

# 5056 铝箔表面新型三价铬转化膜的 形成过程及影响因素

左浩越, 李铭昊, 闫江蓉, 魏翔, 唐琴, 麻彦龙\*

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054)

**摘要:** **目的** 提高 5056 铝箔的耐腐蚀性能, 探究新型三价铬转化膜的形成过程和主要影响因素。**方法** 在自主研发的新型三价铬转化液中对 5056 铝箔进行表面处理, 通过改变镀膜时间、镀液 pH、镀液温度来调控转化膜的结构和性能; 通过重铬酸钾点滴测试、电化学测试、接触角测试、中性盐雾试验, 对新型转化膜的耐腐蚀性能和表面特性进行表征; 采用超薄切片辅助扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱、拉曼光谱对膜层的结构和成分进行分析。**结果** 在优化工艺条件下, 可在 5056 铝箔表面获得一层厚度约为 80 nm、具有较强疏水特性的化学转化膜, 其主要成分为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; 经过三价铬转化膜处理后, 在中性盐雾试验进行 1 632 h 后未观察到 5056 铝箔试样出现明显腐蚀迹象, 也未发现三价铬向六价铬的转变。**结论** 采用新型三价铬镀膜处理可以大幅提高 5056 铝箔在含 NaCl 环境中的耐腐蚀性能, 随着镀膜时间的延长, 合金表面先后经历转化膜的形核、稳定生长、开裂起皮、再生长与开裂起皮动态平衡等 4 个阶段, 当转化膜稳定生长并完全覆盖合金表面时, 其耐腐蚀性能最好。

**关键词:** 铝合金; 铝箔; 三价铬转化膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG178 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)09-0075-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.09.008

## Formation Process and Influencing Factors of a New TCP Conversion Coating on Surface of 5056 Aluminum Foil

ZUO Haoyue, LI Minghao, YAN Jiangrong, WEI Xiang, TANG Qin, MA Yanlong\*

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

**ABSTRACT:** Aluminum foil is widely used in transportation, building and packaging industries, and is also an important raw material for making current collectors of power batteries. For such applications, surface treatment of the aluminum foil is necessary to ensure sufficient corrosion resistance. In this work, a 5056 aluminum foil was surface-treated in a newly-developed trivalent chromium process (TCP) solution. The structure and performance of the conversion coating were controlled by changing the treatment time, pH and temperature of the solution. The corrosion resistance and surface characteristics of the

收稿日期: 2024-03-26; 修订日期: 2024-04-10

Received: 2024-03-26; Revised: 2024-04-10

基金项目: 重庆市自然科学基金 (CSTB2022NSCQ-MSX0326); 国防科技 173 计划 (2021-JCJQ-JJ-0116); 重庆英才创新创业领军人才计划 (CQYC201903051); 重庆市高校创新研究群体项目 (CXQT20023)

**Fund:** Chongqing Natural Science Foundation (CSTB2022NSCQ-MSX0326); Defense Technology 173 Plan (2021-JCJQ-JJ-0116); Chongqing Talent Plan Leading Talents in Innovation and Entrepreneurship (CQYC201903051); University Innovation Research Group of Chongqing (CXQT20023)

引文格式: 左浩越, 李铭昊, 闫江蓉, 等. 5056 铝箔表面新型三价铬转化膜的形成过程及影响因素[J]. 表面技术, 2024, 53(9): 75-84.

ZUO Haoyue, LI Minghao, YAN Jiangrong, et al. Formation Process and Influencing Factors of a New TCP Conversion Coating on Surface of 5056 Aluminum Foil[J]. Surface Technology, 2024, 53(9): 75-84.

\*通信作者 (Corresponding author)

conversion coating under optimized conditions were characterized by potassium dichromate droplet test, electrochemical test, contact angle test, and neutral salt spray test. The structure and composition of the coating were characterized with an ultramicrotomy-assisted scanning electron microscopy and an X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that the corrosion resistance of the new TCP conversion coating on the surface of the 5056 aluminum foil was significantly affected by the treatment time, pH and temperature of the solution. In order to obtain a uniform, continuous, and dense TCP conversion coating, the treatment time should be limited to 50-60 seconds, the pH and temperature of the solution should be maintained at 3.5-4.0 and 40-50 °C, respectively. The thickness of the conversion coating on the 5056 aluminum foil was about 80 nm, and it was mainly composed of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . As a result of the treatment, the surface contact angle of the aluminum foil increased from 16.7° to 106.5°, exhibiting good hydrophobic property. Compared with the bare alloy, the corrosion current density of the alloy sample with typical TCP conversion coating decreased by more than one order of magnitude in a 3.5% aqueous solution. After 1 632 hours of neutral salt spray test, no obvious signs of corrosion attack were observed on the treated alloy. Besides, no transition from trivalent chromium to hexavalent chromium was detected by Raman spectroscopy. The formation process of the TCP conversion coating includes four stages: nucleation, stable growth, cracking and peeling, and dynamic balance between re-growth and cracking/peeling. When the aluminum foil is immersed in the TCP solution, the dissolution of the natural oxide film on the alloy surface and the nucleation of the conversion coating occurs successively. It then quickly comes to the stable growth stage, and its corrosion resistance is best when the conversion coating completely covers the alloy surface. When the coating time is further extended, although the thickness or compactness of the conversion coating may increase, the tendency to crack and peel also increases, which damages the integrity of the coating and reduces its corrosion resistance. Although the conversion coating re-nucleates and re-grows at the cracked and peeled sites, its corrosion resistance is still inferior to the stage when the conversion coating just completely covers the alloy surface.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; aluminum foil; trivalent chromium process conversion coating; corrosion resistance

铝合金是工业中应用最广泛的一类轻金属结构材料,它具有高的比强度、比刚度,以及良好的加工性和导电性等,被广泛应用于交通运输、化工、包装等领域<sup>[1-4]</sup>。由于添加了 Cu、Zn、Mg、Si 等合金化元素,并引入了 Fe 等杂质元素,因此铝合金的耐腐蚀性能相较于纯铝显著下降,在海洋大气环境和海水中铝合金会发生局部腐蚀。

在工业中,通常采用化学钝化或阳极氧化技术,在铝合金表面制备一层化学或电化学转化膜,以提高铝合金的耐腐蚀性能。其中,铝合金铬酸盐转化膜具有耐腐蚀性能优异、与漆膜的结合力强、工艺稳定等优点而得到广泛应用<sup>[5]</sup>。由于铬酸盐转化膜体系中涉及有毒且致癌的六价铬化合物<sup>[6-7]</sup>,因此许多国家已经明令禁止该技术的使用。为此,大量研究转向开发六价铬转化膜替代工艺,主要包括无铬转化膜技术、三价铬转化膜技术。无铬转化膜技术主要涉及钼酸盐体系<sup>[8-10]</sup>、磷酸盐体系<sup>[11-12]</sup>、钨酸盐体系<sup>[13]</sup>、钛酸盐体系、钽酸盐体系及稀土盐体系<sup>[14-16]</sup>等,但这些无铬转化膜的耐腐蚀性能均无法达到传统铬酸盐转化膜的水平。三价铬转化膜具有毒性小、耐蚀性良好、导电性良好、与漆膜的附着力大等优点,被认为是最有前景的环保型铝合金化学转化膜<sup>[17-19]</sup>。

