

6063 铝合金中性无铬转化膜制备及膜层性能分析

穆松林¹, 郭加林², 欧云才², 杜军¹, 樊雨欣¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 广东华昌集团有限公司, 广东 佛山 528225)

摘要: **目的** 提高铝合金微小器件的耐蚀性, 开发一种条件温和可控的转化膜成膜工艺。 **方法** 采用中性无铬转化工艺, 在 6063 铝合金表面制备转化膜。通过研究 NaF、NH₄HF₂、KMnO₄、十二烷基硫酸钠 (SDS) 和没食子酸等几种添加剂对转化膜外观与耐蚀性的影响, 确定 NH₄HF₂ 为最佳添加剂。采用电化学方法分析膜层的耐蚀性, 用 SEM 和 EDS 分析表面形貌及元素组成, 并采用 XRD 和 XPS 表征膜层晶态结构和化合物组成。基于检测结果, 简要分析转化膜的成膜过程。 **结果** 最终得到了中性转化处理的最佳成膜工艺为 EDTA-2Na 8.0 g/L, 单宁酸 1.0 g/L, Na₂WO₄ 6.0 g/L, H₂ZrF₆ 4.0 g/L, NH₄HF₂ 3.0 g/L, pH 6.6, 成膜温度为 30 °C, 成膜时间为 15 min。该工艺所制备的转化膜外观致密均匀, 颜色为浅黄色。电化学测试结果表明, 转化膜具有良好耐蚀性, 自腐蚀电流密度由基体铝合金的 16.22 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降为转化处理后的 0.87 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。EDS 能谱分析结果表明, 膜层主要由 Al、C、F、O、Na、Zr 和 W 元素组成。XRD 结果显示, 膜层中含有 Na₃AlF₆ 晶体。XPS 分析结果表明, 膜层中还含有 Al₂O₃、AlF₃、WO₃、ZrF₄ 以及金属有机络合物。 **结论** 采用中性转化处理工艺, 可以在 6063 铝合金表面制备有色均匀、耐蚀性良好的转化膜, 膜层主要由 Al 的难溶化合物组成。

关键词: 铝合金; 中性; 无铬转化膜; 性能分析; 耐蚀性; 成膜过程

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)09-0065-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.09.007

Preparation and Performance Analysis of Neutral Chromium-free Conversion Coating on 6063 Aluminum Alloy

MU Songlin¹, GUO Jialin², OU Yuncui², DU Jun¹, FAN Yuxin¹

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

2. Guangdong Huachang Group Co., Ltd., Guangdong Foshan 528225, China)

ABSTRACT: To improve the corrosion resistance of aluminum alloy micro devices, the work aims to develop a mild and controllable preparation process of conversion coating. The neutral chromium-free conversion treatment was used to prepare a conversion coating on the surface of 6063 aluminum alloy. By studying the effects of several additives such as NaF, NH₄HF₂, KMnO₄, sodium dodecyl sulfate (SDS), and gallic acid on the appearance and corrosion resistance of the conversion coating, NH₄HF₂ was determined as the optimal additive. The electrochemical methods were utilized to analyze the corrosion resistance

收稿日期: 2024-04-14; 修订日期: 2024-04-27

Received: 2024-04-14; Revised: 2024-04-27

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2020A1515010006)

Fund: Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2020A1515010006)

引文格式: 穆松林, 郭加林, 欧云才, 等. 6063 铝合金中性无铬转化膜制备及膜层性能分析[J]. 表面技术, 2024, 53(9): 65-74.

MU Songlin, GUO Jialin, OU Yuncui, et al. Preparation and Performance Analysis of Neutral Chromium-free Conversion Coating on 6063 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2024, 53(9): 65-74.

*通信作者 (Corresponding author)

of the coating, SEM and EDS were applied to analyze the surface morphology and elemental composition, and XRD and XPS were used to characterize the crystalline structure and compound composition of the coating. The optimal coating-forming process for the neutral conversion treatment was obtained as: EDTA-2Na 8.0 g/L, tannic acid 1.0 g/L, Na_2WO_4 6.0 g/L, H_2ZrF_6 4.0 g/L, NH_4HF_2 3.0 g/L, pH 6.6 and treatment at 30 °C for 15 minutes. The conversion coating prepared by the process owned the dense and uniform appearance in light yellow. The electrochemical test results showed that the conversion coating had good corrosion resistance, and the self-corrosion current density decreased from 16.22 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ of the bare aluminum alloy to 0.87 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ after conversion treatment. EDS spectroscopy analysis indicated that the coating was mainly composed of Al, C, F, O, and Na elements. The XRD results illustrated that the conversion coating contained Na_3AlF_6 compound crystals. The XPS analysis exhibited that the coating also contained Al_2O_3 , AlF_3 , and organic complexes. The formation of the conversion coating might be triggered by the dissolution of aluminum element in the conversion solution. Due to the presence of Fe and Cu elements in 6063 aluminum alloy, the difference of standard electrode potential between these metallic elements and Al, enabled them to form corrosive micro batteries in electrolyte solution. Therefore, Al element was oxidized to Al^{3+} , while the conversion solution contained both Na^+ and F^- , which could react together with Al^{3+} to form insoluble Na_3AlF_6 cryolite and could be deposited on the surface of the aluminum substrate. EDS analysis showed that in the early stage of coating formation, the content of F element in the precipitated particles was 7.88at.% and Na element was 2.01at.%, and the F/Na ratio was greater than 2:1 in Na_3AlF_6 , indicating the presence of other forms of F-containing compound. Based on the result of XPS and the types of ions in the solution, it could be concluded that the F⁻ reacted with Al^{3+} to form AlF_3 . The ionization of ZrF_6^{2-} was multi-stage process, so the concentration of free Zr^{4+} in the solution might be extremely low, resulting in very few Zr containing complexes. In addition, organic complexes had high steric hindrance and slow deposition. The Zr element detected in the coating might be introduced by adsorption on Na_3AlF_6 and AlF_3 during the course of precipitation. By the neutral conversion treatment, a uniformly colored and corrosion-resistant conversion coating could be prepared on the surface of 6063 aluminum alloy, which was mainly composed of insoluble compounds of aluminum. The neutral chromium-free conversion process in this study can provide some reference for the research on conversion coatings.

