fig.1

Sample	E_{corr} mV	E_{pit} mV	ΔE mV	R_p Ω	I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
A	-948	-721	227	251888	0.1998
B	-983	-735	248	425651	0.1015
C	-849	-808	41	47119	0.7411
D	-896	-745	151	103621	0.4251
E	-761	-760	1	9195	2.747

表 2 电化学测试分析用各试样及对应的 Ce-Mn 转化膜制备工艺参数

Table 2 Samples used to the electrochemical measurement and corresponding parameters

Sample	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ g/L	KMnO_4 g/L	NaF g/L	Time min	Coating thickness μm	Anti-corrosion time s	Hardness HV
A	10	2	0.06	12	0.902	315	503
B	7	1	0.06	9	0.799	350	532
C	10	2	-	12	0.595	180	373
D	7	1	-	9	0.515	215	402
E (bare Al)	-	-	-	-	-	-	72

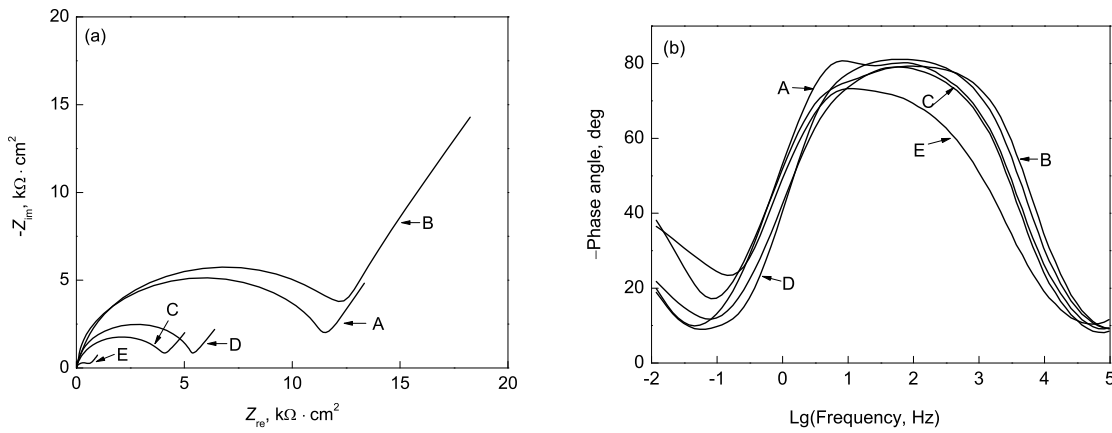


图 2 表 2 中各试样的电化学阻抗谱

Fig.2 Nyquist graphs (a) and bode-phase diagrams (b) of samples in Table 2

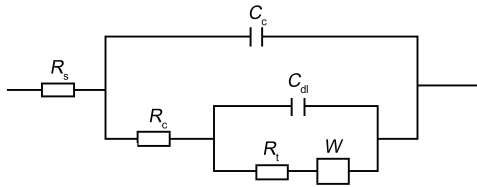


图 3 NaCl 溶液中 Ce-Mn 转化膜的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit model of Ce-Mn conversion coating in NaCl solution

表 4 拟合图 2a 曲线得出的结果

Table 4 Fitting results in with Fig.2a

	R_s	C_{dl}	R_t	C_c	R_c	W
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{s}^{0.5} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
A	5.878	0.005623	293.4	64.31	110.57	0.00382
B	5.707	0.004328	355.1	57.62	128.07	0.01025
C	6.489	0.007435	118.4	98.06	43.83	0.00436
D	5.672	0.006890	166.4	66.91	61.92	0.00956
E	6.330	0.009224	12.74	26.56	7.806	0.00342

高铝合金的耐腐蚀能力. 分别比较 A 与 C, B 与 D 可知, 添加 NaF 后膜电阻 R_c 分别从 43.86 和 61.92 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到 110.57 和 128.07 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 证明添加 NaF 后 Ce-Mn 转化膜的电阻得到较大提高. 分别比较 A 与 B, C 与 D, 可见, 随 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 浓度的增加和反应时间的延长, Ce-Mn 转化膜的电阻下降.

