

2A96 铝合金表面含三价铬转化膜制备及其电化学性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.01.010

阳建君 旷 焕 田金旺
刘文蓉 范才河 李芳芳
曾凡彬 全礼俊

湖南工业大学
冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 通过调整 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度和 K_2ZrF_6 浓度, 在 2A96 铝合金表面制备了含三价铬转化膜; 采用极化曲线和交流阻抗谱研究了所制备含三价铬转化膜的电化学性能, 利用金相显微镜和扫描电镜 (SEM) 对铝合金成膜前后的表面形貌进行观察和分析。结果表明, 在单因素试验中, 质量浓度分别为 5 g/L $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 2.0 g/L K_2ZrF_6 溶液中制备含三价铬转化膜的自腐蚀电位最大, 交流阻抗谱的相位角最大, 阻抗弧长也最大, 耐腐蚀性能最好; 显微形貌分析得出成膜后的 2A96 铝合金表面覆盖了一层转化膜。

关键词: 2A96 铝合金; 含三价铬转化膜; 极化曲线; 交流阻抗

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)01-0080-07

引用文献: 阳建君, 旷 焕, 田金旺, 等. 2A96 铝合金表面含三价铬转化膜制备及其电化学性能研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(1): 80-86.

1 研究背景

2A96 铝合金属于 Al-Cu-Li 系热处理可强化铝合金, 具有较高的强度和弹性模量, 优良的热加工性能, 以及低密度等特点, 在航空航天领域应用广泛。然而, 自然条件下铝合金表面易被氧化形成一层厚度约为 4 nm 的氧化膜, 这层膜疏松多孔、结构不均匀且抗腐蚀能力差, 难以抵抗恶劣环境的腐蚀^[1-4]。

为了解决上述问题, 铝合金在加工成型前, 通常需要对铝合金表面进行防腐蚀处理。工业上常采用的处理方法有预处理、电镀、阳极氧化、转化膜等^[5-7], 其中比较有效的是转化膜处理。铝合金经转化膜处

理后可在其表面形成一层致密的保护膜, 以增强铝合金的耐腐蚀性能。铬酸盐处理是最常用的铝合金化学转化处理^[8-9]。现阶段所开发的转化膜中, 铬酸盐 (Cr^{6+}) 转化膜的耐蚀性效果最好 (其耐中性盐雾腐蚀时间可达 500 h 以上), 并因其与基体和有机涂层可同时具有较好的结合力, 故铬酸盐 (Cr^{6+}) 转化膜在铝合金深加工及其产品市场得到了广泛应用^[10]。但六价铬具有致癌性, 对人体及环境有严重的危害, 已被一些西方发达国家明令禁止使用。为此开发一种无毒环保且耐蚀性能与铬酸盐转化膜相媲美的新型防腐蚀体系, 成为研究者们亟待解决的问题。

目前, 国内学者在积极研究无铬化的新型转化

收稿日期: 2018-11-16

基金项目: 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目 (湘教通〔2017〕205号469), 株洲市科技计划基金资助项目 (株科发〔2018〕62号5)

作者简介: 阳建君 (1985-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为铝合金阳极氧化、激光熔覆复合涂层, E-mail: yjjsofc@qq.com

通信作者: 范才河 (1978-), 男, 湖南邵阳人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事喷射成形快速凝固技术方面的研究, E-mail: 369581813@qq.com

膜, 以应用于铝合金表面的防护处理, 如钼酸盐化学转化膜处理、植酸转化膜处理、稀土盐化学转化膜处理和有机膜处理等^[11-14], 但这些转化膜表层结构疏松、耐腐蚀性差及制备工序繁琐, 仍无法代替六价铬转化膜, 学者们还需要积极探索操作简便、绿色环保的转化膜制备新工艺。

近年来, 三价铬因其低毒环保, 耐高温且防腐蚀效果较好, 被认为最有可能替代六价铬^[15]。尽管关于三价铬转化膜的研究已有报道^[16-17], 但三价铬前处理工艺在铝合金中的研究较少, 因此铝合金三价铬转化膜的制备工艺及抗腐蚀性能仍需进一步研究和探索。

