铝合金表面硅酸盐转化膜研究

李晓杰，郭瑞光
（西安建筑科技大学，西安 710055）

[摘 要] 采用硅酸盐方法对铝合金(3A21)进行表面处理，以盐雾测试作为评价其防腐效果的方法，优化了转化液中各个组分的浓度配比和工艺参数；同时讨论了添加剂对其防腐效果的影响。实验结果表明，硅酸钠的浓度对转化反应有很大的影响，添加剂对提高其防腐能力有一定的效果。

[关键词] 铝合金；硅酸钠；防腐；盐雾测试
[中图分类号]TQ153.1 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)02-0064-03

Silicate Conversion Coatings on the Surface of Aluminum

LI Xiao-jie, *GUO Rui-guang*
(Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

[**Abstract**] A silicate method of aluminum alloy (3A21) surface treatment was studied. We used salt spray as an evaluation of its anticorrosion effect, and optimized the ratio of the various components of the conversion liquid and process parameters of the conversion. We also discussed the effect of the additives on anticorrosion. The study shows that the concentration of silicate has great affect on conversion consequence and the additive has a certain effect on enhancing the effect of aluminum's anticorrosion.

[**Key words**] aluminum; silicate; anticorrosion; salt spray test

铝的密度小，比强度大，耐蚀性好，所以铝合金非常受航空工业的青睐。铝合金还有其它许多优点，诸如导热和导电性能高，可焊，塑性好，易于加工成形以及优良的表面装饰性能等。但是由于铝的标准电极电位较负，在当中的使用过程中常会发生腐蚀。为了提高其耐蚀性，以往通用的技术是铬酸盐钝化处理[1-2]。我国于2007年3月1日起执行欧盟RoHS指令，取消拥有百年历史的金属表面铬酸盐处理传统工艺，开发其替代技术的任务已经非常迫切地摆在科学工作者的面前[3]。目前，铝合金的无铬处理方法主要有：稀土转化、高锰酸盐、锆钛盐、硅烷、钴盐转化膜、锂盐和有机酸转化处理等，但无一种工艺可以完全代替铬酸盐处理。根据文献[4]报道，硅酸钠是一种良好的缓蚀剂，并在一定条件下可以在铝合金表面生成非聚态的硅酸盐保护膜。结合盐雾试验、显微金相等，研究讨论了硅酸钠的缓蚀作用，成膜条件，以及添加剂的作用。

1 实验

实验材料为工业铝(3A21)，尺寸为80 mm×30 mm×1 mm。转化液组成为硅酸钠＋添加剂(EDTA二钠，主要成分为乙二胺四乙酸二钠)。

转化工艺为：脱脂→刻蚀→出光→转化处理→干燥。每步之后经过去离子水进行清洗。本实验采用的清洗剂是5%(质量分数，后同) Turco 4215 NC-LT，在温度60～70 ℃条件下清洗6～10 min；刻蚀工艺采用5%～10%的NaOH溶液，温度60～70 ℃，碱蚀5～6 min；出光工艺采用的是10%的HNO_3溶液，常温6～7 min。

耐蚀性测试采用GB/T 10125-1997，用BM-4XC金相显微镜(上海彼爱姆光学仪器制造有限公司)对膜层的表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 转化液组成的影响

2.1.1 硅酸盐

在转化液当中，硅酸钠起主要的缓蚀作用。图1为在转化液中硅酸钠的含量与铝合金耐盐雾时间关

[收稿日期]2009-11-09；[修订日期]2010-01-15
[基金项目]陕西省自然科学研究计划项目(SJ08-ZT05)；陕西省教育厅专项科研计划(08JK324)
[作者简介]李晓杰(1984－)，男，山东人，硕士研究生，主攻工业污染防护。
[通讯作者]郭瑞光(1962－)，男，江西人，博士，教授，主要研究方向为工业污染防护、环境材料、水污染控制。

系。在不同质量浓度(5 ～100 g/L)的硅酸钠的转化液中,研究表明硅酸钠对铝合金的缓蚀效果随着硅酸钠的浓度的升高有先上升后下降再上升的趋势,这同王成,江峰[5]等人的研究结果是一致的。主要原因是:硅酸钠浓度较低时(5～10 g/L),水解使溶液呈现的碱性太低,无法使铝合金表面适当的溶解,因此无法在铝合金表面生成钝化膜。而硅酸钠浓度太高时(＞20 g/L),水解使溶液呈现的碱性太强,使铝合金表面过度刻蚀,亦使得铝合金表面无法生成钝化膜。而只有硅酸钠浓度在 10～60 g/L 的范围时(pH＞11～12),使得铝合金表面既适当的溶解,溶解产生的 Al^{3+} 与水解产生的 SiO_3^{2-} 反应生成硅铝酸盐膜将铝合金表面覆盖,从而起到进一步抑制铝合金点蚀的作用[6]。最佳硅酸钠的量定为 12 g/L。

