



高性能轻合金表面三价铬转化膜工艺的研究进展

齐建涛, 叶宗豪, 孙文涛, 胡爽飞

(中国石油大学(华东) 新能源学院, 过程装备与控制工程系, 青岛 266580)

摘 要: 高性能铝、镁合金是典型高比刚度和比强度的轻质结构材料, 而铝镁自身化学活性高, 其结构件在腐蚀环境中易点蚀失效, 严重影响轻质装备的长周期安全服役。因此, 简单经济且高效耐蚀的表面转化膜处理技术备受青睐。本文从转化膜基本概念和分类出发, 详细介绍了三价铬转化膜成膜机理和影响因素, 重点评述了三价铬转化膜耐蚀性能和铬酸盐价态的影响因素, 并总结了三价铬转化膜工艺发展的重要成果和存在问题, 展望了其未来的发展趋势和研究热点。

关键词: 轻合金; 三价铬; 表面处理; 转化膜; 影响因素

文章编号: 1004-0609(2021)-04-0899-18

中图分类号: TG178

文献标志码: A

引文格式: 齐建涛, 叶宗豪, 孙文涛, 等. 高性能轻合金表面三价铬转化膜工艺的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-35967

QI Jian-tao, YE Zong-hao, SUN Wen-tao, et al. A critical review of trivalent chromium conversion coatings applied on high-quality light alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-35967

高性能的铝、镁具有密度小、比强度和比刚度高的特点, 是交通运输业、航空航天及国防装备轻量化发展的首选材料^[1-3]。由于铝和镁的化学活性高(标准电极电位分别为-1.66 和-2.37 V), 其合金在热力学上是非常不稳定的, 极易发生腐蚀失效, 严重影响高性能轻合金装备的安全性能^[4], 因此, 为保障装备长周期安全服役, 高效耐蚀且简便经济的六价铬转化膜工艺备受青睐^[5]。然而, 六价铬是一种剧毒性致癌物质, 易造成操作人员身体 DNA 变异, 进而对人体和环境造成严重危害。2006 年美国 OSHA 和 2014 年欧盟 REACH 环保法令均将六价铬工艺和产品严格限制, 这也推进了相关替代工艺的开发研究^[6]。

目前, 主要的替代工艺包括钼酸盐转化膜、铈酸盐转化膜、磷酸盐转化膜、LDH 转化膜及三价铬转化膜, 其中三价铬转化膜因低毒环保且耐蚀性能优良成为最具前景和应用价值的替代工艺。国外已

经开发并商业化了多种三价铬转化膜溶液, 包括德国汉高 Alodine T5900、德国赛德克 SurTec 650 和法国 SOCOSURF TCS 等, 相关转化膜在中性盐雾试验耐蚀周期超过 500 h, 并被推荐用于汽车飞机蒙皮材料的表面处理^[7]。

本文从转化膜基本概念和分类出发, 详细介绍了三价铬转化膜成膜机理及影响因素, 并重点评述了三价铬转化膜耐蚀性能和铬酸盐价态的影响因素, 总结了三价铬转化膜工艺发展的重要成果和存在问题, 并展望了其未来的发展趋势及研究热点。

1 化学转化膜

化学转化膜技术是将金属样品浸没到反应溶液一定时间形成稳定的转化膜的金属表面改性或预处理的方法^[8]。其成膜机理是基于酸性或碱性溶液在金属/溶液界面发生析氢反应, 界面酸碱度的变

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51701239); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(18CX02128A)

收稿日期: 2020-04-28; **修订日期:** 2020-09-14

通信作者: 齐建涛, 副教授, 博士; 电话: 15318778781; E-mail: jiantao.qi@upc.edu.cn

化引起溶液中相关金属离子以氢氧化物形成沉积成膜。随着转化膜的形成,金属/溶液界面的酸碱度变化减弱,进而金属离子的氢氧化物形成动力学降低,即转化膜成膜速率下降以致保持动态平衡。化学转化膜技术是金属表面改性或表面处理的第一道工序,形成的转化膜一方面可以显著提高金属与面漆或顶漆黏附力,另一方面还因自身结构和组分提供一定的耐蚀性能,成为保护金属免受腐蚀的最后一道屏障。

化学转化膜按照反应溶液中金属离子组分的不同可以分为钼酸盐、铬酸盐、钨酸盐、铈酸盐等,其中以六价铬转化膜工艺最为成熟和成功,主要是因为其成膜致密、耐蚀性能优良及自修复腐蚀缺陷等特点。

1.1 六价铬转化膜

六价铬转化膜溶液组分主要包括重铬酸盐(也称铬酐)及氟化物,其中氟化物在溶液中电离产生氟离子,氟离子因尺寸小易渗透进入金属表面的空气氧化膜,进而促进表面氧化膜的溶解,实现金属表面活化;此外反应溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 组分与轻合金表层金属发生还原反应形成一层致密的保护膜。该保护膜的化学组分主要是三价铬和六价铬的氧化物和氢氧化物的复合物^[9-11]。

值得注意的是,六价铬转化膜的视觉颜色可通过改良其铬酸盐成分及其含量实现^[12-13]。当六价铬铬酸盐含量越高,转化膜越偏红色;而当三价铬铬酸盐含量越高,转化膜越偏绿色。此外,酸组分也是影响转化膜的性能和色泽的重要因素之一。转化膜溶液中硫酸含量影响转化膜的成膜速度,且随着硫酸含量的增加,转化膜偏向绿色;硝酸组分对金属基体有化学抛光作用,可提高转化膜与基体间结合力,且硝酸含量越高,转化膜趋向红色;高锰酸钾可直接氧化三价铬生成六价铬,进而转化膜更趋向红色。

六价铬转化膜最外层因与重铬酸盐溶液接触,其表面存有一定量的六价铬组分^[14-15]。研究表面,六价铬转化膜表面的六价铬组分有助于转化膜腐蚀缺陷的自修复,即六价铬转化膜具有自愈性。其机理是表面的六价铬组分在腐蚀溶液中可自由扩散、迁移到涂层缺陷或腐蚀萌生区域,与暴露的金

属集体发生电化学反应,通过 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 还原反应形成保护性膜层,隔离金属基体与腐蚀环境,实现自修复或自愈性功能。

然而,六价铬是一种剧毒性致癌物质,会破坏生物 DNA 组织,造成严重的癌症,给生物和人类健康带来重大伤害。2014 年欧盟 REACH 环保法令规定^[16],自 2019 年 1 月开始在欧盟全面禁止六价铬工艺,并严格限制工业产品中六价铬组分($<0.1\%$,质量分数)。因而与六价铬工艺相关的商业化应用受到极大限制,也推动了相关替代工艺的开发研究,主要包括无铬酸盐(无铬)和三价铬钝化膜等体系。

1.2 无铬转化膜

目前,高性能轻合金表面常见的无铬转化膜包括钒酸盐转化膜、钼酸盐转化膜、钨酸盐转化膜和稀土类转化膜等(见表 1)^[6]。表 1 中 J_{corr} (bare alloy) 和 φ_{corr} (bare alloy) 分别为未处理合金的自腐蚀电流密度和自腐蚀电位; J_{corr} (coating) 和 φ_{corr} (coating) 分别为经转化膜技术处理的合金的自腐蚀电流密度和自腐蚀电位。1970 年左右,金属钒及其酸盐被用于转化膜研究,并在铝及其合金表面表现出良好地阻隔氧气扩散和阴极反应的作用,然而,金属钒的氧化物, V_2O_5 , 是一种剧毒性致癌物质,因而其应用受到很大局限^[17];钼酸盐转化膜可以直接浸渍处理、阴极处理以及表面活化等方法获得,主要组分是 MoO_3 , 可实现阻隔腐蚀环境与金属基体的接触,然而相较于铬酸盐转化膜,自身耐蚀性能较差^[18-19];钨酸盐转化膜是 1996 年俄亥俄州立大学 BUCHHEIT 教授提出,其主要组分包括碳酸钨和草酸钨。与其他转化膜工艺不同的是,钨酸盐转化膜反应溶液是碱性环境。目前新一代钨酸盐转化膜在 ASME B-117 中性盐雾试验耐蚀周期超过 168 h^[20-22];稀土酸盐转化膜的研究是从 1980 年底开始,以铈酸盐转化膜最为典型^[23-25]。为提高铈酸盐转化膜成膜速度和稳定性,强氧化剂双氧水等需要配合使用。然而,成膜的组分易溶解与酸性环境,稳定性和适用腐蚀环境受限。此外,稀土金属难以获得和价格昂贵限制了该技术的大规模使用。

如表 1 所示,无铬转化膜工艺虽已在成膜机理、工艺优化和耐蚀性能提升方面取得了卓有成效的进

表 1 无铬转化膜常见分类及性能

Table 1 Category and performance of chromium-free conversion coating

Category	Components	Performance	Reference
Lithium-based	Lithium carbonate/oxalate	Natural salt spray NSS test (ASME B117) 168 hours on AA2024 alloy	[21]
Vanadate-based	V ₂ O ₅	Uniform with micro cracks; Good adhesiveness; Corrosion current, 0.5 mol/L NaCl solution J_{corr} (bare 2024 alloy) = 1×10^{-7} A/cm ² ; J_{corr} (coating) = 1×10^{-8} A/cm ²	[17]
Molybdate-based	MoO ₃	Uniform and thick coating; Bare 6063 Al alloy: Obvious pits and corrosion product, 5% NaCl for 144 h; Coating: Small pits, 5% NaCl for 504 h	[26]
Rare earth (Ce-based)	Ce ₂ O ₃	No cracks; J_{corr} (bare 6063 alloy) = 6.78 μA/cm ² , φ_{corr} (bare 6063 Al alloy) = -0.735 V; J_{corr} (coating) = 0.84 μA/cm ² , φ_{corr} (coating) = -0.554 V	[27]

展,但是与传统六价铬转化膜性能仍存在较大差距。主要表现为:其一,六价铬转化膜在中性盐雾试验中耐蚀周期在 1000 h 以上,而目前无铬转化膜工艺难以达到;其二,六价铬转化膜因自身六价铬组分可以实现自修复腐蚀缺陷,实现装备长周期高性能服役。由此可见,无铬转化膜的综合性能亟需进一步提升。

三价铬转化膜工艺因其具有低毒、环保且高效、耐蚀等特点,被视作替代六价铬转化膜的最有前景和应用价值的轻合金表面处理方法。值得注意的是,三价铬转化膜腐蚀过程存在铬酸盐价态升高可局部实现自修复,进而综合性能可与六价铬转化膜工艺相当^[28]。

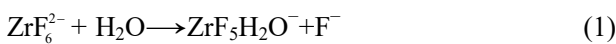
2 三价铬转化膜

20 世纪 90 年代,美国海军航空系统司令部 NAVIAR 工程师 AGARWALA 和 PEARLSTEIN 首次开发了基于铬酸盐和硅酸盐的第一代三价铬转化膜(溶液组分 Cr₂(SO₄)₃、Na₂SiF₆ 和 NaF),并在长达 96 h 的中性盐雾试验中保持良好的耐蚀性能^[29]。之后的数十年,美国 NAVIAR、科研机构及企业(汉高)联合研发致力于三价铬转化膜配方改良和工艺

