P2 缓蚀剂处理铝合金的耐腐蚀性能研究

冯晋尧[1]，曲丰作[1]，徐同宽[1]，王大鹜[1]，吴爱华[2]

（1.大连工业大学 轻工与化学工程学院，辽宁 大连 116034；
2.北京大学 深圳研究生院，广东 深圳 518000）

摘 要：目的 通过加入一种合成缓蚀剂提高锆化液防锈性能。**方法** 将 P2 缓蚀剂磷酸三乙醇胺加入到锆化液中处理铝合金，使其表面形成一层新型锆化膜。用扫描电镜(SEM)分析处理后样品放大 20 000 倍的表面，并与原液处理的样品进行对比，通过能谱(EDS)及 XRD 分析微团成分，辅助使用硫酸铜点滴试验判断耐腐蚀能力的增强程度，并用百格试验测试处理后表面对漆膜的附着力变化，通过酸性盐雾试验(CASS)分析新型锆化膜处理后的附着力变化程度。**结果** 使用加入 P2 缓蚀剂的锆化液的辅助硫酸铜点滴实验，较原样颜色变化所用的时间提高了 48 s，用加入缓蚀剂的锆化液处理的样品中，氧元素较原样品中氧元素减少了一半，判断微团为氧化微团且在加入缓蚀剂的锆化液处理后大量减少，百格实验效果相当，能通过 480 h 的 CASS。**结论** 使用添加 P2 缓蚀剂的锆化液处理铝合金，能增强其耐腐蚀性能。

关键词：铝合金；防锈；锆化液；缓蚀剂；锆化膜；氧化微团；耐腐蚀

中图分类号：TG174.42 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)05-0214-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.033

Corrosion Resistance of P2 Inhibitor Treatment of Aluminum Alloy

FENG Jin-yao[1], QU Feng-zuo[1], XU Tong-kuan[1], WANG Da-zhi[1], WU Ai-hua[2]

(1.School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;
2.Shenzhen Graduate School of Beijing University, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Objective To improve the rust resistance of zirconium solution by adding a composite corrosion inhibitor. **Methods** By adding phosphoric acid triethanolamine P2 corrosion inhibitors to the zirconium solution for treatment of aluminum alloy, a layer of new zirconium film was formed on the surface. Scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the surface of the sample after magnifying 20000 times, and compared with concentrate processing samples. Energy spectrum (EDS) and XRD were used to analyze the components, auxiliary copper sulfate spot test was used to determine the enhancement

收稿日期：2016-01-27；修订日期：2016-03-02

Received：2016-01-27；**Revised**：2016-03-02

基金项目：住房和城乡建设部科学技术项目计划(2014-K4-034);辽宁省自然科学基金项目(201202012); 辽宁省教育厅科学研究项目(L2011279)

Fund: Supported by the Department of Housing and Urban-rural Development of Science and Technology Project Plan(2014-K4-034) ,Liaoning Province Natural Science Fund Project (201202012) and Liaoning Province Education Department Scientific Research Project (L2011279)

作者简介：冯晋尧(1993—)，男，硕士研究生，主要研究方向为金属处理剂。

Biography：FENG Jin-yao (1993—), Male, Master graduated student, Research focus: metal treatment.

通讯作者：曲丰作(1973—)，男，硕士，副教授,主要研究方向为金属涂装工程。

Corresponding author：QU Feng-zuo(1973—), Male, Master, Associate professor,Research focus:metal coating engineering.

degree of corrosion resistant ability, the lattice test was used to test the adhesion changes of the paint film after surface treatment, and the acidic zirconium salt spray testing (CASS) was used to analyze the adhesion changes of the new zirconium film after processing. **Results** The results of auxiliary copper sulfate spot test by adding P2 corrosion inhibitor of zirconium fluid indicated that, the time of the same color change increased 48 s. The oxygen element in the samples which were added P2 corrosion inhibitor of zirconium fluid reduced one time than the original sample. The micelle was identified as oxide micelle, and significantly reduced after treatment by the corrosion inhibitor of zirconium fluid. The lattice test had the equal results, and could pass 480 h CASS. **Conclusion** of zirconium solution adding P2 corrosion inhibitor treatment can enhance the corrosion resistance of aluminum alloy. The corrosion resistance of aluminum alloy can be enhanced by adding P2 corrosion inhibitor to the zirconium solution.