因此, 本课题组通过调整 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度和 K_2ZrF_6 浓度, 在 2A96 铝合金表面制备含三价铬转化膜, 并对其电化性能进行研究。

2 实验部分

2.1 实验材料、试剂与仪器

本课题组采用 2A96 铝合金, 其厚度为 2 mm, 将其分割成尺寸为 20 mm × 20 mm 的试样。

丙酮 (CH_3COCH_3), 分析纯, 长沙分路口塑料化工厂; 硫酸铬 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 氟锆酸钾 (K_2ZrF_6), 分析纯, 上海三爱思试剂有限公司; 氯化钠 (NaCl), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 酒精 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 分析纯, 江苏常州市恒光化学试剂制造有限公司; 氢氧化钠 (NaOH), 分析纯, 西陇科学化工股份有限公司; 硝酸 (HNO_3), 分析纯, 株洲市星空化玻有限责任公司。

电子天平, CTH-1003 型, 精度为 0.001 g, 福州华志科学仪器有限公司; 超声波清洗器, KQ3200DB 型, 昆山市超声仪器有限公司; 数显恒温水浴锅, 二孔式, HH-(S)2 型, 温控精度为 ± 0.5 °C, 金坛市城东新瑞仪器厂; 抛光机, PG-1 型, 上海金相机械设备有限公司; 金相显微镜, Leica EC3 型, 德国 Leica 仪器有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Quanta 200 型, 荷兰 FEI 公司; 电化学工作站, CHI760E 型, 上海辰华仪器有限公司。

2.2 三价铬转化膜的制备

2.2.1 铝合金表面预处理

表面预处理是为了去除铝合金表面的自然氧化膜和油污, 以获得洁净的表面及良好的试样状态。首

先, 依次用 80#、180#、400#、600#、800#、1 200# 砂纸将试样表面打磨平整、抛光; 然后将试样依次放入自来水、蒸馏水中清洗; 再将试样放入盛有丙酮溶液的烧杯中, 置于超声波清洗器中清洗 10 min, 取出试样并烘干, 待干燥后在金相显微镜下观察试样的表面形貌。

2.2.2 转化膜的制备

将预处理好的试样分别放入不同浓度的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 K_2ZrF_6 混合溶液中进行成膜处理, 具体工艺参数如表 1 所示 (表中 ρ_A , ρ_B 分别表示 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 K_2ZrF_6 溶液的质量浓度)。将盛有适量混合溶液的烧杯放入数显恒温水浴锅中, 温度设置为 40 °C, 调节混合溶液的 pH 值至 4, 再将试样浸入溶液中并保持 10 min^[18], 取出试样, 用蒸馏水清洗试样表面, 自然干燥后即 在 2A96 铝合金表面得到含三价铬的转化膜。

表 1 转化膜成膜工艺参数

Table 1 The process parameters of conversion coating

序号	$\rho_A/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	pH 值
1	1	0.2		
2	3	0.6	40	4
3	5	2.0		
4	7	6.0		

2.3 测试与表征

1) 电化学性能测试。采用 CHI760E 型电化学工作站, 使用三电极体系, 对转化膜的电化学性能进行测试, 装置连接如图 1 所示。

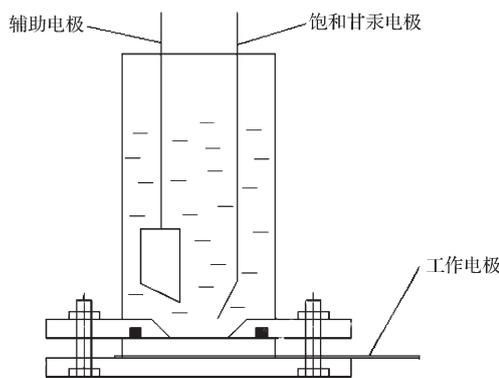


图 1 极化曲线测试装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of test device for polarization curve

图 1 中, 测试介质为质量分数为 3.5%NaCl 溶液, 参比电极为 232 型饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片 (尺寸为 20 mm × 20 mm × 0.2 mm), 含三价铬转化膜的测试面积为 0.785 cm², 试样固定后连接工作电极。

