文章编号: 1004-0609(2013)12-3387-07

B95 铝合金在铈盐溶液中形成转化膜的电极反应机理

顾宝珊,杨培燕

(中国钢研科技集团有限公司 先进金属材料涂镀国家工程实验室,北京 100081)

摘 要:采用电化学阻抗谱(EIS)研究 B95 铝合金在 10 mmol/L CeCl₃溶液中转化膜的形成过程,在建立稀土转化 膜成膜过程三阶段机理基础上,采用电化学阻抗谱(EIS)技术研究溶液中氧含量、H₂O₂、pH 值等各种条件变化对转化膜形成过程的影响。结果表明:O₂参与的反应不是 Ce 转化膜形成速度的决定步骤,添加 H₂O₂ 加快 Ce 转化 膜形成速度,特别是形成过程的第一阶段;微阴极区氧主要按二电子途径还原,使局部 pH 上升,当 pH 达到或超过 8.05 时,Ce(III)水合氢氧化物/氧化物开始沉积;Ce(III)转化膜达到稳定平衡阶段,部分 Ce(OH)₃会被氧还原 的中间产物 H₂O₂氧化成 CeO₂;在中性或弱酸性溶液中,提高溶液的 pH 值对最终成膜有利。
 关键词:B95 铝合金;交流阻抗;Ce转化膜;电极反应;成膜过程
 中图分类号:O646.6;TG133.2

Electrode reaction mechanism of conversion coating forming process of B95 aluminium alloy in cerium(III) salt solution

GU Bao-shan, YANG Pei-yan

(National Engineering Laboratory for Advanced Coatings Technology of Metal Materials, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: The electrochemical impedance spectroscope (EIS) was used to study the conversion coating forming process of B95 aluminum alloy in 10 mmol/L CeCl₃ solution. The formation process of rare earth (RE) conversion coating can be divided into three stages. Based on the three stages formation mechanism of the rare earth conversion coatings, the influences of O_2 concentration, oxidant, pH etc on the formation process of conversion film were investigated. The result shows that the reaction caused by the O_2 participation is not determinate step of the Ce conversion coating formation, the addition of H_2O_2 speeds up the formation of Ce conversion coating, especially in the first stage. The two electric ways of cathodic reaction are formed by the conversion coating on B95 aluminum alloy in CeCl₃ solution, which reasonably explains the local pH rise in micro cathode area, Ce(III) hydrous hydroxide/oxide begins to deposit when the pH reaches or exceeds 8.05. Part Ce(OH)₃ can be oxidized into CeO₂ by the intermediate products of H₂O₂ when Ce(III) conversion coating achieves stable equilibrium. In neutral or subacidity solution, improving the pH of solution will beneficial to the final formation of the coating.

Key words: B95 aluminium alloys; electrochemical impedance spectroscope (EIS); Ce conversion coating; electrode reaction; coating forming process

近年来,国内外学者对于铝合金稀土转化膜工艺的研究已经取得了很大的进展,对其成膜机理的研究也逐渐深入。HINTON等^[1]针对稀土盐溶液长期浸泡

工艺首先提出了稀土转化膜的阴极成膜机理。他们认 为,铝合金表面由于存在着晶界、夹杂物、沉积物、 晶间化合物以及自然氧化物膜等缺陷,是一个非均匀

收稿日期: 2013-01-22; 修订日期: 2013-08-02

通信作者:顾宝珊,教授级高级工程师,博士;电话: 010-62182573,13501237905; E-mail:gubs@263.net

表面。这样,铝合金浸到稀土盐溶液中,在表面局部 微区就会构成原电池,发生电化学反应,微阳极区发 生金属溶解(M-ze→M₂+),微阴极区发生 O₂的还原 (O₂+2H₂O+4e→4OH)或 H₂的析出(2H⁺+2e→H₂),无 论发生哪种反应,都会使微阴极区 OH 浓度增大,pH 值升高,为氢氧化铈沉淀的形成和铝合金表面 Al₂O₃ 的溶解创造条件^[1-3]。这个机理能说明随成膜时间的 延长,膜中微粒密度和微粒尺寸、表面氧化物中含铈 比例和膜厚也随之增加等一些实验结果。但对于成膜 速率及转化膜中铈的价态问题,阴极机理并不能给予 解释。

