

## 铝合金无铬钝化的研究进展

李季,孙杰,安成强

(沈阳理工大学环境与化学工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**[摘要]** 对铝及其合金进行钝化处理是提高其耐腐蚀性的有效手段,铬酸盐钝化处理可显著提高铝及其合金的耐腐蚀性。但六价铬钝化工艺毒性大,对环境污染严重,因此研究开发无毒或低毒的钝化工艺势在必行,开发实用性强、环境友好型铝合金钝化技术是钝化工艺发展的方向。针对国内外几种铝合金无铬钝化处理工艺,包括钼酸盐钝化、含锆溶液钝化、含钛溶液钝化、稀土钝化等工艺的特点及其发展现状进行了详细的阐述。

**[关键词]** 铝合金;无铬钝化;钝化工艺

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)04-0060-03

### Research Development of Aluminium Alloy with Chromate-free Passivation

LI Ji, SUN Jie, AN Cheng-qiang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

**[Abstract]** The passivation treatment can improve the corrosion resistance of aluminium alloy effectively. The chromate passivation is one of the important methods to improve the corrosion resistance of aluminium alloy. Because of the toxicity and environmental pollution for chromate treatment, the low or non toxic passivation treatment becomes imperative. The exploitation of chromate-free passivation which has better practicability and environmental friendly is the developing direction. Several chromate-free passivation methods for aluminium alloy, which consist of molybdatein passivation, zirconate passivation, titanium salt passivation and rare earths passivation, were summarized.

**[Key words]** Aluminium alloy; Chromate-free passivation; Passivation technology

## 0 引言

我国是世界第一大铝生产国,第二大铝消费国。铝合金具有比重小、良好的导热和导电性、反光性强、易于成型加工以及优异的物理化学性能、价格低廉等优点,已广泛应用于航空航天、交通运输、轻工建材等部门,是轻合金中应用最广、用量最多的合金<sup>[1,2]</sup>。然而铝合金在潮湿、含工业气体、燃料气体、盐分和尘埃大气等环境中使用时极易发生点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等形式的破坏<sup>[3]</sup>。铝合金的表面处理是扩大其应用范围,延长其使用期限的关键。

铬酸盐钝化处理可显著提高铝及其合金表面的抗蚀能力,同时该钝化膜对涂层有良好的附着力,加之成本低廉,因而在汽车、机械、家用电器、建筑材料等领域得到了广泛应用。铬酸盐钝化处理是目前广泛使用的方法,但铬酸盐钝化处理液含有对人体及环境极为有害的六价铬,不仅处理过程中会产生污染,而且钝化膜中的六价铬还将导致被处理产品在日后使用及废弃时对环境造成二次污染<sup>[4]</sup>。

随着人们对环境保护意识的增强,六价铬的应用已逐渐受到严格限制。2003年2月13日,欧盟发布了“报废电子电气设备指令”和“关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指

令”。前者从2004年8月13日生效,主要内容是出口至欧盟的10大类共99种电子电气产品回收及处理费用将由生产商自己负担;后者则从2006年7月1日起生效,主要禁止向欧盟销售含铅、汞、镉、六价铬、聚溴二苯醚和聚溴联苯等6种有害物质的电子电气产品,这一指令将涉及8大类共64种产品。这两个限制性的文件就是所谓的“双指令”<sup>[5]</sup>。

研究和开发无毒或低毒的物质以替代铬酸盐钝化工艺势在必行。目前,铝合金无铬钝化已取得了积极的进展,无铬钝化无疑是发展的方向<sup>[6]</sup>。本文就目前国内外研究的几种主要铝合金无铬钝化工艺进行了讨论。

## 1 钼酸盐钝化

钼与铬同属VIA族,钼酸盐是一种低毒无机酸盐,已广泛用作钢铁及有色金属的缓蚀剂和钝化剂<sup>[7]</sup>。湛虹等通过实验得到了铝合金钼酸盐转化膜膜厚与钼酸根离子浓度及溶液pH值之间的关系,同时发现加入偏硅酸钠或偏硼酸钠作协同缓蚀剂,能显著提高铝合金的抗蚀能力<sup>[8]</sup>。王成等研究发现,利用浸渍法可在LY12铝合金表面获得深黄色的钼酸盐耐蚀转化膜<sup>[9]</sup>,该处理工艺简单,成膜速度快,铝合金的耐蚀性大为提高,具有较好的抗点蚀性能。陈东初等采用钼酸盐、高锰酸盐作为成膜氧化剂,研究了铝合金化学转化膜的处理溶液,优化了溶液配方与工艺参数,在铝合金表面制备出有良好耐蚀性的转化膜<sup>[10]</sup>。该处理溶液不含六价铬,符合环保要求,而且成膜速