2) 形貌表征。利用金相显微镜和 SEM 对铝合金制膜后的表面形貌进行观察和分析。

3 结果与分析

3.1 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度对转化膜电化学性能的影响

为了研究 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的浓度对转化膜电化学性能的影响, 本课题组在不同浓度 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合溶液中 (其他条件: 温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 溶液 pH 值为 4, K_2ZrF_6 的质量浓度为 2.0 g/L) 制备了含三价铬转化膜。在极化过程中, 电流 (i) 随电压 (E) 的变化曲线如图 2 所示。

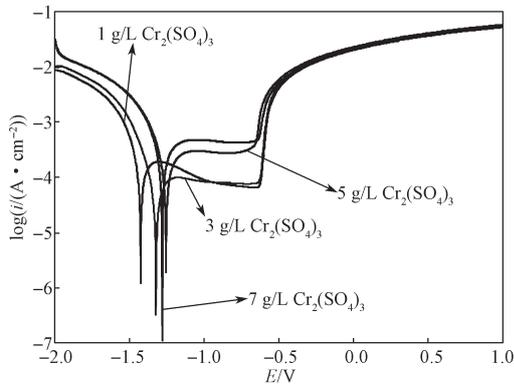


图 2 不同 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度制得转化膜的极化曲线
Fig. 2 Polarization curves of conversion coatings prepared with different concentrations of $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

从图 2 可以看出, 含三价铬转化膜在阳极极化过程中, 随着电压的升高, 电流先降低, 再呈现一个钝化平台 (此时电流基本不随电压增大而增加), 当电压增加到 -0.63 V 左右时, 电流突然增大, 然后随电压的增加电流变化慢慢趋于平缓。这是因为在此过程中铝合金表面生成了一层致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 薄膜, 极化电阻迅速增大, 因而出现了图 2 的钝化平台; 当电压增加到一定程度, 铝合金表面复合薄膜迅速溶解, 极化电阻大大降低, 腐蚀电流迅速增加, 并逐渐趋于稳定。

利用 CHI760E 自带软件对图 2 中的极化曲线进行拟合, 得到转化膜的自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流 (i_{corr}) 和极化电阻 (R_p) 的拟合结果如表 2 所示。

从表 2 可知, 当 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的质量浓度从 1 g/L 增加至 5 g/L 时, 含三价铬转化膜的自腐蚀电位向正方向移动; 继续增加至 7 g/L 时, 其自腐蚀电位不再正向增加, 而出现反向偏移。即在 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 5 g/L 时, 自腐蚀电位值最大, 由此可知,

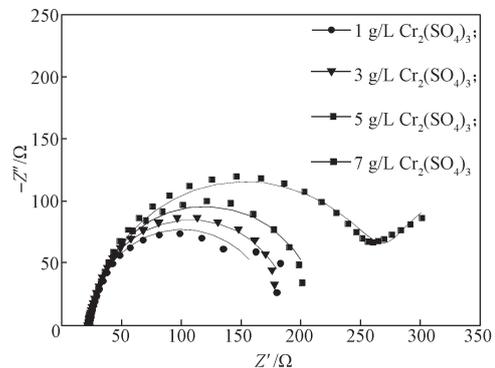
此浓度所得到的含三价铬转化膜致密性最高, 其耐腐蚀性能也最佳。总体而言, 当 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度过低时, 铝合金基体表面成膜速率较慢, 制备得到的转化膜致密性低, 耐腐蚀性能较差; 随着 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度的增加, 含三价铬转化膜的耐腐蚀性能提高, 这是因为 Cr^{3+} 浓度较高时, 提高了 Cr^{3+} 向电极表面运动的速率, 进而提高了转化膜的成膜速度; 当 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度过大时, 电极表面瞬间成核数目增加, 且晶核生长速度主要由 Cr^{3+} 和铬氧化物之间的化学势之差决定, 此时生成的晶体平均粒径、晶间孔隙率均较大, 成膜结构松散、密度低, 故其耐腐蚀性能有所下降。

