

脉冲电位处理下Ce转化涂层微观组织演变分析

吴立凡

(包头钢铁职业技术学院, 数控工程系, 内蒙古自治区包头市, 014010)

摘要 采用化学转化法在Zn-Al电极表面构建了Ce转化涂层,通过形貌仪、扫描电镜、等表面分析手段表征了转化涂层的结构、组成和性能。利用脉冲电位法对转化涂层的结构进行调控,研究了脉冲电场调控作用对转化涂层结构和性能的影响。结果表明, LiMn_2O_4 表面转化涂层形成了交替分布的富铝与富Li枝晶结构,脉冲电位处理后转化涂层枝晶组织与枝晶间组织形貌明显区别,组织形态更优。转化涂层形成了多尺度微结构,形成了纳米级小颗粒与微孔结构。脉冲电位处理后在枝晶间区形成了更少的微孔,尺寸明显降低,粗糙度明显增加,枝晶与枝晶间区的平整度也发生了降低。

关键词 转化涂层;Ce;脉冲电位法;耐蚀性

中图分类号:TG174.4 文献标识码:B

文章编号:1008-0899(2026)04-0033-02

采用传统方法制备Ce转化涂层时由于会发生环境污染的问题,已逐渐被新的转化涂层工艺所代替,已有许多学者对转化涂层的结构调控开展了深入研究^[1]。制备成膜质量更优的转化涂层结构,有学者采用电场辅助的方法对铝合金、钛合金、镁合金进行转化处理,由此实现精确调控转化涂层性能的效果^[2]。

热浸镀 LiMn_2O_4 合金涂层兼具锌的电化学保护和铝的物理阻挡功能,广泛应用于船舶、汽车等领域^[3]。其表面结构与锌、铝等常见镀层差异显著,因此对其表面铈转化涂层转变过程的研究具有重要参考价值。现有研究表明,铈转化处理在多种金属表面均能有效提升耐蚀性,如朱金海等^[4]在铝合金表面制备的铈转化膜能显著阻碍腐蚀介质与基体反应,张战锋等^[5]对镁合金表面铈转化膜进行致密化处理后,也证实其对基体具有良好的保护作用。

本文根据前期文献研究结果,采用脉冲电位法(PPM)辅助制备转化涂层,对 LiMn_2O_4 表面转化涂层的表面转化涂层组织形态开展了深入研究。

1 实验方法

作者简介:吴立凡(1974~),女,内蒙古包头人,硕士,教授,研究方向:金属材料组织性能的研究。

1.1 试样制备

本实验以1.2mm厚的商业热浸镀 LiMn_2O_4 合金作为测试材料,控制涂层厚度约 $25\mu\text{m}$ 。通过去离子水与丙酮对试样进行表面超声清洗15min。

以Bonderite®M-NT5928商业溶液对试样进行化学转化,该溶液中Ce盐含量为1%~10%,锆酸盐含量为0.1%~1%。在40℃进行化学转化,持续成膜3min。

以矩形方波完成PPM辅助成膜,依次设定电位值EP等于-50.0mV、-100.0mV与-200mV,设定频率等于5Hz,对应的通断比为0.2s:0.2s。

1.2 表面分析

采用Zeta-20A3D表面形貌测试仪观察表面结构,采用JSM-7200F扫描电镜观察表面组织。通过XG-CAMC接触角仪测试了试样在室温状态下的表面润湿性能,每个试样分别测试5次。采用ESCALAB250Xi型X射线光电子能谱仪表征了各试样的表面转化涂层元素类型与化合态。利用HoribaLab拉曼光谱仪测试试样表面 $200\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 区间的拉曼光谱,对各试样都选择3个区域进行了测试。

2 实验结果

2.1 脉冲电场的调控机理

图1所示为转化涂层的脉冲电场开路电位变化。在初期,转化涂层表面的富Li枝晶间区为主阳极区,而富铝枝晶区为主阴极区。开路电位快速负移,在20s时逐渐稳定在-0.91V左右。

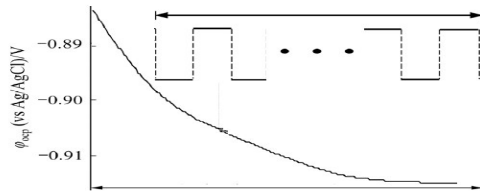
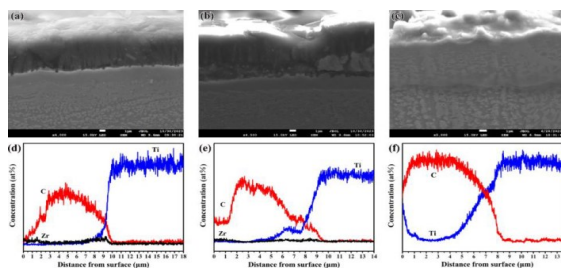