优化。目前最新一代三价铬转化膜也被称为 TCP 工艺(Trivalent chromium process),其中性盐雾试验耐蚀周期已超过 336 h^[30]。目前,国外三价铬转化膜技术趋近成熟,商业化溶液包括汉高 Alodine 5900 系列,赛德克 SurTec 650 系列和法国索科 SOCOSURF TCS 系列。与之形成鲜明对比的是,国内科研和企业在此领域研究进展缓慢,相关报道的同类产品在中性盐雾试验耐蚀性能不足 200 h,而且没有形成商业化产品^[31-33]。

2.1 三价铬转化膜溶液的组成

目前三价铬转化膜溶液主要组分包括三价铬和四价铬的酸盐以及氟化物^[28]。与六价铬转化膜相似的是,氟化物的存在主要是利用游离的氟离子 F⁻活化金属表面,促进成膜;三价铬铬酸盐主要有 Cr(NO₃)₃、Cr₂(SO₄)₃、CrCl₃ 以及复合态的铬酸盐,而氧化铬 Cr₂O₃ 在溶液中不可溶;四价的铬酸盐是以六氟化锆 ZrF₆²⁻ 形式存在,在成膜过程中会逐次水解产生游离态的四价锆离子 Zr⁴⁺(水解方式如式(1)所示)。此外,六氟化物可活化金属表面,促进界面反应;依据不同成膜要求,转化膜溶液还包括其他添加剂,如成膜促进剂和密封剂等。



2.2 三价铬转化膜成膜机理

目前,三价铬转化膜成膜机理与六价铬钝化类似,整个过程包括表面活化、快速沉积成膜、缓慢成膜和动态平衡四个过程。第一阶段,溶液中游离的氟离子和复合离子活化金属表面,促进金属溶解;第二阶段,随着金属阳极溶解和阴极吸氧或析氢反应,金属/溶液界面的pH逐渐升高,导致三价铬和四价铬的氢氧化物沉积快速成膜;第三阶段,由于氢氧化物的存在,金属表面阴阳极反应降低,界面pH值逐渐回归本体溶液水平,进而氢氧化物沉积动力学下降,缓慢成膜;第四阶段,成膜时间延长,成膜厚度不再发生明显改变,即维持动态平衡。三价铬转化膜成膜动力学可通过成膜过程的开路电位和界面pH变化得到很好的验证(见图1)。

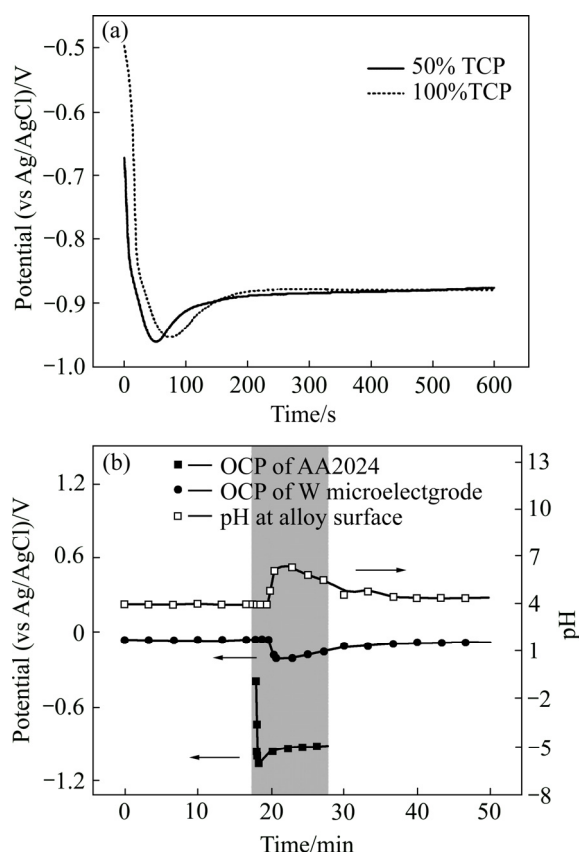


图1 AA2024 铝合金在 Alodine T5900 溶液中三价铬转化膜成膜过程开路电位 OCP 随时间演化规律和合金/溶液界面开路电位和 pH 随浸没时间(自 20 min 开始)演化规律^[34-35]

Fig. 1 Open circuit potential (OCP)-time curves (a) and OCP- and pH-time curves (b) at alloy/solution interface (>20 min) during TCP applied on AA2024 alloy in Alodine T5900 solution^[34-35]

三价铬转化膜成膜的影响因素包括轻合金表面显微组织、溶液组分和 pH、成膜时间以及后处理工艺等,成膜 10 min,其厚度在 100 nm 左右,主要组分是三价铬和四价铬的氧化物和氢氧化物以及其他硫化物和氟化物。

3 三价铬转化膜工艺及影响因素

目前,本实验所采用的三价铬转化膜表面处理工艺流程包括机械研磨、碱洗、酸洗、浸渍处理和后处理等环节。三价铬转化膜的成膜性能取决于轻合金表面显微组织、合金预处理方式、成膜溶液组分、成膜时间和后处理工艺等。因此,为提高三价铬转化膜的综合性能,溶液配方改良和工艺流程优化是主要工艺改进方式。

3.1 合金表面显微组织

高性能轻合金表面显微组织与基体的化学组分不同,表面粗糙度也不同,导致三价铬转化膜成膜及耐蚀性能存在较大差异,其中包括不同类型铝合金和经过不同预处理的相同铝合金。

LI 等^[36]分别研究了 TCP 处理后的 AA2024、AA6061 和 AA7075 铝合金及裸露合金分别在 0.5 mol/L Na_2SO_4 和 0.5 mol/L $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$ 两种腐蚀溶液中的耐蚀性能(见图 2)。结果表明:三价铬转化膜可显著提高两种合金在腐蚀溶液中的极化电阻(10~100 倍),降低其腐蚀电流密度;其中,AA6061

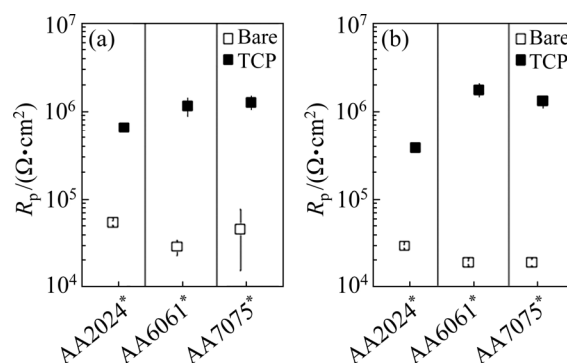


图2 AA2024、AA6061 和 AA7075 铝合金表面三价铬转化膜极化电阻对比分析^[36]

Fig. 2 Comparison of polarization resistances of trivalent chromium conversion coatings formed on AA202, AA6061 and AA7075 alloys in solutions of 0.5 mol/L Na_2SO_4 (a) and 0.5 mol/L $\text{Na}_2\text{SO}_4+0.05$ mol/L NaCl (b)^[36]

表面转化膜的耐蚀性能主要表现为阴极抑制作用, 而 AA7075 表面转化膜具有阳极和阴极抑制两种作用; 三种合金表面转化膜的内部孔隙度降序排列为 AA2024 > AA7075 > AA6061。鉴于此, 铝合金表面三价铬转化膜主要是一层致密阻隔膜, 内部的水化孔道是外部空气或腐蚀介质腐蚀内部金属的通道。因此, 降低表面铜合金元素含量, 通过必要的后处理可降低孔隙度, 提高膜层致密性和耐蚀性能。

SWAIN 等^[37]研究了 AA2024-T3 铝合金表面三价铬转化膜(Trivalent chromium process, TCP)在潮

湿 SO₂ 环境中的耐蚀性能。如图 3 所示, 与无涂层的 AA2024 铝合金对比, TCP 覆盖的铝合金表面粗糙度、点蚀坑密度、点蚀坑深度和点蚀坑直径均显着降低。此外, 该涂层还提供了优异的抗电偶腐蚀性能, 变色和腐蚀几乎只发生在 Ti-6Al-4V 紧固件头部下方而合金板远离通孔处的损坏最小。值得注意的是, 三价铬转化膜局部腐蚀往往发生在 AA2024 铝合金表面二次相颗粒附近, 证实了当二次相颗粒与基体在化学组分和粗糙度方面存在差异时, 成膜不均一, 导致腐蚀环境中极易发生点蚀。