表 2 不同浓度 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 制得的转化膜极化曲线拟合结果

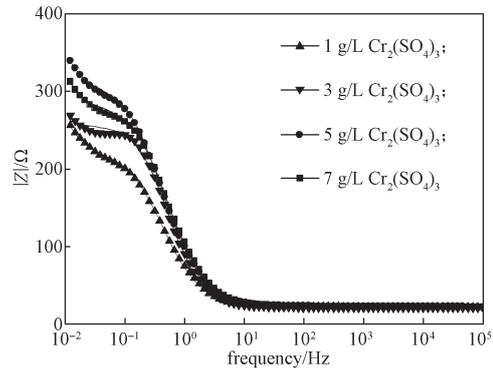
Table 2 The fitted results for EIS of the conversion coating prepared with different concentrations of $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

$\rho_A/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
1	-1.424	26.05	220.6
3	-1.321	78.22	577.3
5	-1.254	217.42	216.5
7	-1.280	323.11	148.2

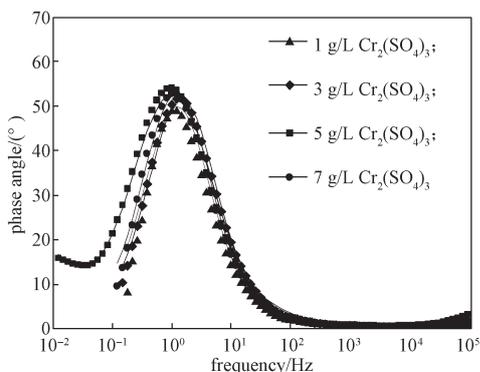
不同浓度 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合溶液中 (其他条件: 温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 溶液 pH 值为 4, K_2ZrF_6 的质量浓度为 2 g/L) 制备的含三价铬转化膜, 其交流阻抗谱如图 3 所示。



a) Nyquist 图



b) 弧长与频率 Bode 图



c) 相位角与频率 Bode 图

图 3 不同浓度 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 制得转化膜的
电化学阻抗图谱Fig. 3 Nyquist plots of the conversion coating prepared with different concentrations of $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

由图 3 可知: 1) 随着 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度的增加, 转化膜 Nyquist 图谱的阻抗弧半径先增大后减小, 当质量浓度为 5 g/L 时, 转化膜的阻抗弧半径最大, 由此说明此浓度制得含三价铬转化膜的阻抗最大。离子在穿越转化膜时的阻抗越大, 说明该转化膜越致密、均匀, 表面缺陷越少, 耐腐蚀性能越好。

2) 在 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 5 g/L 时, 转化膜的阻抗弧长最大, 由此说明腐蚀反应过程转化膜的阻抗最大, 耐腐蚀性能最好。

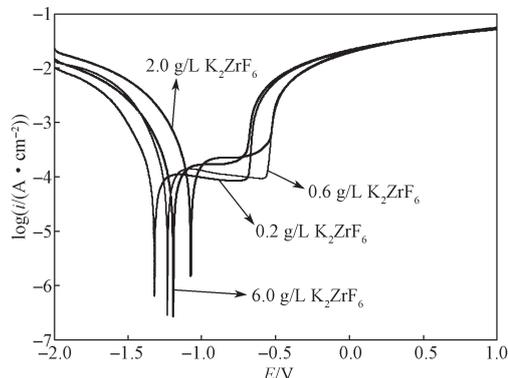
3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 5 g/L 时, 转化膜相位角亦出现最大值, 达到 54.4° , 此时铝合金转化膜表面最均匀, 腐蚀破坏性最轻微^[19]。这一结论与极化曲线所得的结果一致。

3.2 K_2ZrF_6 浓度对转化膜电化学性能的影响

为了研究 K_2ZrF_6 溶液的浓度对转化膜电化学性能的影响, 本课题组在不同浓度 K_2ZrF_6 的混合溶液中 (其他条件: 温度为 40°C , 溶液 pH 值为 4, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量浓度为 1 g/L) 制备了含三价铬转化膜, 其极化曲线如图 4 所示, 并对极化曲线进行拟合, 其结果如表 3 所示。