KEY WORDS: aluminum alloy; neutral; chrome-free conversion coating; performance analysis; corrosion resistance; coating-forming process

铝合金因其具有优良的综合性能,在汽车、轨道交通、建筑型材、电子产品等领域都得到了广泛应用,是目前使用量最大、应用面最广的有色金属材料^[1-5]。近年来,随着我国科技的飞速发展,对便携、轻便、高性能电子电器设备的需求使得零部件小型化、集成化的趋势日益明显,铝合金的应用领域也逐渐向小型化、微型化方向拓展,如智能手机中的铝电解电容器,其尺寸可达到毫米级。

铝合金因化学性质较活泼,耐蚀性较差,铝质器件大多需进行必要的表面处理。常用的工艺有阳极氧化、微弧氧化、电镀、化学镀、化学转化处理等工艺。对于小微器件,带电工艺不便实施,而化学镀工艺则要求镀层达到相当厚度才能起到防护作用,如化学镀镍层需 20 μm 左右。因此,操作简单、成本低廉、成膜均匀的化学转化膜工艺成为铝合金小微器件表面处理的一个重要选择^[6-8]。

目前,铝合金化学转化工艺研究绝大多数采用酸性转化液,主要有磷酸盐转化膜^[9-10]、Ti/Zr 系转化膜^[11-12]、高锰酸盐转化膜^[13-14]、有机物转化膜^[15-18]、稀土盐转化膜^[19-20]、Mo/W 系转化膜^[21-22]等。少量报道则采用了碱性工艺^[23-25]。无论是酸性还是碱性工艺,成膜反

应较为剧烈,很难实现对小微零部件的尺寸控制,且目前转化膜研究领域罕有报道中性转化膜研究工艺,仅见郝永胜等^[26]报道的“中性和酸性溶液中 Q235 碳钢表面沉积植酸转化膜的耐蚀行为研究”。正如该文献所述,其制备的转化膜实际是植酸在 Q235 碳钢表面的物理吸附膜,非真正意义上的转化膜。鉴于此,本研究采用中性转化处理工艺,在 6063 铝合金表面制备无铬转化膜,并对膜层进行了性能测试和表征。旨在提供一种条件温和可控的转化膜成膜工艺。

1 试验

1.1 工艺流程

本研究所用铝合金为 6063 合金,尺寸为 30 mm×30 mm×2 mm,化学成分(质量分数): Mg 0.90%, Si 0.44%, Cu 0.10%, Zn 0.10%, Cr 0.09%, Mn 0.05%, Fe 0.30%, Ti 0.05%, Al 余量。

转化膜制备流程:砂纸 300#、600#、800#依次打磨→工业酸酸洗→混合酸活化→中性转化处理→热风吹干。以上步骤间均先后用自来水和去离子水冲洗。

1.2 处理液组成及工艺条件

1) 工业酸组成及使用条件: H_2SO_4 100 g/L、 H_3PO_4 20 mL/L、 HF 6 mL/L 和 OP-10 0.3 g/L, 室温酸洗 1 min。

2) 混合酸组成 (体积分数) 及使用条件: HNO_3 10%、 H_3PO_4 2.5%、 H_2SO_4 2%, 室温处理 2 min。

3) 中性转化液组成及转化处理工艺: 经过一系列探索试验, 确定了中性 Zr-W 基础体系转化液组成, H_2ZrF_6 2.8 g/L, Na_2WO_4 2.5 g/L, EDTA-2Na 5.0 g/L (单宁酸 1.0 g/L), 调节 pH 值为 6.8。初步确定成膜温度为 30 ℃, 成膜时间为 10 min。由于成膜后耐蚀性欠佳, 因此以上述体系为基础, 研究了多种添加剂对转化膜耐蚀性的影响。

1.3 性能表征

采用德国 Zeiss 公司生产的 Merlin 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及其附带的能谱仪 (EDS) 分析转化膜的微观形貌和元素组成。测试条件: 采用加速电压为 15~20 kV。样品测试前, 表面经过喷金或喷铂处理。

采用 CHI 604E 电化学工作站测试试样的耐蚀性。测试采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂电极, 铝合金基体或转化膜试样为工作电极 (暴露面积为 1 cm²), 3.5% 的 NaCl 水溶液为测试介质。交流阻抗谱测试频率区间为 100 kHz~10 mHz。交流阻抗谱测试结束后, 在同一位置进行 tafel 测试,

扫描速度为 5 mV/s, 扫描范围相对于开路电位 ± 0.30 V。试样的自腐蚀电流密度 (J_{corr})、自腐蚀电位 (E_{corr}) 和线性极化电阻 (R_p) 由电化学工作站自带软件进行拟合。

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X 射线衍射仪 (XRD) 对转化膜进行物相分析。测试条件: 采用 Cu K α 衍射, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 衍射角范围为 10°~90°, 连续扫描, 步长为 0.04°。

采用 Thermo Fisher Scientific 公司的 Thermo K-Alpha+ 型光电子能谱仪进行 XPS 分析。激发源为 Al K α 线 X 射线, 测试能量为 1 486.8 eV, 光斑面积为 500 μm^2 , 管电压为 15 kV, 管电流为 10 mA, 并用污染碳的 C1s 谱线 (284.8 eV) 进行校正, 最后得到的测试数据采用 XPSPEAK 软件进行分峰拟合。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对转化膜耐蚀性的影响

在中性 Zr-W 基础体系转化液中分别加入不同添加剂, 并研究了各添加剂用量的影响。NaF (2.0 g/L)、 NH_4HF_2 (4.0 g/L)、 KMnO_4 (1.0 g/L)、十二烷基硫酸钠 (SDS) (4.0 g/L) 和没食子酸 (4.0 g/L) 对转化膜外观的影响如图 1 所示。

由图 1 可见, 添加剂加入基础体系后, 所制转化膜外观无显著变化。添加 NaF (2.0 g/L) 后, 转化膜为浅黄色、均匀性良好, 与未添加的试样基本一致,

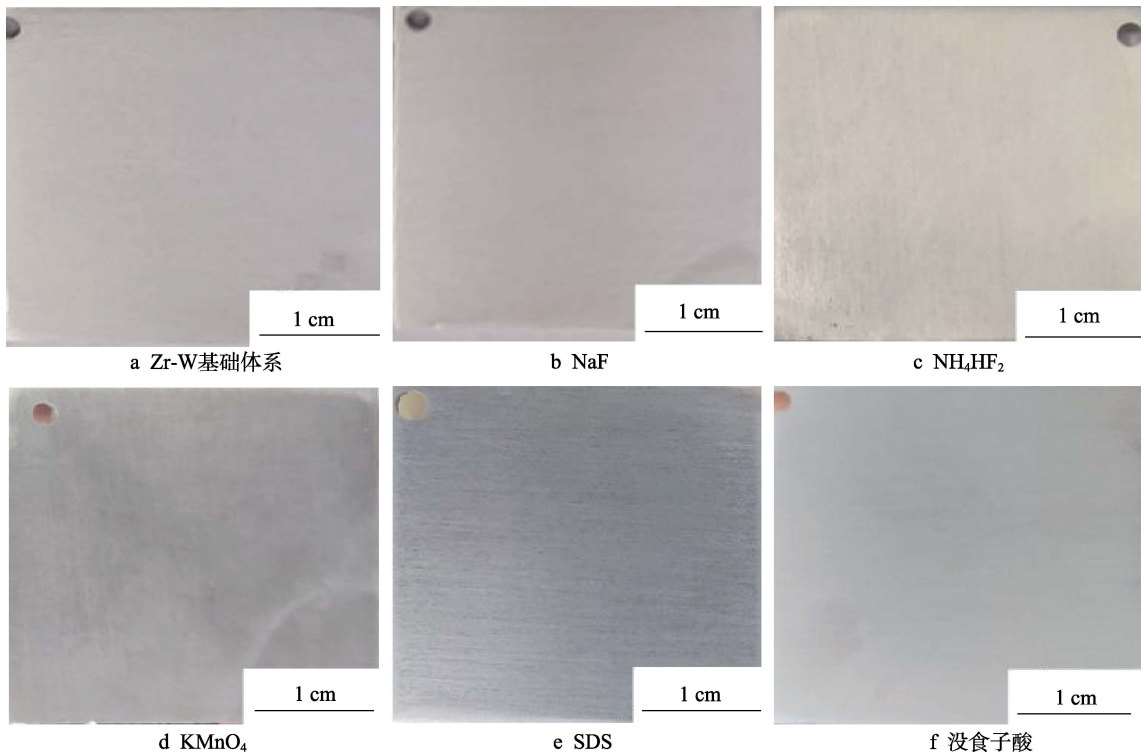


图 1 添加剂对转化膜形貌的影响
Fig.1 Effect of additives on the appearance of conversion coatings: a) Zr-W basic system; b) NaF; c) NH_4HF_2 ; d) KMnO_4 ; e) SDS; f) gallic acid