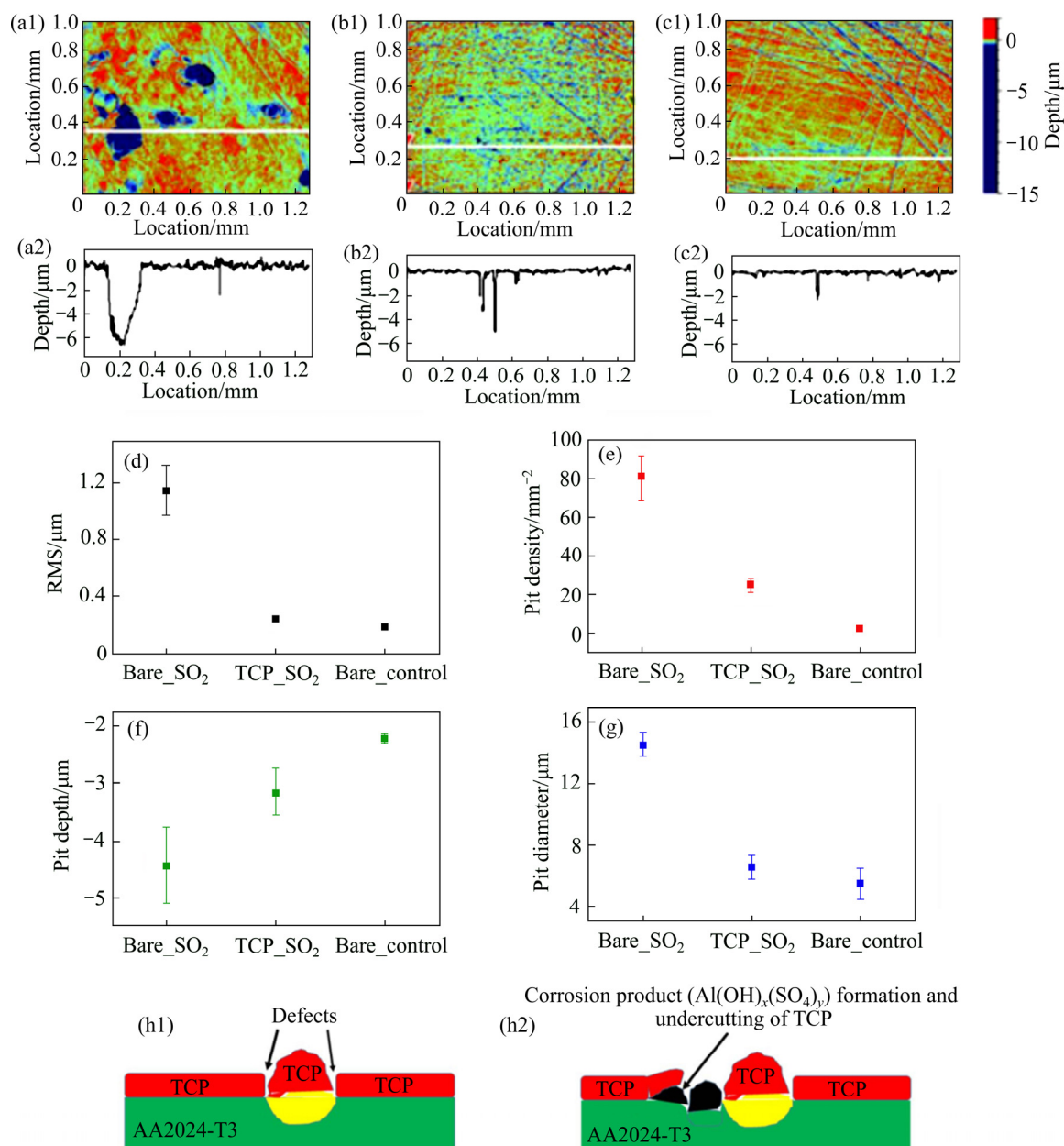


图3 AA2024-T3 铝合金在 SO₂ 环境中暴露 14 d 的光学三维图像和分析结果^[37]

Fig. 3 Optical 3D images and analysis results of AA2024-T3 alloy after 14-day exposure in SO₂^[37]: (a1), (a2) Uncoated; (b1), (b2) TCP-coated; (c1), (c2) Coated and unexposed AA2024 panel as control; (d) Surface roughness RMS; (e) Pit density; (f) Pit depth; (g) Pit diameter; (h1), (h2) Model of localized corrosion

这也验证了 SWAIN 课题组之前关于酸洗对合金表面粗糙度及成膜不均一性影响的研究^[38]。

由此可见,合金表面状态是三价铬转化膜成膜的重要影响因素,而影响合金表面状态的预处理工艺,如机械研磨、碱洗、酸洗和活化等不同溶液及工艺要求,成为决定三价铬转化膜成膜质量和耐蚀性能的重要内容之一。

3.2 预处理工艺对转化膜性能的影响

高性能轻合金表面预处理是通过强碱和强酸去除合金表面油污、机械残渣以及提高表面均一化以保障后期成膜质量的环节。碱洗是一种化学清洗方法,也被称作脱脂处理。碱洗溶液一般包括氢氧化钠、碳酸钠或磷酸三钠等碱性溶液配制而成,铝合金表面常见的碱洗商业溶液有汉高 Turo 6849(15%(体积分数), 15 min, 55 °C)。碱洗是在一定温度时间下进行,并向其中加入一些表面活性剂以达到去除表面油污和沉积物。酸洗也是一种清洗金属表面的方法,该方法是指将试件浸入酸溶液中,从而达到去除试件表面因碱洗产生的腐蚀产物以及氧化皮的目的。适用于铝合金表面商业化的酸洗溶液有汉高 Turco Smut-go NC(20%(体积分数), 5

min, 室温)。HUGHES 等^[39]利用 SEM、XPS 和 ICP-OES 手段分析了不同酸洗工艺对 AA2024 铝合金表面微观结构的影响及机制。实验结果表明,酸洗溶液的配方、浓度及酸洗时间是影响铝合金表面形貌的主要原因。

VIROULAUD 等^[40]通过发展 XPS、ToF-SIMS 和 SEM 耦合分析的新方法研究了在抛光、碱洗和酸洗预处理工艺对 2024-T351 铝合金表面三价铬转化膜的性能(见图 4)。实验结果表明,铝合金表面预处理工艺决定了表面的显微组织和化学组分的均一性。其中,酸洗处理后的铝及合金表面三价铬转化膜成膜均一性较没有酸洗处理的情况差,主要是因为酸洗过程造成了铝合金表面 Al-Cu 二次相颗粒的快速溶解和剩余的铜组分在表面富集。鉴于此,酸洗后表面铜组分富集加速了成膜动力学,形成较厚的膜层。然而,快速成膜和较厚膜层的形成导致膜层局部应力 and 组分不均,造成开裂或缺陷,进而影响成膜均一性和耐蚀性能。

LI 等^[38]研究了酸洗处理时间对 AA2024-T3 铝合金表面三价铬转化膜 TCP 耐蚀性能的影响(见图 5)。通过研究发现,合金表面形貌(粗糙度、密度和凹坑深度)是实现连续完整 TCP 的关键。当酸性氟

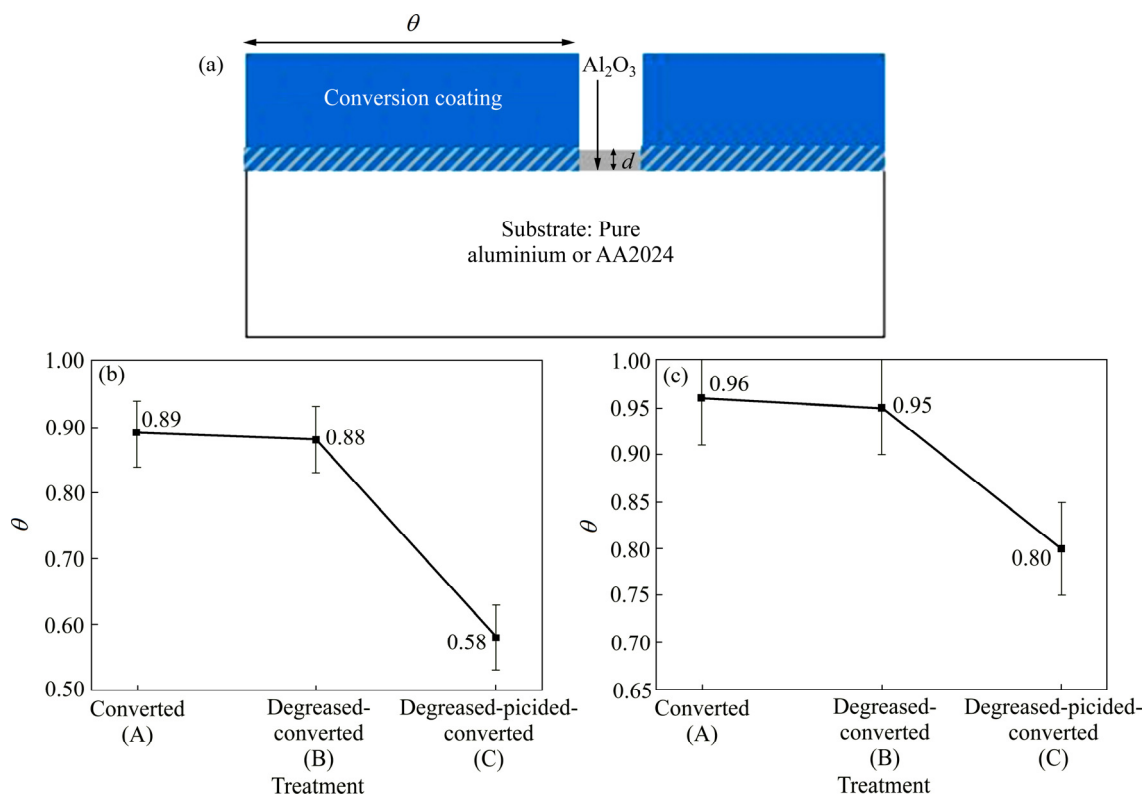


图 4 纯铝和 AA2024-T351 铝合金表面三价铬转化膜覆盖率的 XPS 分析^[40]

Fig. 4 XPS analyses of TCP coverage ratio of pure Al and AA2024-T351 alloy^[40]: (a) Model; (b) Pure Al; (c) AA2024

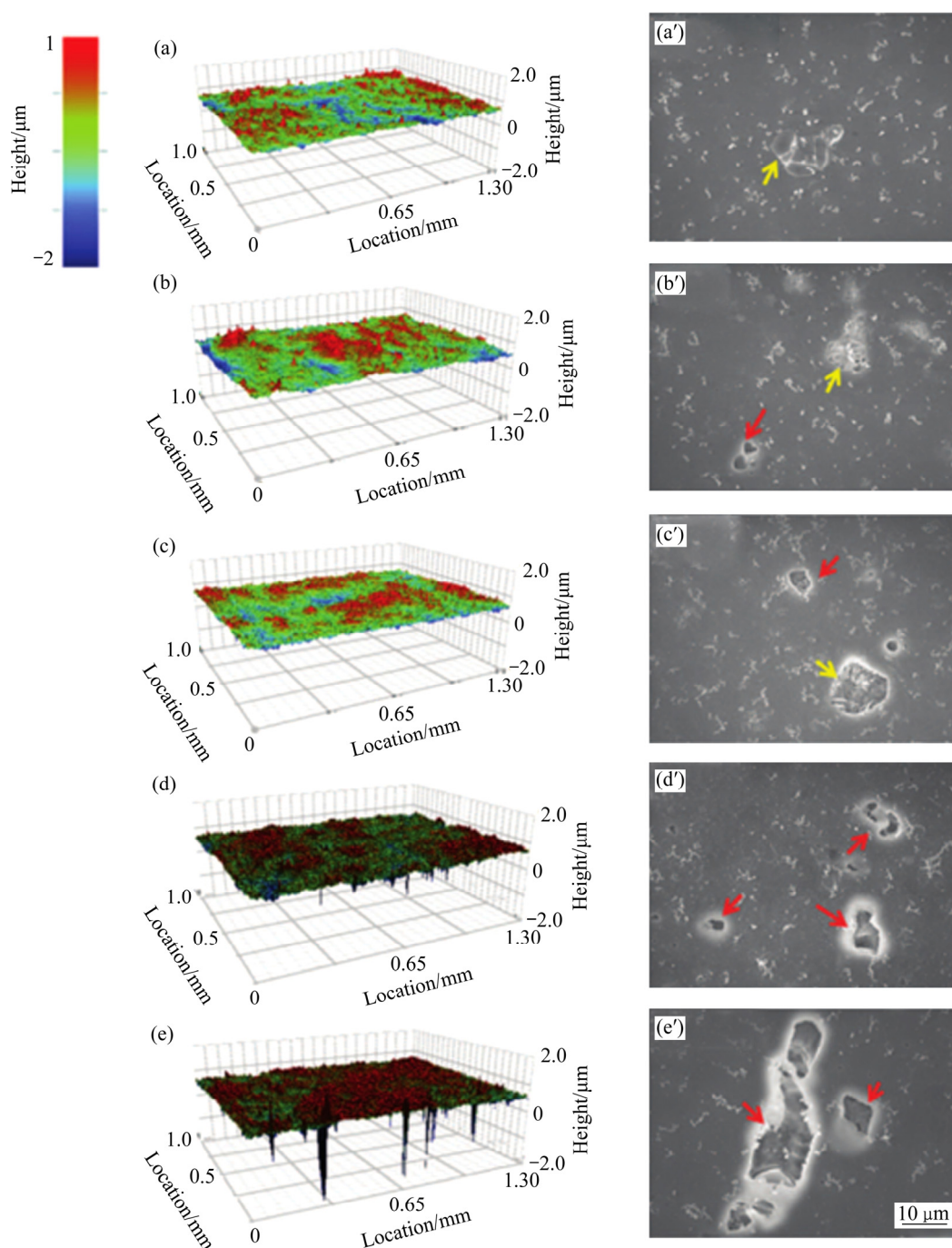


图 5 AA2024-T3 铝合金酸洗不同时间时二次相周围粗糙度变化的光学和三维图像^[38]

