

# 5182 铝合金表面锆化膜的制备及其性能研究

王正曦<sup>1</sup>, 麻彦龙<sup>1,2</sup>, 吴海鹏<sup>1</sup>, 廖益<sup>3</sup>, 张洪雨<sup>4</sup>,  
林子皓<sup>4</sup>, 张毅<sup>4</sup>, 杜棋忠<sup>4</sup>

(1.重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054; 2.重庆市模具技术重点实验室  
(重庆理工大学), 重庆 400054; 3.重庆第二师范学院, 重庆 400067;  
4.重庆海德世拉索系统(集团)有限公司, 重庆 401120)

**摘要:** 目的 提高 5182 铝合金的耐蚀性能及与有机漆膜的结合力。方法 采用氟锆酸试剂与 5182 铝合金反应制备锆化膜, 探究锆化液 pH 值、浸泡时间对锆化膜耐蚀性能的影响, 并优化制膜工艺。采用 SEM、EDS 能谱仪及超薄切片仪分析锆化膜的微观结构和成分, 结合 SKPFM 分析合金中第二相颗粒的电位对锆化膜形成机理的影响, 采用 EIS 对锆化膜的耐蚀性能进行评价分析, 采用涂层附着力自动划痕仪评价锆化涂层对巴斯夫有机漆膜结合力的影响。结果 制备锆化膜的最佳工艺为: pH=4.5, 浸泡时间 2.5 min。在 5182 铝合金表面制备了一层 50~100 nm 厚的锆化膜, 且该锆化膜优先在阴极性的第二相颗粒上形成。EIS 分析表明, 在  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和 NaOH 水溶液中, 锆化处理试样的低频阻抗值比未锆化处理试样高  $80 \Omega$ 。划痕测试表明, 锆化处理试样与未锆化处理试样相比, 其临界载荷提高了 75%。结论 经过锆化最佳工艺处理后, 5182 铝合金的耐蚀性能提高, 且锆化涂层作为中间层, 能显著提高有机漆膜与合金基体的结合强度。

**关键词:** 5182 铝合金; 锆化膜结构; 耐蚀性能; 电化学阻抗谱; SKPFM; 附着力

**中图分类号:** TG174.44    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0206-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.027

## Preparation and Properties of Zirconium Conversion Coating on 5182 Aluminum Alloy

WANG Zheng-xi<sup>1</sup>, MA Yan-long<sup>1,2</sup>, WU Hai-peng<sup>1</sup>, LIAO Yi<sup>3</sup>, ZHANG Hong-yu<sup>4</sup>,  
LIN Zi-hao<sup>4</sup>, ZHANG Yi<sup>4</sup>, MORI Ki-chu<sup>4</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 2.Chongqing Municipal Engineering Research Center of Institutions of Higher Education for Mould Technology (Chongqing University of Technology), Chongqing 400054, China; 3.Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China;  
4.Chongqing HI-LEX Cable System (Group Co, Ltd), Chongqing 401120, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve corrosion resistance of 5182 aluminum alloy and adhesion of organic paint film. Azirconium conversion coating was prepared on the alloy in  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  solution. The effects of different immersion duration and pH value of the solution on corrosion resistance of the coating were investigated, and the process was optimized as well. Scanning

收稿日期: 2018-01-14; 修訂日期: 2018-04-17

Received: 2018-01-14; Revised: 2018-04-17

基金项目: 重庆市基础与前沿研究计划项目 (cstc2016jcyjA0490, cstc2017jcyjAX0285)

Fund: Chongqing Basic and Frontier Research Project (cstc2016jcyjA0490, cstc2017jcyjAX0285)

作者简介: 王正曦 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为合金失效与保护。

Biography: WANG Zheng-xi (1991—), Male, Master, Research focus: alloy failure and protection.

通讯作者: 麻彦龙 (1978—), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为轻合金腐蚀与防护。

Corresponding author: MA Yan-long (1978—), Male, Doctor, Professor, Master's tutor, Research focus: corrosion and protection of light alloys.

electron microscope (SEM), energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDS) and ultramicrotomy were used to analyze microstructure and composition of the zirconium conversion coating. Scanning Kelvin probe force microscope (SKPFM) was used to characterize surface potentials of intermetallic particles in the alloy substrate and analyze formation mechanism of the coating. EIS was used to evaluate and analyze corrosion resistance of the coating. Automatic scratch tester was employed to evaluate the effects of zirconium conversion coating on adhesion of BASF organic coating. Under the optimal process parameters (immersion duration of 2.5 min and solution pH of 4.5), a 50~100 nm thick conversion coating was prepared on the alloy substrate, which was preferentially formed on cathodic intermetallic particles. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis indicated that, in the  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and NaOH solution, low frequency impedance of zirconium-treated sample was about  $80 \Omega$  higher than that of the un-treated sample. The scratch test showed that critical load of the zirconium-treated sample was 75% higher than that of the un-treated one. Corrosion resistance of 5182 aluminum alloy is improved after being treated in the optimal zirconium treatment process, and adhesion between organic coating and alloy substrate are significantly improved by zirconium conversion coating as intermediate layer.