DAVENPORT 等^[4]和 HUGHES 等^[5]在这方面做了 一些有价值的工作,他们采用 X 射线吸收近边结构光 谱(XANES)和旋转圆盘电极技术对化学浸泡法形成铈 转化膜的成膜反应进行了研究。结果表明:在三价铈 盐溶液形成的铈转化膜中铈的价态皆为+3价;如果溶 液中含 O₂ 且 pH 值高于 8, 溶液中三价铈能被氧化成 四价铈。ALDYKIEWICZ 等^[6]进一步用 Cu 电极模拟 Al2024 合金中的含 Cu 相,研究了膜的形成机理。结 果表明: O,的还原反应受溶液 pH 值、电极电势及最 初形成的铈转化膜的形态的影响。相对高的电极电位、 pH 值有利于氧还原反应按两电子步骤进行 (O₂+2H₂O+2e→H₂O₂+2OH),该步骤中有产物 H₂O₂ 生成, 它的出现可使成膜速率加快, 这与溶液中加入 H2O2加速成膜反应是一致的^[5,7]。而当电极电位和 pH 值较低时,氧还原反应则主要通过四电子步骤进行 $(O_2+2H_2O+4e\rightarrow 4OH)_{\circ}$

林昌健等^[8-9]采用自行研制的扫描微参比电极技术,原位测量经 CeCl₃溶液处理的 2024-T3Al 合金表面微区电位分布,并结合 XPS 和 EIS 对 Ce 转化膜的成膜机理进行探讨。结果表明:在 CeCl₃溶液中,转化膜的形成过程是 Ce³⁺和 Cl⁻相互竞争吸附和缓蚀/侵蚀作用的动态过程,当由 Cl⁻引发的局部腐蚀使得局部微阴极 pH 上升到足够大时,Ce(OH)₃ 就会沉积下来,从而抑制局部腐蚀的进一步发展;阴极反应中 O 通过二电子步骤进行。

在前期工作中^[10],通过 B95 试样在 10 mmol/L CeCl₃ 原始溶液中阻抗谱连续监测,结果表明:与成 膜过程相对应的 EIS 变化清楚地显示膜层的变化,结 合 EIS 等效电路的解析,稀土转化膜的成膜过程可以 分成 3 个阶段:形成阶段、成长阶段和稳定平衡阶段, 并给出各阶段阻抗谱图等效电路及其阻抗表达式。本 文作者在此基础上,成膜溶液依然为 10 mmol/L 的 CeCl₃,改变溶液中的氧含量、外加氧化剂以及改变溶 液 pH 值等条件,通过阻抗谱的连续监测研究各种条 件因素对成膜过程的影响,研究 B95 铝合金在铈盐溶 液中转化膜形成的电极反应历程,探讨稀土转化膜的 成膜机理。

1 实验

试验材料为北京航空航天大学提供的 B95 超硬铝 合金,该合金系 Al-Zn-Mg-Cu 合金。合金的化学成分 (质量分数,%)为 5.1~6.1Zn, 2.1~2.9Mg, 1.2~2.0Cu, 0.30Mn, 0.18~0.35Cr,余量 Al。

交流阻抗测试使用 EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273A 和 5210 锁相放大器组成的电化学测试系 统,所加正弦波电位幅值为 10 mV,频率扫描范围为 0.1Hz~10 kHz。饱和甘汞电极为参比电极,Pt 片为辅 助电极,B95 铝合金为工作电极,试验温度为 (22±2)℃。

首先将 B95 铝合金试样放在成膜溶液 10 mmol/L 的 CeCl₃中,该溶液原始 pH 值为 5.2~5.3,试样在成 膜溶液中稳定 10 min 后开始交流阻抗测试。添加氧化 剂氧气、过氧化氢。

成膜溶液 pH 值测试采用 pH-HJ90B 数字酸度计。 电化学阻抗谱的测试结果采用等效电路法和 Princeton Applied Research(EG&G)的 ZSimpWin3.0 软件解析交 流阻抗的图谱。转化膜的腐蚀形貌利用 S-530 扫描电 镜(SEM)进行观察。

2 实验结果

2.1 溶液氧含量对铈盐转化膜形成过程影响

为研究溶液中氧含量变化对稀土转化膜形成过程 的影响,对 10 mmol/L CeCl₃溶液通氧气 30 min 后放 入试样,持续通氧气测试阻抗谱,结果见图 1,通氧 条件下阻抗图依然是高频部分几乎是一条直线、低频 条件下为一个半圆。由此可以推知^[11-12],这依然是一 个电化学极化和浓差极化同时起作用的混合控制,与 自然条件的阻抗谱情况相似。

