

# 6063 铝合金表面 Ce-Mn/Mo 复合转化膜的制备及性能

关玉芹<sup>1</sup>, 武卫社<sup>2</sup>, 杜军<sup>1</sup>, 凡婷<sup>1</sup>, 穆松林<sup>1</sup>, 李文芳<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2 华昌铝厂有限公司, 广东 佛山 528231)

**摘要:** 目的 进一步改善 6063 铝合金表面 Ce-Mn 转化膜的综合性能。方法 采用以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{KMnO}_4$  为主盐的转化液, 在 6063 铝合金表面制备出 Ce-Mn 转化膜, 再利用钼酸钠溶液进行后处理, 优化处理工艺, 获得 Ce-Mn/Mo 复合转化膜。对后处理前后的转化膜形貌、成分及电化学性能进行对比, 并通过空气中放置、磨损测试的方法对比它们的耐候性和耐磨性。结果 较优的成膜工艺为: 18 g/L  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 1.5 g/L 十二烷基苯磺酸钠, 成膜时间 18 min, 成膜温度 45 °C。经后处理后, 膜层颜色由金黄色转变为棕黑色, 组织致密, 主要由 Ce, Mn, Mo, O 和 Al 等元素组成, 厚度提高至约 7  $\mu\text{m}$ , 腐蚀电流密度降低了约 85%。结论 与 Ce-Mn 膜层相比, Ce-Mn/Mo 复合转化膜具有更优异的耐蚀性、耐候性和耐磨性。

**关键词:** 铝合金; Ce-Mn/Mo 复合转化膜; 耐蚀性; 耐候性

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0079-05

## Study on Preparation and Properties of Ce-Mn/Mo Composite Conversion Coating on 6063 Aluminum Alloy

GUAN Yu-qin<sup>1</sup>, WU Wei-she<sup>2</sup>, DU Jun<sup>1</sup>, FAN Ting<sup>1</sup>, MU Song-lin<sup>1</sup>, LI Wen-fang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Huachang Aluminum Factory Co. Ltd, Foshan 528231, China )

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the comprehensive properties of the Ce-Mn conversion coating deposited on 6063 aluminum alloy. **Methods** The Ce-Mn conversion coating was firstly prepared in the solution mainly containing cerium nitrate and potassium permanganate. After that, the Ce-Mn coating was post-treated in the molybdate solution, the treatment processes were optimized, a novel Ce-Mn/Mo composite conversion coating was formed and its microstructure and properties were characterized. **Results** The optimal film formation process parameters were as following:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  18 g/L, sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) 1.5 g/L, conversion time 18 min, deposition temperature 45 °C. After post-treatment, the color of the Ce-Mn coating changed from golden yellow to brownish-black. The test result showed that the Ce-Mn/Mo composite coating was uniform and dense tissue. This coating was mainly composed of Ce, Mn, Mo, O and Al elements, and the thickness of Ce-Mn/Mo composite conversion coating was significantly increased to about 7  $\mu\text{m}$ . The corrosion current density was reduced by about 85%. **Conclusion** Compared with the Ce-

收稿日期: 2014-06-28; 修订日期: 2014-08-15

Received : 2014-06-28; Revised: 2014-08-15

基金项目: 粤港关键领域重点突破(佛山专项)专项基金(2008Z012); 广东省重大科技专项(产业共性技术)基金(2009A08025002)

Fund: Supported by Major Breakthroughs in Key Areas of Guangdong (Foshan Special) Special Fund(2008Z012), and Guangdong Major Science and Technology Projects (Industrial Generic Technology) Fund(2009A08025002)

作者简介: 关玉芹(1990—), 女, 安徽人, 硕士研究生, 主要研究轻合金表面化学转化改性技术。

**Biography:** GUAN Yu-qin (1990—), Female, from Anhui, Master graduate student, Research focus: chemical conversion and modification technology on the surface of light alloy.

通讯作者: 杜军(1975—), 博士, 教授, 主要研究方向为轻合金组织控制与表面改性。

Corresponding author: DU Jun (1975—), Ph. D., Professor, Research focus: structure control and surface modification of light alloy.