从以上电化学测试结果可知, 添加 NaF 可使腐蚀电流密度降低, 试样的表面电阻增加, 试样耐腐蚀能力提高; 随 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 浓度的增加和成膜时间的延长, 腐蚀电流密度升高, 试样的表面电阻降低, 试样耐腐蚀能力下降. 这与前述正交实验中转化膜厚度和耐点滴腐蚀实

验结果反映出的规律是一致的.

2.3 NaF 对 Ce-Mn 转化膜形貌和组成的影响

图 4 为按照表 4 中各试样表面 Ce-Mn 转化膜形貌及对应的 EDS 分析结果. 由图 4 可知, A 和 B 表面只见到含有颗粒状物质的转化膜, 而 C 和 D 表面转化膜很薄, 可见到部分基体; A 和 B 表面转化膜中 Ce 和 Mn 的含量远高于 C 和 D, Ce 的含量分别从 6.00% 和 5.00% 提高到 17.22% 和 15.48%, Mn 的含量分别从 6.20% 和 4.53% 提高到 14.76% 和 11.43%, 同时 A 和 B 表面转化膜中有 F 的存在. 加入 NaF 后, F^- 的腐蚀作用一方面可以活化成膜前的铝合金表面, 使更多的阴极点被暴露出来, 阴极反应区域更加细密均匀, Ce-Mn 转化膜致密度提高, 阴极反应更容易发生, 以致有更多的 Ce 和 Mn 的氧化物或氢氧化物进入转化膜, 使转化膜中 Ce 和 Mn 的含量增加; 另一方面, 生成的 CeF_3 也进入转化膜中, 所以在转化膜中有 F 存在. 随 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 浓度增加, 成膜反应速率更快; 反应时间延长, 反应更充分, 因此, 转化膜中 Ce 和 Mn 的含量更高.

2.4 Ce-Mn 转化膜的力学性能

表 2 中 A, B, C, D 和 E 试样的表面硬度 (HV) 测试结果, 依次为 503, 532, 373, 402 和 72. 可见, 由于铝合金试样表面生成了含 Al, Ce 和 Mn 氧化物或氢氧化物的转化膜, 表面硬度大大提高; 处理液中添加 NaF 促进剂后, 所得的转化膜的硬度相对于没有添加 NaF 时有很大的提高. 这可能是由于加入 NaF 后, 生成了具有较高硬度的 CeF_3 沉积到铝合金表面, 提高了 Ce-Mn 转化膜的硬度; 同时, NaF 可加快铝合金表面 Al_2O_3 膜的溶解, 促进阴极反应快速均匀地进行, 生成更致密、更均匀和缺陷更少的 Ce-Mn 转化膜, 具有更高的硬度. 随 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 KMnO_4 浓度的增加和成膜反应时间延长, 转化膜的硬度降低, 这可能是由于过快的反应速率使转化膜结构松散且多孔, 而反应时间延长会使 Ce-Mn 转化膜形成海绵状结构, 因此转化膜的硬度降低.

