

铝合金表面无铬导电转化膜工艺改进研究

马登龙, 梁燕萍

(西安电子科技大学理学院, 陕西 西安 710071)

[摘要] 为了在铝合金表面得到实用的导电氧化膜, 探索优良的成膜工艺, 采用钼酸盐作为主要成膜氧化剂, 在溶液中添加高锰酸钾、氟化钠等成分, 利用浸渍法在铝合金表面制备出金黄色的钼酸盐导电转化膜, 并且在此基础上通过添加其他试剂, 改变处理方式等方法研究这些工艺对转化膜性能的影响。结果表明在转化液中添加氯化亚锡可降低膜层的电阻率至 $2.45\text{m}\Omega$; 添加硫酸亚铈可明显地提高膜层的耐蚀性; 经过热水沸水前处理和热水封闭后处理也可以提高导电转化膜的耐蚀性, 改善膜层的导电性。

[关键词] 铝合金; 转化膜; 导电膜; 钼酸盐

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0049-03

Study on Process Improvement for Chrome-free Chemical Conversion Film on Aluminum Alloy

MA Deng-long, LIANG Yan-ping

(School of Science of Xidian University, Xi'an 710071, China)

[Abstract] In order to develop an environment friendly method to form chemical conversion coating on aluminum surface without the toxic hexavalent chromium compounds, a process with ammonium molybdate and potassium permanganate as the oxidants in the treating solution was investigated. The deep-yellow molybdate conductive conversion coating on the aluminum alloy was obtained by adding ingredients such as NaF, SnCl_2 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ to the aqueous solution and taking the process of immersion. To find a better process, the different dealing ways before and after treating in the conversion solution were taken. The results show that the SnCl_2 can reduce the electric resistance of the coatings (to the $2.45\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$). And corrosion resistance can be improved evidently by adding $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. For the aluminum alloy, the conversion coating treated with in boiling water before its treating and sealed in hot water after treating can provide excellent corrosion protection.

[key words] Aluminum alloy; Conversion coating; Conductive film; Molybdate

0 引言

铝及铝合金的化学转化膜处理方法主要有水氧化法、铬酸盐转化膜法、磷酸盐-铬酸盐法、碱性铬酸盐转化膜等^[1-7]。它作为防腐蚀和其它功能性的表面处理手段而得到应用。

早期的化学转化膜主要是铬酸盐转化膜。该转化膜具有较强的抗蚀性能, 并能提高铝基体与涂层的结合强度。该处理工艺简单易行, 常被视为铝合金化学转化膜的常用方法。但是由于铬酸盐有毒, 对环境污染严重, 近年来陆续开发出了一些无铬转化膜。比较常见的有: 磷酸盐转化膜、稀土转化膜、无机非金属转化膜、含 MO_4^{n-} (M 为金属元素) 的表面转化膜和有机导电高分子转化膜等。虽然这些转化膜都具有很好的抗蚀性, 但是与铬酸盐转化膜相比, 它们的耐蚀性以及导电性能大都不及铬酸盐转化膜, 而且由于种种原因, 除了磷酸盐转化膜外, 其它方

法都还没有得到工业应用。因此, 为了获得导电性好, 耐蚀能力高, 而且对环境友好的转化膜, 满足工程应用要求, 开展了此项研究。

1 试验

1.1 试验工艺流程

本试验的工艺流程如下:

化学除油 → 化学抛光 → 碱蚀粗化 → 浸亮出光
↓
后处理 ← 导电转化膜制备

试验采用铝合金片, 经化学镜面抛光后, 在 5% 的 NaOH 溶液中进行 1min 脱脂处理。然后在 90℃ 的三酸抛光液中化学抛光 5~10s, 而后在 50% (体积比) 硝酸溶液中进行浸亮处理, 除去黑色氧化膜, 得到表面光亮平整的 Al 合金片。把经过预处理的试片放入转化液中进行化学导电氧化。