Fig. 5 Optical images and 3D images of roughness around second phase particles of AA2024 alloy without and with de-oxidation for different time^[38]: (a), (a') No deox; (b), (b') 30 s; (c), (c') 2 min; (d), (d') 6 min; (e), (e') 12 min

化物 Smut-Go 酸洗铝合金时, 涂层表面粗糙度、凹坑密度和凹坑深度会随着处理时间的增加而增加。这是因为酸性氟化物的溶液会导致局部铝在富含铜的金属间颗粒周围溶解, 它会产生深坑和锋利的边缘而难以与 TCP 涂层良好配合。因此, 这些位置可能是腐蚀和涂层溶解开始的位置。LI 等^[38]建议降低 Smut-Go 浸泡时间(例如 0.5~2 min), 进而可避免产生如上缺陷。除此之外, 在脱氧的 NaOH 溶液中

形成的 TCP 涂层的耐腐蚀性能最佳, 这归因于铝基体的均匀溶解, 从而导致表面粗糙度降低和更少的点蚀, 尤其是在金属间夹杂物周围的缺陷减少。经过碱洗的合金表面上形成的转化膜更连续低, 缺陷也更多, 可提供更好的耐腐蚀性能。

QI 等^[41]对比分析了两种酸洗预处理对 TCP 涂层耐蚀性能的影响。电化学测试结果表明, 商业酸洗剂 Oxidite D-30 (15%(体积分数), 90 s, 30 °C) 的

酸洗处理更有效去除表面二次相颗粒,表面余留的是富含铜的海绵体。这可能与含有强氧化剂 Fe^{3+} 组分有关。与普通硝酸酸洗相比,前者的其他金属间颗粒的残留物更少,使得涂层的保护性能更好。酸洗预处理影响合金基质中铜的富集、合金表面上的电活性铜的量和残留的第二金属间颗粒的组成。

3.3 成膜溶液及时间的影响

三价铬转化膜成膜质量的关键工艺是浸渍处理,包括处理溶液组分及 pH 和成膜时间。除锂酸盐转化膜以外,其余化学转化膜的成膜机理是基于酸性环境下金属表面阳极溶解和阴极析氢或吸氧反应引起界面 pH 变化而产生的 pH 驱动的金属离子的氢氧化物沉积成膜^[34]。因此,溶液的酸度是影响

成膜的重要影响因素。王福会等^[42]针对磷酸盐转化膜成膜工艺提出了综合酸度的概念,即溶液的酸度不仅需要考虑游离态的氢离子,而且需要考量水解反应产生的伴随氢离子对酸度的贡献。此外,第一代三价铬转化膜是基于硅酸盐与铬酸盐的复合溶液,而现代 TCP 的主体组分是三价铬和四价铬的复合溶液,其中常见的铬酸盐包括硫酸铬、硝酸铬、氯化铬的铬酸盐^[29]。WEN 等^[43]对比分析了以上三种铬酸盐配制的转化膜溶液及成膜性能,实验结果表明硫酸铬溶液制备的三价铬转化膜是一层致密单层薄膜,硫酸根离子有助于转化膜钝化保护;硝酸铬溶液制备的转化膜是两层多孔薄膜,其中硝酸根离子主要促进金属阳极溶解;而氯化铬溶液因强腐蚀性氯离子的存在,转化膜是一层多孔薄膜,性能最差(见图 6)。

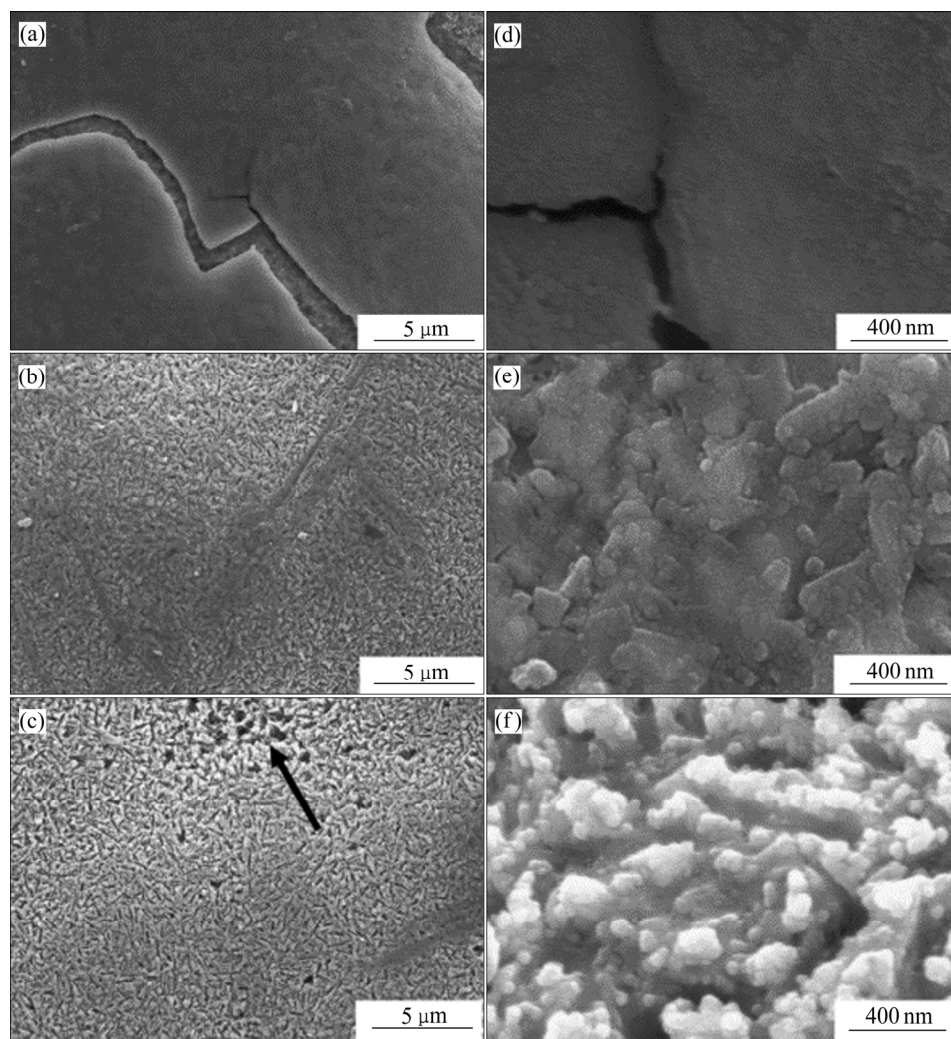


图 6 不同转化膜溶液中形成的三价铬转化膜 SEM 像^[43]

Fig. 6 SEM images of trivalent chromium conversion coatings formed in different solutions^[43]: (a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; (b) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; (c) CrCl_3 ; (d) High magnification for Fig.6(a); (e) High magnification for (b); (f) High magnification for Fig.6(c)

针对硫酸铬浓度对成膜质量的影响机制, CHEN 等^[44]对比分析了转化膜溶液中的硫酸铬浓度(0 mol/L、0.01 mol/L、0.02 mol/L)和试样浸泡时间对三价铬转化膜的微观结构和耐蚀性的影响。使用动电位极化在室温下在 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中评价涂层的腐蚀行为。通过扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)检查涂层的结构和价态。结果表明, 在 0.01 mol/L Cr(III)成膜溶液生成的转化膜表现出最优异的防腐性能, 并且表现出均匀的腐蚀现象。此外, 5052 铝合金在 0.01 mol/L Cr(III)成膜溶液中浸泡 5 min 形成的转化涂层是最光滑和连续的。然而, 当成膜时间延长至 10 min 时, 在涂层表面上产生许多明显的裂缝。因为在成膜过程中, 金属溶解和沉积反应同时进行, 如果继续在成膜溶液中继续反应, 溶解反应会在转化膜层上产生大量裂缝。

YU 等^[45]通过添加尿素和硫脲来改善三价铬转化膜的电化学性能。如图 7 所示, 将未处理合金和 BC(bare coating 表示基本组成三价铬转化膜处理合金)的极化曲线和阻抗图作为参考, 利用动电位极化曲线和 EIS, 研究了不同浓度尿素和硫脲在 25 °C 下 3.5% NaCl 溶液中形成的涂层的电化学行为。尿素和硫脲在某一合适浓度范围内才能有效提高铝合金耐腐蚀性能, 过量添加会相反地降低耐腐蚀性。通过极化曲线观察, φ_{corr} 正向移动和及阴极和阳极电流密度的降低, 说明添加尿素和硫脲形成的转化膜是主要以阳极极化为主的混合类型。添加尿素和硫脲可以抑制凹坑生长, 并且能够提高铝合金三价铬转化膜的耐腐蚀性。