见图 1b。添加 NH_4HF_2 (4.0 g/L) 的试样, 均匀性良好, 颜色略有加深, 泛黄, 见图 1c。添加 KMnO_4 (1.0 g/L) 的试样, 颜色呈浅灰色, 但膜层均匀性欠佳, 见图 1d。加入 SDS (4.0 g/L) 的试样, 成膜性不及其他试样, 表面能观察到前处理的划痕, 膜层颜色均匀, 见图 1e。含没食子酸 (4.0 g/L) 的试样, 颜色略微泛青, 均匀性良好。尝试的几种添加剂对膜层结合力均无不利影响, 结合力优异, 经擦拭检测未观测到挂灰与掉膜现象。

试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学测试结果如图 2 所示。由极化曲线测试结果可见, 转化膜试样的曲线均处于空白试样下方, 即转化处理使铝合金的耐蚀性得到不同程度的提升。基础体系转化膜的曲线, 阴极半支与空白试样基本重合, 而阳极半支明显低于基体, 表明此时的转化膜主要起到阳极缓蚀作用。其他

添加剂体系所得试样, 其自腐蚀电位负移, 其中没食子酸试样与空白基体的阳极半支基本重合, 主要表现为阴极缓蚀作用。交流阻抗谱测试结果与极化测试结果较为一致, 转化膜试样的阻抗弧半径均大于铝合金基体, 其中 NH_4HF_2 试样的阻抗弧半径最大, 表明添加 NH_4HF_2 所获得的转化膜的耐蚀性最佳。为便于分析, 对极化曲线进行了数据拟合, 结果见表 1。表 1 中数据显示, 几种添加剂均使转化膜的自腐蚀电位负移, 其中 NH_4HF_2 试样的自腐蚀电位负移最大, 较中性基础转化膜负移 120 mV。添加剂的加入均使转化膜的耐蚀性得到提升, NH_4HF_2 转化膜的极化电阻值 (R_p) 达 $25.30 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 为空白基体的 20 余倍, 相应的自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 最小, 为 $0.87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 即 NH_4HF_2 对本研究中的中性 Zr-W 转化膜耐蚀性的提升效果最佳。

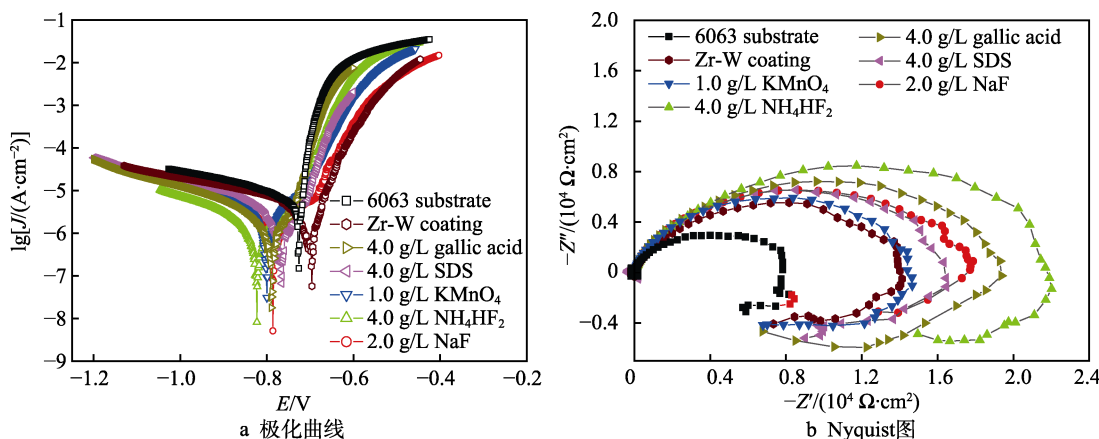


图 2 不同添加剂对中性 Zr-W 转化膜耐蚀性影响

Fig.2 Effect of different additives on the corrosion resistance of neutral Zr-W conversion coatings: a) polarization curves; b) Nyquist diagram

表 1 图 2a 极化曲线拟合数据
Tab.1 Fitting results obtained from polarization curve of Fig.2a

Surface type	E_{corr}/V	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Aluminum alloy substrate	-0.73	1.86	16.22
Zr-W conversion coating	-0.70	8.47	2.42
Adding NaF	-0.79	14.90	1.34
Adding NH_4HF_2	-0.82	25.30	0.87
Adding KMnO_4	-0.80	11.74	2.0
Adding SDS	-0.77	13.48	1.34
Adding gallic acid	-0.79	16.43	1.01

确定 NH_4HF_2 为基础体系添加剂后, 再次对体系进行了正交试验和单因素试验, 最终确定了最佳配方组成与工艺参数: EDTA-2Na 8.0 g/L, 单宁酸 1.0 g/L, Na_2WO_4 6.0 g/L, H_2ZrF_6 4.0 g/L, NH_4HF_2 3.0 g/L, pH 6.6, 成膜温度为 30°C , 成膜时间为 15 min。

2.2 中性 Zr-W 转化膜形貌与组成分析

中性转化膜的 SEM 形貌如图 3 所示, 其中图 3a 为中性 Zr-W 基础转化液所制备转化膜的微观形貌, 图 3b 为添加 3.0 g/L NH_4HF_2 后的转化膜形貌。由图 3 可见, 2 种膜层均呈现明显的颗粒状堆积, 基础体系的颗粒更为粗大, 粒径小的约 $1 \mu\text{m}$, 大的约 $7 \mu\text{m}$, 粒径大, 则颗粒间隙较大, 甚至出现孔洞。该缺陷可能是由于转化膜中的水合物在干燥脱水时发生收缩而产生的^[27]。添加 NH_4HF_2 的转化膜, 颗粒更为细小, 形成的转化膜更均匀、平整。对 2 种转化膜进行了 EDS 能谱分析, 分别在转化膜表面选取了凸起的颗粒表面与裂隙处进行了分析, 结果见表 2。

由表 2 可知, 2 种转化膜均检测到 Zr、W、F、Na、C、O 和 Al 等元素。在缝隙位置 1 和 4 均检测到了上述元素, 表明缝隙底部也存在转化膜物质。2 种膜层缝隙处 (位置 1、4) 的 Al 含量均高于突出位置 (位置 2、3), 可能是缝隙处检测到的 Al 有部分