对通氧条件下阻抗谱的解析发现: 2 min~7 h 阻抗 谱等效电路与自然状态下的成膜形成阶段相同^[10],即 通氧 7 h,试样表面依然处于稀土转化膜的形成阶段。

2.2 H₂O₂添加对铈盐转化膜形成过程影响

在 400 mL 10 mmol/L CeCl₃ 溶液中加入 2.5 mL 30% H₂O₂ 后放入 B95 试样进行阻抗谱连续监测,期间





分别在第 24 h 和 28 h 时各加入 2.5 mL 30% H₂O₂。结 果表明(见图 2), B95 铝合金在添加 H₂O₂ 的 CeCl₃ 溶液 中转化膜形成过程与不加 H₂O₂ 的成膜过程相似^[10, 13]。

对自然浸泡条件下 B95 铝合金表面 Ce 转化膜形成过程的分析表明:自然浸泡生成的转化膜不够致密,随在溶液中浸泡时间的延长,转化膜的性能有所下降^[11]。添加 H₂O₂后,一方面加快 Ce 转化膜形成速度,特别是成膜的第一阶段——形成阶段,使原需 24 h 的过程缩短为 1.5 h(见图 2);另一方面,H₂O₂促使 B95 表面转化膜更加致密(见图 3),能够阻止水在转化膜中的渗透,转化膜的阻抗值呈现逐渐增大的趋势。

无论在 10 mmol/L CeCl₃溶液中,还是在添加 H₂O₂的 10 mmol/L CeCl₃溶液中,随 Ce 转化膜在 B95 铝合 金表面形成,溶液的 pH 值呈逐渐升高趋势(见图 4)。

2.3 成膜溶液 pH 变化对铈盐转化膜形成过程影响

为研究 pH 值的变化对转化膜形成过程的影响, 调整 10 mmol/L CeCl₃ 溶液的 pH 值分别为 3.0、4.0、



图 2 添加 H₂O₂对 B95 铝合金表面 Ce(III)转化膜的|Z]随时 间变化的影响

Fig. 2 Influence of H_2O_2 addition on |Z| change of Ce(III) conversion coating of B95 Al alloy

5.0 和 6.0, 然后放入 B95 试样进行阻抗谱连续监测, 并对测试的阻抗谱进行分析。将 B95 铝合金在不同 pH 值的 10 mmol/L CeCl₃溶液中测得阻抗值随时间变 化作图,其结果见图 5, 此图清晰地显示出 pH 值的变 化对 Ce 转化膜形成过程的影响。

1) 在实验范围内, pH 值越高, 形成的转化膜耐 蚀性越好。

2) pH=3.0, H⁺浓度高虽有利于 B95 铝合金表面氧 化膜和基体的溶解活化,但由于 pH 值太低,微阴极 区无法确保碱性,尽管 Ce³⁺对 B95 铝合金有一定的缓 蚀作用,B95 铝合金在 10 mmol/L CeCl₃ 溶液中依然无 法形成 Ce 转化膜,因而不能有效抑制 B95 的阳极过 程,随浸泡时间的延长,铝合金最终逐渐溶解。

3) pH 在 4.0~6.0 范围内,H⁺浓度较高有利于铝合 金表面溶解活化,促进成膜第一阶段的进行,但对 Ce(III)的氢氧化物和氧化物的沉积却是不利的。因此, pH=4.0 时,成膜速度迅速,7 h 就进入膜成长阶段, 但成长阶段维持的时间很短就进入平衡阶段,导致膜 的厚度和致密性均不理想。随着 pH 值提高,铝合金 的溶解活化速度下降,虽影响膜的形成阶段,但更有 利于 Ce(III)的氢氧化物和氧化物的沉积。Ce 转化膜形 成过程的成长阶段时间持续较长(pH=4.0,41 h; pH=5.0,48 h; pH=6.0,168 h),这对膜的厚度、致密 性有利,pH=6.0 时的阻抗值要较 pH 为 3.0、4.0、5.0 大得多,说明提高溶液的 pH 值对最终成膜有利。



图 3 H₂O₂的添加对 B95 表面 Ce(III)转化膜表面形貌的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 addition on surface morphologies of B95 cerium(III) conversion coating: (a), (c) Adding H_2O_2 ; (b), (d) Without addition