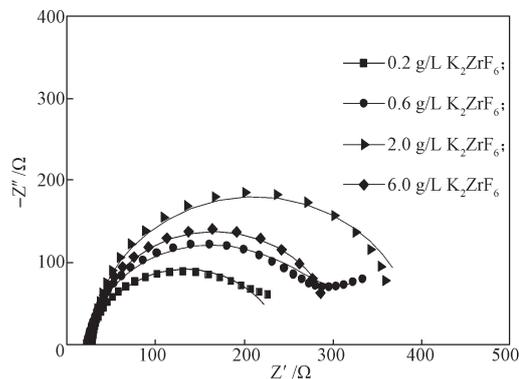
从图 4 和表 3 中可知, 当 K_2ZrF_6 溶液的质量浓度从 0.2 g/L 增加至 2.0 g/L 时, 自腐蚀电位持续升高, 但当 K_2ZrF_6 质量浓度继续增加至 6.0 g/L 时, 自腐蚀电位反而降低, 转化膜耐腐蚀性能出现下降趋势。这是因为在铝合金表面转化膜形成过程中, K_2ZrF_6 主要起促进剂的作用, 它可以增加混合液的导电能力及活化能力, 促进转化膜的形成; 另一方面, K_2ZrF_6 具有修饰转化膜表面颜色的作用, 当其达到一定的

浓度后, 转化膜具有较好的金属光泽。所以, 随着 K_2ZrF_6 浓度的增加, 转化膜的成膜速度提高, 膜层的致密性及均匀性均有一定提高。而当 K_2ZrF_6 浓度过大时, 混合液中 F^- 含量过高, 导致电解质导电性能提高, 同时混合液的 pH 值不断升高也影响了转化膜的稳定性, 导致转化膜孔隙率较大、膜层致密性下降。综上所述, 当 K_2ZrF_6 溶液的质量浓度为 2.0 g/L 时制备的转化膜耐腐蚀性能较好。

图 4 不同 K_2ZrF_6 浓度制得的转化膜极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of conversion coatings prepared with different concentrations of K_2ZrF_6 表 3 不同 K_2ZrF_6 浓度制得的转化膜极化曲线拟合结果
Table 3 The fitted results for EIS of the conversion coating prepared with different concentrations of K_2ZrF_6

$\rho_B/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
0.2	-1.319	127.7	452.7
0.6	-1.232	118.7	387.0
2.0	-1.075	143.6	322.4
6.0	-1.193	110.5	415.7

在不同浓度 K_2ZrF_6 的混合溶液中 (其他条件: 温度为 40°C , 溶液 pH 值为 4, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量浓度为 1 g/L) 制备的含三价铬转化膜, 其交流阻抗谱如图 5 所示。



a) Nyquist 图

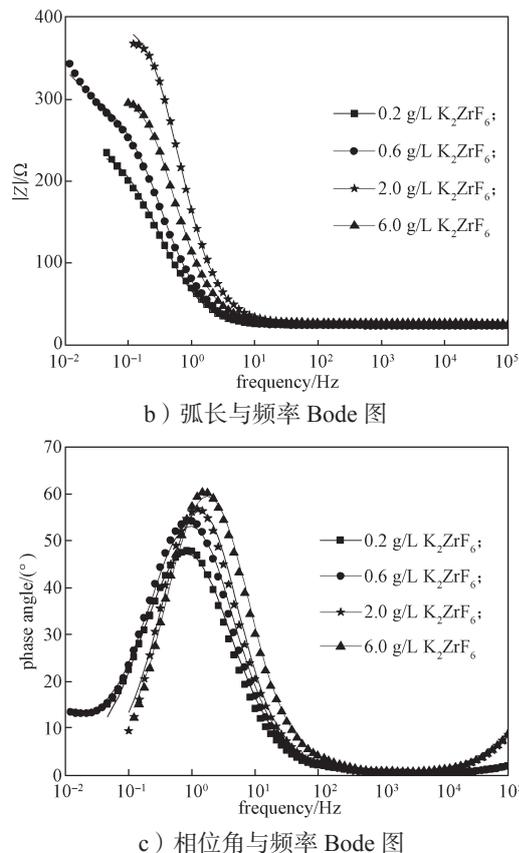


图5 不同 K_2ZrF_6 浓度制得的转化膜电化学阻抗谱

Fig. 5 Nyquist plots of the conversion coating prepared with different concentrations of K_2ZrF_6