铝箔是一种由铝或铝合金轧制而成的薄片材料,其厚度一般小于 0.2 mm<sup>[20]</sup>。通过黏合、叠压和拉伸,将多层铝箔加工成具有规则多边形结构的蜂窝芯材,

它具有高比强度、高比刚度和良好的抗冲击性能,在交通、建筑等领域得到广泛应用。此外,新能源汽车动力电池的集流体也采用铝箔制造,铝箔的性能直接制约着电池比容量和放电倍率<sup>[21]</sup>。由于化学转化膜自身厚度较小,且制备过程中对基材的力学性能基本无影响,因此化学转化膜技术是改善铝箔性能的理想表面处理技术。

对于三价铬转化膜,目前国内外均有成功的商用产品。国外商用产品中具有代表性的是德国赛德克 SurTec 650 ChromitAL,已经成功应用于汽车、飞机蒙皮等材料的表面处理<sup>[22]</sup>。国内商用产品中具有代表性的是 Allmelux-565 蓝白钝化液,但其性能与国外同类产品相比仍有较大差距<sup>[23]</sup>。为此,笔者在现有国外三价铬转化膜体系的基础上,通过添加新型成膜促进剂和有机添加剂,发明了一种制备工艺简单、耐腐蚀性能优异的新型三价铬转化膜技术<sup>[24]</sup>。以综合性能优异的 5056 铝箔为基材,在自主开发的三价铬转化溶液中,研究关键镀膜工艺参数(时间、pH、温度)对转化膜结构和耐蚀性的影响,讨论 5056 铝箔表面新型三价铬转化膜的成膜过程。

## 1 实验

### 1.1 材料

基体材料为 5056 铝合金箔材,其名义成分见表 1。

表 1 5056 铝箔的名义化学成分  
Tab.1 Nominal chemical composition of 5056 aluminum foil

Element	Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Cr	Fe	Al
Mass fraction/%	≤0.3	≤0.1	4.5-5.6	≤0.1	0.05-0.2	≤0.1	4.5-5.6	Remainder

1.2 三价铬转化膜处理

三价铬转化膜的处理分为前处理、转化膜处理和陈化 3 个主要环节。前处理工艺包括除油脱脂（航黔清洗剂 12.5 g/L, 60 ℃, 30 s）、碱洗（25 g/L 的 NaOH, 40 ℃, 30 s）、酸洗（350 g/L 的 HNO<sub>3</sub>, 室温, 30 s）等工序，每道工序结束后放入去离子水中漂洗。将前处理后的铝箔垂直浸泡于三价铬转化液（主要由三价铬盐、氟锆酸盐、成膜促进剂 A、有机添加剂 B 和水组成）中进行转化膜处理，然后在去离子水中漂洗、自然风干。通过改变处理时间、转化液温度和 pH（采用质量分数 1% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液调节 pH），获得不同的镀膜样品。将经过转化膜处理的样品在阴凉的自然环境中陈化 48 h，然后测试其结构和性能。

1.3 性能测试与结构表征

采用重铬酸钾溶液（含 30 g/L 的重铬酸钾和 250 ml/L 的浓盐酸）对试样进行点滴试验，快速评价不同样品的耐腐蚀性能，以橙色点滴液明显转变为绿色为终止试验的标准，在测试过程中将环境温度控制在(25±1) ℃。在 GAMRY Interface 3000 上进行动电位极化曲线测定，进一步评价不同样品的耐腐蚀性能。采用三电极体系，分别以饱和甘汞电极（SCE）、铂电极和合金试样（暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>）作为参比电极、对电极和工作电极，SCE 的位置与对电极和工作电极相同（<1 cm）。扫描速率为 1 mV/s，电解液为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液（pH=7）。在测试结束后，使用 Gamrychem Analyst 对极化曲线进行拟合。中性盐雾试验在 SFT060 盐雾试验箱中进行，采用质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液连续喷雾，温度为(35±1)℃。铝箔试样的尺寸为 3 cm×3 cm，采用尼龙绳将试样垂直悬挂于盐雾试验箱中心区域，定期取出试样，并拍照记录样品表面的宏观形貌。使用 Zeiss Sigma HD 场发射扫描电镜对样品表面和截面的微观形貌进行表征，采用 Leica EMUC7 超薄切片仪制备横截面样品，使用 Theta Lite 接触角测量仪测量其表面接触角。使用 EscaLab250Xi X-射线光电子能谱仪（能量范围为 100~4 000 eV）分析转化膜的成分，入射角度为 90°，功率为 72 W，分辨率为 0.4 eV，测试速度为 0.3 nm/s。使用 Lab RAMHR Evolution 显微激光拉曼光谱仪探测样品表面的三价铬或六价铬离子。

2 结果与分析

2.1 三价铬转化膜形成过程及影响因素

探索试验结果表明，在电解液配方一定的情况

下，影响转化膜结构和性能的主要因素为时间、温度和 pH。在转化液中浸泡金属时，所记录的开路电位（OCP）随时间的变化曲线能够反映转化膜的沉积过程<sup>[25]</sup>，因此首先研究时间对转化膜结构和性能的影响。在温度为 40 ℃、pH 为 4 时，在时间 0~600 s 范围内测得铝箔在转化液中的 OCP-时间曲线，如图 1 所示。根据 OCP 的变化规律，可以将成膜过程大致分为 4 个阶段：快速下降阶段（0~50 s）、转折阶段（约 50 s）、快速上升阶段（50~150 s）、缓慢上升阶段（150~600 s）。

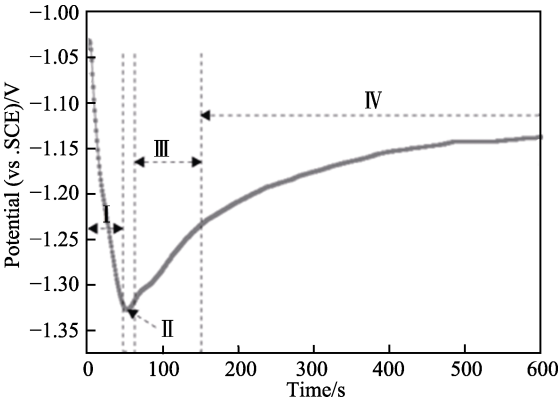


图 1 5056 铝箔在三价铬转化液中浸泡时的开路电位随时间的变化曲线

Fig.1 Open circuit potential-time curve of 5056 aluminum alloy foil in TCP solution

为了探究不同阶段样品表面转化膜的形成情况，选择转化液中成膜 30、60、120、300 s 时的 4 种样品进行扫描电镜观察，如图 2 所示。可以看出，在成膜 30 s（图 2a）和 60 s（图 2b）时，除了观察到铝箔本身因轧制而形成的褶皱和轧制迹线外，在样品表面未观察到其他特征。当成膜时间延长至 120 s 时（图 2c），在样品的表面观察到局部的起皮现象（箭头所示）。当成膜时间延长至 300 s 时（图 2d），整个样品表面都出现起皮现象。通过对比分析图 2a~d 可以推测，随着浸泡时间的延长，样品表面的转化膜先快速形核生长，当达到一定临界厚度时会发生开裂起皮。在镀膜时间为 300 s 时开裂起皮位置的局部放大电镜照片如图 2e 所示，可以清晰地观察到样品表面膜的厚度不足 100 nm，且呈内外两层结构，外层光滑致密，内层由细小的纳米颗粒紧密排列而成。进一步观察发现，开裂处露出的铝合金基体表面出现了大量纳米颗粒或结节，这可能是原先的三价铬膜层脱落后重新形核生长的转化膜前驱层<sup>[26]</sup>。