图 4 B95 铝合金表面稀土转化膜形成过程中溶液 pH 值随时间的变化





图 5 溶液不同 pH 值对 B95 铝合金表面 Ce(III)转化膜的|Z| 随时间变化的影响

Fig. 5 Influence of pH in solution on |Z| change of Ce(III) conversion coating of B95 Al alloy with time

3 分析与讨论

3.1 氧阴极还原反应基本历程

依据阴极成膜机理^[1], B95 铝合金浸入 CeCl₃ 溶液 后,第二相颗粒和基体形成局部微电池。在第二相上 发生阴极反应,微阴极区形成 Ce(OH)₃ 沉淀。

由于氧还原反应的复杂性(涉及4个电子及2~4个 质子的转移,和O—O键的断裂),可以写出各种各样 的反应机理和历程,文献[14-15]中有多种报道。基于 这一原因,在氧还原反应的机理研究中,着力于分析 最基本的反应类型,其中最主要的是所谓反应的"直 接四电子途径"和"二电子途径"。

1) 中间产物为吸附氧或表面氧化物的"直接四电 子途径"^[15-16]

总反应式为: O₂+2H₂O+4e→4OH⁻

或 $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$ (1)

2) 中间产物为 H₂O₂ 或 HO₂ 的"两电子途径"^[14-15] 中性或酸性溶液中氧还原的基本历程:

I O₂+2H₂O+2e→H₂O₂+2OH⁻(电化学反应)

或 $O_2+2H^++2e \rightarrow H_2O_2$ (电化学反应) (2)

Ⅱ H₂O₂+2H⁺+2e→2H₂O (电化学反应)

或 H₂O₂→1/2O₂+H₂O (催化分解) (3)

在碱性溶液中,反应的最终产物为OH,同时中 间产物 H₂O₂ 能按照 H₂O₂+OH ↔ HO₂ + H₂O 离解 (pK=11.7)。因此,在强碱性溶液中氧还原过程按二 电子途径进行时的基本反应历程为

I $O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + OH^-$ (电化学反应)

II HO₂⁻+H₂O+2e→3OH⁻(电化学反应)

或 HO_2^- →1/2 O_2 +OH⁻(催化分解) (4)

事实上,所谓"二电子反应途径"又可以分为两 大类:一是生成 H₂O₂ 后不再进一步还原,即全部反应 中涉及的电子数为 2,而 H₂O₂ 为最终反应产物;另一 类是生成的 H₂O₂ 可进一步还原为水或 OH⁻。后一类 "二电子反应"又可称为"由两个二电子反应串联组 成的四电子反应",或简称为"串联反应"。

也就是说,"直接四电子途径"(反应(1))和"二 电子途径"(反应(2)和(3))均可使微阴极区的 pH 提高。 假设 O₂的还原是唯一的主要阴极过程,当 O₂达到扩 散平衡时,可计算出金属表面微阴极区达到的最大 pH 值。反应(1)和反应(2)对应的最大 pH 值分别为 10.65 和 10.35^[8]。

氧的阴极还原反应是按"直接四电子途径"还是 "二电子途径"区别的主要方法,是检查反应过程中 是否有中间产物的存在。如果在反应中检查到中间产 物的 H₂O₂存在,则反应历程应属于两电子步骤,或者 有一部分反应是通过两电子步骤进行的。

溶液中氧含量变化对铈盐转化膜形成过程影响的 电化学阻抗谱的实验结果表明:通 O₂对稀土 Ce 转化 膜的形成无明显促进作用,O₂参与的反应不是 Ce 转 化膜形成的决速步骤,由此推断氧的阴极还原反应不 是按"直接四电子途径"进行。

另外,在 H₂O₂ 添加对铈盐转化膜形成过程影响 中,对自然浸泡条件下 B95 铝合金表面 Ce 转化膜形 成过程的分析表明:添加 H₂O₂ 后,一方面加快 Ce 转 化膜形成速度,特别是成膜的第一阶段——形成阶段, 使原需 24 h 的过程缩短为 1.5 h(见图 2),说明在 Ce 盐转化膜形成过程中有 H₂O₂ 参加反应,间接证明阴极 反应是按"两电子途径"进行。

在无 H₂O₂ 的 10 mmol/L 的 CeCl₃ 溶液中,随着浸 泡时间的延长,Ce(III)转化膜本身也存在溶解——生 成的动态平衡,在浸泡时间大于 144 h 后,转化膜的 阻抗值有逐渐变小的趋势。添加 H₂O₂ 后,随着浸泡时 间的延长,虽然 Ce(III)转化膜本身也存在溶解——生 成的动态平衡,总体来说转化膜的阻抗值呈现逐渐增 大的趋势,如图 2 所示。