图1 脉冲电场分布

2.2 宏观形貌

图2对涂层表面微观组织进行表征获得的图像。其中,图2a显示经过脱脂处理的涂层表面形成了两相组织,形成了交替分布的富铝与富Li枝晶结构。图2b是以常规转化获得涂层。根据图2c可以发现,形成的转化涂层枝晶组织与枝晶间组织形貌存在明显区别,形成了组织形态更优的转化涂层。

转化涂层由沉积层和扩散层组成。扩散层中合金元素呈梯度分布,扩散层与基体有较清晰的界限。EDS线扫描结果显示,形成了一层大约2.5 μm 厚的共渗层,表明在 LiMn_2O_4 基体表面形成了成分均匀、结构致密的转化涂层。



(a, d) without PPM; (b, e) EP=200.0mV; (c, f) EP=-200.0 mV

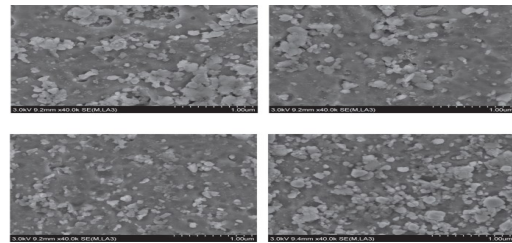
图2 LiMn_2O_4 表面转化涂层的宏观形貌和EDS线扫描结果

2.3 转化涂层的微观形貌

图3是对图2中 LiMn_2O_4 表面转化涂层的表面微观形貌表征结果。图3显示,成膜前试样表面形成整枝晶区,在富Li枝晶间析出颗粒组织,只形成了部分外径约2 μm 的微孔。从图3b中可以看到,在试样表面制备得到转化涂层后,枝晶间区产生的部分颗粒析出相已经观察不到,形成了许多纳米微孔;形成了具有织构形态的枝晶区,产生了大量小微孔与部分微裂纹。测试结果显示,在 LiMn_2O_4 表面转化涂层表面形成的转化涂层中形成了多尺度微结构,在微米级两相中形成了纳米级小颗粒与微孔结构。

从图3c中可以看到,以EP=-50.0mV的脉冲电位进行处理时,在枝晶间区形成了更少的微孔,并且尺寸也发生了明显降低;同时,在枝晶区形成了更

大的微裂纹,可以推断此时形成了更厚的转化涂层。继续提高脉冲电位到EP=-100.0mV时,形成了图3d所示的形貌,此时在枝晶间区形成了多孔结构的转化涂层,同时粗糙度也明显增加,枝晶与枝晶间区的平整度也发生了降低;枝晶区形成了更少微裂纹,分布着许多粒径接近100nm的球形小颗粒^[6]。以上测试结果显示,采用脉冲电场进行调控可以制得具有不同微结构的转化涂层。



(a)基体;(b)未PPM;(c)EP=-50.0mV;(d)EP=-100.0mV

图3 LiMn_2O_4 表面转化涂层微观形貌

3 结语

本文开展脉冲电位处理下 LiMn_2O_4 表面Ce转化涂层组织演变分析,取得如下有益结果: LiMn_2O_4 表面转化涂层形成了交替分布的富铝与富Li枝晶结构,形成了纳米级小颗粒与微孔结构。脉冲电位处理后转化涂层枝晶组织与枝晶间组织形貌明显区别,在枝晶间区形成更少微孔,粗糙度明显增加,枝晶与枝晶间区的平整度降低。

参考文献

- [1] 蔡海洋,李振京,范广新,等.钛酸酯偶联剂表面处理对 LiMn_2O_4 结构及性能的影响[J].矿冶工程,2024,44(04):18-23+30.
- [2] 王立,刘志宏,杨珂,等.单宁酸对热镀Zn-Al-Ce层表面磷钼复合转化膜耐蚀性的影响[J].材料保护,2020,53(03):117-119+125.
- [3] 刘玲,张复懿.汽车发动机缸盖用铝合金的稀土转化工艺与膜层的腐蚀行为研究[J].材料保护,2019,52(08):121-126.
- [4] 朱金海,蒋发正,王柯淇.添加剂对建筑6063铝型材表面转化膜耐蚀性能的影响[J].电镀与精饰,2022,44(10):17-23.
- [5] 张战锋,刘志成,付春峰.镁合金健身器材的表面转化膜制备与性能研究[J].真空科学与技术学报,2020,40(02):163-168.
- [6] 潘杰,唐晓,李焰.脉冲电场辅助下Zn-55%Al-1.6%Si热镀层表面三价铬化学转化膜的构建[J].中国有色金属学报,2020,30(11):2634-2647.