Mn coating, the Ce-Mn/Mo composite coating exhibited excellent corrosion resistance, weatherability and wear resistance.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; Ce-Mn/Mo composite conversion coating; corrosion resistance; weatherability

铝合金是重要的金属结构材料,应用范围仅次于钢铁,但其耐腐蚀性能较差,特别是在含有  $\text{Cl}^-$  的潮湿环境中,易发生电偶腐蚀、腐蚀疲劳等各种形式的破坏<sup>[1-2]</sup>。对铝合金制品表面进行防护处理是改善铝合金耐腐蚀性能的常用方法,其中化学转化后再进行有机喷涂的工艺应用较为广泛。

化学转化的类型很多,其中铬酸盐化学转化的耐腐蚀效果最好,但是此工艺因含有易于致癌的六价铬而被限制使用<sup>[3]</sup>。笔者所在的研发团队开发了以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{KMnO}_4$  为主盐的无铬化学转化(Ce-Mn膜)工艺<sup>[4]</sup>。为进一步改善膜层的综合性能,对该转化膜在以钼酸盐为主盐的处理液中进行后处理<sup>[5-6]</sup>,获得 Ce-Mn/Mo 复合转化膜。文中主要介绍了后处理各因素对膜层性能的影响规律,并观察了膜层组织,测试了膜层的综合性能。

## 1 实验

### 1.1 膜层制备

基材为某公司生产的 6063 挤压铝型材,采用线切割方法加工成实验用试样。转化膜制备流程为:试样用砂纸逐级打磨→前处理<sup>[7]</sup>→Ce-Mn 转化处理→ $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  转化处理。每道工序间采用蒸馏水冲洗。Ce-Mn 转化处理的配方及工艺为:8 g/L  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  + 2 g/L  $\text{KMnO}_4$  + 少量添加剂(十二烷基苯磺酸钠(SDBS))<sup>[8]</sup>,室温下成膜 8 ~ 10 min<sup>[9]</sup>。第二步转化采用钼酸盐处理,处理温度为 45 ℃。经实验,初步确定  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  质量浓度、SDBS 质量浓度和成膜时间的较佳参数分别为 12 ~ 15 g/L, 1.2 g/L 和 15 min,后文

中基于单因素实验法,考察这三个因素对 Ce-Mn/Mo 膜层性能的影响规律。

### 1.2 表征

对 Ce-Mn/Mo 复合膜层进行组织和综合性能分析,并与 Ce-Mn 膜层进行对比。采用 S3700 型扫描电子显微镜(SEM)观察转化膜的表面形貌,并基于能谱(EDS)分析其化学组成。通过酸性点滴实验检测膜层的耐蚀性,记录点滴液由金黄色变成墨绿色的时间作为耐腐蚀时间。点滴液组成为:25 mL 饱和盐酸,3 g 重铬酸盐,75 mL 蒸馏水。采用 CHI660D 电化学工作站进行电化学测试,实验介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液,试样的开路电位在 NaCl 溶液达到稳定后开始进行电化学极化曲线扫描。将处理后的试样晾干后悬挂于大气中,观察其颜色等外观变化,并用数码相机拍摄记录,以此评价转化膜的耐候性能。在 800#砂纸上垫一层定性滤纸来回摩擦试样,以露出基底时的摩擦次数评价转化膜的耐磨性。

## 2 结果及分析

### 2.1 成膜因素对膜层耐腐蚀性能的影响

图 1 为处理工艺各因素对 Ce-Mn/Mo 转化膜耐点滴腐蚀性能的影响。对于裸铝,其耐点滴时间约为 13 s<sup>[10]</sup>。如图 1a 所示,Ce-Mn/Mo 转化膜的耐点滴腐蚀时间随  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  浓度的增加而逐渐延长,并在质量浓度为 18 g/L 时达到最大值(130 s)。如图 1b 所示,耐点滴腐蚀时间随着 SDBS 浓度的增加而先延长,后缩短,在质量浓度为 1.5 g/L 左右达到最大值。

