

文章编号:1673-9981(2009)01-0001-04

环境友好型铝合金化学转化表面处理技术的发展概况*

龚伟慧, 陈东初, 李文芳, 陈单明

(华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了常见的无铬转化膜处理工艺,评述了铝合金的稀土表面转化膜的研究进展,对铝合金稀土表面化学处理的耐腐蚀机理进行了总结.我国稀土资源丰富,开发环保型铝合金稀土表面处理工艺,对其在工业生产中的推广应用,具有重要的意义.

关键词:铝合金; 稀土; 表面处理; 无铬化

中图分类号: TG174

文献标识码: A

表面处理方法有阳极氧化、化学氧化、电镀和微弧氧化等.用铬酸盐对碳钢和不锈钢及铝、锌、铜、镁等金属及其合金表面进行化学氧化是常用的处理工艺.采用铬酸盐对铝合金表面进行化学氧化处理后,能得到一层防护性能优良的金黄色转化膜.这层膜具有自修复性,当膜的表面出现损伤时,膜层表面上的铬离子会流向裂纹处对其进行修复,防止铝合金的局部腐蚀.但由于铬酸盐处理工艺不仅在处理过程中会产生污染,而且转化膜中的 Cr^{6+} 还会使被处理的产品在使用及废弃时对环境造成二次污染,因此,金属及其合金的表面化学转化处理技术的研究已向无铬化的方向发展.

1 无铬化技术

1.1 Ti-Zr系

该工艺由美国 Amchem Products Inc 于 20 世纪 80 年代初首先提出,随后德国 Henkel、日本 Parker 等公司开展了大量的研究.

铝合金与含钛酸盐或锆酸盐的处理液发生一系列的化学反应和水解作用后,所生成的转化膜是由三氧化二铝、水合氧化铝、氢氧化铝、锆或钛与氟的

络合物等组成的混合夹杂物膜,涂层与基体的结合力强,耐腐蚀性能较高.锆系转化膜的耐腐蚀能力与铬酸盐转化膜接近^[1].目前,这种处理工艺已部分应用于工业生产^[2].

1.2 钼酸盐

Hinton^[3]等人将铝合金浸渍在钼酸钠溶液中,在铝合金表面生成了金黄色带蓝色的钼酸盐转化膜.与铬酸盐、磷酸盐等的转化膜相比,钼酸盐转化膜的防护性能较差,若与其它无机盐配合,所得的转化膜的耐蚀性会有所提高.

1.3 高锰酸盐

该处理工艺是以高锰酸盐为基础,加入磷酸盐等添加剂,在铝合金表面生成化学转化膜.铝合金在 KMnO_4 溶液中可形成良好的转化膜.经钝化处理,在铝合金表面形成的含锰等 2 种以上重金属元素化合物的无机复合膜,可进一步提高耐蚀性.

国内对铝合金表面高锰酸盐无铬化学转化膜的研究较多,采用该法处理的铝合金的耐蚀性与用铬酸盐处理法的相当^[4].

1.4 锂酸盐

锂酸盐法是以锂酸盐作为处理液,对铝合金进

收稿日期:2008-12-31

* 基金项目:广东省科技计划项目(2007B 000318 00003);佛山市科技发展专项基金项目(2005 040153)

作者简介:龚伟慧(1985-),男,江西临川人,硕士.

行无铬表面化学转化的处理方法。Bucheit 等人^[5]对铝合金锂酸盐转化膜进行了研究,指出转化膜是结构为 $\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的复合膜,这种膜的防护性良好,可抑制阴极反应和点蚀。但处理工艺较为繁琐。郑辅养^[6]等人指出铝合金经锂酸盐处理后,转化膜的成分主要是含有 Al^{3+} , Li^+ , OH^- 和 CO_3^{2-} 的复合盐。

1.5 单宁酸盐

用单宁酸盐处理金属也能在其表面形成一层钝化膜,刘昕等人^[7]用单宁酸对铁锰合金表面进行处理,取得了较好的效果。王济奎等人^[8]以单宁酸溶液处理 Q235 碳钢,在其表面获得了具有耐蚀性的化学转化膜。该处理方法也同样适用于铝合金。单宁酸盐处理工艺低毒、低污染、用量少,形成的膜色泽均匀、鲜艳,兼具装饰与耐蚀性能。