3.2 铈盐转化膜形成的电极反应

当局部 pH 足够高时, Ce³⁺就会水解成膜:

 $Ce^{3+}+3H_2O$ → $Ce(OH)_3+3H^+$ \overrightarrow{u} $Ce^{3+}+3OH^-$ → $Ce(OH)_3$

此反应所需最小临界 pH_{crit} 可由下式计算^[8]:

$$lg[Ce^{3^+}]_{sat} = 22.15 - 3pH_{crit}$$
 (6)

其中, [Ce³⁺]_{sat} 是 Ce³⁺的饱和浓度(在本实验中为 10 mmol/L), 代入式(6)计算得到 pH_{crit} 为 8.05, pH_{crit} 比微 阴极区 pH 值(10.35~10.65)小得多, 因此, 在微阴极区 Ce(OH)₃ 可以沉积下来。

反应(2)是总反应式,由氧还原生成 H₂O₂ 的反应 式(2)的控制步骤是没有 H⁺离子参加的电子转移步 骤^[14],随后又经过一系列反应步骤,最后才生成了 H₂O₂。同样 H₂O₂ 的还原过程的控制步骤为(H₂O₂+ e→OH+OH⁻),是没有 H⁺离子参加的电子转移步骤。 两电子步骤表明,氧的阴极还原过程的控制步骤与 H⁺ 离子无关。

(5)

在成膜的形成阶段存在两类相互竞争又相互促进 的反应:1) 铝合金表面氧化膜的溶解和铝合金基体的 溶解活化;2) Ce 盐氢氧化物或氧化物的沉积。H⁺离子 浓度较高虽有利于 B95 铝合金表面氧化膜和基体的溶 解活化,但如果 H⁺离子浓度太高,微阴极区无法确保 碱性,尽管 Ce³⁺对 B95 铝合金有一定的缓蚀作用^[16], B95 铝合金在 10 mmol/L CeCl₃溶液中依然无法形成 Ce(OH)₃ 沉积,因而不能有效抑制 B95 的阳极过程, 随浸泡时间的延长,铝合金最终逐渐溶解。反之,H⁺ 离子浓度低,虽不利于铝合金表面的活化,但可以确 保微阴极区碱性,只能减缓 Ce 盐氢氧化物或氧化物 的沉积速度。成膜过程中两类电极反应过程分析可以 合理解释了如下现象:pH=3.0 时,无法成膜;pH=4.0 时,成膜速度最快;pH 为 5.0 和 6.0 时,形成转化膜 稳定阶段的时间逐渐延长。

另外, 文献[8, 17-18]中报道 Ce(III)最终得到的转 化膜是 Ce(III)和 Ce(IV)的混合物。在一定条件下, Ce(OH)3 可进一步被氧化为 CeO2。CeO2 比 Ce(OH)3 或 Ce2O3 具有更好的阻挡性, 在 Ce 转化膜中起着至关 重要的作用。Ce(OH)3 可通过反应(7)生成 CeO2:

 $Ce(OH)_{3}-e \longrightarrow CeO_{2}+H_{2}O+H^{+}$ (7)

对应电位为: φ₀=1.559-0.059pH

若阴极反应是"四电子途径",对应电位为 φ_0 =1.229-0.059pH+0.015 lg p_{O_2} (p_{O_2} =2.02×10⁴ Pa)。比 较阳极和阴极电极电位可知,溶液中溶解 O₂不可能将 Ce(OH)₃氧化为 CeO₂。若阴极反应是"二电子途径", 对应的电极电位为 φ_0 =1.776-0.059pH+0.030 lg[H₂O₂]。 很明显,在 Ce(OH)₃存在的 pH 条件下,H₂O₂能够将 Ce(OH)₃氧化为 CeO₂。对含氧化促进剂形成的 B95 铝 合金 Ce(III)转化膜采用 XPS 谱图分析转化膜的主要成 分和铈的价态,结果表明转化膜的 Ce 主要以+4 价态 的氧化物形式存在。

4 结论

1) 电化学阻抗谱(EIS)实验结果表明: O₂ 参与的 反应不是 Ce 转化膜形成的决速步骤; 在 Ce 盐转化膜 形成过程中有 H₂O₂ 参加反应。

2) 转化膜形成阶段,即铝合金溶解,微阴极区氧 主要按"二电子途径"还原使局部 pH 上升,当 pH 达到 或超过 8.05 时,Ce(III)水合氢氧化物/氧化物开始沉 结。