在镀膜时间不同时，三价铬转化膜试样的点滴试验结果如图 3 所示。通过观察发现，这些样品表面液滴开始变绿的时间依次约为 150、350、150、100 s

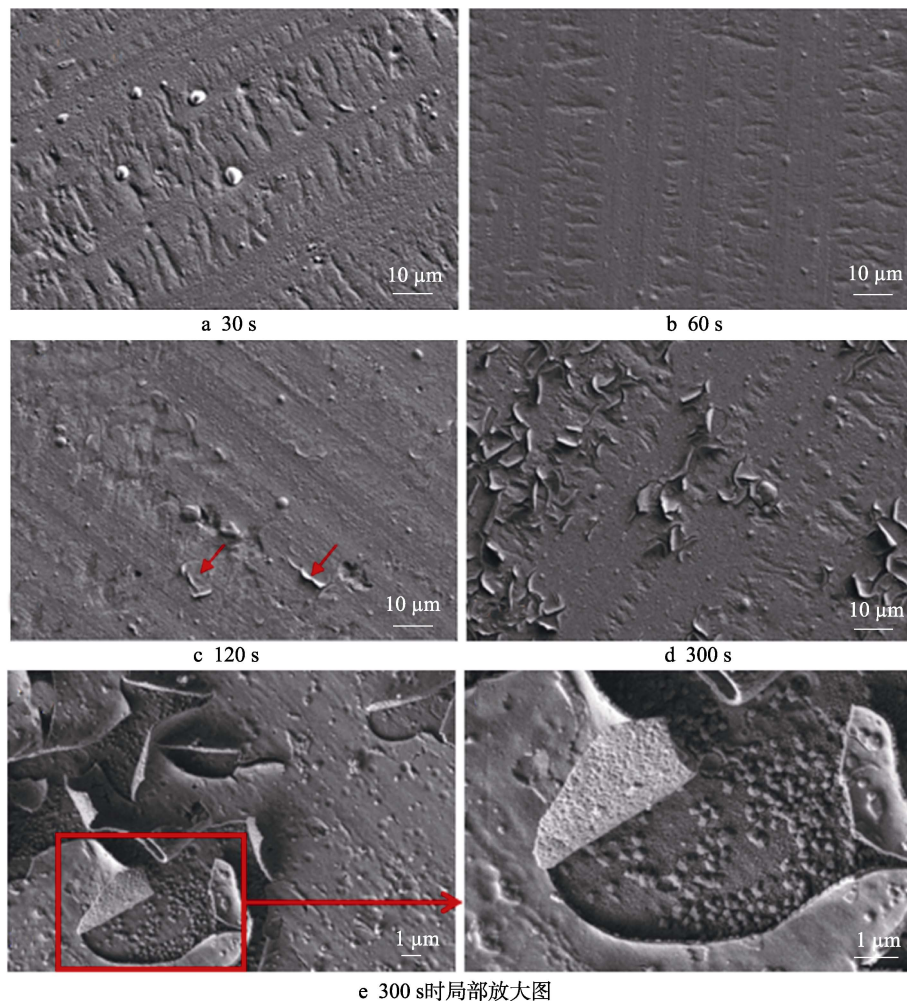


图 2 不同镀膜时间三价铬转化膜试样表面扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of TCP conversion coating formed for different periods of time: a) 30 s; b) 60 s; c) 120 s; d) 300 s; e) 300 s at higher magnification

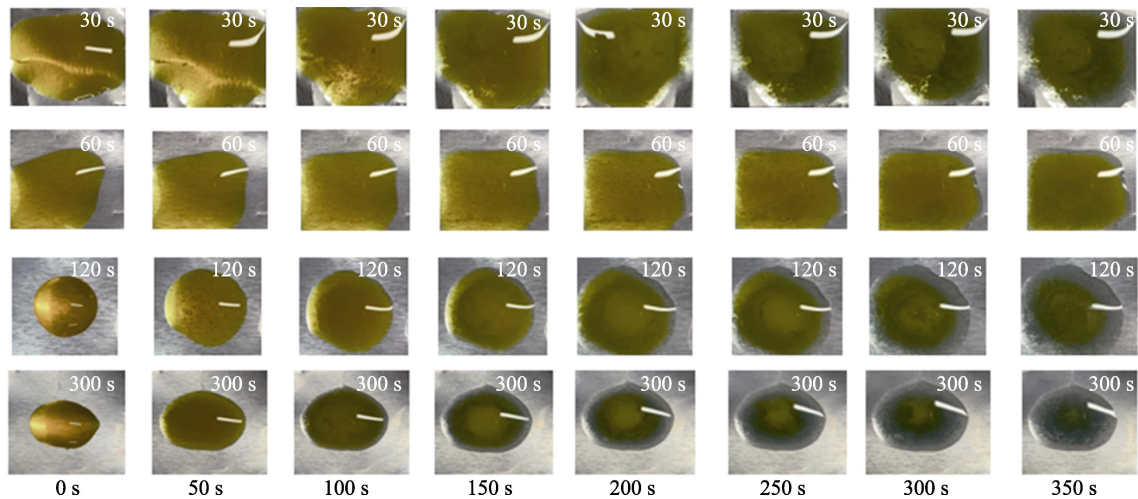


图 3 不同镀膜时间三价铬转化膜试样点滴测试结果

Fig.3 Droplet test results of TCP conversion coating formed for different periods of time

(裸合金的液滴变绿时间小于 30 s)。由点滴试验结果可知,样品的耐腐蚀性能随着镀膜时间的延长呈先增大后降低的趋势,在镀膜 60 s 时获得了最佳的耐腐蚀性能。测得不同镀膜时间的试样在质量分数 3.5%

的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 4 所示,通过 Tafel 拟合后获得的电化学参数见表 2。可以看出,与裸合金样品相比,经过转化膜处理后样品的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 整体向正向偏移,其中在镀膜时间为 60 s



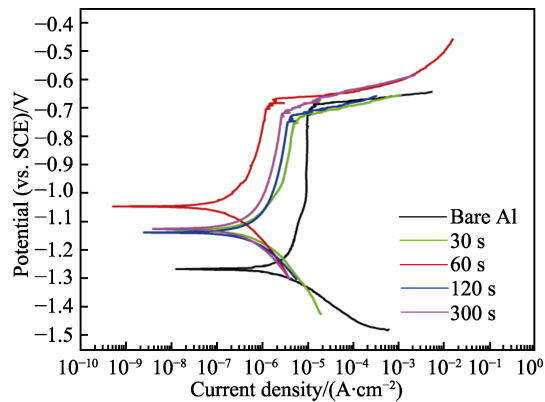


图 4 不同镀膜时间三价铬转化膜试样及裸合金在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of bare alloy and the TCP conversion coating formed for different periods of time