另外,Beccaia 等人^[9]发现:将纯 Al 在 80 °C, ω (偏氧丙基甲氧基硅烷 MAOS) = 0.5% 的水溶液中浸泡 15 min,对 Al 的全面腐蚀和局部腐蚀有抑制作用。

2 稀土化学转化膜

铝合金的表面稀土化学转化膜处理主要是以铈盐为主,由于稀土处理工艺无铬无毒,处理后的溶液可直接排放,已成为近年来耐腐蚀膜的研究热点。

1984 年,澳大利亚答航裸研究实验室的 Hinton 等人首次报道了稀土金属盐(Ce^{3+} 的化合物)对铝合金 7075 在 NaCl 溶液中的缓蚀作用^[10]。Hinton 和 Amott 等人^[12]的研究发现,未经铈盐处理的 AA7075 铝合金的腐蚀速率为 $5.9 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,经铈盐处理后仅为 $0.2 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。这是由于铝合金表面发生钝化,形成了耐腐蚀的稀土钝化膜的缘故。

刘伯生^[13]和陈根香等人^[14]分别于 1992 年和 1995 年先后报导了对纯铝、ICP-T6 铝合金所作的稀土钝化实验的研究结果,指出铝合金都因表面形成了稀土钝化膜,而使其耐腐蚀性得到显著的提高。近年来,李久青等人^[15]研究开发出用于铝合金稀土钝化的 P5, SRE 和 T2/T7 工艺。工业纯铝经 SRE 工艺处理后,耐蚀性明显提高,可经受 360 天的中性盐雾试验^[16],经该稀土钝化工艺处理的铝合金,已达到或超过了铬酸盐钝化处理的耐蚀性。

2.1 单一浸泡法

该方法是在一定的温度下,将铝合金浸入到含

CeCl_3 或 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的 NaCl 的水溶液中,对其进行表面处理。最早发现铈盐溶液能够显著降低铝合金腐蚀速率的也是这种方法。该工艺操作简单,但成膜速率慢,成膜时间较长,甚至需要一个月才能形成浅黄色的膜,不适合实际的工业生产。

2.2 含不同氧化剂的稀土转化膜

配置以 CeCl_3 或 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为主盐,同时加入氧化剂的稀土处理溶液,再将铝合金浸入到这种处理溶液中,形成化学转化膜。常用的氧化剂有 KMnO_4 , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等。主盐 Ce 盐的含量一般为 5~20 g/L,氧化剂的含量为 1~3 g/L。使用不同的氧化剂,膜的形态和性质也不同。 KMnO_4 的氧化性较强,当其含量超过一定值时,金黄色膜会氧化成黑色,且膜的耐腐蚀性能下降。以 H_2O_2 做氧化剂的缺点是不稳定,容易分解; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的氧化性较弱,与主盐配合后成膜效果不明显,在实际生产中的应用受到一定的限制。

与单一浸泡法相比,含氧化剂的稀土转化膜的成膜速率有较大提高,成膜时间从一个月缩短到几十分钟,且成膜后颜色为金黄色,比简单浸泡法的浅黄色更明显,成膜效率有明显的提高。

西班牙的 Avda^[17]在 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中添加 H_2O_2 制成含氧化剂的稀土处理溶液,在含铜量高的 8090 航空工业铝合金上制备出了耐腐蚀性良好的稀土转化膜。

2.3 促进剂在稀土转化膜处理中的应用

在以稀土盐为主盐,加入氧化剂的基础上再加入一些添加剂,可使转化膜的耐蚀性能更好或使成膜速度进一步提高、成膜温度下降等,这些添加剂称为成膜促进剂。常用的成膜促进剂有 HF, SrCl_2 , NH_4VO_3 , NH_4ZrF 等。成膜促进剂对膜的促进作用主要有两方面,一方面可作为催化剂,提高化学转化膜的成膜速率,另一方面作为膜的一部分进入到转化膜中,提高转化膜的性能。