浸渍处理时间对三价铬转化膜成膜厚度和致密性有重要作用。QI 等^[46]通过超薄切片机制备铝及铝合金表面三价铬转化膜的透射电镜样品, 进而明

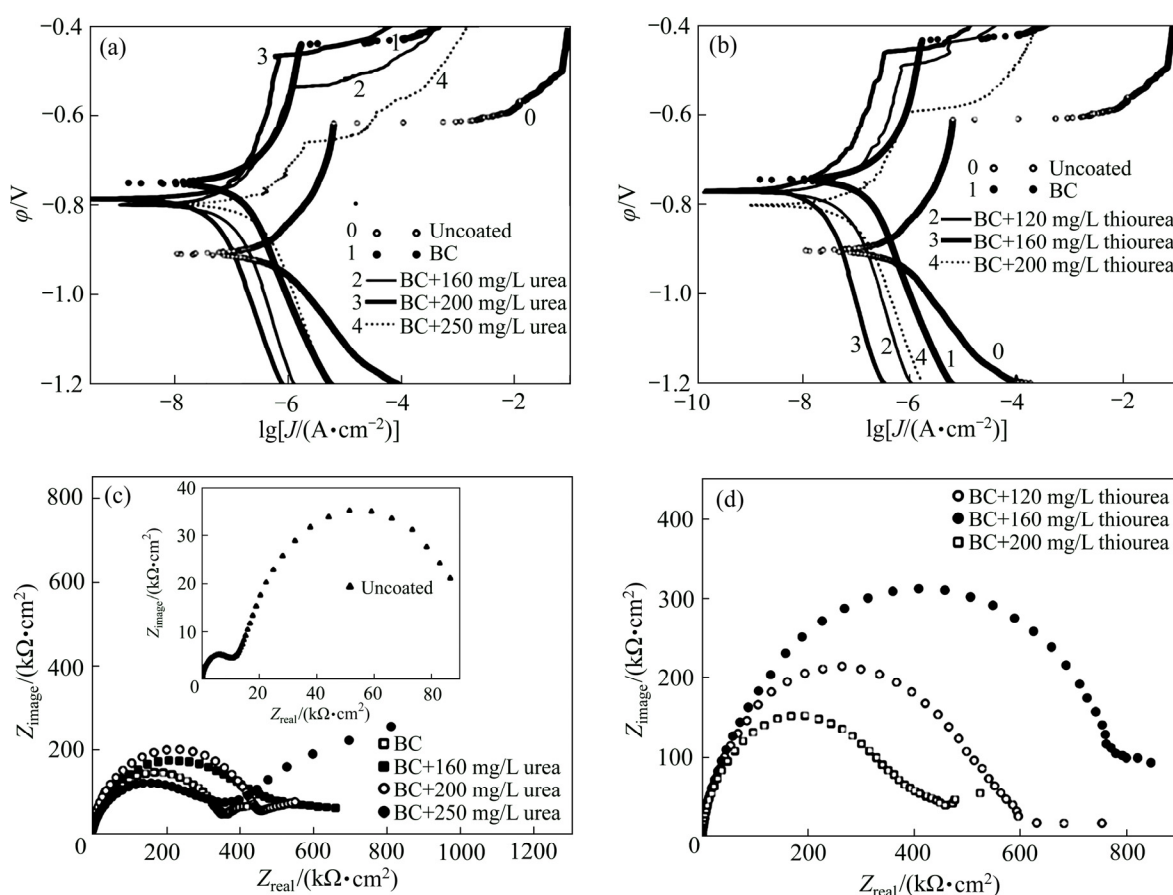


图 7 室温下在 3.5% NaCl 溶液中处理的 Al 6063 合金电极的极化曲线和 Nyquist 图^[45]

Fig. 7 Polarization curves((a), (b)) and Nyquist plots((c), (d)) of Al 6063 alloy electrodes after being treated in 3.5% NaCl solution at room temperature^[45]: (a) BC and uncoated samples, BC+urea; (b) BC and uncoated samples, BC+thiourea; (c) BC and uncoated samples, BC+urea; (d) BC+thiourea

确了成膜厚度随成膜时间的动力学关系(见图8)。三价铬转化膜成膜动力学随浸渍处理时间呈现两个不同阶段的直线型生长动力学。AA2024 铝合金经机械研磨处理和碱洗酸洗预处理后,其三价铬转化膜生长动力学模型基本相同:(0~120 s) 0.23~0.27 nm/s 和(>120 s) 0.04~0.05 nm/s。与其形成鲜明对比的是电抛纯铝表面三价铬转化膜:快速生长的第一阶段周期长达 300 s,而后进入缓慢生长的第二阶段。这主要是与三价铬转化膜在纯铝和铝合金表面成膜组分及致密性有关。QI 等^[46-47]利用透射电镜和卢瑟福背散射电子分析研究了纯铝和铝合金表面三价铬转化膜截面形貌及原子尺度的组分,其中铝和铝合金表面转化膜密度分别为 2.5 g/cm³ 和 2.8 g/cm³。QI 等的实验结果^[46-47]与美国俄亥俄州立大学 Fontana 腐蚀中心的研究结果^[48]不尽相同。后者^[48]曾对比分析转化膜耐蚀性能与膜厚之间关系,发现当 TCP 的厚度在 40~120 nm 之间时,三价铬转化膜性能较好,而转化膜的厚度取决于成膜时间,这一点与 QI 等^[46-47]的实验结论一致。

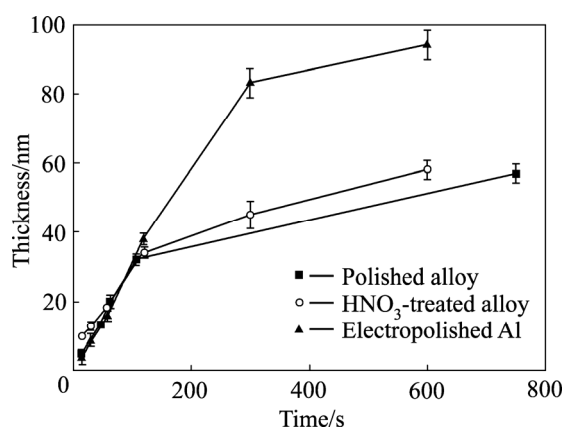


图8 三价铬转化膜生长动力学曲线^[46]

Fig. 8 Formation kinetics of trivalent chromium conversion coatings formed on electropolished Al, polished and de-greased and de-oxidized AA2024 alloys in SurTec 650 solution (20%, pH 3.9, 40 °C)^[46]

3.4 后处理工艺对转化膜性能的影响

由于三价铬转化膜是水性溶液中金属离子的氢氧化物沉积成膜,所以其内部存在水化通道。后处理工艺一方面可实现脱水和密封孔道,另一方面也可提供更多耐蚀性组分,提高综合性能。目前,常见的三价铬转化膜后处理工艺有空气放置(空置)

处理、温水浸泡处理、焙烧处理、氧化后处理等。

首先,空置处理是利用空气与新鲜转化膜界面处的含水量不同实现转化膜自然脱水而密封孔道。LI 等^[49]探讨了空置处理时间及焙烧温度对转化膜性能的影响,发现室温下空置处理 1~7 d,转化膜厚度没有明显变化,电子转移电阻(耐蚀性能参数之一)随处理时间延长而提升了 4 倍;高温焙烧(55 和 100 °C)可实现快速脱水和膜层厚度减薄,转化膜的电子转移电阻提升了 2 倍。但过高的温度(150 °C)焙烧会导致三价铬转化膜局部开裂甚至严重分层,进而导致耐蚀性能下降。此外,室温空置处理和高温焙烧可以让转化膜表面疏水性能提升,也是耐蚀性能改善的原因之一。

另外,浸渍处理成膜以后,水浴浸泡可以提升转化膜的稳定性,LI 等^[35]认为自来水的近中性环境有利于酸性环境成膜的三价铬转化膜稳定,然而具体原因未曾探讨。QI 等^[50]利用对比试验分析了不同 pH(5、7 和 9)和温度(20 °C 和 40 °C)的水浴浸泡环境对转化膜厚度、组分及耐蚀性能的影响机制(见图 9 和 10)。实验结果表明,相较于无水和冷水浸泡,40 °C 温水浸泡能显著降低转化膜中氟离子的含量,增加转化膜中氧化物/氢氧化物的浓度,进而在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能得到提升。此外,温水酸度在 pH 5 和 7 情况下转化膜厚度相当,而在碱性环境(pH 9)中转化膜厚度明显变薄。由此可见,温水浸泡后处理时,酸度和温度是影响转化膜质量的关键工艺参数。

近年来,科研人员针对转化膜氧化后处理工艺进行深入研究,代表性团队是法国国家科学研究中心 MARCUS 教授带领的表面物理和化学实验室。他们针对经氧化后处理的转化膜的六价铬组分含量和分布进行了 XPS 表面及深度的量化分析^[51]。实验结果表明,氧化后处理 5 min 的实验样品最外层 10 nm 内存在六价铬组分,其在转化膜中含量(质量分数)在 1.0×10^{-7} 左右,远远小于 REACH 规定的上限值 0.1%,且经过氧化后处理的样品耐蚀性能显著提升(见图 11)。另外,氧化后处理时间对转化膜性能的影响显著^[52](见图 12)。当氧化后处理时间 < 2 min 时,转化膜极化曲线在 0 V (vs SCE) 左右存在明显的 Cu 氧化峰;而后处理时间超过 5 min 的样品均未发现此氧化峰,这说明增加后处理时间可

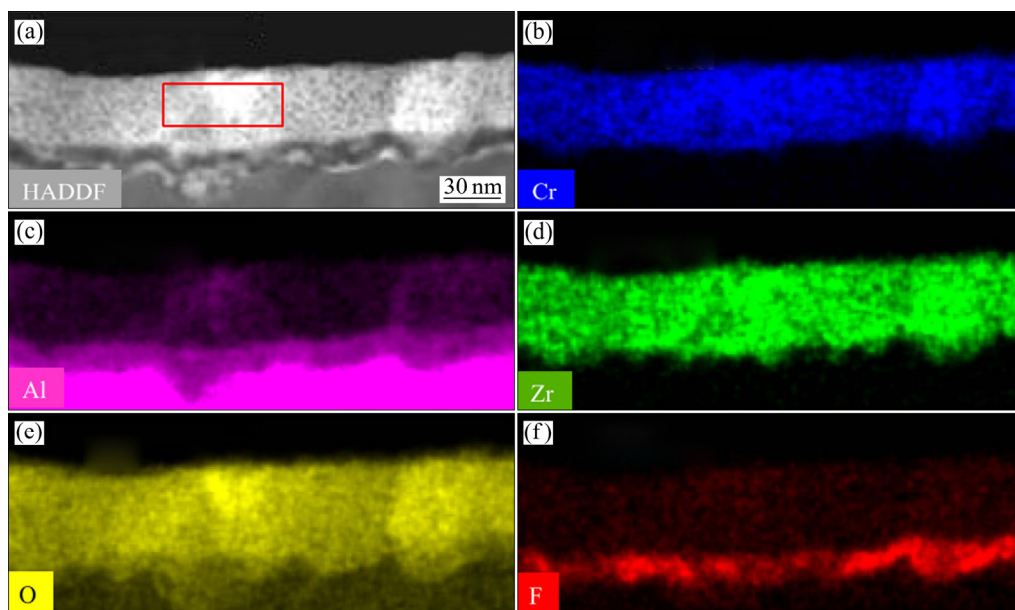


图 9 成膜时间 120 s 的三价铬转化膜透射电镜截面 TEM/EDS 元素面扫描像^[50]

Fig. 9 TEM image and EDS element distribution mapping images of trivalent chromium conversion coatings formed for 120 s^[50]: (a) TEM image; (b) Cr; (c) Al; (d) Zr; (e) O; (f) F