表 2 图 4 中不同试样的极化曲线塔菲尔拟合参数  
Tab.2 Tafel fitting results from potentiodynamic polarization curves shown in Fig.4

Conditions	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Bare alloy	-1.26	7.6
Coated for 30 s	-1.13	1.8
Coated for 60 s	-0.98	0.13
Coated for 120 s	-1.04	0.36
Coated for 300 s	-1.12	1.1

时  $E_{\text{corr}}$  最正; 自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 则整体上呈现减小的趋势, 在镀膜时间为 60 s 时  $J_{\text{corr}}$  最小。  $E_{\text{corr}}$ 、 $J_{\text{corr}}$  与样品表面转化膜的完整性和致密性有关, 在镀膜时间为 60 s 时样品表面转化膜的致密性和完整性最好, 因而具有最佳的耐腐蚀性能。

在确定最佳镀膜时间后进一步探究镀膜液的 pH 和温度对铝箔耐腐蚀性能的影响。在固定镀膜时间为 60 s、溶液温度为 40 ℃ 下单独改变镀膜液的 pH 时, 样品的重铬酸钾点滴试验结果如图 5a 所示。可以看出, pH 对液滴的亲水性 (液滴是否容易铺展) 和耐腐蚀性能具有显著影响。在较低 pH (2.5、3.5) 下, 样品表面具有较强的亲水性 (液滴容易铺展), 而在较高的 pH (4.5、5.5) 下样品表面表现出一定的疏水性。从液滴变绿的时间来看 (图 3、图 5a), pH 为 3.5~4 时样品的耐腐蚀性能最佳, 过高的 pH 会导致转化膜的耐腐蚀性能显著下降。在固定镀膜时间为 60 s、溶液 pH 为 4 下单独改变镀膜液温度时, 样品的重铬酸钾点滴试验结果如图 5b 所示。可以看出, 在该条件下过高和过低的温度都对其耐腐蚀性能不利, 在温度 40~50 ℃ 区间内均可获得了良好的耐腐蚀性能。

2.2 典型三价铬转化膜微观结构与成分分析

在镀膜时间为 60 s、溶液 pH 为 4、溶液温度为 40 ℃ 时获得的典型样品表面及横截面扫描电镜照片

如图 6 所示。从图 6 可以看出, 在优化的镀膜工艺条件下, 转化膜均匀致密, 厚度约为 80 nm。典型样品表面的 XPS 分析结果如图 7 所示。由全谱扫描谱图可知, 三价铬转化膜含有 Al、Cr、Ti、Zr、F、C、O 等元素。Al 2p 峰包含 2 个特征峰, 其中结合能为 74.4 eV 的峰对应  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 结合能为 76.0 eV 的峰对应  $\text{AlF}_3$ , 说明铝元素在转化膜中以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlF}_3$  的形式存在。Cr 2p 峰包含 4 个特征峰, 其中结合能为 577.18、586.98 eV 的峰分别对应  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的 Cr 2p<sub>3/2</sub> 峰、Cr 2p<sub>1/2</sub> 峰, 结合能为 589.88、579.39 eV 的峰分别对应  $\text{CrF}_3$  中的 Cr 2p<sub>3/2</sub> 峰、Cr 2p<sub>1/2</sub> 峰, 说明转化膜中 Cr 元素主要以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  和  $\text{CrF}_3$  的形式存在。F 1s 峰包含 2 个特征峰, 其中 684.60 eV 处的峰与 XPS 数据库中  $\text{CrF}_3$  的 F 1s 的标准峰位接近, 685.30 eV 处的峰与 XPS 数据库中  $\text{ZrF}_4$  的 F 1s 的标准峰位接近, 说明在转化膜中 F 元素主要以  $\text{CrF}_3$ 、 $\text{ZrF}_4$  2 种化合物的形式存在,  $\text{AlF}_3$  的含量较少。Ti 2p 峰包含 2 个特征峰, 结合能为 458.42 eV 的峰对应  $\text{TiO}_2$  中的 Ti 2p<sub>3/2</sub>, 结合能为 464.24 eV 的峰对应  $\text{TiO}_2$  中的 Ti 2p<sub>1/2</sub>, 说明 Ti 元素在三价铬转化膜中主要以  $\text{TiO}_2$  的形式存在。Zr 3d 峰包含 4 个特征峰, 其中结合能为 182.20、184.67 eV 的峰分别对应  $\text{ZrO}_2$  中的 Zr 3d<sub>5/2</sub> 峰、Zr 3d<sub>3/2</sub> 峰, 结合能为 182.90、185.30 eV 的峰对应  $\text{ZrF}_4$  的 Zr 3d<sub>5/2</sub> 峰, 说明转化膜中 Zr 元素主要以  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrF}_4$  的形式存在。C 1s 峰主要来源于有机添加剂和空气中的污染物, 而 O 1s 峰则对应  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

2.3 典型三价铬转化膜的水接触角及中性盐雾性能分析

在一定程度上, 水接触角能够反映化学转化膜的亲/疏水性。可将亲水性较好的化学转化膜作为底漆, 以提高有机漆膜与基体的结合力。疏水性较好的化学转化膜不但有利于腐蚀防护, 还可使转化膜具有自清洁、防污染等特性。对比了仅经前处理的 5056 铝箔及经过典型三价铬转化膜处理试样表面的水接触角 (每个试样选取 5 个不同位置进行测量, 并取其平均值), 结果见表 3。可以看出, 经过三价铬转化膜处理后, 其表面平均水接触角从 16.7° 增至 106.5°。由此可见, 通过三价铬转化膜处理, 赋予了样品表面更好的疏水性能。

为了更好地评价三价铬转化膜的耐腐蚀性能, 对比了仅经前处理的 5056 铝箔试样 (Bare alloy)、普通 TCP 试样 (Conv. TCP) 和新型 TCP (New TCP) 试样 (镀膜时间 60 s, 溶液 pH 3.5, 溶液温度 50 ℃) 经历不同时间中性盐雾试验后样品的表面形貌, 如图 8 所示。仅经前处理的 5056 铝箔试样通过中性盐雾试验 48 h 后就开始出现宏观腐蚀斑点, 在中性盐雾试验 480 h 后出现腐蚀穿孔现象。普通 TCP 试样在 960 h 时出现明显的腐蚀产物 (如图 8 中圆圈所示),