KEY WORDS: aluminum alloy; rust prevention; zirconium solution; corrosion inhibitor; zirconium film; oxide micelle; corrosion resistance

铝合金具有易加工、耐久性高、适用范围广的优点[1—2]，广泛应用于各个领域。因此，铝合金的防腐蚀[3—7]问题越来越引起人们的注意。环保型前处理技术就成为近年来研究的热点。与铬酸盐钝化工艺和磷化技术相比,锆化技术具有环保、操作简单等优点[8]。国外对锆化技术的研究主要集中在镁合金方面，即在镁合金表面通过锆化技术形成锆化膜,从而达到防腐、增加与涂层的结合力的目的[9—10]。国内对锆化技术[11—12]的研究起步较晚,对铝合金的防腐研究大多数还停留在磷化技术上[13—14]。缓蚀剂是一种具有防锈功能的助剂,体系中加入合适的缓蚀剂能大大提高锆化技术处理金属的能力,对于提高药液的防锈性能，P2 缓蚀剂（磷酸三乙醇胺及其他有机助剂混合物）是一种较好的可以替代亚硝酸钠的产品。

本文使用一种含有 P2 缓蚀剂的锆化液处理铝合金[15—16]。P2 缓蚀剂可以用在不同 pH 的锆化液中,改造锆化液性能,使铝板表面形成一层复合锆化膜。通过加入 P2 缓蚀剂锆化液,与原锆化液来处理铝合金并进行性能对比,用 SEM 和 EDS 观察锆化处理后铝板的微观形貌和成分,用硫酸铜点滴试验对膜层的耐腐蚀性进行测试,用盐雾试验和水煮百格实验测试膜层耐腐蚀性能与漆粉的附着力。

1　实验

实验所用材料为 A6 系列铝合金，其组成（以质量分数计）为：Al 98%，Si 0.4%，Fe 0.14%，Cu 0.004%，Mn 0.003%，Mg 0.48%，Cr 0.001%，Zn 0.001%，Ti 0.01%。将基材制成规格为 15 mm × 15 mm × 1 mm 的试样，用酸洗液处理，然后用去离子水清洗干净。

锆化液主要成分为氟锆酸、水溶性高分子、其他助剂等。酸洗液主要成分为硫酸、氢氟酸、硝酸等。硫酸铜点滴液主要成分为:41 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，35 g/L NaCl，0.1 mol/L HCl。缓蚀剂中醇胺类、磷酸、氢氧化铝的质量比为 15∶7∶9.5。

醇胺类与磷酸先按配比加入容器并加入一定量的水,升温至 60 ℃,加入一定比例的氢氧化铝,共同升温至 100 ℃,合成 20 min 即可制得 P2 缓蚀剂。锆化膜成膜过程为：铝合金样片→酸性溶液脱去表面的氧化膜→去离子水洗→锆化液中锆化成膜 1 min→去离子水洗 1 次→120 ℃烘干。新型锆化膜成膜过程为：铝合金样片→酸性溶液脱去表面的氧化膜→去离子水洗→P2 锆化液中锆化成膜 1 min→去离子水洗 1 次→120 ℃烘干[17—18]。

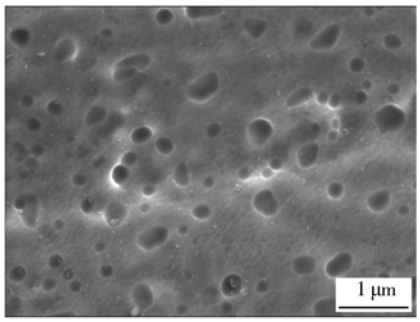
通过 JSM-6460LV 扫描电镜观察铝板表面转化膜的表面微观形貌,并用能谱来分析铝板表面的元素变化。采用硫酸铜点滴试验法对锆化膜进行耐蚀性检测。在锆化表面滴 1 滴硫酸铜溶液，观察液滴从天蓝色变为浅黄色或者淡红色的时间。利用百格试验检测附着力，参照 GB/T 9286—1998 规定。在样板上划“×”型划痕，根据规定，进行人造酸性盐雾试验。溶液为 5%(质量分数)NaCl，用冰乙酸将 pH 调至 3.0 ~ 3.1。盐雾箱温度控制在(35 ± 2)℃，将样板划痕暴露在盐雾中 480 h 后，取出样板用温水清洗，40 ℃干燥后观察划痕处腐蚀现象。