3) Ce(III)转化膜达到稳定平衡,部分 Ce(OH)3会

被氧还原的中间产物 H2O2 氧化成 CeO2。

4) 在中性或弱酸性溶液中,提高溶液的 pH 值对 最终成膜有利。

REFERENCES

- HINTON B R W, ARNOTT D R, RYAN N E. Cerium conversion coating for the corrosion protection of aluminum[J]. Materials Forum, 1986, 9(3): 162–173.
- [2] ARNOTT D R. Cationic film forming inhibitors for the corrosion protection of AA7055 aluminum alloy in chloride solutions[J]. Materials Performance, 1987, 26(8): 42–47.
- [3] ARNOTT D R. Cationic film forming inhibitors for the protection of AA7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution[J]. Corrosion, 1989, 45(1): 12–19.
- [4] DAVENPORT A J, ISAACS H S, KENDIG M W. XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum[J]. Corrosion Science, 1991, 32(4): 635–663.
- [5] HUGHES A E, TAYLOR R J, HINTON B R, WILSON L. XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings[J]. Surface and Interface Analysis, 1995, 23(7/8): 540–550.
- [6] ALDYKIEWICZ A J, DAVENPORT A J, ISAACS H S. Study of the formation of cerium-rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): 147–153.
- HUGHES A E, TURNEY T W, NELSON K J H. Process and solution for providing a conversion coating on a metal surface. US Patent: US6206982[P]. 2001–03–27.
- [8] 邵敏华,黄若双,付 燕,胡融刚,林昌健. Al 合金表面 Ce 转 化膜成膜机理研究[J].物理化学学报,2002,18(9):791-795. SHAO Min-hua, HUANG Ruo-shuang, FU Yan, HU Rong-gang, LIN Chang-jian. Investigation on the formation mechanism of Ce conversion films on 2024 aluminum alloy[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2002, 18(9): 791-795.
- [9] 邵敏华,付 燕,胡融刚,林昌健. Al 合金铈盐转化膜缓蚀机 理研究[J]. 电化学, 2002, 18(1): 15-21. SHAO Min-hua, FU Yan, HU Rong-gang, LIN Chang-jian. An investigation of inhibition mechanism of cerium for aluminum alloy 2024-T3[J]. Electrochemistry, 2002, 18(1): 15-21.
- [10] 顾宝珊, 刘建华. 铈盐对铝合金的成膜过程电化学交流阻抗研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(2): 210-216.
 GU Bao-shan, LIU Jian-hua. Cerium(III) film formation process for aluminum alloys observed with electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(2): 210-216.
- [11] 顾宝珊,杨培燕,宫 丽. 电化学阻抗谱技术研究Ce(III)转化 膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报,

2013, 23(6): 1640-1643.

GU Bao-shan, YANG Pei-yan, GONG Li. Corrosion behavior of Ce(III) conversion coating in 3.5%NaCl solution by electrochemical impedance spectroscope[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(6): 1640–1647.

- [12] ROCCA E, JUERS C, STEINMETZ J. Corrosion behaviour of chemical conversion treatments on as-cast Mg-Al alloys: Electrochemical and non-electrochemical methods[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 2172–2178.
- [13] 顾宝珊, 刘建华. 过氧化氢对铈盐转化膜形成过程影响的电化学阻抗研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(2): 143-146.
 GU Bao-shan, LIU Jian-hua. Effect of H₂O₂ on formation process cerium(III) conversion film on aluminum alloys by EIS[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(2): 143-146.
- [14] 李 萩. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999: 394-398.

LI Di. Electrochemical fundamentals[M]. Beijing: Beijing

University of Aeronautics and Astronautics Press, 1999: 394–398.

[15] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 3 版. 北京: 科学出版社,
 2002: 258-262.

CHA Quan-xing. Introduction of electrode process kinetics[M]. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2002: 258–262.

- [16] GU Bao-shan, LIU Jian-hua. Corrosion inhibition mechanism of rare earth metal (REM) on LC4 Al alloy with the spilt cell technique[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(1): 89–96.
- [17] ARNOTT D R. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy[J]. Applications of Surface Science, 1985, 22/23: 236–251.
- [18] SCHOLES F H, SOSTE C, HUGHES A E, HARDIN S G, CURTIS P R. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 1770–1780.

(编辑 李艳红)