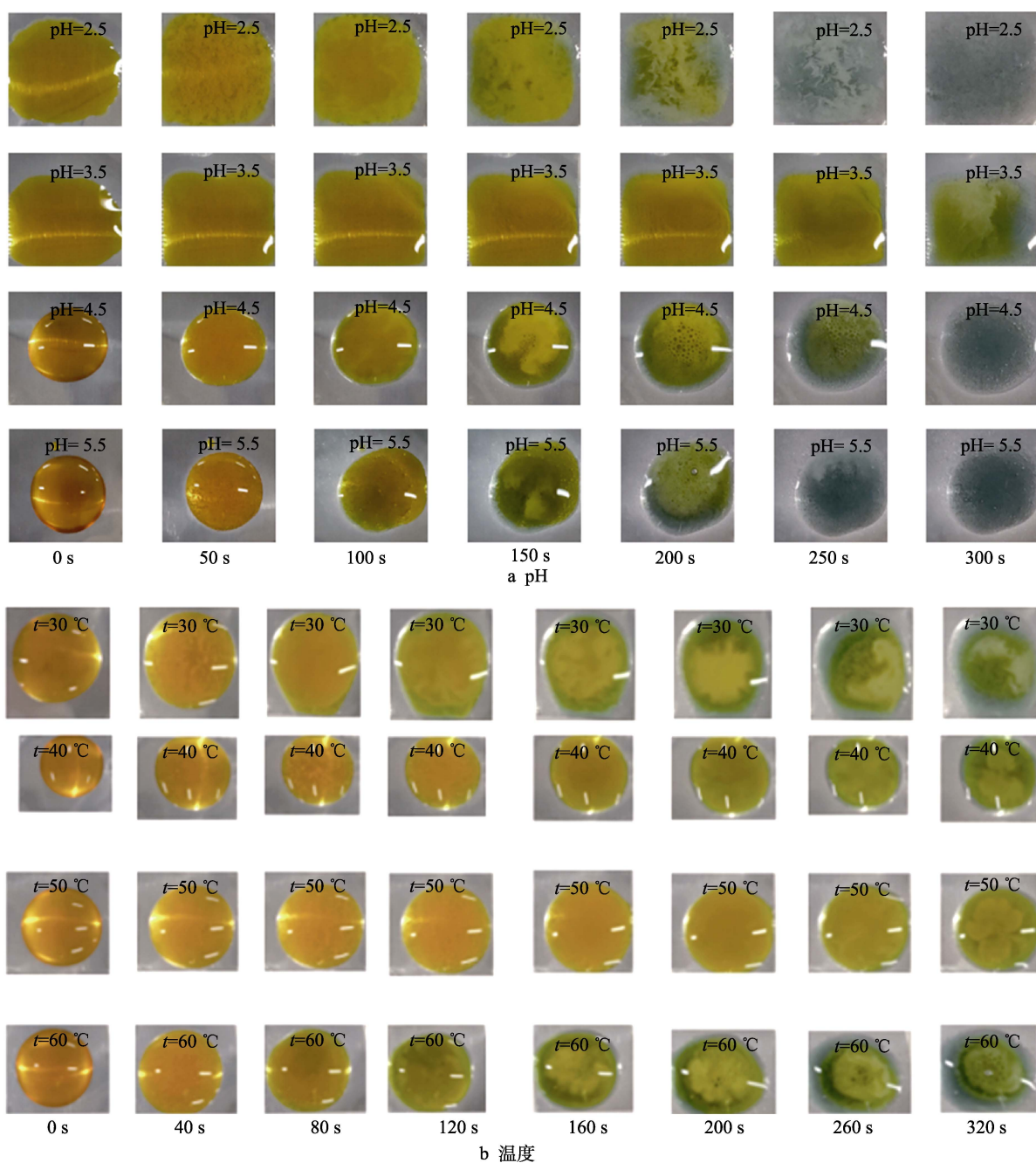


图 5 不同条件下制备得到的三价铬转化膜试样的点滴测试结果

Fig.5 Droplet test results of TCP conversion coating formed under different conditions: a) pH; b) different temperature

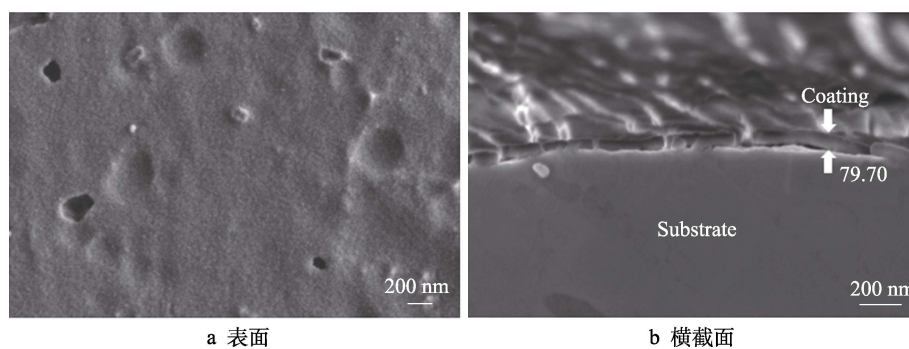


图 6 5056 铝箔表面典型三价铬转化膜的表面及横截面扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of TCP conversion coating formed on 5056 aluminum foil: a) plan view; b) cross-sectional view