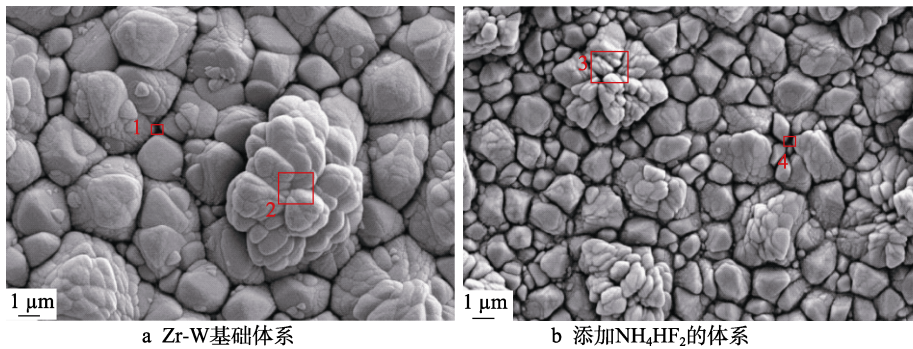


图 3 转化膜 SEM 形貌
Fig.3 SEM images of conversion coatings: a) Zr-W basic system; b) system added with NH₄HF₂

表 2 中性转化膜表面 EDS 能谱分析结果
Tab.2 EDS analysis on the surface of neutral conversion coatings

Element	Position 1		Position 2		Position 3		Position 4	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Al	63.44	52.69	54.47	45.24	42.99	35.70	66.52	55.24
C	9.43	17.62	5.99	11.19	12.40	23.17	9.84	18.39
O	3.65	5.12	4.04	5.66	5.22	7.32	3.61	5.06
F	16.61	19.60	21.58	25.47	25.15	29.68	13.69	16.16
Na	4.18	4.08	10.51	10.25	10.95	10.68	3.73	3.64
Zr	0.40	0.10	0.71	0.17	0.42	0.10	0.21	0.05
W	1.61	0.20	2.13	0.26	2.52	0.31	1.79	0.22
Mg	0.51	0.47	0.33	0.30	0.35	0.32	0.51	0.47
Si	0.17	0.14	0.24	0.19	0.00	0.00	0.10	0.08

来自基体铝合金, 而外层则均为化合态 Al 元素。在添加 NH₄HF₂ 的膜中, Al、C、O、F、Na 等关键成膜元素含量 (位置 3) 均高于基础体系 (位置 2), 说明添加 NH₄HF₂ 能够促进转化膜的成膜。此外, EDS 检测到少量 Mg、Si 元素, 应来自 6063 铝合金基体。

转化膜 XRD 分析图谱如图 4 所示。由图 4 可知, 2 种膜层中, 除 Al 的衍射峰外, 均出现了 Na₃AlF₆ 的衍射峰, 说明转化膜中存在 Na₃AlF₆ 晶体成分。由表 2 中各元素的原子数分数可知, F 元素含量均超过 Na 元素 2 倍, 即 F 元素不仅以 Na₃AlF₆ 形式存在, 还有其他存在形式。根据转化液成分, 推测可能形成了 AlF₃ 或 ZrF₄。

2.3 转化膜 XPS 分析

为进一步分析转化膜化合物组成情况, 对膜层进行了 XPS 测试, 结果如图 5 所示。由图 5a 可见, 转化膜主要由 Al、C、O、F、Na、Zr 和 W 等元素组成, 与 EDS 结果相一致。根据 EDS 分析结果, Zr 和 W 元素的含量极低, 可能是在转化膜形成过程中, 难溶化合物沉积时带入。

图 5b 的 Al 2p 分峰拟合显示, Al 元素存在 4 种形式, 结合能 73.8 eV 的峰对应 Al₂O₃^[28]; 74.7 eV 的峰对应铝的有机络合物, 主要由单宁酸与 Al³⁺形成的络合物^[29]; 75.5 eV 的峰来自 AlF₃ (Al 2p 结合能为

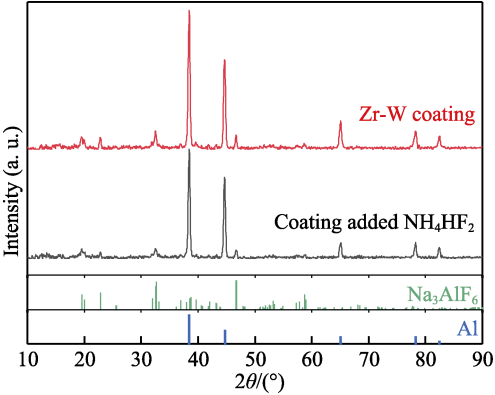


图 4 2 种中性转化膜 XRD 谱图
Fig.4 XRD spectra for the two kinds of neutral conversion coatings

76.3 eV) 和 Na₃AlF₆ (结合能为 75.2 eV) 的共存^[28,30]。图 5c 为 O 1s 谱图, 可拟合结合能为 530.8、531.5、532.3 eV 的 3 个峰。530.8 eV 的峰对应于 WO₃ 中 O 的结合能^[31]; 531.5 eV 峰位来自 Al₂O₃ 中 O 的结合能^[28-29]; 532.3 eV 为有机物中 C=O (结合能为 531.7 eV) 和 C—O (533 eV) 的共存, 对应单宁酸的官能团^[28,32]。图 5d 为 Na 1s 谱图, 结合能 1 071.2 eV 对应 Na₃AlF₆ 中的 Na 元素^[29]。图 5e 为 F 1s 谱图, 可拟合结合能为 684.6、685.6、686.4 eV 的 3 个峰。其中, 684.8 eV 的峰位对应 Na₃AlF₆ 中的 F 元素; 685.6 eV 对应于 ZrF₄