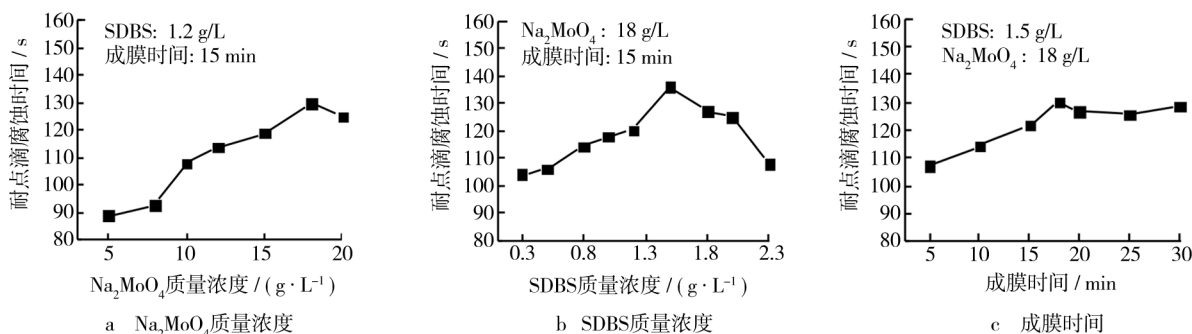


图 1 各因素对 Ce-Mn/Mo 膜层耐点滴腐蚀时间的影响

Fig. 1 Influence of conversion factors on the anti-corrosion time of Ce-Mn/Mo coatings in spot-test

如图 1c 所示,耐点滴腐蚀时间随成膜时间的延长而逐渐延长,18 min 后趋于稳定。分析认为,Ce-Mn/Mo 复合转化膜的较优成膜工艺为:Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 18 g/L, SDBS 1.5 g/L,成膜时间 18 min,成膜温度 45 ℃。

2.2 Ce-Mn/Mo 复合转化膜组织与性能

2.2.1 膜层组织特征

图 2 为 Ce-Mn 和 Ce-Mn/Mo 转化膜的 SEM 组织。Ce-Mn 膜层较为疏松,仍保留试样打磨时留下的划痕,且残留部分腐蚀坑。经过两步复合转化制备的 Ce-Mn/Mo 复合膜表面均匀致密,膜层中存在均匀的微裂纹和白色颗粒,试样表面磨痕特征消失。如图 2d 所示,Ce-Mn/Mo 复合转化膜均匀致密,厚度约为 7 μm,且膜层和基体间无明显分界线,靠近基体一侧存在一过渡区域,基体和膜层间属于扩散结合。

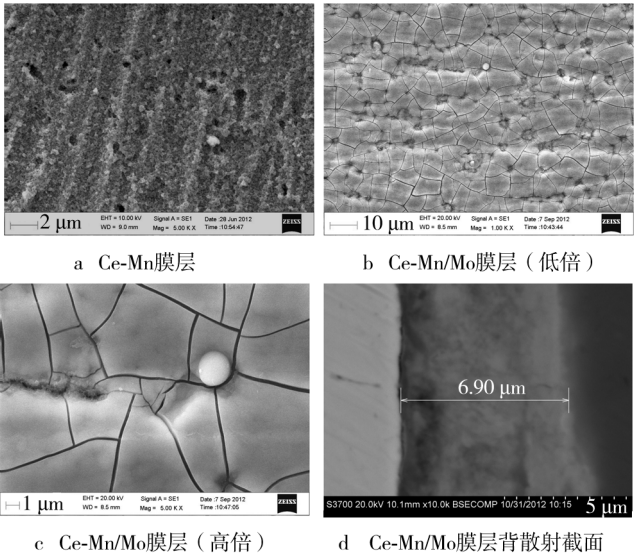


图 2 膜层 SEM 形貌  
Fig. 2 SEM images of the coatings

两种转化膜层的 EDS 分析结果见表 1。Ce-Mn 转化膜主要由 Al,Ce,Mn 和 O 等元素组成,Ce-Mn/Mo 转化膜主要由 Mo,Ce,Mn,Al,Na 和 O 等元素组成,两种膜层的相组成物均主要为氧化物。与 Ce-Mn 转化膜相比,Ce-Mn/Mo 转化膜中的 Ce 和 Mn 含量变化不大,但 Mo 和 O 元素的含量显著增加,而 Al 元素含量大幅降低。Ce-Mn 膜的厚度仅为 2 μm 左右,而 Ce-Mn/Mo 转化膜的厚度达 7 μm,在 EDS 分析中,电子束穿透深度可达到几个微米,因此检测 Ce-Mn 膜时,电子束击穿膜层到达 Al 基体,导致其 Al 含量很高。图 2c 白色颗粒中的 O 和 Mo 含量很高,为 Mo 的含氧化合物。