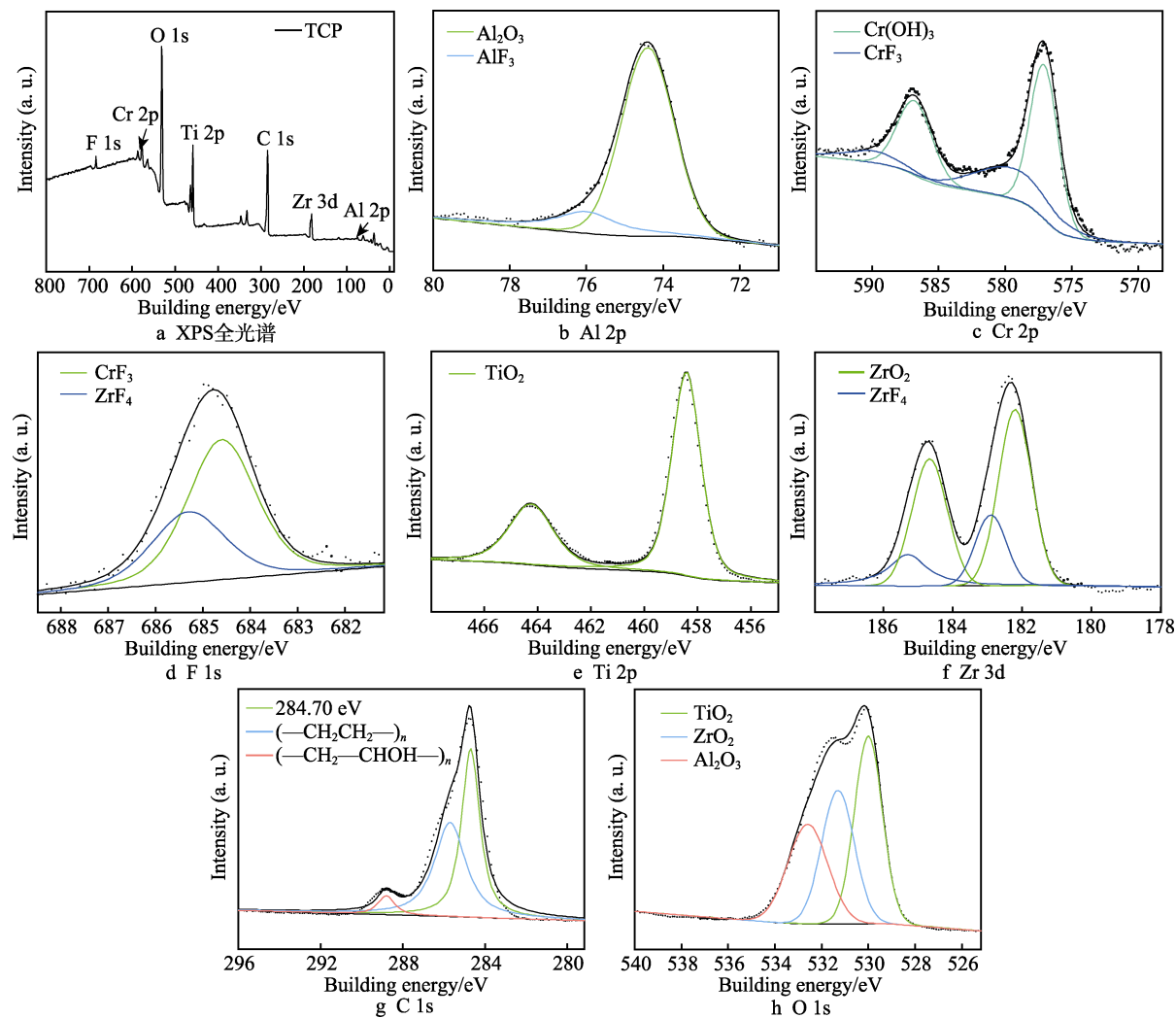


图 7 5056 铝箔表面典型三价铬转化膜的 XPS 分析结果  
Fig.7 XPS analysis of typical TCP conversion coating formed on 5056 aluminum foil: a) wide scan; b) Al 2p; c) Cr 2p; d) F 1s; e) Ti 2p; f) Zr 3d; g) C 1s; h) O 1s

表 3 裸合金与三价铬转化膜试样表面水接触角对比  
Tab.3 Comparison of water contact angle of bare alloy and TCP-coated alloy

Samples	Test points					Average
	1	2	3	4	5	
Bare alloy	18.9°	15.9°	16.9°	16.7°	15.0°	16.7°
Coated alloy	107.2°	105.4°	103.9°	109.4°	106.3°	106.5°

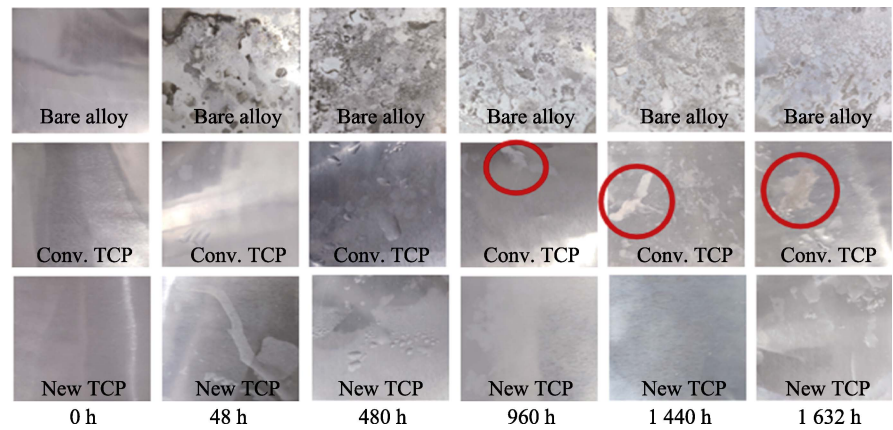


图 8 不同中性盐雾试验时间后 5056 铝箔试样表面宏观形貌对比  
Fig.8 Comparison of macroscopic appearance of 5056 alloy foil neutral salt spray test of different duration



随着中性盐雾试验时间的延长, 腐蚀产物痕迹扩大。与此形成鲜明对照, 新型 TCP 试样经历 1 632 h 中性盐雾试验后未出现明显的腐蚀现象。

三价铬转化膜处理试样经历 1 080 h 中性盐雾试验后, 样品表面的低倍和高倍扫描电镜照片图 9a~b 所示, 可以发现, 此时样品表面与盐雾试验前 (图 6a) 无明显差异, 进一步表明三价铬转化膜为 5056

铝箔提供了极佳的耐腐蚀性能。在中性盐雾试验前后样品表面的拉曼光谱分析结果如图 9c 所示, 可以看出, 在中性盐雾试验前后都可发现位于  $520\sim 580\text{ cm}^{-1}$  范围内的三价铬特征峰位<sup>[20]</sup>, 在六价铬的特征峰位 ( $840\sim 904\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>未观察到明显信号。由此可见, 通过 1 080 h 中性盐雾试验后, 三价铬未向六价铬转变, 转化膜优异的耐腐蚀性能源于三价铬转化膜本身。

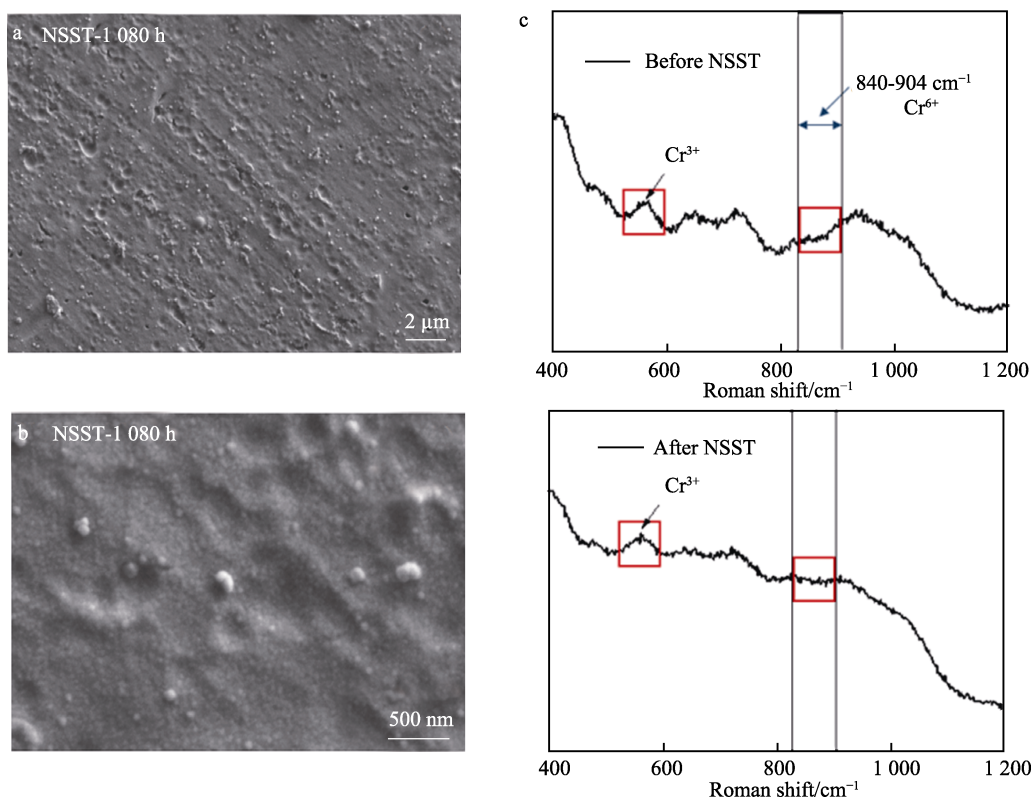


图9 中性盐雾试验 1 080 h 后三价铬转化膜的微观形貌 (a、b) 和试验前后拉曼光谱分析 (c)  
Fig.9 Micro morphology of the TCP conversion coating after neutral salt spray test (NSST) for 1 080 hours (a, b), Raman spectroscopy analysis before and after NSST (c)