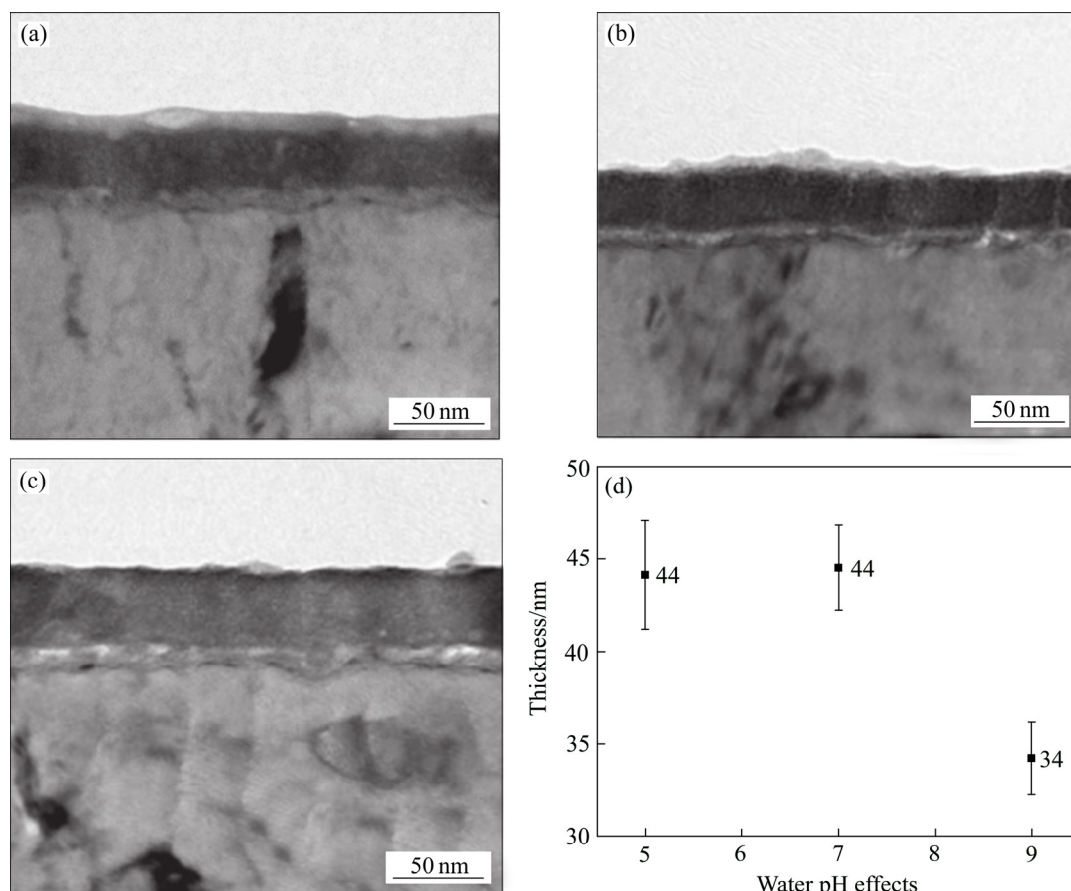


图 10 三价铬转化膜 TEM 截面照片和厚度随水浴环境酸度变化图^[50]

Fig. 10 TEM images and thickness-pH graph of trivalent chromium conversion coatings after warm water immersion in SurTec 650 solution(20%, pH 3.9, 40 °C)^[50]: (a) pH5; (b) pH7; (c) pH9; (d) Thickness-pH graph

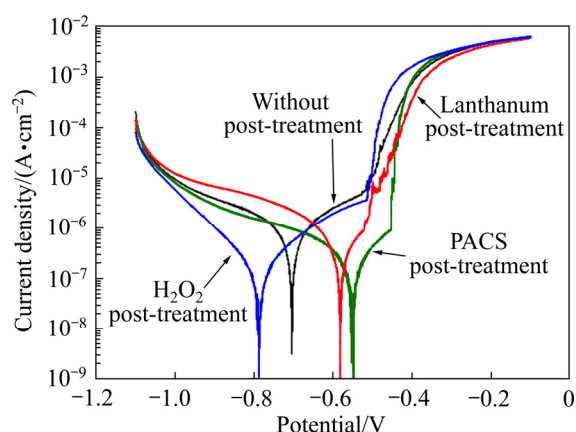


图 11 未经后处理的 TCP 转化膜和经过 PACS、镧或过氧化氢处理后所得试样的极化曲线^[51]

Fig. 11 Polarization curves performed on AA2024 covered by TCP conversion layers without post-treatment and after PACS, lanthanum or hydrogen peroxide post-treatments^[51]

提高铝合金富铜二次相颗粒表面转化膜的保护效果；然而，当氧化后处理时间 > 10 min 时，转化膜阳极抑制作用有所下降，这可能与表面铬酸盐的含量下降有关。

3.5 三价铬转化膜自修复效应

近年来，三价铬转化膜中铬酸盐价态变化及其机制研究成为热点。目前虽然对其铬酸盐价态变化机制存有争议，但普遍认为合金元素、溶解氧及溶液组分的物相动态对 Cr^{6+} 组分反弹具有显著影响^[47, 53-56]。SWAIN 等^[55]利用激光共聚焦拉曼光谱发现 AA2024 铝合金表面三价铬转化膜放置空气 1 h 之后在富铜二次相颗粒附近出现 Cr^{6+} 物质的特征谱峰 ($850\sim 890\text{ cm}^{-1}$)，并提出了局部 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ 氧化反应的一个假设。富铜二次相颗粒作为催化剂促进了 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应，随后 H_2O_2 氧化三价铬组分变为六价

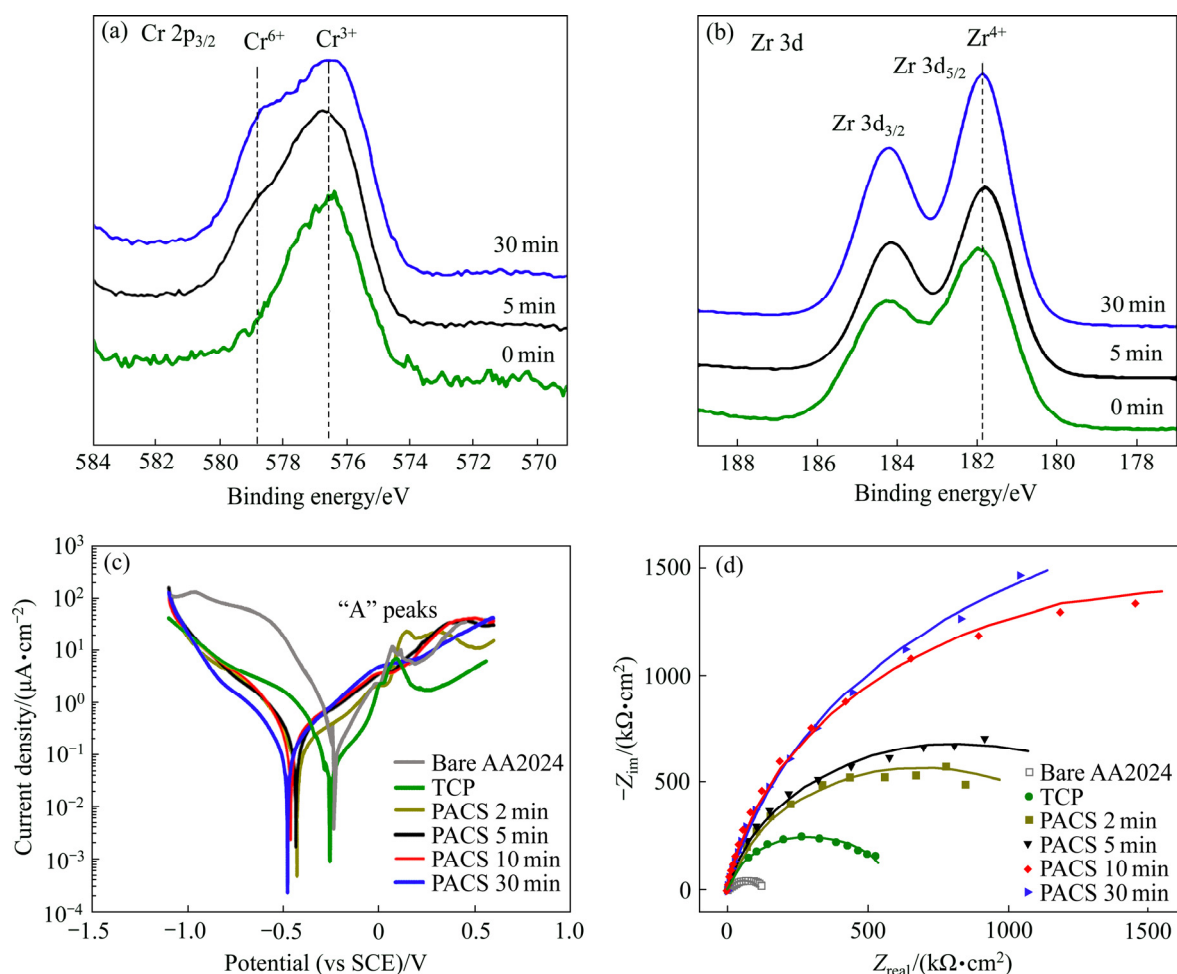


图 12 AA2024 铝合金表面三价铬转化膜经 PACS 后处理(0~30 min)的 XPS、极化曲线和电化学阻抗谱^[52]

Fig. 12 XPS, polarization curves and EIS analyses of trivalent chromium conversion coatings after PACS post-treatment on AA2024 alloy for 0–30 min^[52]: (a) XPS, Cr; (b) XPS, Zr; (c) Polarization curves; (d) EIS analyses

铬。近期, SWAIN 课题组^[56]利用线性扫描伏安法和显色剂比色法验证了双氧水易在 AA2024-T3 铝合金表面富铜二次相颗粒附近产生。此外, 双氧水可氧化三价铬组分为六价铬(如 CrO_4^{2-})。六价铬组分可扩散迁移实现自修复点蚀缺陷, 形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 钝化膜。

关于三价铬转化膜中 Cr^{6+} 组分对腐蚀行为的影响, FRANKEL 等^[57]首次提出并设计了一种考察三价铬转化膜自修复功能的划痕腐蚀池(见图 13): 上下两片铝合金样品通过聚酯螺栓螺母连接, 且中间放置了 5 mm 厚的垫圈(其内部注满 NaCl 溶液)。其中上面样品是裸铝合金而下面样品涂覆了三价铬转化膜。放置 5 d 以后, 腐蚀池上面的裸铝合金表面经 XPS 检测发现了铬酸盐组分(CrOOH 和 CrO_4^{2-})。这说明三价铬转化膜在氯化钠溶液腐蚀过程中产生了六价铬组分, 进而扩散迁移到上面裸铝

合金表面, 发生 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 还原反应。此外, 李劲风等^[58]利用划痕腐蚀池对比分析了裸露金属和转化膜样品在外接短路和开路状态下的腐蚀行为, 发现没裸露金属的阻抗模值在 48 h 内显著上升, 且高于断路状态同样品的情况(见图 14)。由此可知, 电