**KEY WORDS:** 5182 aluminum alloy; zirconium conversion coating; corrosion resistance; electrochemical impedance spectroscopy; SKPFM; adhesion

由于铝合金密度小, 比强度、比刚度高, 且具有良好的抗冲击性能, 广泛用于航空及汽车工业等领域<sup>[1]</sup>。在汽车轻量化的大趋势下, 铝合金在汽车上的应用日渐广泛<sup>[2-3]</sup>。5182 铝合金具有强度高及加工性、焊接性、成形性及耐蚀性良好等特点, 常作为汽车内衬板和其他复杂形状的部件<sup>[4]</sup>。

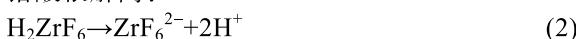
普通商用铝合金在服役过程中容易遭到点蚀、缝隙腐蚀、剥蚀以及应力腐蚀等形式的腐蚀破坏<sup>[5]</sup>。通常对铝合金进行不同类型的表面处理, 以提高铝合金的耐蚀性能。铝合金常用的表面处理方法有化学转化法、阳极氧化法和电镀法。其中, 由于化学转化处理具有投入成本低、工艺简单、操作方便等优点, 被广泛应用于铝合金的表面处理<sup>[6]</sup>。铝合金化学转化是指合金表面原子与钝化液中的阴离子发生化学反应, 在合金表面生成一层难溶的化合物膜的过程。该方法是将基底材料上的天然氧化物层转化为功能性薄膜, 薄膜通常由盐类晶体或溶液中无定形金属氧化物的沉淀所构成<sup>[7]</sup>。

传统的铬酸转化膜的耐蚀性能优异<sup>[8]</sup>, 然而六价铬有毒, 容易致癌, 对人体伤害大, 对环境污染大, 所以环保的无铬化学转化膜越来越受到关注<sup>[9]</sup>。国内外对涂装前处理的环保技术进行了大量研究<sup>[10-12]</sup>, 例如钼酸盐法、稀土转化法、钛/锆转化法、磷酸盐法、钒酸盐法等。然而到目前为止还没有发现哪一种工艺能够完全替代铬酸盐和磷酸盐工艺。相较而言, 最有希望替代铬酸盐钝化的工艺是锆化处理技术。锆化处理以氟锆酸 ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) 体系最为常见, 金属基材在氟锆酸溶液中发生电化学反应, 进而在其表面形成一层纳米级的锆酸盐薄膜, 成膜过程如下<sup>[13]</sup>。

金属在酸作用下反应:



锆酸根解离:



锆酸盐沉淀:



王双红等<sup>[14]</sup>对铝合金表面形成的锆化膜的结构及其耐蚀性能、附着力进行了研究, 发现锆化陶瓷膜的厚度小于 50 nm; 电化学测试表明, 锆化处理后合金表面膜层的电阻和电容增加, 自腐蚀电位升高; 锆化处理后的铝合金板与环氧树脂漆和聚氨酯漆具有优异的结合力。Sharifi Golru 等人<sup>[15]</sup>通过设置不同的锆化温度、浸渍时间、pH 以及 Zr 浓度等锆化影响因素, 对 AA1050 锆化膜进行了分析, 结果表明, 锆基转化薄膜能提高环氧树脂/聚酰胺薄膜在 AA1050 上的粘附性能和耐蚀性能。

随着铝合金在汽车零部件上的使用量逐渐增加, 5182 铝合金上锆化膜的结构、影响因素、耐蚀性能等成为工业界的关注热点。目前在汽车工业 5 系合金应用中, 首要难题是漆膜易脱落、结合力不强及对 5 系合金锆化处理机理不明确。综上, 本文探究了 pH 值、浸泡时间、合金微观组织对锆化膜的结构、耐蚀性能以及与漆膜结合力的影响, 优化了 5182 铝合金的锆化处理工艺, 分析了锆化膜的成膜机理, 研究结果可为 5182 铝合金表面处理工艺的制定提供理论依据和技术参考。

## 1 试验

### 1.1 材料

实验材料为 5182 铝合金冷轧板, 合金成分如表 1

表 1 5182 铝合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of 5182 aluminum alloy

wt.%

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
≤0.12	≤0.30	≤0.1	0.42	4.7	0.05	0.05	0.04	Bal.

所示。锆化处理电解液品牌为 Aladdin，主要成分为 45% 的六氟锆酸 ( $H_2ZrF_6$ )。

## 1.2 样品制备

将 5182 铝合金冷轧板加工成尺寸为  $40\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的试样块，依次用 200、600、800、1000、1200 号金相砂纸打磨，并抛光至镜面，用去离子水冲洗并吹干。随后在  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、10%（质量分数）的 NaOH 溶液中碱蚀处理 5 min，并用去离子水冲洗，再用 30%（体积分数）的  $HNO_3$  溶液进行除灰，最后用去离子水清洗并冷风吹干备用。

以  $100\text{ mg/L}$  氟锆酸 ( $H_2ZrF_6$ ) 溶液为基础溶液，使用  $0.1\text{ mol/L}$  NaOH 溶液调节氟锆酸溶液的 pH 值 ( $pH=2.5\sim 5$ )。在环境温度下，将经过前处理的试样置于配制好的氟锆酸溶液中进行锆化处理，时间  $1\sim 20\text{ min}$ 。

## 1.3 结构表征与性能测试

使用 Gamry Interface1000 电化学工作站进行电化学测试，采用三电极体系，工作电极为试样，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极。在锆化膜制备过程中同时进行开路电位 (OCP) 检测。电化学阻抗谱 (EIS) 测试在  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  ( $0.025\text{ mol/L}$ ) + NaOH ( $0.05\text{ mol/L}$ ) 混合电解液中进行<sup>[16]</sup>，采用腐蚀性低的硼酸盐而不是常规的 NaCl 溶液作为电化学阻抗谱测试的电解液，这样可以避免  $Cl^-$  等腐蚀性离子在实验过程中破坏薄膜，进而更加真实地反映薄膜的结构。频率范围为  $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ ，交流正弦波振幅为  $10\text{ mV}$ ，测试温度为室温 ( $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ )。电化学阻抗谱测试前进行 1 h OCP 测试，以使体系保持稳定。