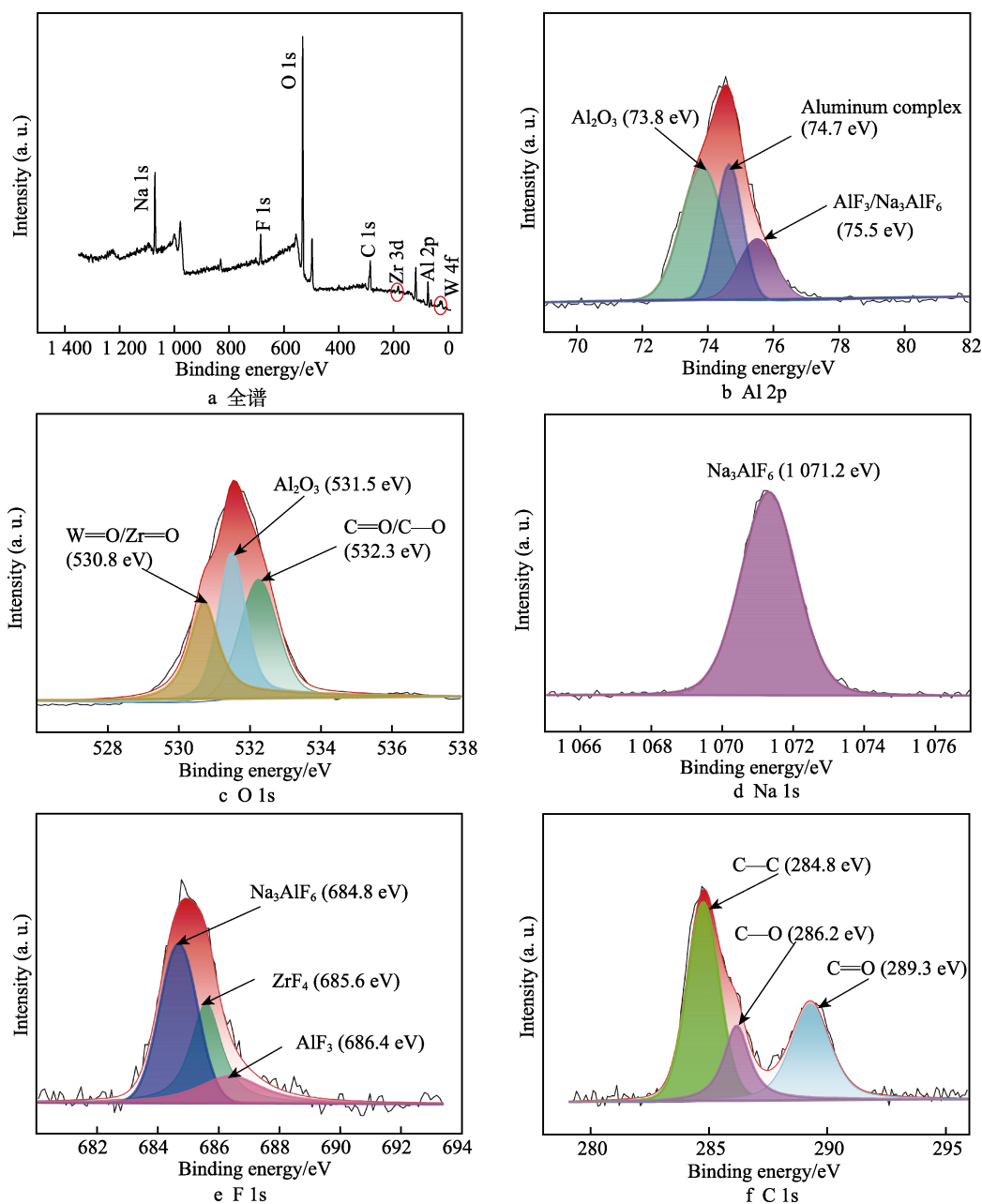


图 5 转化膜 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of the conversion coating: a) overview spectrum; b) Al 2p; c) O 1s; d) Na 1s; e) F 1s; f) C 1s

中的 F 元素结合能；686.4 eV 的峰则来自 AlF_3 中 F 元素^[29,33]。图 5f 为 C 1s 谱图，3 个拟合峰的结合能分别为 284.8、286.2、289.3 eV。其中，284.8 eV 处的峰为表面污染碳的 C 1s 峰；位于 286.2 eV 的峰来自有机物中 C—O 的结合能，289.3 eV 属于有机物中 C=O 的结合能^[32]。由 XPS 能谱分析可知，转化膜主要由 Na_3AlF_6 、 Al_2O_3 、 AlF_3 以及有机金属络合物组成，含少量带入的 Zr、W 化合物。

2.4 转化膜形成过程分析

转化膜生长过程中，不同成膜时间的 SEM 形貌及 EDS 能谱分析如图 6 所示，所用转化液为含 NH_4HF_2 的中性 Zr-W 体系。由图 6a 可见，成膜 30 s

时，基体表面出现零星分布的颗粒物（位置 1），表明转化膜开始形成。这是由于铝合金试样浸入转化液后，中性条件下，转化液中仅 F^- 可通过刻蚀作用与基体发生反应，使基体表面液层中出现 Al^{3+} 。此时，溶液中的 Na^+ 、 F^- 与 Al^{3+} 共同作用，生成难溶的 Na_3AlF_6 冰晶石，沉积在基体表面。从位置 1 的成分可见，F 元素含量（原子数分数为 7.88%）较高，同时也存在 Na 元素（原子数分数为 2.01%），但 F/Na 比值并非完全为 Na_3AlF_6 的 2 : 1，说明 F 元素还有其他存在形式。由 XPS 结果分析可知，多余的 F^- 与 Al^{3+} 生成了 AlF_3 沉淀。O 元素可能是少许 Al^{3+} 在中性条件下与 OH^- 生成了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，干燥脱水生成 Al_2O_3 。另外， Al^{3+} 和 Zr^{4+} 的单宁酸络合物中也含有 O 元素。