导电氧化液的基本组成为: 钼酸铵、高锰酸钾、氟化钠、pH 调节剂。其中钼酸铵和氧化剂高锰酸钾为成膜氧化剂, 氟化钠为成膜促进剂, pH 调节剂使用浓磷酸和 5% 的氢氧化钠溶液。

[收稿日期] 2008-07-15

[作者简介] 马登龙 (1984-), 男, 甘肃古浪人, 在读硕士, 研究方向为材料表面及纳米化学。

本文为了在铝合金表面获得导电转化膜,选用下列基本工艺条件:

钼酸铵	4 ~ 12g/L
高锰酸钾	4 ~ 10g/L
氟化钠	0.5 ~ 2g/L
pH	4 ~ 13
处理温度	25 ~ 85℃
处理时间	5 ~ 15min

1.2 氧化膜性能测试

耐蚀性能是表征金属表面防护膜的 1 个重要指标。耐蚀性能的好坏关系到膜层对金属基质的保护性的强弱。

对于铝合金氧化膜的耐蚀性能主要方法有:点滴法和电化学测试法。

1) 点滴试验 对于本文所使用的酸性点滴液,以点滴液颜色由黄色变为绿色作为耐蚀时间,碱性点滴液以液滴内出现第一个气泡的时间作为耐蚀时间。

(1) 酸性点滴液成分 盐酸(密度 1.19g/mL)25mL,重铬酸钾 3g,蒸馏水 75mL;

(2) 碱性点滴液 NaOH 溶液的质量分数为 5%。

2) 电化学测试 通过阳极极化试验,得到阳极极化曲线,求出腐蚀参数。方法是将样品置于一定的腐蚀介质中(本文的腐蚀介质选择 3.5% NaCl 溶液),以样品为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,构成三电极体系。测试样品膜为 4mm × 4mm 空白,其余部分进行封蜡处理。

对于铝合金表面导电转化膜导电性能的测试方法为常用的 4 点测膜层表面电阻率的方法。本次研究中所使用的样品为矩形样品,测量点取 4 个顶点,夹具夹在对角线位置。

2 结果与讨论

2.1 化学转化液组成及工艺条件的确定

选择钼酸铵、高锰酸钾、氟化钠、pH、温度、处理时间 6 个因素,按照 L_6^3 正交表作正交优化试验,得到最佳的处理工艺为:钼酸铵 8g/L,高锰酸钾 8g/L,氟化钠 1g/L,转化液 pH 值 1 ~ 13,处理温度为室温,处理时间为 10min。

2.2 添加特殊物质对膜层性质的影响

因为与铬相比,钼酸盐虽然与其同处于铬副族,性质相似,但是二者的氧化性有较大的差异,因而形成的膜层耐蚀性和导电性均不如铬酸盐转化膜。所以考虑添加不同的物质以改善膜层的性质。

通过在转化液中添加 SnCl_2 、 ZnO 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、硼酸固体(H_3BO_3)、 Ni_2SO_4 ,研究各添加剂对铝合金表面导电转化膜性能的影响。运用点滴法和阳极极化曲线 2 种测试方法研究了添加剂对转化膜耐蚀性能的影响情况。点滴试验结果如表 1 所示,可以看出加入各种添加剂后,所得膜层的耐碱性能差别不大,只是当在转化液中添加 ZnO 时,膜层的外观较差,说明加入 ZnO 破坏了膜层原有的光亮度和均匀度。这可能是因为 ZnO 虽然可以溶解于碱,但是只有在很高的 pH 环境中,它才可以完全溶解,而过高 pH 值对成膜不利,使铝的溶解速度加快,膜层变得粗糙。另外在酸性环境中,氧化锌虽然可以溶解,但是酸性