采用 Leica UC7 超薄切片仪制备锆化膜截面。使用 Zeiss Sigma HD 场发射扫描电镜表征锆化膜表面及横截面微观形貌，并利用能谱 (EDS) 仪分析锆化膜成分。采用 NanoscopeIII Dimension 3100 扫描开尔文探针显微镜 (SKPFM) 对合金中第二相颗粒的表面电位进行测量。使用 WS-2006 薄膜附着力自动划痕仪测定有机漆膜的临界载荷，具体参数为：加载速率  $70\text{ N/min}$ ，试验载荷  $70\text{ N}$ ，划痕速度  $10\text{ mm/min}$ ，划痕长度  $10\text{ mm}$ 。结合 Leica 体式显微镜观察薄膜划痕形貌，定性评价有机漆膜与基体薄膜的结合力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锆化处理过程中开路电位的测量

Andreatta<sup>[17]</sup> 在研究 6061 铝合金钛锆转化膜时，通过分析 OCP-时间曲线发现，OCP-时间曲线可显示金属化学转化膜的沉积过程。图 1 为 5182 铝合金试样在不同 pH 的锆化溶液中浸泡时 OCP 随时间的变化曲线。在第一阶段 (0~100 s)，由于锆化溶液中存在  $F^-$ ，导致铝合金表面的自然氧化膜发生溶解，使 OCP

值急剧下降，在这期间发生了如下反应：



第二阶段 (100~200 s)，OCP 的下降速率减缓，且在 150 s 时出现一个最小值。文献[18]的研究表明：这一阶段基体表面阴极部位发生了还原反应，使合金表面微区 pH 值增加，促进锆化膜在铝合金表面沉淀。当阴极位置锆化膜形成所导致的阴极电流的增加与阳极溶解引起的 OCP 的降低相平衡时，OCP 就趋于一个最小值。

在第三阶段 (>200 s)，OCP 开始持续上升，说明此时阴极位置锆化膜形成所导致的阴极电流的增加速率大于阳极溶解速率，即锆化膜开始增厚。需要指出的是，锆化膜对酸性的抵抗力低<sup>[15,19]</sup>，因此锆化膜不会随浸泡时间的延长一直增厚，而是会逐渐达到一个生长和溶解的动态平衡。从图 1 可以看出，pH 为 4.5 时，OCP 减小达到最小值后逐渐增加，直至达到稳定后所用时间最长，说明在此条件下锆化膜的形成与溶解之间的平衡最晚形成，这可能更有利于锆化膜的形成。因此，首先选择 pH=4.5 作为后续研究的基本条件。

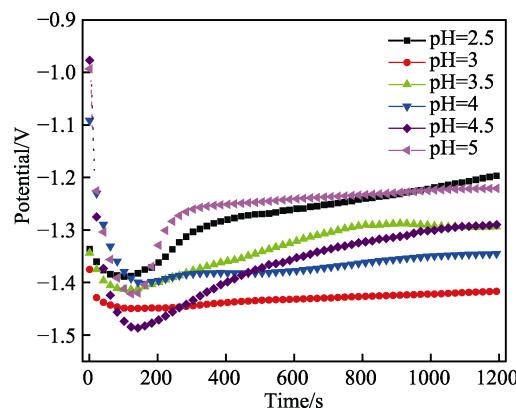


图 1 5182 铝合金在不同 pH 的锆化溶液中浸泡所得的 OCP-时间曲线

Fig.1 OCP-time curves of 5182 aluminum alloy being immersed in  $H_2ZrF_6$  solutions of different pH

### 2.2 锆化工艺探究

为研究锆化时间对铝合金耐蚀性能的影响，将 5182 铝合金试样置于 pH 值为 4.5 的氟锆酸溶液中浸泡，并测试不同锆化时间条件下制备的试样的交流阻抗谱。不同锆化时间处理后，试样的 Nyquist 图和 Bode 图如图 2 所示。Nyquist 图中，各条件下的样品均存在高频段的容抗弧和低频段的感抗弧特征，而高频区的容抗弧直径与电荷转移电阻有关，直径越大，在电极表面转移电荷越困难，表明该试样的耐蚀性能越好<sup>[20]</sup>。Bode 图中，各条件下的样品低频段的阻抗值也有显著差异，较大的阻抗值意味着薄膜阻挡腐蚀介质渗透的能力更强。当浸泡时间为 2.5 min 时，Nyquist 图高频段的容抗弧直径最大，且 Bode 图中低频段的阻抗值最大，表明当浸泡时间为 2.5 min 时，锆化处