### 3 讨论

在镀液成分、温度和 pH 一定的情况下, 镀膜时间成为决定膜层结构和性能的最主要的因素。综合镀膜时间的单因素试验结果, 对三价铬转化膜的形成过程进行了分析, 建立了膜层结构与耐腐蚀性能的关联规律。在成膜初期 (0~50 s), 样品在镀膜液中的 OCP 值快速下降, 说明此阶段样品表面的自然氧化膜发生溶解, 同时在样品表面开始出现转化膜形核 ( $E_{\text{corr}}$  向正向移动,  $J_{\text{corr}}$  有所减小); 随着浸泡时间的延长 (50~60 s), 样品在镀膜液中的 OCP 值停止下降, 开始往正向移动, 说明此阶段三价铬转化膜快速覆盖整个样品表面, 耐蚀性能显著提高 ( $E_{\text{corr}}$  达到最正值,  $J_{\text{corr}}$  达到最小值); 随着浸泡时间的延长 (60~150 s), 样品在镀膜液中的 OCP 值快速上升, 说明此时三价铬转化膜快速增厚, 但局部开始出现开裂、起皮现象, 破坏了转化膜的完整性, 导致其耐腐蚀性能有所下降

( $E_{\text{corr}}$  开始往负向移动,  $J_{\text{corr}}$  开始增大); 在浸泡时间 >150 s 时, 三价铬转化膜开裂起皮现象更加严重, 同时在重新暴露出铝基体的地方再次形核生长, 导致样品在镀膜液中的 OCP 值增加速度开始变缓, 并趋于稳定, 此时三价铬转化膜处于形成和破裂的动态平衡中, 所以其耐腐蚀性能与裸金属相比有所提高, 但与最佳镀膜条件相比有所下降。

以 60 s 为最佳镀膜时间, 分别改变镀膜液的 pH 和温度这 2 个因素, 可以进一步理解三价铬转化膜的其他关键影响因素。从图 3 和图 5 可知, 保持其他因素不变, 当 pH 在 3.5~4 时转化膜的耐蚀性能最佳, 而在该 pH 范围外, 性能均下降。这是因为三价铬转化膜在生长过程中会出现膜的沉积、溶解和缺陷形成等 3 个过程<sup>[27-28]</sup>, 在 pH 为 3.5~4 的范围内, 膜层的沉积过程占优势, 而在该范围外, 膜的溶解和缺陷形成过程占优势。当成膜温度从 30 °C 升至 40、50 °C 时, 膜层的耐蚀性能逐渐提升; 当温度达到 60 °C 时,



膜层的生长速度过快<sup>[29]</sup>, 导致在 60 s 的成膜时间下, 转化膜中已经出现了大量的起皮开裂现象, 其耐腐蚀性能下降。可以发现, 镀膜温度与最佳镀膜时间之间具有强相关性。如果需要降低镀膜温度, 则应当适当延长镀膜时间, 反之亦然。

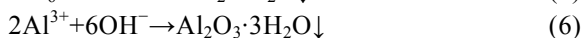
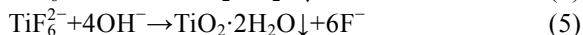
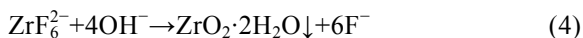
在对三价铬转化膜的形成过程和影响因素进行讨论的基础上, 结合 XPS 分析结果, 对其成膜机制进行分析。XPS 结果表明, 三价铬转化膜主要包括  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CrF}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrF}_4$ 、 $\text{AlF}_3$  及铝的氧化物, 这些物质只能通过镀液中的离子 ( $\text{ZrF}_6^{2-}$ 、 $\text{TiF}_6^{2-}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  等) 与铝合金基体发生反应形成。在膜层形成过程中, 推测溶液中的  $\text{F}^-$  首先破坏基体表面的钝化层, 致使合金基体发生溶解, 见式 (1), 同时使电极电位往负向移动。



同时发生了吸氧反应和析氢反应, 见式 (2) ~ (3), 试样表面出现了大量气泡。



随着微阴极反应及微阳极反应的进行, 合金表面微区的 pH 逐渐升高, 溶液中的  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6$  缓慢转变为  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}^{3+}$  转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  转变为  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , 他们以水合物的形式沉积在合金表面, 见式 (4) ~ (7)。



三价铬转化膜的形成机理: 主要因镀膜液局部 pH 升高, 阳离子水解, 促使 pH 保持平衡, 使得水合氧化锆、水合氧化钛、水合氧化铬及铝的氧化物在铝合金表面交联生长而成。在随后的陈化过程中发生了脱水反应, 进一步增大了转化膜的致密性。

## 4 结论

1) 镀膜时间、镀膜液 pH 和镀膜液温度对 5056 铝箔膜表面新型三价铬转化膜的耐腐蚀性能均有显著影响。为了获得均匀、连续、致密的三价铬转化膜, 应将上述工艺参数控制在如下范围内: 镀膜时间 50~60 s, 镀膜液 pH 3.5~4.0, 镀膜液温度 40~50 °C。

2) 典型的 5056 铝箔表面三价铬转化膜的厚度约为 80 nm, 其主要成分包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。经三价铬转化膜处理后, 其表面接触角从 16.7°增至 106.5°, 表现出良好的疏水特性。与裸合金试样相比, 经过新型三价铬转化膜处理后, 合金试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度下降了 1 个数量级以上。经新型三价铬转化处理后, 合金试样经中性盐雾试验 1 632 h 后仍未出现明显的腐蚀迹象, 也未从三价铬向六价铬转变。

3) 新型三价铬转化膜的形成过程包括形核、稳定生长、开裂起皮、再生长与开裂起皮动态平衡等 4 个阶段。当铝箔浸入转化液中时, 先后发生合金表面自然氧化膜的溶解和转化膜的形核; 接着迅速进入转化膜的稳定生长阶段, 当转化膜正好完全覆盖合金表面时, 其耐腐蚀性能最佳; 继续延长镀膜时间, 虽然转化膜的厚度或致密性有所增加, 但其开裂起皮倾向随之增大, 破坏了转化膜的完整性, 从而降低了其耐腐蚀性能; 虽然在开裂起皮的部位会发生转化膜的再次形核和生长, 但其耐腐蚀性能达不到正好形成完整转化膜时的水平。