表 1 转化膜的元素组成  
Tab. 1 Element compositions of the coatings and their atomic ratios

检测样品	元素的原子数分数/%					
	O	Al	Na	Mn	Mo	Ce
Ce-Mn	15.63	83.18	—	0.76	—	0.43
Ce-Mn/Mo	47.80	41.06	1.09	0.57	9.08	0.40
白色颗粒	73.94	8.06	1.95	1.10	14.84	0.11

关于 Ce-Mn 转化膜的形成过程及机制,张军军等<sup>[4]</sup>基于转化膜阴极成膜理论已进行了深入的分析 and 讨论,此处仅探讨后处理钼酸盐成膜机制。通常认为,MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可吸附在合金表面的活性点,或者钝化膜的缺陷处等位置<sup>[11]</sup>。金属/溶液界面上的 H<sup>+</sup>与试样表面吸附的 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>相结合,形成钼酸:MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+2H<sup>+</sup>→H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>,并发生后续反应 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>O+MoO<sub>3</sub><sup>[12]</sup>。

从图 2a 可见,Ce-Mn 转化膜表面存在很多腐蚀坑,这些区域具有较低的电势,而 Ce-Mn 转化膜覆盖良好的区域电势相对较高。电势低的区域在微电池反应中充当阳极,而阴极发生氧还原或氢析出反应,导致溶液 pH 值升高。这些腐蚀坑作为表面活性点,与周围区域构成了许多局部微电池,为铈、锰和铝的氧化物和氢氧化物的沉淀创造了条件。与基体上已被 Ce-Mn 转化膜覆盖良好的区域相比,这些存在腐蚀坑的区域成膜速度更快,直到 Mo 的转化膜完全覆盖试样表面。此外,膜层中存在微裂纹(图 2b 和 c),这是化学转化膜的主要特征,其产生原因通常认为是成膜试样在空气中脱水干燥致使膜层收缩所致<sup>[13—14]</sup>。

2.2.2 膜层耐腐蚀性能

图 3 为铝基体、Ce-Mn 和 Ce-Mn/Mo 转化膜试样的电化学极化曲线,相应的自腐蚀电流密度(J<sub>corr</sub>)、腐蚀电位(E<sub>corr</sub>)、点蚀电位(E<sub>pit</sub>)及钝化区间(ΔE)见表 2。与基体试样相比,化学转化处理试样的自腐蚀电流密度明显减小,钝化区间拓宽。Ce-Mn/Mo 转化膜试样具有最低的自腐蚀电流密度(0.535 μA/cm<sup>2</sup>),比基体试样降低了约 85%,钝化区间最宽(-474.6 mV)。化学转化膜可有效降低基体的化学活性,增强基体在腐蚀介质中的稳定性;还可使基体与外部环境分隔,从而减少电子在基体/溶液间的传递,抑制腐蚀过程中的反应,从而降低腐蚀速率,有效避免基体遭受腐蚀<sup>[15]</sup>。

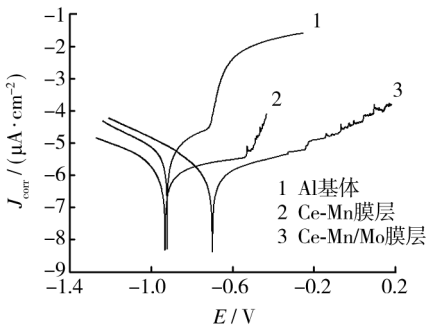


图 3 基体和膜层试样的电化学极化曲线

Fig.3 Polarization curves of blank matrix and coating samples

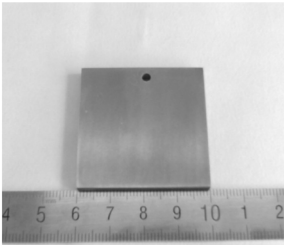
表 2 基体及转化膜试样的电化学测试结果

Tab.2 Electrochemical test results of blank matrix and coating samples

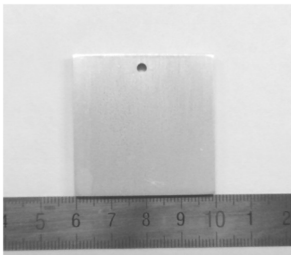
试样	$J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$	$E_{\text{pit}} / \text{mV}$
基体	8.794	-918.3	-179.7	-738.6
Ce-Mn	0.903	-926.4	-414.0	-512.4
Ce-Mn/Mo	0.535	-687.1	-474.6	-212.5