2　结果与讨论

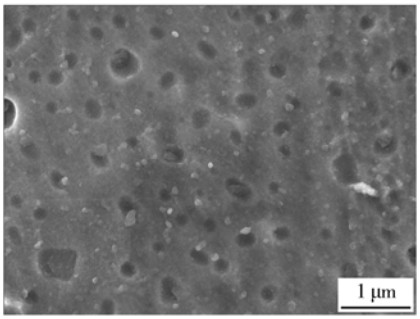
2.1　表面微观现象

图 1a 为铝板表面缓蚀锆化处理后的 20000 倍 SEM 图，图 1b 为锆化后铝板表面 20 000 倍 SEM

微观形貌。从图 1a 中可以看出，锆化后的铝板表面的颗粒状物质较多且颗粒物比较密集，而图 1b 中处理得比较干净，表面颗粒物明显减少，说明锆化后的表面仍有锈迹微团三氧化二铝生长。P2 缓蚀锆化后表面与铝表面形成一层吸附膜，电镜扫描对象为较均匀的铝材表面，虽然仍有锈蚀颗粒物三氧化二铝生长，但量却大大减少，锈蚀情况在缓蚀剂添加后大大减少。



a　缓蚀锆化



b　锆化

图 1　铝板表面的 SEM 图

Fig.1 SEM diagram of the surface of the aluminum plate

对铝合金表面进行能谱 EDS 分析，加入缓蚀剂前的 Al、O 元素的原子数分数分别为 74.73%和 3.62%，而加入 P2 缓蚀剂锆化处理的铝合金表面 EDS 能谱分析显示的 Al、O 元素的原子数分数分别为 78.85%和 1.70%，其中氧元素的原子数分数减少了一半。通过此变化来确定 20 000 倍 SEM 之后的密集表面小颗粒物为生长的三氧化二铝锈迹微团。O 元素的含量大大增加，说明锆化膜与加入 P2 缓蚀剂后的络合膜，表面生长的颗粒物主要为三氧化二铝锈蚀微团。

对铝合金表面膜层进行 XRD 分析，结果如图 2 及图 3 所示。可以看出，在 XRD 分析中铝合金板面主要为铝，有少量三氧化二铝，但仍较原锆化液处理后略有降低，不如 EDS 元素分析直观。

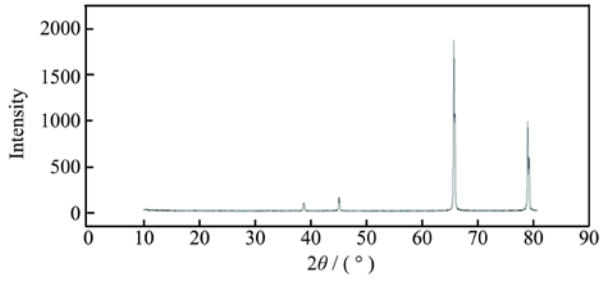


图 2　锆化后的铝板表面的 XRD 图

Fig.2 XRD diagram of the surface of the aluminum plate after the zirconium

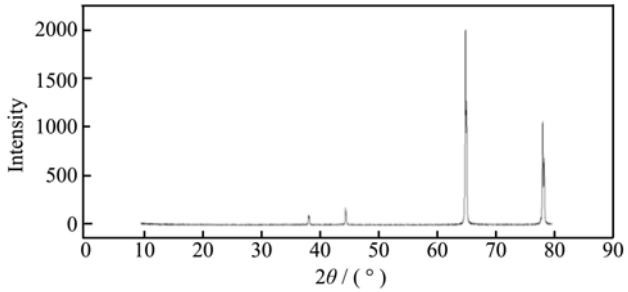


图 3　缓蚀锆化后的铝板表面的 XRD 图

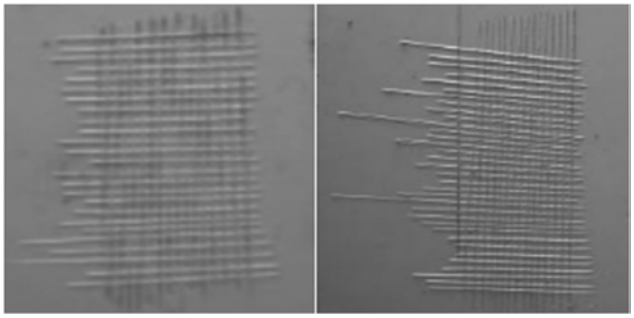
Fig.3 XRD diagram of the surface of the aluminum plate after the corrosion zirconium