从图 5a 可知, 随着 K_2ZrF_6 浓度的提高, 转化膜的阻抗弧半径先增大后减小, 当 K_2ZrF_6 质量浓度为 2.0 g/L 时, 转化膜阻抗弧半径最大。同时从图 5b~c 也可以发现, 转化膜最大相位角和最大阻抗弧长也都在 K_2ZrF_6 质量浓度为 2.0 g/L 时出现, 所得结论与极化曲线拟合结果一致。

3.3 铝合金转化膜的表面微观形貌

为了研究铝合金成膜前后的表面形貌, 及转化膜对铝合金耐腐蚀性能的影响。本课题组采用金相显微镜观察铝合金经表面预处理后(成膜前)和在 $Cr_2(SO_4)_3$ ($\rho_A=5$ g/L) 与 K_2ZrF_6 ($\rho_B=2.0$ g/L) 混合液中成膜后的表面形貌, 如图 6 所示。

从图 6a 可以看出, 经过预处理后的铝合金表面比较平整光滑, 并能够观察到一些细小的颗粒组织。由图 6b 可知, 铝合金表面生成了一层转化膜且局部区域变得暗黑, 薄膜致密而无定形, 表面预处理时所留下来的划痕及小孔基本都被转化膜层覆盖, 因而可以较好地延缓铝合金腐蚀速率, 从而提高材料的耐腐蚀性能。

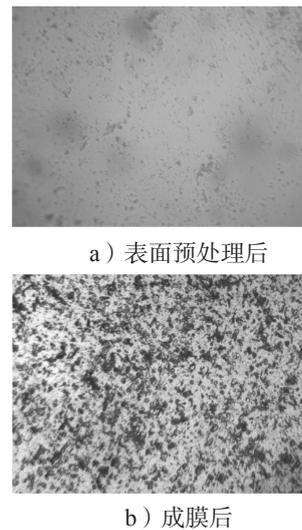


图6 铝合金成膜前后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of Al alloy

为了进一步分析转化膜的显微形貌, 本课题组利用金相显微镜, 获得在 $Cr_2(SO_4)_3$ ($\rho_A=5$ g/L) 与 K_2ZrF_6 ($\rho_B=2.0$ g/L) 混合液中制备的含三价铬转化膜的表面形貌, 如图 7 所示。

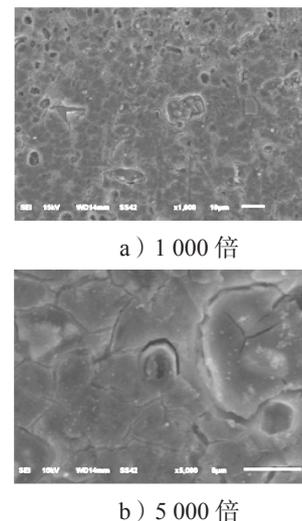


图7 铝合金表面含三价铬转化膜显微形貌

Fig. 7 Microstructure morphologies of the trivalent chromium conversion coating on the surface of 2A96 Al alloy

从图 7 中可以看出, 铝合金表面失去了金属光泽, 但其表面形成了一层致密的薄膜, 局部区域还存在一些颗粒物, 放大 5 000 倍后发现, 铝合金表面转化膜出现严重的龟裂现象, 同时颗粒物与表面转化膜间也出现开裂。相关文献报道合金表面出现龟裂是由于扫描电镜分析前需对样品做抽真空处理, 导致试样表面含三价铬转化膜真空脱水严重, 或是由电子束扫描造成

成的^[5], 具体原因还有待后续研究。

4 结论

本文在 2A96 铝合金表面制备含三价铬转化膜, 分别探讨了不同 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度和 K_2ZrF_6 浓度对含三价铬转化膜电化学性能的影响, 同时还对成膜前后铝合金表面的金相组织进行分析, 可得如下结论。