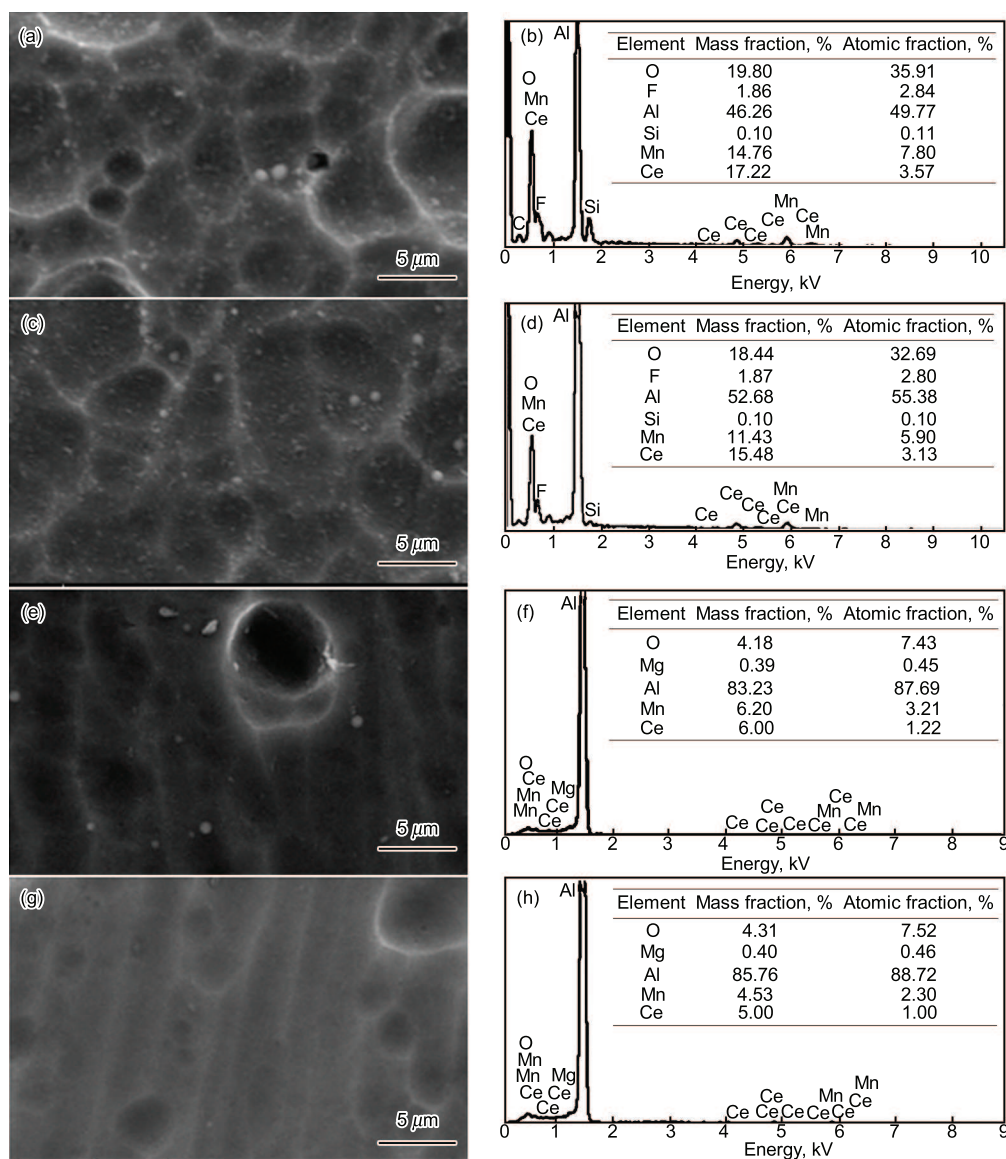


图 4 表 2 各试样的表面 Ce-Mn 转化膜形貌和对应 EDS 结果

Fig.4 SEM images (a, c, e, g) and corresponding EDS results (b, d, f, h) of Ce-Mn conversion coating on the surface of samples A (a, b), B (c, d), C (e, f) and D (g, h) shown in Table 2

3 结论

(1) 正交实验中各因素对 Ce-Mn 转化膜厚度影响程度的顺序为: NaF > Ce(NO₃)₃ > KMnO₄ > 处理时间; 对转化膜耐点滴腐蚀时间影响程度的顺序为: NaF > 处理时间 > Ce(NO₃)₃ > KMnO₄.

(2) 根据实验结果得出在铝合金表面制备 Ce-Mn 转化膜的最优工艺条件是在组成为 7 g/L Ce(NO₃)₃ + 1 g/L KMnO₄ + 0.06 g/L NaF 的溶液中处理 9 min.

(3) NaF 是较好的成膜促进剂, 能提高 Ce-Mn 转化膜的成膜速率, 增加转化膜中 Ce 和 Mn 的含量, 增加转化膜的厚度和致密度, 提高转化膜的耐腐蚀性能和硬度.