2.2　硫酸铜点滴试验

硫酸铜点滴试验主要是通过点滴液的变色时间的长短，判断耐腐蚀得强弱。变色时间短，则耐腐蚀性弱；变色时间长，则说明耐腐蚀性强。此方法可宏观比较加入缓蚀剂前后两样板的耐腐蚀能力变化。结果表明，缓蚀锆化后铝合金的点滴时间为 98 s，锆化的时间为 50 s，说明缓蚀后铝合金的耐腐蚀性增强。

2.3　附着力测试

图 4 是高压水煮法与百格法测试附着力的测试结果，a 图为缓蚀锆化铝板的高压水煮后划百格的测试结果，b 图为锆化铝板高压水煮后划百格的测试结果。高压水煮以后，缓蚀锆化和锆化的铝板表面几乎没有任何变化。计算百格实验的剩余格数，格数越多附着力越好，在划过百格后进行对比。从图中可以看出：锆化的铝板和缓蚀锆化处理的铝板没有脱落，说明锆化膜和新型锆化膜均与漆层具有良好的附着力，处理的铝板与漆粉的结合力无太大变化。



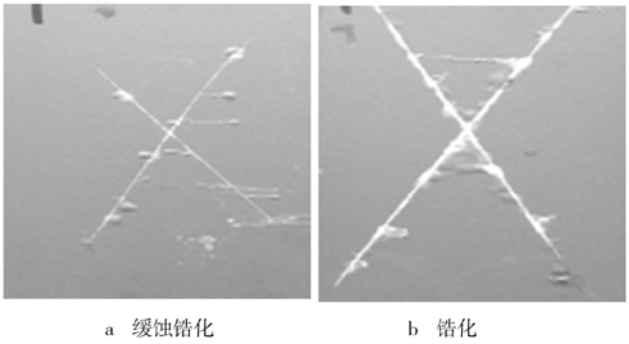
a　缓蚀锆化　　b　锆化

图 4　附着力测试结果

Fig.4 Adhesion test results

2.4　耐盐雾测试

铝板表面的新型锆化膜是由含锆及缓蚀络合的化合物组成的，有利于提高与漆粉的结合力的纳米薄膜，从而提高整体的耐腐蚀性。盐雾试验是模拟产品实际生产中所遭受环境腐蚀的过程。图 5 为缓蚀处理前后的铝合金经过 480 h 酸性盐雾试验的结果，a 图为缓蚀锆化铝板的盐雾实验结果，b 图为锆化铝板的盐雾实验图。从图中可以看出，缓蚀锆化铝合金的划痕处表面没有观察到明显的缝隙扩蚀、溶胀现象，缝隙处也没有生锈、起泡等现象出现。锆化铝板的划痕处表面可以观察到缝隙扩蚀和起泡现象。说明缓蚀锆化膜会提高铝基体的耐腐蚀性能，整个处理过程中表现出优异的耐腐蚀性能，经缓蚀锆化处理后的铝合金可以通过 480 h 的盐雾试验。



a　缓蚀锆化　　b　锆化

图 5　480 h 盐雾试验的结果

Fig.5 Results of salt spray test for 480 h

3　结论

1) 铝合金缓蚀锆化工艺处理形成的 P2 锆化膜用作漆前打底膜，具备了更优秀的防锈性能。

2）与未加入的锆化液相比，加入 P2 缓蚀剂的锆化液的缓蚀性能在微观角度上有明显的改善。

3）铝合金表面的晶粒主要为三氧化二铝微团。

4）P2 缓蚀剂在处理铝合金后，使之具备了更好的防锈性能。

5）缓蚀锆化的铝合金在前处理过程中具备了更优秀的耐腐蚀性能，在喷漆之前的烘干过程中由于加入磷酸盐分散剂表现出更加明亮的金属光泽，消除了其表面出现黑色小斑点的生产状况。

参考文献

[1] 樊洵.锆基转化膜在连续涂装生产中的研究及应用[D].大连:大连工业大学, 2014.
FAN Xun. Zirconium Base Conversion Coating Research and Application in the Production of Continuous Coating [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.