理后的试样具有更优异的耐蚀性能。最佳浸泡时间正好对应 OCP 曲线的电位最低点, 因此可以使用 OCP-时间曲线确定特定条件下锆化处理的最佳浸泡时间。

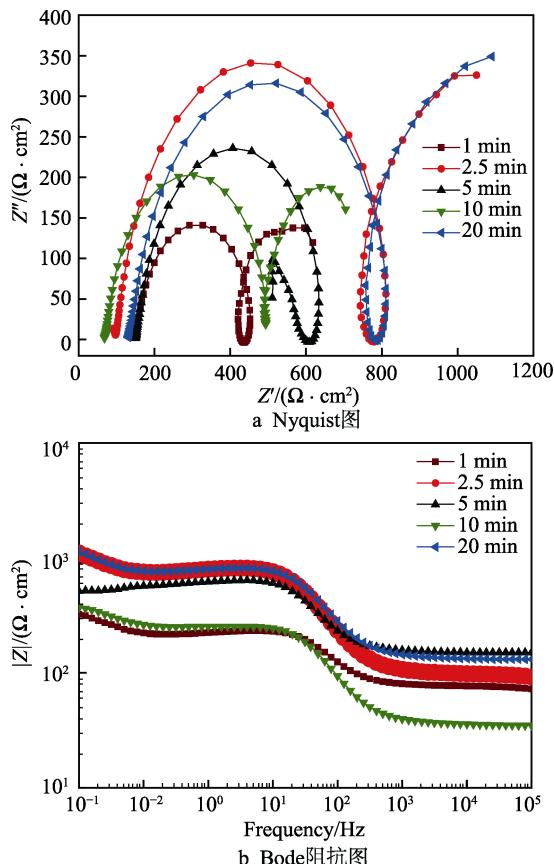


图 2 5182 铝合金不同浸泡时间的交流阻抗谱

Fig.2 EIS curves of 5182 aluminum alloy being treated for different immersion duration:

a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

在确定了最佳浸泡时间后, 进一步探究在相同浸泡时间的条件下, 溶液 pH 对试样耐蚀性的影响。图 3 为试样分别在 pH 值为 3.5、4、4.5、5 的锆化液中处理 2.5 min 后所测得的 Nyquist 图和 Bode 图, 可以看出, 在 pH=4.5 的条件下, Nyquist 图高频段的容抗弧直径最大, 且 Bode 图低频段的阻抗值最大, 说明

pH=4.5 处理的试样耐蚀性能最佳, 这与图 1 的推断相一致。

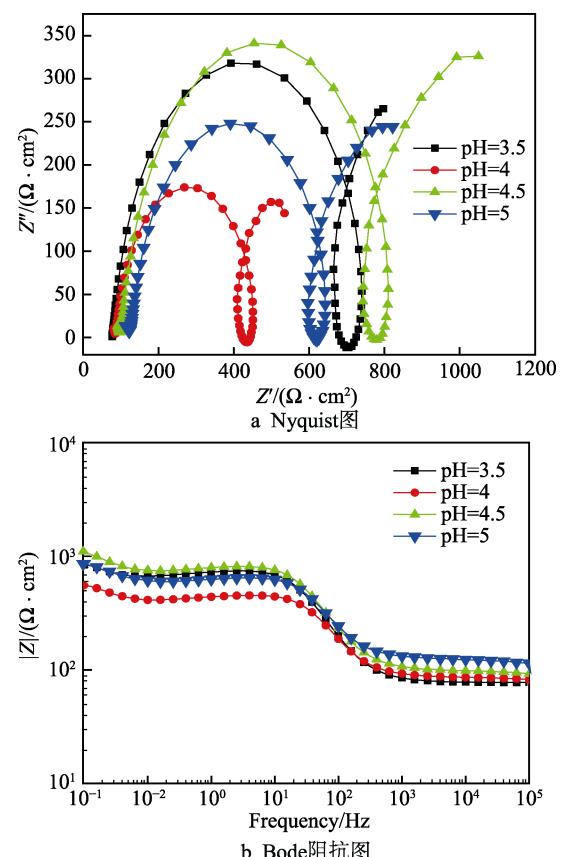


图 3 5182 铝合金在不同 pH 值的锆化溶液中处理后的交流阻抗谱

Fig.3 EIS curves of 5182 aluminum alloy being treated in  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  solutions of different pH:  
a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

### 2.3 铝合金表面锆化膜结构及 EDS 分析

图 4 为 5182 铝合金在最优条件下 ( $\text{pH}=4.5$ , 浸泡时间为 2.5 min) 进行锆化处理后的样品表面形貌。在较低放大倍数下 (图 4a), 样品保留了碱蚀处理的形貌, 表面无明显变化; 当进一步放大样品表面后, 可见网状貌 (图 4b), 这与碱蚀过程中杂质原子的

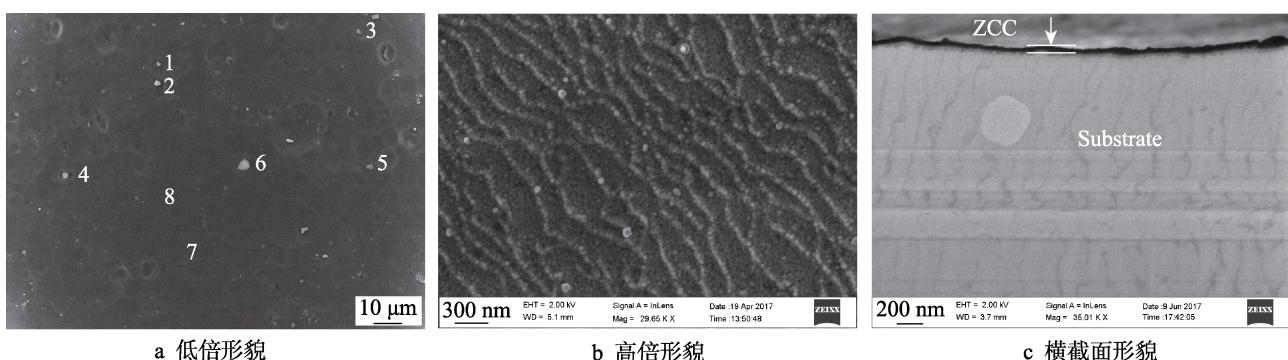


图 4 锆化处理 5182 铝合金扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of Zr-treated 5182 aluminum alloy: a) low magnification morphology; b) high magnification morphology; and c) cross-sectional morphology

表 2 锆化处理 5182 铝合金表面第二相颗粒和基体的 EDS 能谱分析

Tab.2 EDS analysis of intermetallic particles and substrate of Zr-treated 5182 aluminum alloy