郭超等人^[18]的研究结果表明,以柠檬酸为添加剂,可使膜更致密。这类添加剂的作用主要是降低成膜时溶液的表面张力,促使更快更好地成膜。类似的添加剂还有十二烷基苯磺酸钠、硬脂酸等。

添加剂对成膜的促进作用还体现在降低成膜的反应温度,缩短反应时间,实现低温快速成型等方面。

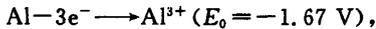
目前,国内外对在稀土转化膜成膜工艺中的添

加剂的研究较少,对加入添加剂后的成膜机理的研究更是几乎没有.事实上,成膜添加剂对提高成膜效率的作用明显,笔者所在的课题组在常温下,在以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为主盐, KMnO_4 为氧化剂的基础上,再加入促进剂,成膜时间可由未加入时的 30 min 缩短到 5 min,膜的颜色金黄、均匀且耐腐蚀性优良.

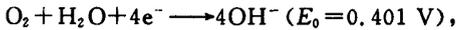
2.4 稀土转化膜的成膜机理

目前,对于成膜机理方面的研究还不够深入,较多的说法是阴极控制理论^[12],即铈转化膜阻止了 O_2 和电子在铝合金表面和溶液之间的转移,阴极的还原反应被控制,使铝合金的耐腐蚀性提高.

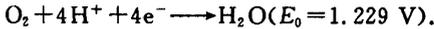
由于铝合金中含有其他微量元素,加上表面凹凸不平,因此,在铝合金的局部容易形成微电池,微阳极 Al 的溶解,



微阴极发生吸氧反应以及氧化剂的还原反应:



在酸性较强的溶液中:



由于生成 OH^- ,微阴极附近的 pH 上升,使得基体表面的氧化铝不断被溶解,形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$;溶液中的 Ce^{3+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$,但由于 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的溶解度比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 低一个数量级,因此 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 优先沉淀在铝合金基体上,在铝合金的表面上不断地进行着 Al 的溶解和 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的沉淀,直到整个铝合金表面被含铈元素的转化膜所覆盖.铝合金表面被含铈元素的转化膜覆盖后其耐腐蚀性能明显提高.

在含有强氧化剂的处理液中,稀土转化膜中的铈以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的形式存在.武高辉^[19]的研究指出: Ce^{3+} 在含有 O_2 的溶液中不稳定,会自动转化成 Ce^{4+} ,稀土转化膜的内层是 $\text{Ce}(\text{OH})_3$,外层为 $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

不少研究表明,覆盖有稀土转化膜的铝合金其阳极反应也得到了抑制,如 Al6061 铝合金经 Ce-Mo 转化膜处理^[20]后,在 0.5 mol/L NaCl 溶液中,材料的腐蚀电位提高,阳极溶解电流密度降低.

成膜机理还有一些方面有待进一步的研究,如在含有氧化剂的稀土处理溶液中,氧气有没有参加到氧化还原反应中;成膜促进剂提高成膜速率的机理等.

2.5 稀土转化膜处理技术存在的问题

铝合金表面稀土转化膜处理技术是最具发展前景的无铬处理工艺,但现有的稀土转化膜处理技术仍存在一些问題:

(1)有些处理工艺的温度较高,步骤繁琐,影响了实际应用,如熔盐浸泡工艺.

(2)虽然单一浸泡法的工艺简单,但成膜速率慢,成膜时间长,不适合工业化生产.

(3)含氧化剂、成膜促进剂的稀土转化膜处理工艺,存在稀土处理溶液不稳定的问题.

3 结 语

无铬化处理技术是铝合金表面处理技术的重要发展方向,稀土处理作为一种重要的无铬化处理技术,被视为最有希望取代铝型材铬酸盐化学转化处理的替代方法.我国拥有丰富的稀土资源,应加强这方面的研究.含有氧化剂和成膜促进剂等的稀土处理溶液,能在低温下快速成膜,处理液的排放对环境没有污染,有望从实验室走向工业化生产.目前,对于铝合金稀土转化膜的耐腐蚀机理的研究还不够,限制了其工艺上的突破.