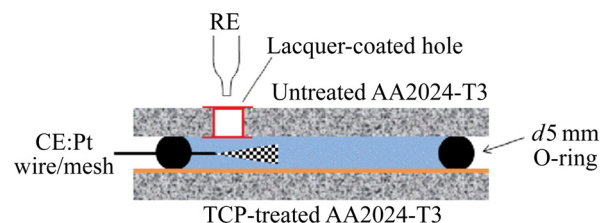


图 13 FRANKEL 设计的自划痕电化学腐蚀池模型(其中没有涂层样品放置在腐蚀池上方)^[57]

Fig. 13 Electrochemical corrosion cell with artificial scratch designed by FRANKEL (where uncoated AA2024 alloy was at top)^[57]

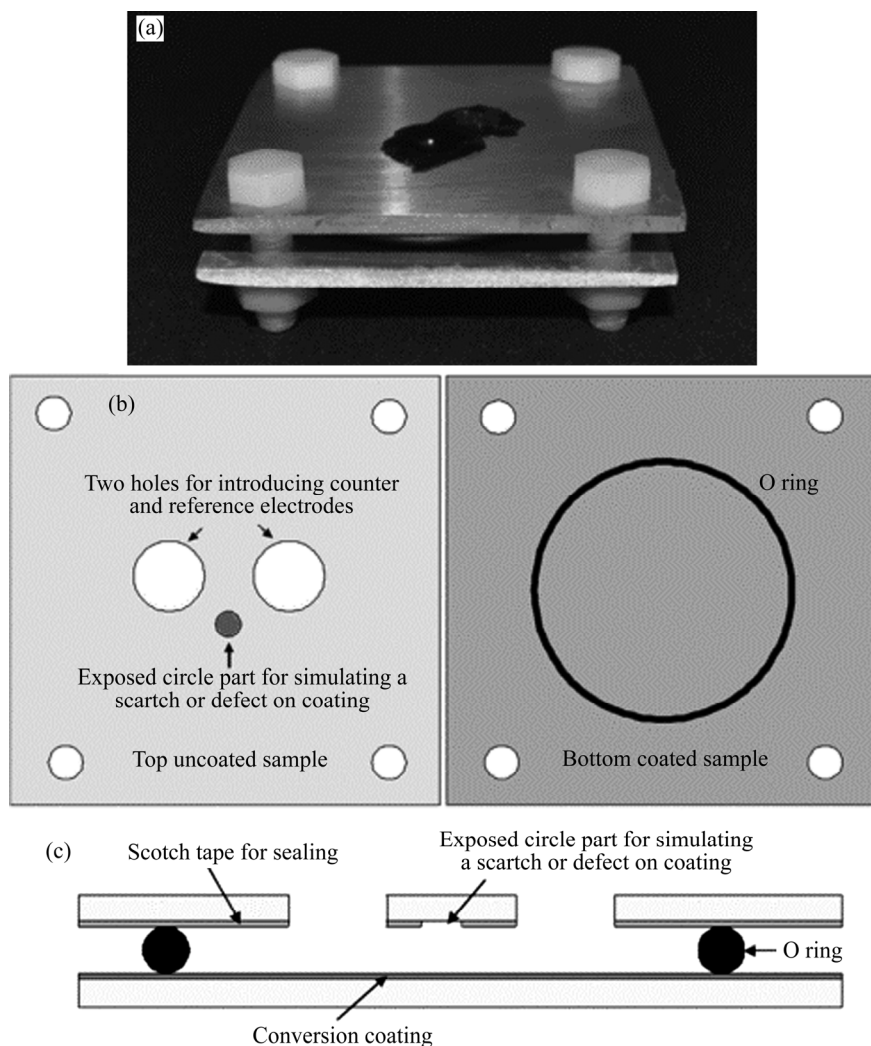


图 14 新型自划痕电化学腐蚀池(其中顶部没有涂层样品通过绝缘胶带密封一定暴露面积)^[58]

Fig. 14 New electrochemical cell with artificial scratch (set up with insulating tap)^[58]

化学腐蚀过程中三价铬转化膜自修复功能更为显著。

此外,LI等^[59]利用分光光度计和显色剂比色法研究了工艺参数和处理剂成分对三价铬转化膜溶液生成有害六价铬的影响。实验结果表明,较短的浸渍时间、较低的溶液 pH 值以及较低的工作和烘烤温度都会阻碍六价铬的存在。值得注意的是,通过草酸处理剂制备的转化膜上的六价铬浓度远大于通过甲酸和乙酸处理剂制备的转化涂层上的六价铬浓度。此外,由于在处理剂中加入二价铬和硝酸根阴离子,特别是加入草酸的转化膜,会导致转化膜上的六价铬浓度增加;而在处理剂中加入羟基化合物 d-葡萄糖酸,可有效降低转化膜中六价铬的浓度。QI等^[53]利用拉曼光谱研究了铝合金表面铜粒子以及溶液中溶解 O_2 、 F^- 和 ZrF_6^{2-} 对铝表面三价铬转化膜中 Cr^{6+} 物质形成的影响。实验结果发现,铜粒子、溶解氧、游离态和复合态氟离子以及长时间浸渍处理都可促进三价铬转化膜中铬酸盐转化为 Cr^{6+} 的形成。另外, QI等^[60]利用恒电位极化和拉曼光谱分析验证了铝箔表面外加电压是影响成膜中铬酸盐价态的重要影响因素。实验结果表明,相较于外加电压(vs SCE)为 -1.5 V 和开路电位(vs SCE) -1.5 V 两种情况(成膜时间均为 1200 s , 六价铬谱峰 866 cm^{-1}), 外加电压 -0.5 V 的转化膜成膜时间为 1200 s 和 2400 s 时均未发现六价铬组分特征谱峰(见图 15)。

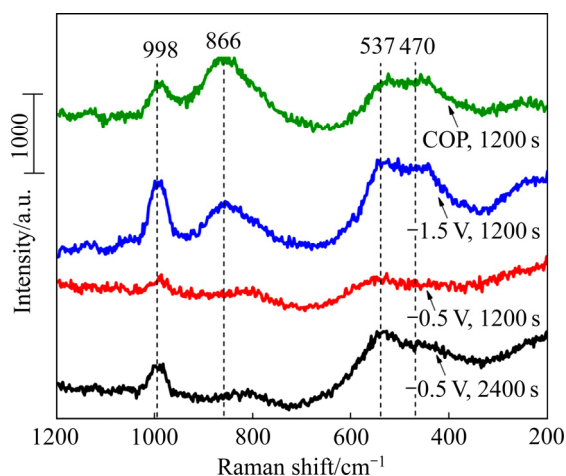


图 15 恒电位及开路 OCP 条件下三价铬转化膜拉曼光谱对比分析^[60]

Fig. 15 Raman spectra of TCP coatings formed under constant voltages and OCP conditions^[60]

鉴于此,三价铬转化膜中六价铬组分的萌生与成膜或腐蚀过程阴极吸氧反应有关,即吸氧反应为二电子的 O_2/H_2O_2 过程,产生的双氧水可作为氧化三价铬物质的强氧化剂。其中,双氧水作为强氧化剂实现三价铬生成六价铬的氧化效用^[35]以及成膜后的反应溶液中双氧水存在的证据^[53]均已得到验证。然而,双氧水在转化膜的存在依然缺乏直接检测证据,主要原因在于双氧水产生是一个瞬态过程,无法用常规的检测手段获得^[55-56]。另外,在酸性转化膜溶液(pH 3.9)中吸氧反应动力学相对较弱,反应产物双氧水含量较低,难以被检测到。

4 结语与展望

三价铬转化膜工艺被视为可替代六价铬转化膜工艺的最有前景和应用价值的表面处理方法,其原因在于:1) 低毒环保,三价铬的化学毒性仅是六价铬的 1%,目前不受环保法令限制;2) 其转化膜具有高效耐蚀性能,单独转化膜在中性盐雾试验的耐蚀周期超过 500 h ,配合面漆的耐蚀周期可达 1000 h 以上^[61];3) 铬酸盐在腐蚀过程中存在氧化型的六价铬组分,可实现一定的点蚀自修复,提高了转化膜的耐蚀性能。

值得注意的是,法国科学家针对六价铬组分的可控管理,又给传统三价铬转化膜工艺提出了一种新的思路,即一定氧化后处理可提高整体耐蚀性能。此外,整体工艺优化也是三价铬转化膜综合性能提升的关键,包括金属表面合适的预处理(AA2024 铝合金可仅需碱洗即可,防止酸洗造成更大表面破坏和粗糙度)、浸渍处理(铬酸盐和铬酸盐溶液、pH 3.9、温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 时间 $5\sim 10\text{ min}$)和后处理($40\text{ }^\circ\text{C}$ 温水浸泡、氧化后处理和焙烧处理)等。

目前,三价铬转化膜自身在耐蚀过程中双氧水和铬酸盐的价态、分布和水平以及是否存在水化学演化等仍不明确,转化膜颜色控制及其与面漆联合应用于苛刻环境的稳定性尚不清楚,这些问题都可能成为未来研究三价铬转化膜基础和应用的^[60]主要方向。