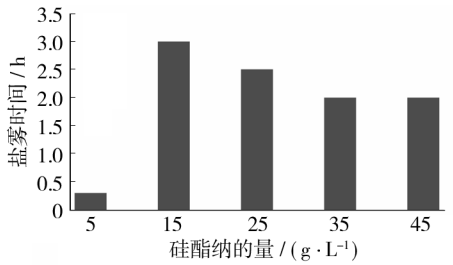


图 1　硅酸钠的量与盐雾时间的关系

Fig. 1 The relationship between silicate content and salt spray time

2.1.2　添加剂

图 2 为硅酸钠加添加剂的量与铝合金耐盐雾时间关系。添加剂(EDTA 二钠)的加入对转化液的缓蚀效果有一定的促进作用。从图中可以看出:添加剂的量应与硅酸钠的量相当,当添加剂过多时,缓蚀效果下降。这是由于当 EDTA 二钠的量适当时,EDTA 会络合铝合金反应过程中产生的杂质成分,形成质量较好的转化膜,从而提高铝合金的耐蚀能力。

$$[Al^{3+}]+Y \rightleftharpoons [Al^{3+}]Y$$

$$\alpha_{Al}=23.3$$

$$\lg K_{AlY}=16.3$$

$$\lg\alpha_{Y(H)}=0.04$$

$$\lg K_{AlY'}=\lg K_{AlY}-\lg\alpha_{Y(H)}-\lg\alpha_{Al}$$

式中:Y 为 EDTA,M 为金属离子,α_M 为副反应系数,K_{MY} 为 Y 与金属离子的配合物的稳定常数,$\alpha_{Y(H)}$ 为酸效应系数,$K_{MY'}$ 为条件稳定常数[7]。

经计算条件稳定常数 $\lg K_{AlY}$ 为 16.33,同理,$\lg K_{FeY}$ 为 8.36,$\lg K_{CuY}$ 为 15.56,表明在 pH 为 11.5 的碱性转化液中 EDTA 可以有效地络合 Cu^{2+} 等杂质。而当 EDTA 二钠的浓度过高时,EDTA 络合 Al^{3+} 影响过强,同 SiO_3^{2-} 产生竞争作用,不利于硅铝酸盐膜层的生成,从而降低了其耐蚀能力。

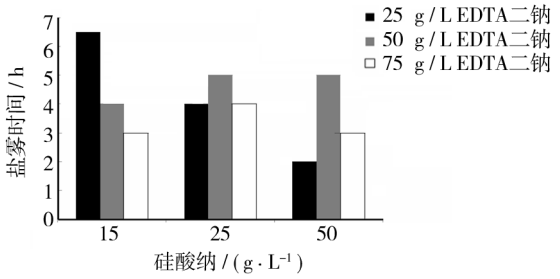


图 2　硅酸钠添加剂联合影响

Fig. 2 The effect of silicate and additive contents

2.2　操作条件对转化效果的影响

通常 pH 对转化效果有很大的影响。铝合金表面的成膜过程是一个表面溶解,生成新膜的过程,因此只有 pH 在适合范围下铝合金表面才会产生溶解。由于硅酸钠是一种强碱弱酸盐,pH 过低时的水解作用会析出 $H3SiO_4^-$ 和 H_4SiO_4 以及 $H_5SiO_4^+$,经过聚合作用会生成多聚体而产生凝胶[8]。结果使缓蚀剂的有效成分大大降低而无法在铝合金表面成膜。实验过程中注意到,当 pH 低于 10 时转化液便会产生大量淡蓝色的凝胶,因此确定形成转化膜的 pH 应大于 10。若 pH 过高(＞12),对铝合金表面的刻蚀作用过强,亦无法在铝合金表面产生转化膜膜层。由于 pH 可以影响硅酸钠的水解平衡,因此最佳的 pH 范围既能够防止硅酸钠过量水解产生凝胶而使有效成分损失,又能够在铝合金表面产生一定的刻蚀作用,从而在铝合金表面产生转化膜。因此,转化反应在 pH 为 11.5 左右为最佳。

通过控制溶液 pH 为 11.5,分别做了常温到 85 ℃之间的不同温度条件下试样的转化效果的对比实验,见图 3。研究结果表明,最佳的成膜温度为 65～70 ℃。温度高于 70 ℃时,由于温度过高铝合金会在高温下产生溶解,从而不利于转化膜形成。

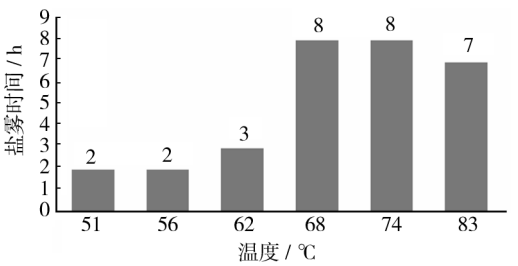


图 3　温度的影响

Fig. 3 The effect of temperature

在 pH 为 11.5 的转化液中,转化时间取 2～15 min 之间的多个点进行研究,研究发现最佳的转化时间为 10 min 左右,见图 4。时间短则防腐效果比较差,时间过长防腐效果则开始下降,由于成膜需要一个过程,因此时间过短则无法完成成膜反应。对于时间过