1) 在单因素实验中, 以 K_2ZrF_6 的质量浓度为 2.0 g/L, 与不同浓度 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 ($\rho_A=1, 3, 5, 7 \text{ g/L}$) 混合制备含三价铬转化膜, 并通过电化学性能分析发现, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 5 g/L 时制备的含三价铬转化膜, 其极化曲线拟合的自腐蚀电位最大, 交流阻抗谱 Bode 图的相位角最大, 阻抗弧长也最大。极化曲线和交流阻抗谱结果表明, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 5 g/L 时制备的含三价铬转化膜耐腐蚀性能较佳。

2) 以 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量浓度为 1 g/L, 与不同浓度 K_2ZrF_6 溶液 ($\rho_B=0.2, 0.6, 2.0, 6.0 \text{ g/L}$) 混合制备含三价铬转化膜, 通过电化学性能分析发现, K_2ZrF_6 质量浓度为 2.0 g/L 时制备的含三价铬转化膜, 其极化曲线拟合的自腐蚀电位最大, 交流阻抗谱 Bode 图的相位角最大, 阻抗值也最大。由此可以得出, K_2ZrF_6 质量浓度为 2.0 g/L 时制备的含三价铬转化膜耐腐蚀性能较佳。

3) 通过对铝合金成膜前后的表面微观形貌分析可知, 未成膜前 2A96 铝合金表面呈现金属光泽, 而成膜后铝合金表面颜色变暗, 且表面的划痕和微孔已被转化膜覆盖。转化膜经放大后发现, 在铝合金表面确实形成转化膜, 但表面出现了龟裂现象, 同时颗粒物与转化膜间出现了裂痕。

参考文献:

- [1] 赵忠魁. 含锂铝合金的组织与性能 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2013: 1-40.
ZHAO Zhongkui. Microstructure and Properties of Lithium-Containing Aluminum Alloys[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013: 1-40.
- [2] FAN C H, CHEN X H, ZHOU X P, et al. Microstructure Evolution and Strengthening Mechanisms of Spray-Formed 5A12 Al Alloy Processed by High Reduction Rolling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(11): 2363-2370.
- [3] FAN C H, PENG Y B, YANG H T, et al. Hot Deformation Behavior of Al-9.0Mg-0.5Mn-0.1Ti Alloy Based on Processing Maps[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(2): 289-297.
- [4] 范才河, 严红革, 彭英彪, 等. 大应变热轧喷射成形高镁铝合金的微观结构及力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 64-71.
FAN Caihe, YAN Hongge, PENG Yingbiao, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Spray-Forming High Magnesium Aluminum Alloy During Large Strain Hot Rolling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 64-71.
- [5] GUO Y, FRANKEL G S. Characterization of Trivalent Chromium Process Coating on AA2024-T3[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(19/20): 3895-3902.
- [6] CHEN W K, BAI C Y, LIU C M, et al. The Effect of Chromic Sulfate Concentration and Immersion Time on the Structures and Anticorrosive Performance of the Cr(III) Conversion Coatings on Aluminum Alloys[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(16): 4924-4929.
- [7] 范才河, 曾广胜, 陈喜红, 等. 大应变交叉轧制 Al-9Mg-1.8Li 合金板材的显微组织及织构特征 [J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1551-1558.
FAN Caihe, ZENG Guangsheng, CHEN Xihong, et al. Cross Rolling of Large Strain on Microstructure and Texture Characteristic of Al-9Mg-1.8Li Alloy Sheet[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1551-1558.
- [8] 范才河, 沈彤, 范语楠, 等. 轧制方式对工业包装铝合金板材微结构及各向异性的影响 [J]. 包装学报, 2018, 10(3): 52-58.
FAN Caihe, SHEN Tong, FAN Yunan, et al. Effects of Rolling Methods on Microstructure and Anisotropy of Aluminium Alloy Sheet for Industrial Packing[J]. Packaging Journal, 2018, 10(3): 52-58.
- [9] 余会成. 6063 铝合金三价铬化学转化膜的制备及性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
YU Huicheng. Preparation and Properties of 6063 Aluminum Trivalent Chromium Chemical Conversion Coatings[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [10] 李国栋. 环保型铝合金三价铬转化膜制备及腐蚀性能研究 [D]. 银川: 宁夏大学, 2014.
LI Guodong. Preparation of Environmentally Friendly Aluminum Trivalent Chromium Conversion Coating and Corrosion Resistance[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2014.
- [11] 孙凤仙, 颜广灵, 姚伟. 合金非六价铬化学转化处理工艺的研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(3): 124-127.