REFERENCES

- [1] ZHANG Xian-man, CHEN Wei-ping. Review on corrosion-

- wear resistance performance of materials in molten aluminium and its alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1715–1731.
- [2] 蒋斌, 刘文君, 肖旅, 等. 航空航天用镁合金的研究进展[J]. 上海航天, 2019, 36(2): 22–30.
- JIANG Bin, LIU Wen-jun, XIAO Lü, et al. Development of magnesium alloys for aerospace application[J]. Aerospace Shanghai, 2019, 36(2): 22–30.
- [3] 丁文江, 吴国华, 李中权, 等. 轻质高性能镁合金开发及其在航天航空领域的应用[J]. 上海航天, 2019, 36(2): 1–8.
- DING Wen-jiang, WU Guo-hua, LI Zhong-quan, et al. Development of high-performance light-mass magnesium alloys and applications in aerospace and aviation fields[J]. Aerospace Shanghai, 2019, 36(2): 1–8.
- [4] POURBAIX M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions[M]. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [5] KENDIG M W, BUCHHEIT R G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings[J]. Corrosion, 2003, 59: 379–400.
- [6] GHARBI O, THOMAS S, SMITH C, et al. Chromate replacement: What does the future hold?[J]. NPJ Materials Degradation, 2018, 2: 12.
- [7] BHATT H, MANAVBASI A, ROSENQUIST D. Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces[J]. Met Finish, 2009, 107: 39–47.
- [8] 宋佳慧, 刘喆, 崔秀芳, 等. 基于转化膜成膜机制的工艺优化研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(3): 568–576.
- SONG Jia-hui, LIU Zhe, CUI Xiu-fang, et al. Chemical research progress of process optimization based on film-forming mechanisms of conversion coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(3): 568–576..
- [9] CAMPESTRINI P, GOEMINNE G, TERRY H, VERECKEN J, WIT J. Chromate conversion coating on aluminum alloys—I. Formation mechanism[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151: B59–B70.
- [10] VASQUEZ M J, HALADA G P, CLAYTON C R, et al. On the nature of the chromate conversion coating formed on intermetallic constituents of AA2024-T3[J]. Surf Interface Anal, 2002, 33: 607–616.
- [11] XIA L, MCCREERY R L. Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 3083–3089.
- [12] 黄永兵. 镀锌钝化方法概述[J]. 涂装与电镀, 2007(6): 33–37, 24.
- HUANG Yong-bing. Outline about passivating methods of galvanizing[J]. Coatings Painting & Electroplating, 2007(6): 33–37.
- [13] 范志武. 镀锌层低铬钝化工艺控制与调整[J]. 电镀与环保, 1990(6): 27–29.
- FAN Zhi-wu. Low-Cr galvanizing process and control[J]. Electroplating & Pollution Control, 1990(10): 27–29.
- [14] HUGHES A E, TAYLOR R J, HINTON B R W. Chromate conversion coatings on 2024 Al alloy[J]. Surf Interface Anal, 1997, 25: 223–234.
- [15] FRANKEL G S, MCCREERY R L. Inhibition of Al alloy corrosion by chromates[J]. Interface, 2001, 10(1): 34–38.
- [16] No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals ('REACH'), European Commission, Commission Regulation (EU) No 143/2011 of 17 February 2011 amending Annex XIV to Regulation (EC)[S]. Off J Eur Union L244/6–L244/9, 2014.
- [17] GUAN H, BUCHHEIT R G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings[J]. Corrosion, 2004, 60: 284–296.
- [18] YANG L, LI J, LIN C, et al. Study of molybdenum/lanthanum-based composite conversion coatings on AZ31 magnesium alloy [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 2838–2842.
- [19] RODRIGUEZ D, CHIDAMBARAM D. Molybdenum based conversion coatings for aerospace aluminum alloys[C]// In 221st ECS Meeting, Seattle, USA: ECS, 2012: 674.
- [20] DREWIEN C, EATOUGH M, TALLANT D, et al. Lithium-aluminum-carbonate-hydroxide hydrate coatings on aluminum alloys: Composition, structure, and processing bath chemistry [J]. J Mater Res, 1996, 11: 1507–1513.
- [21] VISSER P, LIU Y, TERRY H, et al. Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic coatings for the protection of aluminum alloys[J]. J Coat Technol Res, 2016, 13: 557–566.
- [22] LIU Y, VISSER P, ZHOU X, et al. An investigation of the corrosion inhibitive layers generated from lithium oxalate-containing organic coating on AA2024-T3 aluminium alloy[J]. Surf Interface Anal, 2016, 48(8): 798–803.
- [23] CATUBIG R, HUGHES A E, COLE I S, et al. The use of

- cerium and praseodymium mercaptoacetate as thiol-containing inhibitors for AA2024-T3[J]. *Corros Sci*, 2014, 81: 45–53.
- [24] HARVEY T G. Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: A process review[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2013, 48: 248–269.
- [25] MATTER E A, KOZHUKHAROV S, MACHKOVA M, et al. Comparison between the inhibition efficiencies of Ce(III) and Ce(IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration[J]. *Corros Sci*, 2012, 62: 22–23.
- [26] 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 Song, ZHANG Ming-kang, LI Wen-fang. Alkaline molybdate conversion on 6063 aluminium alloy and properties of conversion coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2016, 35(24): 1301–1306.
- [27] 陈东初, 李文芳, 龚伟慧, 等. 铝合金表面无铬化学转化膜的制备及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(10): 1839–1845.
- CHEN Dong-chu, LI Wen-fang, GONG Wei-hui. Preparation of chromium-free chemical conversion coating on aluminum alloy and its performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(10): 1839–1845.
- [28] MITTON D B, CARANGELO A, ACQUESTA A, et al. Selected Cr(VI) replacement options for aluminum alloys: A literature survey[J]. *Corro Rev*, 2017, 35: 365–381.
- [29] PEARLSTEIN F, AGARWALA V S. Trivalent chromium solutions for applying chemical conversion coatings to aluminium alloys or for sealing anodized aluminium[J]. *Plat Surf Finish*, 1994, 81: 50–55.
- [30] LI L. Corrosion protection provided by trivalent chromium process conversion coatings on aluminium alloys[D]. East Lansing: Michigan State University, 2013.
- [31] 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.
- TAN Xing. A trivalent chromium conversion coating on AA2024-T3 and its self-healing behavior[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [32] 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 Guo-dong. An environmental trivalent chromium conversion coating on aluminium alloy and its corrosion properties[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2014.
- [33] 宋亮亮, 李劲风, 蔡 超. 2024-T3 铝合金三价铬转化膜的制备及耐蚀性能[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(9): 480–486, 535.
- SONG Liang-liang, LI Jing-feng, CAI Chao. Preparation and corrosion resistance of trivalent chromium conversion coating on 2024-T3 aluminium alloy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(9): 480–486.
- [34] LI L, DESOUZA A L, SWAIN G M. In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024)[J]. *Analyst*, 2013, 138: 4398–4402.
- [35] LI L L, SWAIN G P, HOWELL A, et al. The formation, structure, electrochemical properties and stability of trivalent chrome process (TCP) coatings on AA2024[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: C274–C283.
- [36] LI L, DORAN K P, SWAIN G M. Electrochemical characterization of trivalent chromium process (TCP) coatings on aluminum alloys 6061 and 7075[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: C396–C401.
- [37] WHITMAN B W, LI L, SWAIN G M. Anti-corrosion properties of a TCP pretreatment conversion coating on aluminum alloy 2024-T3 during moist SO₂ atmospheric testing: Effects of galvanic coupling[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: C135–C147.
- [38] LI L, DESOUZA A L, SWAIN G M. Effect of deoxidation pretreatment on the corrosion inhibition provided by a trivalent chromium process (TCP) conversion coating on AA2024-T3[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: C246–C253.
- [39] HUGHES A E, THEODOSSIOU G, ELLIOTT S, et al. Study of deoxidation of 2024-T3 with various acids [J]. *Mater Sci Technol*, 2001, 17: 1642–1652.
- [40] VIROULAUD R, ŚWIATOWSKA J, SEYEUX A, et al. Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 423: 927–938.
- [41] QI J, NĚMCOVÁ A, WALTON J R, et al. Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 270–278.
- [42] DUAN G, YANG L, LIAO S, et al. Designing for the chemical conversion coating with high corrosion resistance and low electrical contact resistance on AZ91D magnesium alloy[J]. *Corro Sci*, 2018, 135: 197–206.
- [43] WEN N T, LIN C S, BAI C Y, et al. Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels[J]. *Surf Coat Technol*, 2008, 203:

- 317–323.
- [44] 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]. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 4924–4929.
- [45] YU H C, CHEN B Z, WU H Y, et al. Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 54: 720–726.
- [46] QI J, HASHIMOTO T, WALTON J, et al. Formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024-T351 alloy[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: C25–C35.
- [47] QI J T, HASHIMOTO T, WALTON J R, et al. Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium[J]. *Surf Coat Technol*, 2015, 280: 317–329.
- [48] GUO Y, FRANKEL G S. Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3[J]. *Surf Coat Technol*, 2012, 206: 3895–3902.
- [49] LI L, SWAIN G M. Effects of aging temperature and time on the corrosion protection provided by trivalent chromium process coatings on AA2024-T3[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 7923–7930.
- [50] QI J, HASHIMOTO T, THOMPSON G E, et al. Influence of water immersion post-treatment parameters on trivalent chromium conversion coatings formed on AA2024-T351 alloy[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: C131–C138.
- [51] ELY M, ŚWIATOWSKA J, SEYEUX A, et al. Role of post-treatment in improved corrosion behavior of trivalent chromium protection (TCP) coating deposited on aluminum alloy 2024-T3[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: C276–C284.
- [52] STOICA A I, ŚWIATOWSKA J, ROMAINE A, et al. Influence of post-treatment time of trivalent chromium protection coating on aluminium alloy 2024-T3 on improved corrosion resistance[J]. *Surf Coat Technol*, 2019, 369: 186–197.
- [53] QI J, GAO L, LIU Y, et al. Chromate formed in a trivalent chromium conversion coating on aluminum[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: C442–C449.
- [54] QI J, WALTON J, THOMPSON G E, et al. Spectroscopic studies of chromium VI formed in the trivalent chromium conversion coatings on aluminum[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: C357–C363.
- [55] LI L L, KIM D Y, SWAIN G M. Transient formation of chromate in trivalent chromium process (TCP) coatings on AA2024 as probed by Raman spectroscopy[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: C326–C333.
- [56] SHRUTHI T K, SWAIN G M. Detection of H_2O_2 from the reduction of dissolved oxygen on TCP-coated AA2024-T3: Impact on the transient formation of Cr(VI)[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: C3284–C3289.
- [57] GUO Y, FRANKEL G S. Active corrosion inhibition of AA2024-T3 by trivalent chrome process treatment[J]. *Corrosion*, 2012, 68: 1–10.
- [58] CAI C, LIU X Q, TAN X, et al. A Zr- and Cr(III)-containing conversion coating on Al alloy 2024-T3 and its self-repairing behavior[J]. *Mater Corros*, 2017, 68: 338–346.
- [59] LI J, YAO C, LIU Y, et al. The hazardous hexavalent chromium formed on trivalent chromium conversion coating: The origin, influence factors and control measures[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 221/222: 56–61.
- [60] QI J, ŚWIATOWSKA J, SKELDON P, et al. Chromium valence change in trivalent chromium conversion coatings on aluminium deposited under applied potentials[J]. *Corros Sci*, 2020: 108482.
- [61] SHRUTHI T, WALTON J, MCFALL-BOEGEMAN S, et al. Investigation of the trivalent chromium process conversion coating as a sealant for anodized AA2024-T3[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(11): 111504.

Research progress of trivalent chromium conversion coatings applied on high-quality light alloys

QI Jian-tao, YE Zong-hao, SUN Wen-tao, HU Shuang-fei

(Department of Process Equipment and Control Engineering, College of New Energy,
China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: High-quality aluminium and magnesium alloys are the typical light-weight materials with high values of specific strength and stiffness. However, the active chemistry of aluminium and magnesium leads to the high sensitiveness to the pitting corrosion and failure in the corrosive environments, threatening the long-term and safe operation and service of such equipment. In this sense, the economic and effective corrosion-protection conversion treatment technology is welcome in the industries. The present paper introduced the basic concept of conversion coating and its types simply, and then the formation mechanism and influencing factors of trivalent chromium conversion coatings in detail. The corrosion protection performance, chromium valence change and influencing factors were commentated specifically. The outstanding output and present questions of the TCP development were summarized. Finally, the future development and research hotspots were expected.

Key words: light alloy; trivalent chromium; surface treatment; conversion coating; influencing factors

Foundation item: Project(51701239) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (18CX02128A) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China

Received date: 2020-04-28; **Accepted date:** 2020-09-14

Corresponding author: QI Jian-tao; Tel: +86-15318778781; E-mail: jiantao.qi@upc.edu.cn

(编辑 何学锋)