参考文献:

- [1] BENJAMIN S Y. Prepaint treatments for aluminum [J]. *Met Finish*, 1986, 84 (7): 11-14.
- [2] 王双红,刘常升,单凤君.铝及其合金无铬钝化的研究进展[J].*电镀与涂饰*, 2007, 26(7): 48-51.
- [3] WILCOX G D, GABE D R, WARWICK M E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions[J]. *Corrosion Science*, 1988, 28(6): 577-587.
- [4] 尹延红,佟国栋,刘海峰.压铸镁合金表面处理工艺研究[J].*特种铸造及有色合金*, 2004(1): 53-54.
- [5] BUCHHEIT R G, DREWEN C A, MARTINEZ M A, et al. Chromate-free corrosion resistant conversion coatings for aluminum alloys[C]//*Proceedings of Annual Meeting & Exhibition of the Minerals*. [S. l.]: *Metals and Materials Society*, 1995: 173-182.
- [6] 郑辅养,丁红波,马廷椿,等.铝合金上锂盐抗蚀层的研究[C]//*中国腐蚀与防护学会成立二十周年论文集*.北京:中国腐蚀与防护学会, 1999: 150-152.
- [7] 刘昕,朱雪梅,张彦生. Fe-30Mn-2.7Si 合金单宁酸化学转化膜研究[J].*大连铁道学院学报*, 2006(10): 65-69.

- [8] 王济奎,刘宝春,蔡璐,等. A3 钢表面的单宁酸化学转化膜[J]. 南京化工大学学报, 1996, 18(3): 54-57.
- [9] BECCARIA A M, CHIARUTTINI L. The inhibitive action of metacryloxy-propylmethoxy xysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions [J]. Corrosion Science, 1999, 41 (5): 885-899.
- [11] HINTON B R W. Cerium conversion coating for the corrosion protection of aluminium[J]. Materials Forum, 1986,9(3): 162-173.
- [12] AMOTT D R A. XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy[J]. Applications of Surface Science, 1985,22(23): 236-251.
- [13] 刘伯生. 铝及铝合金上铈转化膜的研究[J]. 材料保护, 1992,25(5): 16-19.
- [14] 陈根香,曹经情,吴纯素. 铝合金上铈氧化膜形成的电化学研究[J]. 材料保护, 1995,28(3): 1-3.
- [15] 李久青,田虹,卢翠英. 铝合金稀土转化膜的碱性成膜工艺[J]. 材料保护, 1998,31(9): 11-13.
- [16] 陈东初,吴桂香. 铝合金环境友好型非铬化学转化表面处理技术的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(5): 33-36.
- [17] DAMBORENEA A D. Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings[J]. Electrochimica Acta, 2008,53:7760-7768.
- [18] 郭超,石铁,左禹,等. 铝合金稀土转化膜成膜因素对膜层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2006,9(9): 44-47.
- [19] WU Gao-hui, WANG Chun-yu, ZHANG Qiang. Characterization of Ce conversion coating on Gr-f/6061 Al composite surface for corrosion protection[J]. Alloy and Compounds, 2008,461:389-394.
- [20] 王继徽,蒋忠锦,孙际琪. 铝合金表面稀土转化膜成膜机理初探[J]. 湖南大学学报, 2000,27(4): 31-34.
- [21] MANSFELD F. The Ce- Mo process for the development of a stainless aluminum [J]. Electrochimica, 1991, 37(12): 2277.

The development of environmentally friendly aluminum alloy chemical conversion surface technology

GONG Wei-hui, CHEN Dong-chu, LI Wen-fang, CHEN Dan-ming

(School of Material engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this paper common chromium-free chemical conversion film treatment technology and the development of aluminum alloy rare earth surface conversion film are introduced, also the mechanism of aluminum alloy surface rare earth chemical treatment is summarized. It has rich rare earth resource in our country, so developing environmentally friendly aluminum alloy surface rare earth treatment technology is significant, which can extend the application in industry.

Key words: aluminum alloy; rare earth; surface treatment; chromium-free