## 参考文献:

- [1] DURSUN T, SOUTIS C. Recent Developments in Advanced Aircraft Aluminium Alloys[J]. Materials & Design, 2014, 56: 862-871.
- [2] 龚习, 王恒强, 付敏敏, 等. 航空航天用 Al-Cu-Mn 系高强度铝合金的研究进展[J]. 热加工工艺, 2015, 44(22): 6-10.  
GONG X, WANG H Q, FU M M, et al. Research Development of High-Strength Al-Cu-Mn Series Aluminum Alloy Used for Aviation and Aerospace[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(22): 6-10.
- [3] 谢建新. 航空航天与现代交通高性能铝合金材料[C]// 2019 年中国铝加工产业年度大会暨中国 (邹平) 铝加工产业发展高峰论坛论文集. 邹平: 中国有色金属加工工业协会, 2019: 26-49.  
XIE J X. High Performance Aluminium Alloys for Aerospace and Modern Transportation[C]// Proceedings of the Annual Conference of China Aluminium Processing Industry and China (Zouping) Aluminium Processing Industry Development Summit Forum, 2019. Zouping: China Nonferrous Metals Fabrication Industry Association, 2019: 26-49.
- [4] 王维青, 左浩越, 杨宏, 等. 铝合金表面三价铬转化膜的研究与发展现状[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2021(11): 81-94.  
WANG W Q, ZUO H Y, YANG H, et al. Research and Development Status of Trivalent Chromium Conversion Coatings on Aluminum Alloys[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2021(11): 81-94.
- [5] 雷正平, 麻惠丽, 王祝堂, 等. 中国铝箔工业强盛之路[J]. 轻合金加工技术, 2006, 34(9): 11-17.  
LEI Z P, MA H L, WANG Z T, et al. Developing Course of Chinese Aluminum Foil Industry[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2006, 34(9): 11-17.
- [6] GHARBI O, THOMAS S, SMITH C, et al. Chromate Replacement: What does the Future Hold?[J]. NPJ Materials Degradation, 2018, 2: 12.
- [7] KORYAKIN A S, KUZENKOV Y A, OLEINIK S V, et al. Chromium-Free Conversion Protective Coatings on 1424

- Aluminum Alloy[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, 56(7): 1305-1310.
- [8] SCHRAM T, GOEMINNE G, TERRY H, et al. Study of the Composition of Zirconium Based Chromium Free Conversion Layers on Aluminium[J]. *Transactions of the IMF*, 1995, 73(3): 91-95.
- [9] ZHAN W, QIAN X Z, GUI B Y, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Titanium-Zirconium-Cerium Based Conversion Coating on 6061 Aluminum Alloy[J]. *Materials and Corrosion*, 2020, 71(3): 419-429.
- [10] GOLRU S S, ATTAR 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.
- [11] SUSAC D, SUN X, LI R, et al. Microstructural Effects on the Initiation of Zinc Phosphate Coatings on 2024-T3 Aluminum Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 239(1): 45-59.
- [12] HUANG S, WANG J, WEI X W, et al. Microstructural Characterization and Film-Forming Mechanism of a Phosphate Chemical Conversion Ceramic Coating Prepared on the Surface of 2A12 Aluminum Alloy[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(33): 18767-18775.
- [13] 穆松林, 张明康, 李文芳, 等. 6063 铝合金碱性钼酸盐化学转化工艺及膜层性能[J]. *电镀与涂饰*, 2016, 35(24): 1301-1306.
- MU S L, ZHANG M K, LI W F, et al. Alkaline Molybdate Conversion on 6063 Aluminum Alloy and Properties of Conversion Coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2016, 35(24): 1301-1306.
- [14] DOMÍNGUEZ-CRESPO M A, BRACHETTI-SIBAJA S B, TORRES-HUERTA A M, et al. Rare Earth Conversion Coatings Grown on AA6061 Aluminum Alloys. *Corrosion Studies*[J]. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2017, 58(4): 393-410.
- [15] CHEN S Y, ZHANG S T, REN X L, et al. Cerium-Based Chemical Conversion Coating on Aluminum Alloy to Inhibits Corrosion in Chloride Solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, 10(11): 9073-9088.
- [16] MILOŠEV I, VOLARIČ B. Conversion Coatings Based on Rare Earth Nitrates and Chlorides for Corrosion Protection of Aluminum Alloy 7075-T6[J]. *Corrosion*, 2017, 73(7): 822-843.
- [17] KHARITONOV D S, MAKAROVA I V, OSIPENKO M A, et al. The Deposition Mechanism and Protective Properties of Manganese-Based Conversion Coatings on the Surface of AD31 Aluminum Alloy[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, 56(1): 113-124.
- [18] WALTON J, SHRUTHI T K, YANCEY D, et al. Evaluation of a Trivalent Chromium Process (TCP) Conversion Coating on AA2024-T3 that Requires no Surface Pretreatment[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(15): C589-C599.
- [19] DONG X C, WANG P, ARGEKAR S, et al. Structure and Composition of Trivalent Chromium Process (TCP) Films on Al Alloy[J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10833-10841.
- [20] 付理, 尹登峰, 胡婷, 等. AA8079 双零铝箔的中间退火工艺[J]. *金属热处理*, 2019, 44(1): 18-21.
- FU L, YIN D F, HU T, et al. Intermediary Annealing Process of AA8079 Double-Zero Aluminum Foil[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2019, 44(1): 18-21.
- [21] 郭磊, 孟庆玉, 张丽, 等. 锂离子电池集流体铝箔表面改性研究现状[J]. *铝加工*, 2022(6): 7-10.
- GUO L, MENG Q Y, ZHANG L, et al. Research Status of Surface Modification of Aluminum Foil for Lithium-Ion Battery Current Collectors[J]. *Aluminium Fabrication*, 2022(6): 7-10.
- [22] BHATT H, MANAVBASI A, ROSENQUIST D. Trivalent Chromium for Enhanced Corrosion Protection on Aluminum Surfaces[J]. *Metal Finishing*, 2009, 107(6): 39-47.
- [23] 敖中华. 高性能的铝合金三价铬处理工艺[C]// 全国电镀与精饰四新推广应用暨化学镀技术交流会论文集. 长沙: 中国表面工程协会, 2009: 38-39.
- AO Z H. High Performance Trivalent Chromium Process for Aluminum Alloys[C]// *Proceedings of the National Electroplating and Fine Decoration Four New Promotion and Application Conference and Electroless Plating Technology Exchange Conference*. Changsha: China Surface Engineering Association, 2009: 38-39.
- [24] 麻彦龙, 左浩越, 闫江蓉, 等. 一种疏水化学转化成膜液及铝合金表面处理方法: 中国, 115142055A[P]. 2022-10-04.
- MA Y, ZUO H, YAN J, et al. Hydrophobic Chemical Conversion Film-Forming Liquid and Aluminum Alloy Surface Treatment Method: China, 115142055A[P]. 2022-10-04.
- [25] ANDREATTA F, TURCO A, DE GRAEVE I, et al. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-Treatment on AA6016 Aluminum Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(18): 7668-7685.
- [26] VERDALET-GUARDIOLA X, FORI B, BONINO J P, et al. Nucleation and Growth Mechanisms of Trivalent Chromium Conversion Coatings on 2024-T3 Aluminium Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2019, 155: 109-120.
- [27] QI J T, HASHIMOTO T, WALTON J R, et al. Trivalent Chromium Conversion Coating Formation on Aluminium[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 280: 317-329.
- [28] CHEN W K, LEE J L, BAI C Y, et al. Growth and Characteristics of Cr (III)-Based Conversion Coating on Aluminum Alloy[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43(6): 989-995.
- [29] HESAMEDINI S, BUND A. Trivalent Chromium Conversion Coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(3): 623-641.