[2] 王耀祖.ST12 型冷轧板涂装前处理的研究[D].大连:大连工业大学,2014.
WANG Yao-zu. Coating Pretreatment of ST12 Type Manufacture Research [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.

[3] 王一建,钟金环,黄乐.金属工件涂装前处理技术的现状与展望[J].涂料工业,2009, 12:24—27.
WANG Yi-jian ZHONG Jin-huan, HUANG Le. The Metal Workpiece Coating Pretreatment Technology Present Situation and Prospect [J]. Journal of Coatings Industry, 2009, 12:24—27.

[4] CHIDAMBARAM D, CLAYTON C R, HALA DA G. The Role of Hexafluorozirconate in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminumalloys[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(4): 2862—2871.

[5] WILCOX C D, WHARTON J A. A Review of Chromate-free Passivation Treatments for Zinc and Zinc Alloys [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1997, 75(6): 140—145.

[6] 张高会,黄国青,徐鹏.铝及铝合金表面处理研究进展[J].中国计量学院学报, 2010, 5(2):174—178.
ZHANG Gao-hui, HUANG Guo-qing, XU Peng. Aluminum and Aluminum Alloy Surface Treatment Research Progress [J]. Journal of China Institute of Metrology, 2010, 5 (2): 174—178.

[7] 郭颖浩. 低污染中温锌系磷化的研究[J].大连工业大学学报, 2011, 30(1): 54—58.
GUO Ying-hao. Low Pollution Medium Temperature Zinc Series Phosphating Research [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2011, 30 (1): 54—58.

[8] 史雅靖.烷基咪唑啉季铵盐类离子液体在金属表面前处理工艺中的应用[D].大连: 大连工业大学,2014.
SHI Ya-jing. Alkyl Imidazoline Quaternary Ammonium Salt Type of Ionic Liquid in Front of the Metal Surface

Treatment Technology[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014:3—7.

[9] PUOMI P, FAGERHOLM H M, ROSENHOLM J B, et al. Comparison of Different Commercial Pretreatment Methods for Hot-dip Galvanized and Galfan Coated Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 115(8): 70—78.

[10] PHILIP D D, MOLLY M, RICHARD J S. Investigation of Fluoacid Based Conversion Coating on Aluminum[J]. Progress in Organic Coatings, 1998, 34(2): 39—48.

[11] NIKNAHADM, MORADIA N S, MIRABEDINI S M, et al. The Adhesion Properties and Corrosion Performance of Differently Pretreated Epoxy Coatings on an Aluminium Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(12): 1948—1957.

[12] 曹楚南,张鉴清,电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing, An Introduction to the Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002.

[13] 吴敏, 孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J].表面技术, 2003, 32(3): 13—15.
WU Min, SUN Yong. The Research Status of Aluminum and Its Alloy Surface Treatment [J]. Surface Technology, 2003, 32 (3): 13—15.

[14] WILCOX C D. Replacing Chromates for the Passivetion of Zinc Surfaces[J].Transactions of the Institute of Metal Finishing,2003,81(1): 13—19.

[15] GILES T R, GOODREAU BH, FRISTAD W E. An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 1(1):575—581.

[16] DRONIOUN P, FRISTAD W E. Nanoceramic Based Conversion Coating in the Paint Shop[J]. Coating, 2005, 38: 237—239.

[17] OKI M. Studies on Chromium Free Conversion Coatings on Aluminum [J]. Science Application Environment Magazine, 2007, 11(2): 187—190.

[18] 张国忠, 强俊. 新型氧化锆转化膜技术在汽车行业前处理工艺上的应用[J].工业涂装专刊, 2009, 12(4): 6—8.
ZHANG Guo-zhong, QIANG Jun. New Zirconia Conversion Coating Technology in the Automotive Industry the Application of Pretreatment Process [J]. Industrial Coating Special Issue, 2009, 12 (4): 6—8.