2.2.3 膜层耐候性与耐磨性

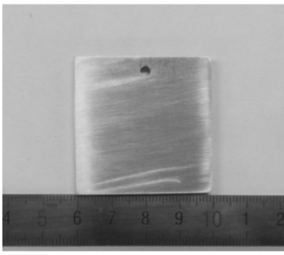
图 4、图 5 为两种转化工艺处理的试样悬挂于大气中一定时间和磨损后的宏观形貌照片。Ce-Mn 转化膜外观为金黄色(图 4a),放置 1 个月后,颜色逐渐消失(图 4b),摩擦约 100 次左右即露出基体(图 4c)。Ce-Mn/Mo 转化膜外观为棕黑色,且膜层均匀光滑



a 初生转化膜



b 放置1个月

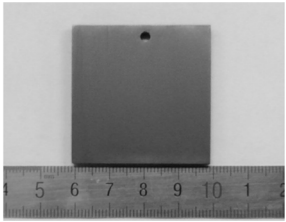


c 磨损后

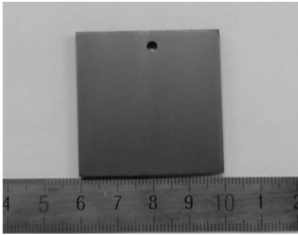
图 4 Ce-Mn 转化膜的耐候性和耐磨性

Fig.4 Weatherability and wear resistance of the Ce-Mn coating

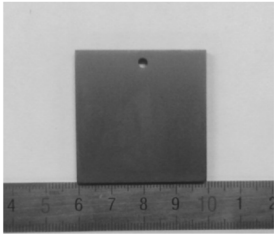
(图 5a),在空气中放置 1 个月后仍然为均匀光滑的棕黑色,没有明显变化(图 5b),经 200 次摩擦后,外观仍保持完好(图 5c)。综上分析可见,Ce-Mn/Mo 转化膜层具有比 Ce-Mn 膜层更加优异的耐候性和耐磨性。



a 初生转化膜



b 放置1个月



c 磨损后

图 5 Ce-Mn/Mo 转化膜的耐候性和耐磨性

Fig.5 Weatherability and wear resistance of the Ce-Mn/Mo coating

3 结论

1) 对铝合金表面 Ce-Mn 转化膜层进行钼酸钠后处理,获得了 Ce-Mn/Mo 复合转化膜层。较优的成膜工艺为:18 g/L  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,1.5 g/L SDBS,成膜时间 18 min,成膜温度 45 ℃。

2) Ce-Mn/Mo 复合转化膜呈棕黑色,均匀致密,且存在均匀分布的微裂纹,主要由 Ce,Mn,Mo,O 和 Al 等元素组成。与 Ce-Mn 膜层相比,其腐蚀电流降低了约 85%,具有更优异的耐蚀性、耐候性和耐磨性。

参考文献

[1] 陈珊,李国明,常万顺,等. 5083 铝合金电化学性能影响因素研究[J]. 装备环境工程,2013,10(1):22—25.  
CHEN Shan, LI Guo-ming, CHANG Wan-shun, et al. Research of Influential Factors on Electrochemical Behavior of AA5083[J]. Equipment Environmental Engineering,2013, 10(1):22—25.  
[2] 王瑞峰,王国才,苏维国,等. 航空铝合金材料大气腐蚀环境因子灰色关联分析[J]. 装备环境工程,2013, 10 (3):26—30.  
WANG Rui-feng, WANG Guo-cai, SU Wei-guo. Application of Grey Relational Analysis to Environmental Factors of At-