[收稿日期] 2008-03-24

[HTH][作者简介] 李季(1982-),男,满族,辽宁铁岭人,硕士,研究方向为金属表面处理技术。

度快,可在室温下成膜,膜的耐蚀性能好。

## 2 含锆、钛溶液钝化

含锆溶液代替铬酸盐用于铝基表面的预处理已被确认,锆基无铬钝化液主要含有  $H_2ZrF_6$ , 提供 Zr 和 F。另外,常需加入少量的 HF<sup>[11]</sup>。近来开发的锆基钝化液还包括一些高分子化合物。

Schram T 等研究了铝表面的锆基转化膜的组成和结构等<sup>[12]</sup>。Deck P D 等发明了一种基于  $H_2ZrF_6$  的可自然干燥的无铬钝化液<sup>[13]</sup>。Gal-Or L 等研究出一种可阴极极化处理石墨和钛的锆基处理液,在反应过程中,阴极极化促进  $Zr(OH)_4$  沉淀在表面,而后用升温的办法使其转化为  $ZrO_2$ <sup>[14]</sup>。

日本专利特开平 11-36082 介绍了能提供良好耐蚀性和涂层附着力的铝合金钝化处理液,主要成分为高锰酸盐、水溶性锆化合物及水溶性钛化合物。经过处理后,铝合金基体上可形成含锰等 2 种以上重金属元素化合物的无机复合钝化膜,发明者认为这是钝化膜耐蚀性得以进一步提高的关键<sup>[15]</sup>。

## 3 含钴溶液钝化

Co(II) 和 Co(III) 的络合物均可钝化处理金属 Al、Mg、Zn、Cd 等。Matthias P Schriever 等<sup>[16]</sup> 发明的钝化液含 0.01mol/L 饱和 Co(II) 盐 ( $CoX_2$ , X = Cl、Br、 $NO_3$ 、CN、 $1/2SO_4$  等)、0.03mol/L 饱和硝酸盐和 0.06 ~ 6.00mol/L 乙酸胺。波音公司<sup>[17]</sup> 的处理液中含 Co(III) 盐、 $NH_4$  盐、无机络合剂(如亚硝酸盐等)、水溶性胺类(如 TEA、EDTA 等),经该溶液处理可提高铝合金表面耐蚀性及与漆膜的结合力。该公司的另一种钝化液<sup>[18]</sup> 则含有 0.01mol/L 饱和 Co(III) 络合物  $Me_3[Co(NO_2)_6]$  (Me = Na、K、Li),在 pH 值为 7.0 ~ 7.2 的条件下处理 Al、Mg 等,可以形成表面含钴的氧化膜。

## 4 稀土钝化剂

采用稀土钝化技术对铝合金进行表面处理,可在铝合金上获得具有良好防蚀效果的稀土钝化膜,显著提高铝合金的抗腐蚀能力。该技术工艺简单,处理剂主要为镧系轻稀土(La、Ce、Pr、Y、Nd 等)的无机盐,它们无毒,生产操作安全,工艺废液直接排放不会污染环境,是一项对环境友好的新的金属表面防蚀处理技术<sup>[19]</sup>。

澳大利亚的 Hinton B R W 和 Arnott D R 等人研究发现,处于腐蚀介质(0.1mol/L NaCl 溶液)中的 AA7075 铝合金,由于溶液中含有少量稀土盐<sup>[20-21]</sup> [ $Ce(CH_3CO_2)_3$ 、 $Ce_2(SO_4)_3$ 、 $CeCl_3$  等]而使腐蚀速率显著降低。而且若预先将试样放入 1g/L  $CeCl_3$  溶液中浸渍处理一定时间,再转入 0.1mol/L NaCl 溶液中,试样的腐蚀同样大为减轻。未经铈盐处理的 AA7075 铝合金的腐蚀速率为  $5.9\mu g/(m^2 \cdot s)$ ,经铈盐处理后仅为  $0.2\mu g/(m^2 \cdot s)$ ,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。

美国的 Mansfeld F 等人开发出了铈-钼联合钝化处理工艺,经此工艺处理的铝合金在 0.5mol/L NaCl 溶液中连续浸泡 30d

甚至 60d,仍不发生点蚀,其耐蚀性已超过传统的铬酸盐钝化处理<sup>[22]</sup>。

在 AA2014 铝合金<sup>[1]</sup>、AA2024 铝合金<sup>[2]</sup>、AA5083 铝合金<sup>[23-25]</sup>、AA2090<sup>[26]</sup> 以及 AA8090 铝合金<sup>[27]</sup> 上的研究也证实了稀土转化膜对这些材料防蚀的有效性。经稀土钝化处理的铝合金,不仅抗均匀腐蚀的能力显著增大,而且抗局部腐蚀的能力也明显提高。