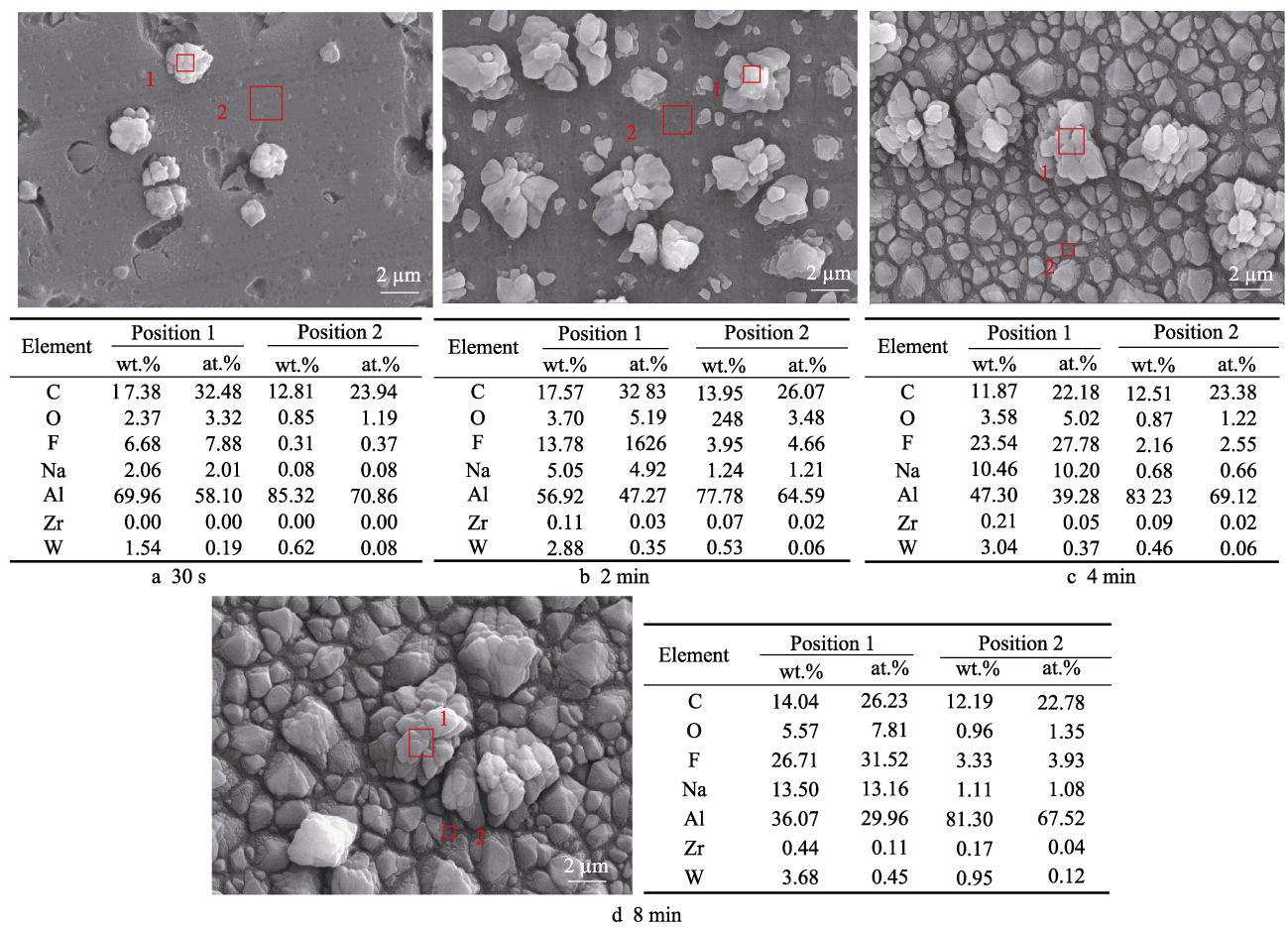


图 6 含 NH_4HF_2 转化液中膜层生长过程 SEM 及 EDS 能谱分析
Fig.6 SEM and EDS analysis of coating growth process in NH_4HF_2 contained conversion bath

含量较高的 C 元素（原子数分数为 32.48%）可能来源于 EDTA 和单宁酸水解产物与金属离子的络合物。平面位置 2 也检测出 F 元素,其存在形式可能主要是 AlF_3 。此时的表面未检测到 Zr 元素,这是因为此时膜层太薄,含量过低,超出了 EDS 检测限度。少量的 W 元素可能是 WO_4^{2-} 发生还原形成的难溶化合物。

成膜 2 min 时（见图 6b），初期的沉积颗粒开始长大（位置 1），同时其他位点又有新的细小颗粒生成,基体表面转化膜覆盖度增加。此时在膜层可检测到少量 Zr 元素,XPS 分析表明,Zr 元素以 ZrF_4 形式存在。这可能是由于 Na_3AlF_6 和 AlF_3 的生成,导致 F^- 迅速消耗,进而引起 ZrF_6^{2-} 离子的电离平衡打破,生成了 ZrF_4 沉淀。

随着成膜时间增加到 4 min,初期形成的颗粒进一步增大（见图 6c 位置 1），新生颗粒更多,转化膜颗粒物基本完整覆盖了基体表面,但颗粒间隙较大。成膜 8 min 时（见图 6d），基体已被完全覆盖,最初形成的颗粒进一步长大（如位置 1 所示）。在 4~8 min 期间,膜层生长的速度不及初期,这可能是由于随着覆盖度增加,基体裸露越来越少,与转化液的接触面越少,因此导致反应速度降低,成膜速度减缓。

6063 铝合金中,除主要成分 Al 元素外,还含有

Fe、Cu 等元素,中性转化液为电解质溶液,Al 元素极易与 Fe、Cu 形成腐蚀微电池,Al 作为微阳极,发生氧化,见式（2）^[34]。

$$\text{Al} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+} \quad (1)$$

转化液含 NH_4HF_2 和 H_2ZrF_6 ,可电离出游离的 F^- ,但 ZrF_6^{2-} 电离为多级电离,完全电离较难,因此溶液中 Zr^{4+} 的浓度极低,致使膜层中 ZrF_4 的含量极低。 F^- 的半径小,电负性很强,易吸附在铝基体表面附近区域,与基体溶解出的 Al^{3+} 发生如下反应^[34]:

$$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-} \quad (2)$$
$$\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_3 \downarrow \quad (3)$$

转化液中存在 Na^+ ,与 AlF_6^{3-} 发生如下的反应^[35]:

$$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 \downarrow \quad (4)$$

此外,由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数 ($K_{\text{sp}}=1.9 \times 10^{-33}$) 极低,因此 Al^{3+} 也会发生如下反应^[29]:

$$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \quad (5)$$

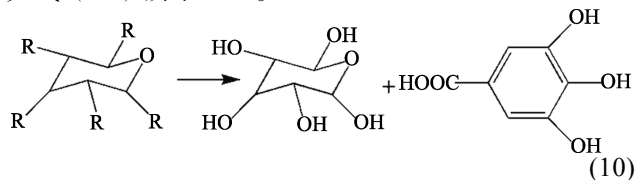
生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水形成 Al_2O_3 。膜层中检测到少量 W 和 Zr 元素,分别以 WO_3 和 ZrF_4 形式存在。这是由于 WO_4^{2-} 发生水解反应,生成 WO_2 ,并在后续干燥过程中被进一步氧化成 WO_3 ,其反应式为^[36]:

$$\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{WO}_2 + 4\text{OH}^- \quad (6)$$
$$2\text{WO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3 \quad (7)$$

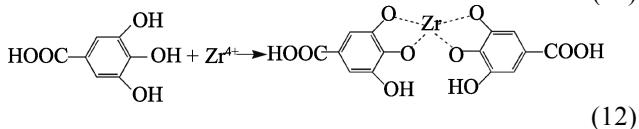
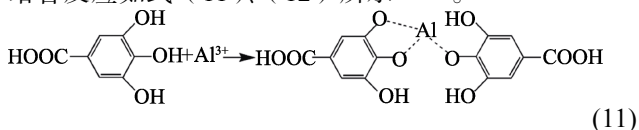
ZrF₄是由于Na₃AlF₆和AlF₃的生成,大量消耗F⁻,打破ZrF₆²⁻的电离平衡产生Zr⁴⁺,进而生成ZrF₄沉淀,反应式见式(8)、(9)^[33-34]。



转化液中的单宁酸,具有多酚羟基结构,它的水解产物为三羟基苯甲酸和葡萄糖。单宁酸的水解反应如式(10)所示^[34,37]。



三羟基苯甲酸中的酚羟基可与金属离子(Al³⁺、Zr⁴⁺)发生络合,形成具有颜色的稳定络合物,但溶液中电离出的Zr⁴⁺含量极低,因此膜层颜色很浅。此外,由于有机络合物的空间位阻较大,成膜时,难溶化合物NaAlF₆、AlF₃以及Al(OH)₃首先沉积,金属有机络合物再沉积或吸附在其表面。能谱中大量的C元素主要来源于有机络合物。三羟基苯甲酸和金属的络合反应如式(11)、(12)所示^[38-39]。



3 结论

本研究采用中性转化处理体系,在6063铝合金表面成功制备出无铬转化膜,其耐蚀性与常规转化膜相比,还有一定差距,但中性工艺为金属材料表面转化膜制备提供了新的思路,具有一定参考价值。

1) 采用中性Zr-W体系转化液,可在6063铝合金表面可制备出浅黄色的均匀转化膜。

2) NH₄HF₂的加入可提高膜层的耐蚀性,最佳工艺条件:EDTA-2Na 8.0 g/L,单宁酸 1.0 g/L,Na₂WO₄ 6.0 g/L,H₂ZrF₆ 4.0 g/L,NH₄HF₂ 3.0 g/L,pH 6.6,成膜温度为30℃,成膜时间为15 min。自腐蚀电流密度由基体的16.22 μA/cm²下降为0.87 μA/cm²,耐蚀性较好。

3) 转化膜主要由Al、C、F、O、Na、Zr和W等元素组成,以Na₃AlF₆、Al₂O₃、AlF₃、WO₃、ZrF₄以及Al³⁺、Zr⁴⁺有机络合物的形式存在。

参考文献:

[1] 文超,朱正锋,王群,等. 7×××系超高强铝合金在我国

轨道交通车辆的研究应用现状与展望[J]. 金属热处理, 2024, 49(3): 302-312.