	Al	Fe	Mg	Zr	O	wt.%
Particle 1	73.39	12.68		7.08	4.23	
Particle 2	93.14	5.00		1.36	0.50	
Particle 3	49.25	33.99	2.7	1.48	12.58	
Particle 4	42.34	34.01	2.3	1.35	20.00	
Particle 5	92.02	0.87	4.72	1.21	1.17	
Particle 6	63.35	19.35	2.49	11.70	2.20	
Substrate 1	92.20		6.13	0.82	0.85	
Substrate 2	93.70		5.04	0.68	0.57	

偏聚有关<sup>[21]</sup>。然而, 从超薄切片的截面(图 4c)可以看到, 在样品表面形成了一层 50~100 nm 厚的薄膜。表 2 给出了图 4a 区域中第二相颗粒及基体的 EDS 成分分析结果。从表 2 中可以看出, 无论在第二相颗粒上, 还是合金基体上, 均检测到锆元素, 证明了锆化膜的存在。另一方面, 第二相颗粒上的锆含量在 1.21%~11.70% 之间, 且显著高于基体上的锆元素含量 (~0.75%), 说明锆化膜优先在第二相颗粒的位置形成。

## 2.4 锆化膜形成机制

为了分析锆化膜的形成机制, 采用 SKPFM 和 SEM 研究了不同成分的第二相颗粒的电化学性质。图 5 为机械抛光样品不同区域 Volta 电位面分布图

(5a、5c、5e) 以及对应的 SEM 照片 (5b、5d、5f), 表 3 给出了图 5 中典型第二相颗粒的化学成分以及 Volta 电位。从图 5 和表 3 可以看出, 第二相颗粒可以分为阳极性颗粒 (Volta 电位为负值) 和阴极性颗粒 (Volta 电位为正值)。这些阳极性第二相颗粒 (B、E、F、H) 的主要成分为 Al、Mg、Si。从表 2 可知, 碱蚀及锆化处理后, 样品表面的颗粒中并没有含 Al、Mg、Si 三种元素的颗粒, 这是因为这些颗粒的电位比基体更负, 在表面处理过程中发生了溶解。表 3 中阴极性颗粒的化学成分与表 2 中第二相颗粒的成分有差异, 这是因为表 2 中的颗粒是在碱蚀和锆化处理的样品上测得的, 在此过程中, Mg、Si 等元素发生了优先溶解。

第二相颗粒的 Volta 电位图为优先在第二相颗粒上沉积的锆化膜提供了理论依据。5182 铝合金在浸入氟锆酸转化液初期, 在溶液中氟离子的作用下, 铝合金表面的自然氧化膜溶解, 见反应式 (4)。此后, 由于碱蚀 5182 铝合金上的第二相颗粒的 Volta 电位高于基体电位, 此时第二相颗粒为阴极, 不发生溶解, 而铝基体为阳极, 发生溶解, 阳极反应如反应式 (5)、(6) 所示; 而第二相颗粒所在的位置是吸氧和析氢等阴极反应的场所 (反应式 (7)、(8)), 这将导致第二相颗粒位置处局部 pH 值增加, 局部增加的 OH<sup>-</sup>可以消耗反应 (9) 右端的 H<sup>+</sup>, 从而使反应 (9) 持续向右进行<sup>[22-24]</sup>。随着浸泡时间的延长以及 ZrO<sub>2</sub> 在第二相颗粒上沉积量的增加, 第二相颗粒的阴极活性降低, 此时氧化锆转而在铝合金基体表面覆盖。当浸泡时间进一步延长时, 如反应式 (9) 所示, 氧化锆在酸性