国内在铝合金稀土钝化方面的研究起步较晚,刘伯生<sup>[28]</sup> 和陈根香等<sup>[29]</sup> 于 1992 年和 1995 年先后报道了他们对纯铝、LCP-T6 和 LC4 铝合金所作的稀土钝化实验研究结果,指出这些铝材都因表面形成稀土转化膜而使得其在 NaCl 溶液中的耐蚀性得到显著提高。而后李久青等人<sup>[30-32]</sup> 研究开发出用于铝合金的代号为 P5、SRE 和 T2/T7 的 3 种稀土钝化工艺。工业纯铝经 SRE 工艺处理后,耐蚀性明显提高,可经受 360h 的中性盐雾试验<sup>[31]</sup>。经 T2/T7 工艺处理的工业纯铝和 LF6 铝合金的腐蚀极化电阻比未处理时提高十多倍,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 21d 不发生点蚀,并可承受 504h 以上的中性盐雾试验,而通常铬酸盐处理后的铝合金最多只要求承受 336h 的中性盐雾试验,故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标准<sup>[32]</sup>。近几年,于兴文等人<sup>[33]</sup> 对 LY12 铝合金进行了稀土二次钝化研究,所获得的稀土双层膜的耐蚀性明显优于一次钝化的单层膜。他们还研究了铝基复合材料 Al6061/SiC<sub>3</sub> 表面 4 价铈转化膜的成膜工艺,利用湿热实验、NaCl 溶液浸渍和电化学方法评价了转化膜的耐蚀性能,并与其他类型转化膜作了比较。结果表明,在铝基复合材料 Al6061/SiC<sub>3</sub> 上形成的金黄色稀土转化膜,其耐蚀性优于该材料表面的化学氧化膜和阳极氧化膜。

## 5 结 语

从目前国内外对环保型钝化的研究和试验来看,铝合金无铬钝化已取得了积极的进展,一些无铬钝化工艺在某些方面已经与铬酸盐钝化相当,甚至某些方面还强于铬酸盐钝化。但目前还没有一种无铬钝化工艺能够完全代替铬酸盐钝化工艺。随着环保要求的日益严格,无铬钝化无疑是环保型钝化发展的方向,需要继续努力,不断克服困难,使其能够真正替代铬成为绿色钝化。

### [参 考 文 献]

- [1] Ajit Kumar Mishra, Balasubramaniam R. Corrosion inhibition of aluminum alloy AA2014 by rare earth chlorides [J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1 027-1 044
- [2] Tracey A Markley, Maria Forsyth, Anthony E Hughes. Corrosion protection of AA2024-T3 using rare earth diphenyl phosphates [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(12): 4 024-4 031
- [3] 唐聿明, 燕佳焰, 左禹. 炭板阳极对铝合金表面稀土电沉积转化膜性能的影响[J]. 材料保护, 2007, 40(1): 3-4
- [4] Yu Xingwen, Cao Chunan. Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy [J]. Thin Solid Films, 2003, 423(2): 252-256
- [5] 闫秀. 铝合金表面处理中的清洁生产技术[J]. 机电工程技术,