WEN C, ZHU Z F, WANG Q, et al. Research Application Status and Prospect of 7××× Series Ultra-High Strength Aluminum Alloy in Rail Transit Vehicles in China[J]. Heat Treatment of Metals, 2024, 49(3): 302-312.

[2] 董德亮. 高层建筑施工中铝合金模板技术的应用[J]. 陶瓷, 2024(3): 220-222.

DONG D L. Application of Aluminum Alloy Formwork Technology in High-Rise Building Construction[J]. Ceramics, 2024(3): 220-222.

[3] LIU Q, CAO X M, DU A, et al. Investigation on Adhesion Strength and Corrosion Resistance of Ti-Zr Aminotrimethylene Phosphonic Acid Composite Conversion Coating on 7A52 Aluminum Alloy[J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 350-359.

[4] 杨靖,白萍. 铝合金材料在通信塔中的应用研究[J]. 工程技术研究, 2024, 9(4): 134-136.

YANG J, BAI P. Research on the Application of Aluminum Alloy Material in Communication Tower[J]. Engineering and Technological Research, 2024, 9(4): 134-136.

[5] 钟坪和. 铝合金汽车覆盖件材料特性的应用评价方法[J]. 汽车实用技术, 2024, 49(2): 130-133.

ZHONG P H. Application Evaluation Method for Material Characteristics of Aluminum Alloy Automotive Covering Parts[J]. Automobile Applied Technology, 2024, 49(2): 130-133.

[6] HAO J Z, XU J J, CAO H L, et al. The Effects of P and Metal Elements in Electroless Nickel-Based Alloys on the Formation of Ti/Zr Conversion Coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 982: 173761.

[7] HUANG X L, YU L, DONG Y S. Corrosion Resistance of a Novel Ceria Doped Aluminum Phosphate Ceramic Coating on Cast Al-Si Alloy by Steam-Assisted Curing[J]. Corrosion Science, 2021, 182: 109256.

[8] BANJO N, SASAKI T T, HONO K. Uniform Formation of Ti-Based Conversion Coatings on Aluminum Alloy Surfaces by Alkaline-Acid Etch Treatment to Improve Organic Coating Properties[J]. Applied Surface Science, 2024, 661: 160005.

[9] ZHANG S L. Study on Phosphating Treatment of Aluminum Alloy: Role of Yttrium Oxide[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(3): 469-473.

[10] BUOKAS V, MARTUŠIENĖ A, GIRČIENĖ O. Influence of Fluoride Ions on the Amorphous Phosphating of Aluminium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(2): 239-245.

[11] ROSHAN S, SARABI A A. Improved Performance of Ti-Based Conversion Coating in the Presence of Ce/Co Ions: Surface Characterization, Electrochemical and Adhesion Study[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 410: 126931.

[12] CERREZO 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 Aluminium Alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 339-347.
- [13] 杜军, 盘艳红, 李文芳, 等. 成膜时间对镁合金表面 Ce-Mn 转化膜组织及耐蚀性的影响[J]. *功能材料*, 2012, 43(17): 2273-2277.
- DU J, PAN Y H, LI W F, et al. Influence of Processing Time on Microstructure and Corrosion Resistance of Ce-Mn Conversion Coating on Magnesium Alloy[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(17): 2273-2277.
- [14] JIAN S Y, CHU Y R, LIN C S. Permanganate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloys with Enhanced Corrosion Resistance[J]. *Corrosion Science*, 2015, 93: 301-309.
- [15] GUO X L, HURLEY B, YANG F, et al. A Novel Organic Conversion Coating Based on N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine Chemistry for the Corrosion Protection of AA2024-T3[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 197-207.
- [16] ZUO X, LI W F, MU S L, et al. Investigation of Composition and Structure for a Novel Ti-Zr Chemical Conversion Coating on 6063 Aluminum Alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 87: 61-68.
- [17] WYSOCKA J, CIESLIK M, KRAKOWIAK S, et al. Carboxylic Acids as Efficient Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloys in Alkaline Media[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289: 175-192.
- [18] 汪亮, 宣天鹏, 周赟, 等. 铝合金表面新型硅烷膜的制备及表面形貌研究[J]. *电镀与精饰*, 2012, 34(3): 13-17.
- WANG L, XUAN T P, ZHOU Y, et al. Processing Technology and Corrosion Resistance of Silane Film on Aluminum Alloy[J]. *Plating & Finishing*, 2012, 34(3): 13-17.
- [19] DU J, WANG Z L, WEI Z M, et al. An Environmental Friendly Self-Healing Coating with Silane/Ce-ZSM-5 Zeolite Structure for Corrosion Protection of Aluminum Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 436: 128290.
- [20] 陈延益. 6063 铝合金表面着色铬(钛)无铬转化膜的成膜及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- CHEN T Y. AA6063 Chromium-Free Zirconium (Titanium) Coloring Film Forming and Its Mechanism [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [21] 李智, 戴崇良, 刘娅莉, 等. 镁合金上硅酸盐/钨酸盐复合转化膜的研究[J]. *电镀与环保*, 2007, 27(1): 16-19.
- LI Z, DAI C L, LIU Y L, et al. Study of Silicate and Tungstate Composite Conversion Coatings on Magnesium Alloy[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2007, 27(1): 16-19.
- [22] LIANG C S, LV Z F, ZHU Y L, et al. Protection of Aluminium Foil AA8021 by Molybdate-Based Conversion Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 497-502.
- [23] 李国强, 李荻, 李久青, 等. 新型铝合金 Ce-Mo 基转化膜[J]. *材料工程*, 2001, 29(4): 6-9.
- LI G Q, LI D, LI J Q, et al. A New Type of Ce-Mo Based Conversion Coatings for Al-Alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2001, 29(4): 6-9.
- [24] HUANG Y G, MU S L, GUAN Q O, et al. Corrosion Resistance and Formation Analysis of a Molybdate Conversion Coating Prepared by Alkaline Treatment on Aluminum Alloy 6063[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(8): C224-C230.
- [25] LU C, MU S L, DU J, et al. Investigation on the Composition and Corrosion Resistance of Cerium-Based Conversion Treatment by Alkaline Methods on Aluminum Alloy 6063[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(60): 36654-36666.
- [26] 郝永胜, SANI L A, 宋立新, 等. 中性和酸性溶液中 Q235 碳钢表面沉积植酸转化膜的耐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(6): 549-558.
- HAO Y S, SANI L A, SONG L X, et al. Corrosion Inhibition Effect of Phytic Acid Conversion Coating Formed on Q235 Carbon Steel in Acidic and Neutral Solutions[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2016, 36(6): 549-558.
- [27] WANG C Y, WU G H, ZHANG Q, et al. Characterization and Corrosion Protection Properties of Cerium Conversion Coating on Gr(f)/Al Composite Surface[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(9): 3327-3332.
- [28] CEREZO J, VANDENDAEL I, POSNER R, et al. Initiation and Growth of Modified Zr-Based Conversion Coatings on Multi-Metal Surfaces[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 236: 284-289.
- [29] 易爱华. 铝合金表面钛/锆转化膜的着色及性能优化 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- YI A H. The Coloration and Performance Optimization of Ti/Zr Conversion Coating on Aluminum Alloy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [30] 黎雪芬. 6063 铝合金有色钛锆转化膜的快速制备及成膜机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- LI X F. Quick Preparation of Colored Ti-Zr Conversion Coating on 6063 Aluminum Alloy and Research of Coating-forming Mechanism[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [31] 侯朝辉, 刘建平, 许岩, 等. 铝表面高压阳极氧化膜层结构分析[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2001, 21(3): 177-181.
- HOU Z H, LIU J P, XU Y, et al. Investigation on the Components, appearance and Structure of High Voltage Anodization Film on Aluminum[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2001, 21(3): 177-181.
- [32] LOSTAK T, MALJUSCH A, KLINK B, et al. Zr-Based Conversion Layer on Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheets: Insights into the Formation Mechanism[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137: 65-74.
- [33] 左茜. 钛锆系有色化学钝化膜快速成膜及其腐蚀机制的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