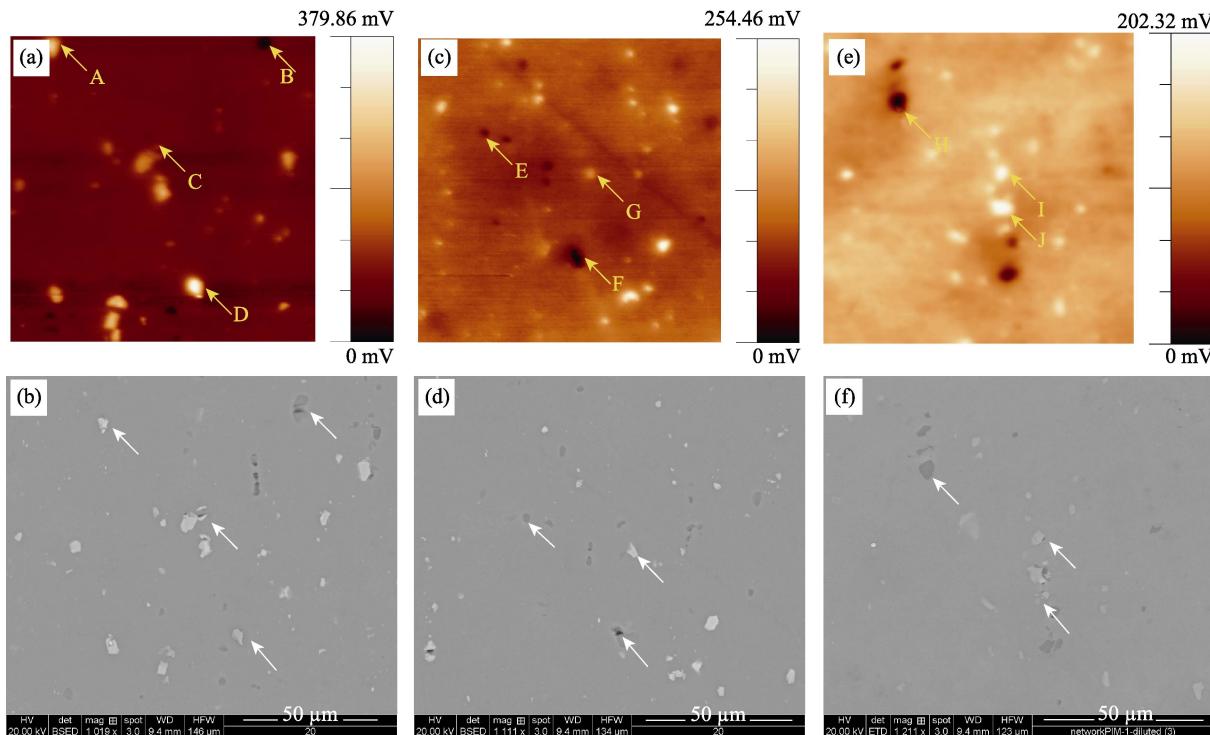


图 5 机械抛光 5182 铝合金表面 SKPFM 面分布图 (a、c、e) 以及对应的 SEM 照片 (b、d、f)  
Fig.5 SKPFM mapping (5a, 5c, 5e) and corresponding SEM images (5b, 5d, 5f) of mechanically polished 5182 aluminum alloy

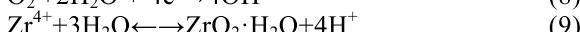
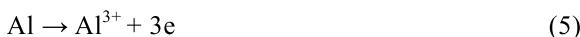
表 3 5182 铝合金中第二相颗粒的

EDS 分析和 Volta 电位

Tab.3 EDS analysis and Volta potential of intermetallic particles in 5182 aluminum alloy

Particle	Elements/wt.%								Potential/ mV
	Al	Fe	Mn	Cu	Mg	Ni	Si	O	
A	72.1	19.8	4.0	0.6	2.1	0.9	0.2		203.2
B	26.7				42.6		25.3	5.3	-58.5
C	73.6	20.7	3.6	1.5	0.6				120.8
D	75.7	8.3	0.2		3.8		12.0		322.5
E	23.0				44.8		27.1	5.1	-82.7
F	52.3				28.0		18.2	1.5	-50.3
G	70.2	22.7	3.9	0.9	1.5	0.4	0.2		179.2
H	31.2				36.5		26.3	6.0	-122.4
I	74.9	16.9	3.1	1.5	1.6			1.9	99.8
J	93.4	1.3	1.0		4.2				53.1

环境中会与  $\text{H}^+$  反应溶解为  $\text{Zr}^{4+}$ , 此时锆化膜在氟酸溶液中生长与溶解同时进行, 最后达到动态平衡。



## 2.5 不同锆化工艺对铝合金耐蚀性能的影响

图 6 对比了碱蚀和锆化试样的 Nyquist 图和 Bode 图。在锆化处理前后的 Nyquist 图(图 6a)中, 都存在高频段的容抗弧和低频段的感抗弧。其中, 锆化处理试样的容抗弧直径明显大于碱蚀试样, 这是因为合金表面形成的转化膜覆盖在电极表面, 阻碍了电极表面阴极和阳极的反应, 阻止了腐蚀过程的发生, 从而提高了合金的耐蚀性能。锆化处理前后的 Bode 图(图 6b)表明, 在同一频率下, 锆化处理后的铝合金表面膜层的阻抗更高, 说明样品表面存在薄膜结构; 低频段的阻抗值越大, 说明膜的致密性越好<sup>[20]</sup>。图 7 和表 4 分别为锆化处理前后试样阻抗谱的等效电路图和拟合结果。其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_t$  表示裸合金表面电荷转移电阻,  $L$  为感抗,  $R_t$ 、 $\text{CPE}_{dl}$  分别表示铝合金在溶液中表面发生反应, 腐蚀产物扩散而构成的双电层结构的电阻和双电层电容, 锆化处理  $R_t$  较碱蚀处理增大 80  $\Omega$ 。 $R_{po}$ 、 $\text{CPE}_e$  分别为锆化涂层的电阻和电容。从表 4 可以看出, 锆化后试样较锆化前试样的  $R_{po}$  阻

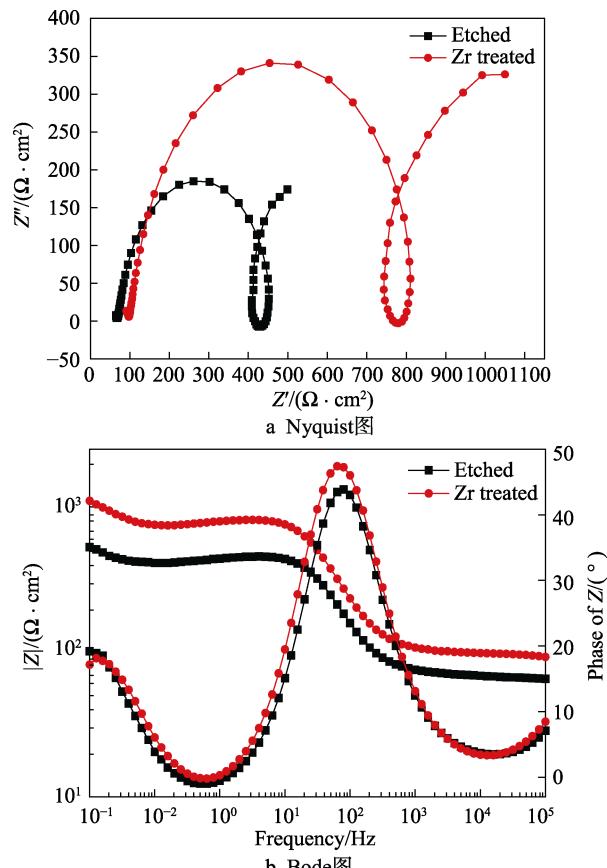


图 6 5182 铝合金锆化处理前后的交流阻抗谱

Fig.6 EIS curves of 5182 aluminum alloy before and after zirconium treatment: a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