- mospheric Corrosion of Aerospace Aluminum Alloys[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(3): 26—30.
- [3] YU H, CHEN B, WU H, et al. Improved Electrochemical Performance of Trivalent-chrome Coating on Al 6063 Alloy Via Urea and Thiourea Addition[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 720—726.
- [4] 张军军, 李文芳, 杜军. 铝合金表面铈锰化学转化[J]. 材料保护, 2012, 45(6): 39—42.
- ZHANG Jun-jun, LI Wen-fang, DU Jun. Preparation of Ce-Mn Composite Conversion Coatings on Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2012, 45(6): 39—42.
- [5] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 112—115.
- LI Hong-ling, LIU Shuang-zhi. Research Progress of Non-chrome Alternative Technology on Metal Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 112—115.
- [6] 王秋景, 唐耀胜. 弱碱性介质中钼酸盐系缓蚀剂的研制[J]. 电镀与涂饰, 2002, 24(6): 22—26.
- WANG Qiu-jing, TANG Yao-sheng. Development of Molybdate System Corrosion Inhibitor in Weak Alkaline Medium[J]. Plating and Finishing, 2002, 24(6): 22—26.
- [7] 易俊兰, 吴松林, 刘明辉, 等. 前处理对化学转化处理铝锂合金耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 42—45.
- YI Jun-lan, WU Song-lin, LIU Ming-hui, et al. Influence of Pretreatment on Corrosion Resistance of Chromate Conversion Coated Aluminum-Lithium Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 42—45.
- [8] 严伟强, 杨文忠. 3A21 型铝合金高效复合型表面处理液的工艺研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 109—113.
- YAN Wei-qiang, YANG Wen-zhong. Study of Efficient Compound Surface Pretreatment on 3A21 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 109—113.
- [9] 侯建明.  $\text{Cl}^-$  作为促进剂的铝合金 Ce-Mn 转化膜制备工艺及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- HOU Jian-ming. Preparation and Characterization of Ce-Mn Conversion Coating on Aluminum Alloy with  $\text{Cl}^-$  as Promoting Agents[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [10] 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—81.
- ZHANG Jun-jun, LI Wen-fang, DU Jun. 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—81.
- [11] 路长青. 钼酸盐的缓蚀机理[J]. 材料保护, 1996, 29(10): 21—23.
- LU Chang-qing. Inhibition Mechanism of Molybdate[J]. Materials Protection, 1996, 29(10): 21—23.
- [12] 王成, 江峰, 林海潮. LY12 铝合金钼酸盐转化膜研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 130—133.
- WANG Cheng, JIANG Feng, LIN Hai-chao. Research of Molybdate Composite Conversion Coatings on LY12 Aluminum Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(2): 130—133.
- [13] HUGHES A E. XPS and SEM Characterization of Hydrated Cerium Oxide Conversion Coating[J]. Surface and Interface Analysis, 1995, 23(7/8): 540—550.
- [14] 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.
- [15] NORDLIEN J H, WALMSLEY J C, ØSTERBERG H, et al. Formation of a Zirconium-Titanium Based Conversion Layer on AA 6060 Aluminum[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153(1): 72—78.
- ~~~~~
- (上接第 78 页)
- CHEN Yuan-fang, HU Jian-jun, XU Hong-bin, et al. Friction and Wear Properties of 40Cr with HCPEB Surface Treatment[J]. Materials Review, 2009, 23(24): 60—62.
- [12] 关庆丰, 安春香, 秦颖, 等. 强流脉冲电子束应力诱发的微观结构[J]. 物理学报, 2005, 54(8): 3927—3933.
- GUAN Qing-feng, AN Chun-xiang, QIN Ying, et al. Microstructure Induced by Stress Generated by High-current Pulsed Electron Beam[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(8): 3927—3933.
- [13] SHULOV V A, NOCHOVNAYA N A, REMNEV G E, et al. High-power Ion Beam Treatment Application for Properties Modification of Refractory Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 99(1): 74—81.
- [14] 梅显秀, 马腾才, 王秀敏, 等. 强流脉冲离子束辐照 W6Mo5Cr4V2 高速钢表面改性研究[J]. 金属学报, 2003, 39(9): 926—931.
- MEI Xian-xiu, MA Teng-cai, WANG Xiu-min, et al. Surface Modification of W6Mo5Cr4V2 High-speed Steel by High-intensity Pulsed Ion Beam[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(9): 926—931.
- [15] 李生志, 李玉海, 许婷婷. 高速钢 M2 强流脉冲电子束表面改性研究[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 24—26, 59.
- LI Sheng-zhi, LI Yu-hai, XU Ting-ting. Surface Modification of High-speed Steel M2 by HCPEB[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 24—26, 59.