- SUN Fengxian, YAN Guangjiang, YAO Wei. Research Progress of Non-Hexavalent Chromium Chemical Conversion Treatment of Aluminum Alloy[J]. *Electroplating and Finishing*, 2014, 33(3): 124-127.
- [12] 彭继华, 李文芳. 铝合金表面稀土化学转化处理方法: CN200810027556.4[P]. 2008-09-10.
- PENG Jihua, LI Wenfang. Rare Earth Chemical Conversion Treatment Method on Aluminum Alloy Surface: CN200810027556.4 [P]. 2008-09-10.
- [13] 崔秀芳. AZ91D 镁合金植酸转化膜研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009.
- CUI Xiufang. Study on Phytic Acid Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2009.
- [14] 张军军. 铝合金表面Ce-Mn转化膜常温制备及表征 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- ZHANG Junjun, Preparation and Characterization of Ce-Mn Conversion Film on Aluminum Surface at Room Temperature [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [15] 王 昊, 安成强, 郝建军, 等. 铝及铝合金无铬钝化的研究进展 [J]. *电镀与环保*, 2014, 34(1): 1-3.
- WANG Hao, AN Chengqiang, HAO Jianjun, et al. Advances in Research on Non-Chromate Passivation of Aluminum and Aluminum Alloys[J]. *Electroplating and Pollution Control*, 2014, 34(1): 1-3.
- [16] 谭 星. 2024-T3 铝合金三价铬转化膜的制备及自修复行为的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013: 18-25.
- TAN Xing. A Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T3 and Its Self-Healing Behavior[D]. Changsha: Central South University, 2013: 18-25.
- [17] 刘 超, 彭进平, 陈世荣, 等. 新型铝合金三价铬复合转化膜工艺研究 [J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(21): 1226-1231.
- LIU Chao, PENG Jinping, CHEN Shirong, et al. Study on a Novel Process of Trivalent Chromium-Based Composite Conversion Coating For Aluminum Alloy[J]. *Electroplating and Finishing*, 2015, 34(21): 1226-1231.
- [18] BIRBILIS N, BUCHHEIT R G. Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 115(30): 120-124.
- [19] 彭文才. 铝合金在海水中的腐蚀性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2010: 26-29.
- PENG Wencai. Corrosion Behavior of Aluminum Alloy in Seawater[D]. Changsha: Hunan University, 2010: 26-29.
- (责任编辑: 李玉华)

Preparation and Electrochemical Properties of 2A96 Al Alloy Surface Conversion Coating Containing Trivalent Chromium

YANG Jianjun, KUANG Huan, TIAN Jinwang, LIU Wenrong, FAN Caihe, LI Fangfang, ZENG Fanbin, QUAN Lijun
(School of Metallurgical and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The conversion coating containing trivalent chromium was prepared on the surface of 2A96 Al alloy by adjusting the solution of different concentration of $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ and K_2ZrF_6 . The electrochemical corrosion properties of the conversion coating containing chromium trivalent were studied by polarization curves and AC impedance spectroscopy. The surface morphology of aluminum alloy before and after coating formation was observed by metallographic microscope and scanning electron microscope (SEM). The results showed that in the single-factor test, the self-corrosion potential of the conversion coating containing trivalent chromium was the highest when the mass concentration was 5 g/L $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ and 2.0 g/L K_2ZrF_6 solution, the maximum phase angle of the AC impedance spectrum was the highest, while the impedance arc length was the largest, and the corrosion resistance of the conversion coating containing trivalent chromium was the best. The results of the microstructure analysis indicated that the surface of 2A96 aluminum alloy was covered with a conversion coating after the conversion test.

Keywords: 2A96 Al alloy; conversion coating containing trivalent chromium conversion coating; polarization curve; AC impedance spectrum