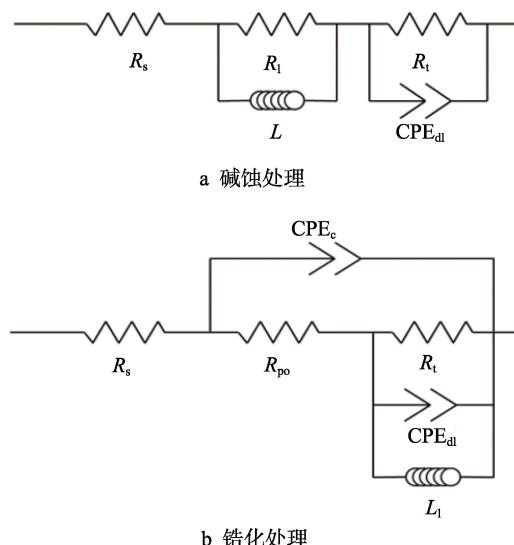


图 7 碱蚀及锆化处理合金的 EIS 等效电路图

Fig.7 Equivalent electrical circuits for EIS spectra of etched and Zr-treated alloy: a) etched; b) Zr-treated

表 4 不同表面处理样品的 EIS 拟合结果  
Tab.4 EIS fitting results of samples receiving different treatment

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_e/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{po}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Etched	68.72	$25.76 \times 10^{-6}$	90.48		
Zr-treated	97.97	$2.73 \times 10^{-6}$	164.70	$12.21 \times 10^{-6}$	545.37

值增大、 $CPE_e$  显著减小，这是因为锆化处理后，铝合金表面生成了一层介电常数较铝合金自然氧化膜小的锆化膜，阻碍了腐蚀介质穿透。

## 2.6 表面附着力

有机涂层与铝合金的附着力是评价转化膜好坏的重要依据，转化膜可提升有机涂层与基体的附着力。图 8 是通过划痕形貌仪测试后，使用体视显微镜拍摄所得的划痕形貌照片。对于碱蚀处理的样品（图 8a），在划痕中间合金裸露，薄膜与基体剥离；对于锆化处理的试样（图 8b），在划痕末端位置合金裸露，薄膜与基体剥离。通过划痕形貌试验可知，薄膜剥落的最小载荷为临界载荷<sup>[25]</sup>。有机漆膜失效前的划痕长度与划痕总长度的比值乘以加载载荷，即为漆膜与基体的临界载荷。在相同载荷条件下，锆化处理试样的有机漆膜脱落位置到划痕起点的长度为 7 mm，而碱蚀试样漆膜失效位置到划痕起点的长度为 4 mm，锆化处理漆膜与基体的临界载荷较碱蚀处理漆膜与基体的临界载荷提高 75%。

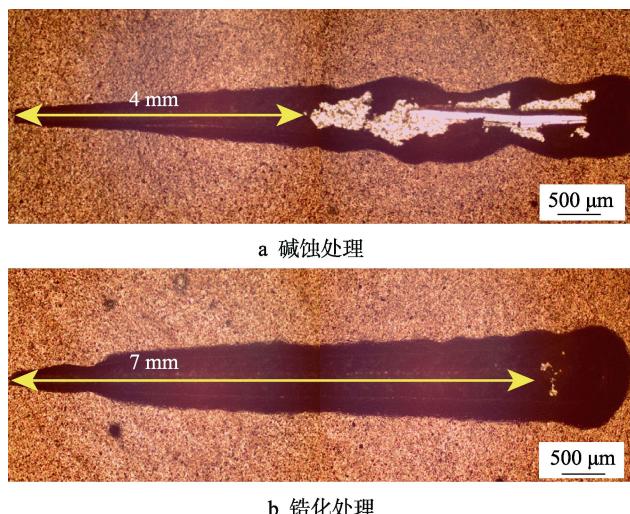


图 8 不同预处理的有机漆膜划痕的显微形貌  
Fig.8 Microstructure of organic film scratch with different pretreatment: a) etched; b) Zr-treated