参考文献

- [1] Zhang J T, Yang C Y, Pan L, Li C D. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1372
- [2] Wang H, Wang H W. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2004; 14 (suppl. 1): 166
- [3] Chen N C, Ao H M, Zhan Z L. *Mater Sci Forum*, 2009; 610-613: 29
- [4] Pohlein M, Bertran R U, Wolf M, Eldik R V. *Anal Bioanal Chem*, 2009; 394: 583
- [5] Zhang S L, Zhang X L. *Corros Sci Prot Technol*, 2008; 20: 279
- [6] 张圣麟, 张小麟. *腐蚀科学与防护技术*, 2008; 20: 279
- [7] Hamdy A S. *Mater Lett*, 2006; 60: 2633
- [8] Yu H C, Chen B Z, Shi X C, Wu H Y, Li B. *J Appl Electrochem*, 2009; 39: 303
- [9] Mishra A K, Balasubramaniam R. *Corros Sci*, 2007; 49: 1027
- [10] Dabala M, Ramous E, Magrini M. *Mater Corros*, 2004; 55: 381

- [10] Hu J M, Liu L, Zhang J Q, Cao C N. *Chem J Chin Univ*, 2006; 27: 1125
(胡吉明, 刘 谅, 张鉴清, 曹楚南. 高等学校化学学报, 2006; 27: 1125)
- [11] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. *Appl Surf Sci*, 1985; 22-23(5): 236
- [12] Hasannejad H, Shahrabi T, Aliofkhaezai M. *Rare Met*, 2009; 28: 98
- [13] Chen D C, Li W F, Gong W H, Wu G X, Huang M S, Liang Y Q. *Chin J Nonferrous Met*, 2008; 18: 1939
(陈东初, 李文芳, 龚伟惠, 吴桂香, 黄铭深, 梁奕清. 中国有色金属学报, 2008; 18: 1939)
- [14] Yu X W, Zhou D R, Yin Z D, Zhou Y H. *Chin J Nonferrous Met*, 1999; 9: 73
(于兴文, 周德瑞, 尹钟大, 周育红. 中国有色金属学报, 1999; 9: 73)
- [15] Decroly A, Petitjean J P. *Surf Coat Technol*, 2005; 194: 1
- [16] Tjong S C, Huo H W. *J Mater Eng Perform*, 2009; 18: 88
- [17] Yu X W, Cao C N, Yan C W, Lin H C, Zhou D R, Yin Z D. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 979
(于兴文, 曹楚南, 严川伟, 林海潮, 周德瑞, 尹钟大. 金属学报, 2000; 36: 979)
- [18] Chen S, Chen X F, Liu C Y, Zhu L, Sun J Q. *Mater Prot*, 2003; 36(8): 33
(陈 溯, 陈晓帆, 刘传焯, 朱 莉, 孙际琪. 材料保护, 2003; 36(8): 33)
- [19] Myers D, translated by Wu D C, Zhu P X, Wang L X, Gao X S. *Surface, Interface, and Colloids: Principles and Applications*. 2nd ed., Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 136
(Myers D 著, 吴大诚, 朱谱新, 王罗新, 高绪珊译. 表面、界面和胶体 — 原理及应用. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 2005: 136)
- [20] Zhang K C, Zhang L H. *Crystal Growth*. Beijing: Science Press, 1981: 163
(张克从, 张乐滢. 晶体生长. 北京: 科学出版社, 1981: 163)
- [21] Hinton B R W. *J Alloys Comp*, 1992; 180: 15
- [22] Palomino L E M, Suegama P H, Aoki I V, Pászti Z, Melo H G D. *Electrochim Acta*, 2007; 52: 7496
- [23] Liu S, Xu N N, Duan J M, Zeng Z O, Feng Z P, Xiao R. *Corros Sci*, 2009; 51: 1356
- [24] Kosec T, Merl D K, Milošev I. *Corros Sci*, 2008; 50: 1987
- [25] Song F M, Jones D A, Kirk D W. *Corrosion*, 2005; 61: 145
- [26] Hazzazi O A. *J Appl Electrochem*, 2007; 37: 933
- [27] Hasenay D, Šeruga M. *J Appl Electrochem*, 2007; 37: 1001