- 2004, 33(6): 80-82
- [6] 于元春. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 6-9
- [7] Vukovich M S, Farr P G. Molybdate in corrosion inhibition-a review [J]. Materials Performances, 1986, 25(5): 9-18
- [8] 湛虹. 铝合金钼酸盐转化膜[J]. 电镀与环保, 1999, 19(5): 23-25
- [9] 王成, 江峰, 林海潮. LY12 铝合金钼酸盐转化膜研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 130-133
- [10] 陈东初, 黄柱周, 李文芳. 铝合金表面无铬化学转化膜的研究[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 38-39
- [11] Wilcox G D, Wharton J A. A review of chromate-free passivation treatments for zinc and zinc alloys [J]. Trans IMF, 1997, 75(6): B140-B142
- [12] Schram T, Goeminne G, Terryn H, et al. Study of the composition of zirconium free conversion layers on aluminum [J]. Trans IMF, 1995, 73(3): 91-95
- [13] Deck P D, Reichgott D W. Characterization of chromium-free no-rinse prepaint coatings on aluminum and galvanized steel [J]. Met Fin, 1992, 90(9): 29-35
- [14] Gal-Or L, Silberman I, Chain R. Electrolytic ZrO<sub>2</sub> [J]. Electrochem Soc, 1991, 138(9): 1 939-1 942
- [15] Nakada Kazuya, Kawaguchi Motoya, Maeda Kazuhiro. Surface treating solution for light metal or light alloy material [P]. Japan: JP11036082, 1999-02-09
- [16] Matthias P Schriever. Non-chromated oxide coating for aluminum substrates [P]. US: 5468307, 1995-11-21
- [17] Matthias P Schriever. Non-chromated cobalt conversion coating method and coated articles [P]. US: 5472524, 1995-12-05
- [18] Matthias P Schriever. Non-chromated oxide coating for aluminum substrates [P]. US: 5551994, 1996-09-03
- [19] Campestrini P, Terryn H, Hovestad A, et al. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 176(3): 365-381
- [20] Hinton B R W, Amott D R, Ryan N E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum [J]. Materials Forum, 1986, 9(3): 162-173
- [21] Amott D R, Hinton B R W, Ryan N E. Cationic film forming inhibitors for the protection of AA7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution [J]. Corrosion, 1989, 45(1): 12-19
- [22] Mansfeld F, Wang V. Corrosion protection of high copper aluminum alloy by surface modification [J]. British Corrosion Journal, 1994, 29(3): 194-200
- [23] Bethencourt M, Botana F J, Cano M J, et al. Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys [J]. Applied Surface Science, 2004, 238(1-4): 278-281
- [24] Bethencourt M, Botana F J, Cano M J, et al. High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys [J]. Applied Surface Science, 2002, 189(1/2): 162-173
- [25] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. CeCl<sub>3</sub> and LaCl<sub>3</sub> binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323/324: 855-858
- [26] Neil W, Garrard C. The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride [J]. Corrosion Science, 1994, 36(5): 837-851
- [27] Dav' o B, Damborenea J J de. Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al-Li-Cu (8090) alloy in 3.56% NaCl [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(27): 4 957-4 965
- [28] 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
- [29] 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
- [30] 李久青, 卢翠英, 高陆生, 等. 铝合金表面稀土铈耐蚀膜[J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(6): 584-589
- [31] 李久青, 高陆生, 卢翠英, 等. 铝合金表面四价铈盐转化膜及其耐蚀性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(4): 271-274
- [32] 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
- [33] 于兴文, 曹楚南, 林海潮. 铝基复合材料表面四价铈转化膜的研究[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(3): 6-9

(上接第 51 页)

时,转化处理速度慢,转化膜过薄或不完整也导致局部无法形成转化膜,其耐蚀性能也很差。

3) 这种新型镁合金表面化学无铬转化处理过程中,当处理液的酸度比在 8.2~9.4 范围内时,能够得到均匀完整的转化膜,该转化膜具有较为优良的耐蚀性能。

#### [参 考 文 献]

- [1] Michael M, Avedesian H. ASM specialty handbook magnesium and magnesium alloys [M]. U. S. A: ASM International Materials Park, 1999. 323-324
- [2] 吴纯素. 化学转化膜[M]. 北京:化学工业出版社,1987. 3-4
- [3] 蒋永锋,于赞. 两种镁合金化学转化膜层的耐候性研究[J]. 表面技术,2006, 35(1):31-32
- [4] 许进,李捷,毕艳,等. 镁合金无铬化学转化处理的研究-第一部分——工艺参数的优化及膜层性能的测试[J]. 电镀与涂饰,2007, 26(5):38-42
- [5] 许进,李捷,毕艳,等. 镁合金无铬化学转化处理的研究-第二部分——成膜及腐蚀过程研究[J]. 电镀与涂饰,2007,26(6):40-47
- [6] Gonzalea-nunez M A, Nunez-lopez C A, Skeldon P, et al. A non-chromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium based metal matrix composites [J]. Corrosion Science, 1995, 37(11):1 763-1 772
- [7] David Hawke, Albright D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium [J]. Met. Finishing, 1995, 93(10): 34-38
- [8] 贺慧彤. 镁合金的环保型表面处理法[J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(1): 39-40
- [9] Zhou Wanqiu, Dayong, Han Enhou, et al. Phosphate conversion coating on diecast AZ91D and its corrosion resistance [J]. Materials Science forum, 2005, 488/489:819-822
- [10] Guy L. Phosphating of metals: constitution, chemistry and technical applications of phosphating solutions [M]. Paris: Finishing Publications LTD, 1974. 142-145
- [11] 雷作斌, 胡梦珍. 金属的磷化处理[M]. 北京:机械工业出版社, 1992. 341-356