## 3 结论

1) 5182 铝合金在氟锆酸转化液的 pH 为 4.5、浸泡锆化时间为 2.5 min 的工艺条件下，表面可形成厚度约为 50~100 nm 的锆转化膜。

2) 经过 SKPFM 及 EDS 能谱分析表明，锆化膜优先在 5182 合金中含 Fe 元素的阴极性第二相颗粒上生成。

3) 锆化处理提高了 5182 铝合金表面膜的阻抗值和漆膜与基体的临界载荷，从而提高了合金的耐蚀性能以及与有机漆膜的结合力。

## 参考文献：

- [1] 刘露露, 陈彬, 刘亦奇, 等. 汽车用 5182 铝合金温变形行为及组织[J]. 金属热处理, 2011, 36(3): 18-21.  
LIU Lu-lu, CHEN Bin, LIU Yi-qi, et al. Deformational behavior and microstructure of 5182 aluminum alloy form automotive body sheet during warm tensile deformation[J]. Heat treatment of metals, 2011, 36(3): 18-21.
- [2] 詹志强. 铝合金汽车车身板应用现状及需求前景[J]. 有色金属加工, 2012, 41(6): 1-5.  
ZHAN Zhi-qiang. Application situation and demand prospect of aluminum automobile body sheet[J]. Nonferrous metals processing, 2012, 41(6): 1-5.
- [3] 胡传彬, 黄程毅, 赖仕祯, 等. 冷变形及热处理制度对 5182 铝合金薄板细晶组织的影响[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(10): 32-36.  
HU Chuan-bin, HUANG Cheng-yi, LAN Shi-zhen, et al. Influence of cold deformation and heat treatment on fine-grains microstructure of 5182 aluminum alloy sheet[J]. Light alloy fabrication technology, 2016, 44(10): 32-36.
- [4] RAO A, VVAS U, MGOVINDARA J U, et al. Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2016, 26(6): 1447-1471.
- [5] MA Y, ZHOU X, HUANG W, et al. Crystallographic defects induced localised corrosion in AA2099-T8 aluminium alloy[J]. British corrosion journal, 2015, 50(6): 420-424.
- [6] CEREZO J, VANDENDAEL I, POSNER R, et al. The effect of surface pre-conditioning treatments on the local composition of Zr-based conversion coatings formed on aluminum alloys[J]. Applied surface science, 2016, 366: 339-347.
- [7] ZHONG X, WU X, JIA Y, et al. Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys[J]. Applied surface science, 2013, 280(8): 489-493.
- [8] 刘宁华, 李文芳, 杜军. 室温下 6063 铝合金着色钛锆转化膜的制备及性能[J]. 功能材料, 2010, 41(s3): 572-574.  
LIU Ning-hua, LI Wen-fang, DU Jun. Formation and characterization of chromatic Ti-Zr based conversion layers on AA6063 aluminum at room temperature[J]. Journal of functional materials, 2010, 41(s3): 572-574.
- [9] ASEMANI H R, SARABI A A, MOHAMMADLOOM H E, et al. Electrochemical and morphological properties of zirconium conversion coating in the presence of nickel ions on galvanized steel[J]. Journal of coatings technology & research, 2016, 13(5): 883-894.
- [10] VERDIER S, LAAD N V D, DALARD F, et al. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings[J]. Surface & coatings technology, 2006, 200(9): 2955-2964.
- [11] YONG W, XIONG J, SHEN L, et al. Process of

- chrome-free chemical conversion film on aluminum alloys [J]. *Electroplating & finishing*, 2007, 26(12): 25-28.
- [12] 郑福斌, 苏和, 梁炳华. 锆化前处理工艺的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(4): 15-18.  
ZHENG Fu-bin, SU He, LIANG Bing-hua, et al. Application of zirconium pretreatment process[J]. Modern paint and finishing, 2016, 19(4): 15-18.
- [13] 王春霞, 杨晓燕. 铝合金表面锆盐转化膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2010, 43(2): 36-37.  
WANG Chun-xia, YANG Xiao-yan. Preparation and performance of zirconium salt conversion film on aluminum alloy surface[J]. Materials protection, 2010, 43(2): 36-37.
- [14] 王双红, 王磊, 刘常升, 等. 铝板表面锆化陶瓷膜的结构及性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(1): 81-84.  
WANG Shuang-hong, WANG Lei, LIU Chang-sheng, et al. Structure and performance of zirconia ceramic film on aluminum sheet[J]. Journal of Northeastern University (Natural science), 2011, 32(1): 81-84.
- [15] GOLRU S S, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating[J]. *Applied surface science*, 2015, (345): 360-368.
- [16] HILL M A, BUTT D P, LILLARD R S. The passivity and breakdown of beryllium in aqueous solutions [J]. *Journal of the electrochemical society*, 1998, 145(145): 2799-2805.
- [17] ANDREATTA F, TURCO A, GREAVE I D, et al. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2007, 201(18): 7668-7685.
- [18] GOLRU S S, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050[J]. *Journal of industrial & engineering chemistry*, 2015, 24: 233-244.
- [19] PENG D, WU J, YAN X, et al. The formation and corrosion behavior of a zirconium-based conversion coating on the aluminum alloy AA6061[J]. *Journal of coatings technology & research*, 2016, 13(5): 1-14.
- [20] 贾睿程. 铝合金 AA2024, AA6061 和 AA7075 电化学腐蚀行为[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2012.  
JIA Rui-cheng. Electrochemical corrosion behavior of aluminum alloys AA2024, AA6061, AA7075[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2012.
- [21] MA Y, ZHOU X, THOMPSON G E, et al. Surface texture formed on AA2099 Al-Li-Cu alloy during alkaline etching[J]. *Corrosion science*, 2013, 66(1): 292-299.
- [22] 易爱华, 李文芳, 杜军, 等. 铝合金表面有色钛/锆转化膜的成膜机理及性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(1): 101-106.  
YI Ai-hua, LI Wen-fang, DU Jun, et al. Formation mechanism and properties of colored Ti /Zr-based conversion coating on aluminum alloy[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural science edition)*, 2012, 40(1): 101-106.
- [23] CEREZO J, TAHERI P, VANDENDAEL I, et al. Influence of surface hydroxyls on the formation of Zr-based conversion coatings on AA6014 aluminum alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 254(18): 277-283.
- [24] TAHERI P, LILL K, WIT J H W D, et al. Effects of zinc surface acid-based properties on formation mechanisms and interfacial bonding properties of zirconium-based conversion layers[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2012, 116(15): 8426-8436.
- [25] 丁旺, 钱闯, 陈耀东, 等. 薄膜与基体间结合力的检测与评定方法[J]. 现代车用动力, 2014(4): 55-58.  
DING Wang, QIAN Chuang, CHEN Yao-dong, et al. Methods of measurement and evaluation of adhesion force between film and base body[J]. Modern vehicle power, 2014(4): 55-58.