- ZUO X. Study on the Fast Formation and the Corrosion Behavior of the Colored Titanium-zirconium Conversion Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [34] 祝闻. 6063 铝合金表面钛-锆转化处理/静电喷涂涂层防护处理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- ZHU W. Ti-Zr Conversion Treatment and Electrostatic Spraying Coating for Surface Protection of 6063 Aluminum Alloys[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [35] 全先厚. 6063 铝合金表面氟铝酸钠转化膜改性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- QUAN X H. Modification of Fluoroaluminate Conversion Coating on Al Alloy 6063[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [36] 吕桂双, 芮玉兰, 柳鑫华, 等. 钨酸盐做海水缓蚀剂可行性研究状况[J]. 清洗世界, 2006, 22(7): 1-7.
- LYU G S, RUI Y L, LIU X H, et al. The Present Situation of Research on Tungstate of Corrosion Inhibitoron[J]. Cleaning World, 2006, 22(7): 1-7.
- [37] CHEN X M, LI G Y, LIAN J S, et al. Study of the Formation and Growth of Tannic Acid Based Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(5): 736-747.
- [38] VELAZQUEZ-JIMENEZ L H, HURT R H, MATOS J, et al. Zirconium-Carbon Hybrid Sorbent for Removal of Fluoride from Water: Oxalic Acid Mediated Zr(IV) Assembly and Adsorption Mechanism[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(2): 1166-1174.
- [39] BAKRADZE G, JEURGENS L P H, MITTEMEIJER E J. Valence-Band and Chemical-State Analyses of Zr and O in Thermally Grown Thin Zirconium-Oxide Films: An XPS Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(40): 19841-19848.

(上接第 33 页)

- [27] CHEN Y N, WU L, YAO W H, et al. A Self-Healing Corrosion Protection Coating with Graphene Oxide Carrying 8-Hydroxyquinoline Doped in Layered Double Hydroxide on a Micro-Arc Oxidation Coating[J]. Corrosion Science, 2022, 194: 109941.
- [28] ZHANG F, ZHANG C L, ZENG R C, et al. Corrosion Resistance of the Superhydrophobic $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg-Al}$ Layered Double Hydroxide Coatings on Magnesium Alloys[J]. Metals, 2016, 6(4): 85.
- [29] MONTEMOR M F, SNIHIROVA D V, TARYBA M G, et al. Evaluation of Self-Healing Ability in Protective Coatings Modified with Combinations of Layered Double Hydroxides and Cerium Molibdate Nanocontainers Filled with Corrosion Inhibitors[J]. Electrochimica Acta, 2012, 60: 31-40.
- [30] SERDECHNOVA M, SALAK A N, BARBOSA F S, et al. Interlayer Intercalation and Arrangement of 2-Mercapto-benzothiazolate and 1, 2, 3-Benzotriazolate Anions in Layered Double Hydroxides: In Situ X-Ray Diffraction Study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 233: 158-165.
- [31] WU Y L, WU L, YAO W H, et al. ZnAl-LDH@MXene Modified by Inhibitor as a Nanofiller Applied on Mg Alloys Coating Protection[J]. Carbon, 2023, 204: 36-49.
- [32] CHEN Y N, WU L, YAO W H, et al. Development of Metal-Organic Framework (MOF) Decorated Graphene Oxide/MgAl-Layered Double Hydroxide Coating via Microstructural Optimization for Anti-Corrosion Micro-Arc Oxidation Coatings of Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 130: 12-26.

(上接第 55 页)

- [25] KAMIYAMA N, PANOMSUWAN G, YAMAMOTO E, et al. Effect of Treatment Time in the $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg-Al}$ LDH Composite Film Formed on Mg Alloy AZ31 by Steam Coating on the Corrosion Resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 286: 172-177.
- [26] YANG H Y, CHEN X B, GUO X W, et al. Coating Pretreatment for Mg Alloy AZ91D[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(14): 5472-5481.
- [27] UR R Z, SEOP K J, CHURCHILL DAVID G, et al. Tuning Corrosion Properties of the Bio-Inspired AZ-Series Mg Alloys Using Electrochemical Surface Treatment under Varying Experimental Regimes[J]. Coatings, 2022, 12(11): 1617.
- [28] ISHIZAKI T, MIYASHITA T, INAMURA M, et al. Effect of Al Content in the Mg-Based Alloys on the Composition and Corrosion Resistance of Composite Hydroxide Films Formed by Steam Coating[J]. Materials, 2019, 12(7): 1188.
- [29] UBEDA C, GARCES G, ADEVA P, et al. The Role of the Beta- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ Phase on the Anomalous Hydrogen Evolution and Anodic Dissolution of AZ Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science, 2020, 165: 108384.
- [30] ISHIZAKI T, KAMIYAMA N, WATANABE K, et al. Corrosion Resistance of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg-Al}$ Layered Double Hydroxide Composite Film Formed Directly on Combustion-Resistant Magnesium Alloy AMCa602 by Steam Coating[J]. Corrosion Science, 2015, 92: 76-84.
- [31] NAKAMURA K, NAGASHIMA Y, MUTO H, et al. Corrosion Behavior of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg-Al}$ Layered Double Hydroxides/ $\text{AlO}(\text{OH})$ Composite Film Prepared by Steam Coating on Mg Alloy AZCa₆₁₂[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169(2): 021508.