长防腐效果下降的现象，目前还没有得到一个合理的解释，还有待于进一步的实验分析。

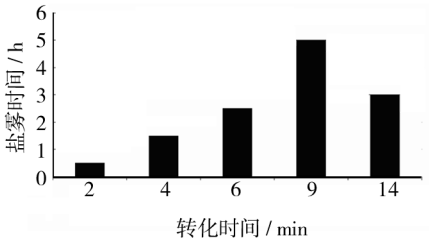


图 4 转化时间的影响

Fig. 4 The effect of conversion time

2.3 腐蚀试验

将预处理过后的 3A21 基材同转化处理后的试片一同放入盐雾试验箱中，发现只经预处理的 3A21 基材 30 min 表面产生黑色腐蚀，而经过硅酸钠处理(15 g/L 硅酸盐，25 g/L 添加剂即 EDTA 二钠，pH 11.5，65 ℃)的试片盐雾时间可达到 10 h 表面没有变化，10 h 之后表面出现不明显的变暗，并未出现点蚀，表明经过转化后可以在铝合金表面起到明显的防腐作用，并且可以有效地抑制铝合金表面点蚀的产生，这同王成、江峰[5]等的研究结果是一致的。

表 1 不同试片的耐盐雾时间

Tab. 1 Salt spray resistance of different samples

t/h	空白	硅酸钠	硅酸钠＋添加剂
0.5	腐蚀	未腐蚀	未腐蚀
4～5		黑色腐蚀	未腐蚀
10		黑色腐蚀＋点蚀	局部黑色腐蚀

图 5 为铝合金基体经前处理之后在盐雾下 30 min 的试片表面和电子显微金像。由图 5 可以看出，铝合金表面出现大量的点蚀和严重的斑状腐蚀。从图 6 可以看出，经过转化液处理之后的试片在经 13 h 的盐雾处理后，也已经出现明显的腐蚀现象。相对于图 5 可以明显的看出，经转化液处理之后的试片表面未有点蚀出现，而是有大量的黑色斑状腐蚀出现。

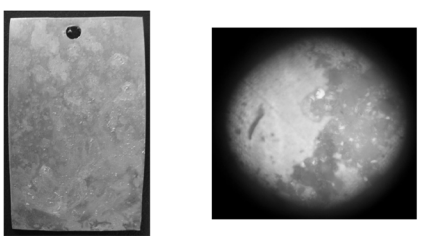


图 5 铝合金基体 30 min 盐雾(×800)

Fig. 5 Appearance and met allograph of aluminum after 30mins salt spray

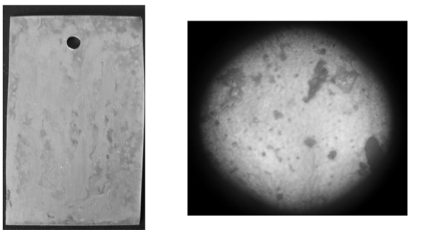


图 6 转化处理铝合金 13h 盐雾后(×800)

Fig. 6 Appearance and met allograph of treated aluminum after 13 hours salt spray

3 结论

1) 采用硅酸钠为主盐对铝合金表面进行转化处理，溶液成分和工艺操作条件为：15 g/L 硅酸盐，25 g/L 添加剂(EDTA 二钠)，pH 11.5，65 ℃，时间 10 min。EDTA 二钠的作用是络合反应过程中铝合金基体溶解出来的杂质元素，从而形成一个新的杂质相对较少的转化膜层，提高铝合金的耐蚀能力。

2) 虽然硅酸钠价格低廉、环保无污染，但铝合金表面经过硅酸钠转化处理后，其表面的防腐性能还达不到工业应用标准要求。因此，该方法必须同其它转化膜处理方法结合使用。

[参 考 文 献]

[1] 吴纯素. 化学转化膜[M]. 北京：化学工业出版社，1988.

[2] Chang Chun-chao, Wang Chiung-chi. Using ToF-SIMS and EIS to Evaluate Green Pretreatment Reagent: Corrosion Protection of Aluminum Alloy by Silica/Zirconium/Cerium Hybrid Coating [J]. Applied Surface Science, 2008, 25:1531－1533.

[3] 全国电工电子产品与系统的环境标准化工作组. 电工电子产品与系统的环境标准化工作指南——欧盟 WEEE 和 RoHS 指令应对方略[M]. 北京：中国标准出版社，2006.

[4] 余存烨，铝的缓蚀剂(下)[J]. 化学清洗，1997，13(4)：28－32.

[5] 王成，江峰. 硅酸钠对铝合金的缓蚀作用及对腐蚀疲劳寿命的影响[J]. 腐蚀与防护，2000，21(10)：435－438.

[6] 张晓峰. 巴比妥钠对铝合金在 NaCl 溶液中缓蚀作用的研究[D]沈阳：沈阳工业大学 1998.

[7] 华东理工大学，等. 分析化学[M]. 北京：高等教育出版社，2005.

[8] 李雪，赵海雷. 硫酸水玻璃体系的成胶特点[J]. 化工学报，2007，58(2)：501－506.