环境本身不利于化学转化膜成膜,所以得到的膜层外观和性能都不理想。由图 1 所示的阳极极化曲线图和表 2 列出的不同添加剂阳极极化试验结果可知: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的突跃电位为 -811mV,电流密度为 5.91mA/cm²,击穿电位要比其它添加剂正,而电流密度比其它添加剂相对小,所以 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加剂耐 Cl^- 腐蚀性能是比较理想的,应该是一种优良的耐蚀添加剂。同时,根据表 1 和表 2 还可以看出在转化液中添加硼酸和硫酸镍,虽然膜层耐蚀性能没有很大变化,但是外观得到了改善,使其变得致密、光亮,因而在实际应用中可作为改善膜层外观的添加剂使用。

表 1 不同添加剂成膜点滴试验结果

Table 1 The result of spot test with different additives

添加剂	耐碱性/s	耐酸性/s	膜层状态
无添加剂	68	48.15	金黄色
SnCl_2	56	41.91	膜层均匀、光亮
ZnO (pH = 13)	53.11	34.81	膜层呈暗灰色、疏松
ZnO (pH = 4)	38.10	17.19	膜层粗糙、灰白色
H_3BO_3	55.12	41.60	膜层致密、金黄色
Ni_2SO_4	34.01	32.19	膜层无色、光亮
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	177.28	49	膜层致密均匀

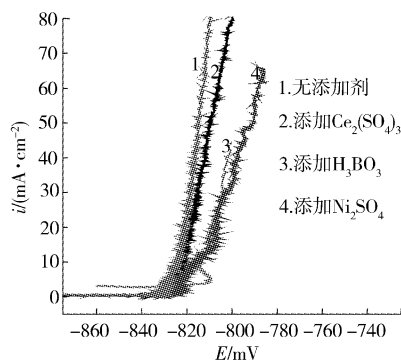


图 1 添加不同添加剂的转化膜阳极极化曲线

Figure 1 Anodic polarization curve of different additives

表 2 不同添加剂成膜阳极极化试验结果

Table 2 Test result of anodic polarization of different additives

添加剂种类	击穿电位/mV	电流密度/(mA · cm ⁻²)
无添加剂	-823	7.05
H_3BO_3	-822	7.6
Ni_2SO_4	-823	10.95
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	-811	5.91

测量各种添加剂氧化工艺成膜的电阻率,各种添加剂成膜电阻率对比如表 3 所示。结果表明添加 SnCl_2 和 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 后的样品电阻率较低,这与样品成膜的表面状况有很大关系。

综合上述试验结果可以看出:在本文所使用的添加剂当中, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 可以显著地提高膜层的耐蚀性能, SnCl_2 既能保证良好的膜层外观,又能降低膜层电阻率。

测量各个添加剂氧化工艺成膜的电阻率,结果见表 3。

2.3 处理方式对转化膜耐蚀性能的影响

经过一般转化工艺得到的膜层,继续经过特殊的前后处理对比其转化膜的性能。本文主要探讨了沸水前处理和热水后处

表 3 不同添加剂氧化工艺成膜电阻率测定结果

Table 3 The resistivity of conversion film with different additives

添加剂	膜电阻/($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	备注
无添加剂	3.11	
SnCl_2	2.45	
ZnO (pH = 13)	2.62	膜层呈灰色
ZnO (pH = 4)	3.02	膜层粗糙
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	2.86	
H_3BO_3	2.96	
Ni_2SO_4	3.06	

理对膜层耐蚀性能的影响。图 2 显示了经过特殊处理过的膜层的阳极极化曲线,其主要参数见表 4。结果表明:通过沸水前处理,其击穿电位由未经过处理前的 -823mV ,升高到 -810mV ,并且其电流密度降低了近 60%,说明经过这样的前处理可以提高膜层的耐蚀性能。而热水后处理成膜工艺所得膜层虽然突跃电位基本没有变化,但是电流密度降低了约 28%,说明其耐蚀性能也有所提高。表 5 所示的点滴试验结果同样说明经过前后处理后的膜层与未经过处理的膜层具有更好的耐蚀性。

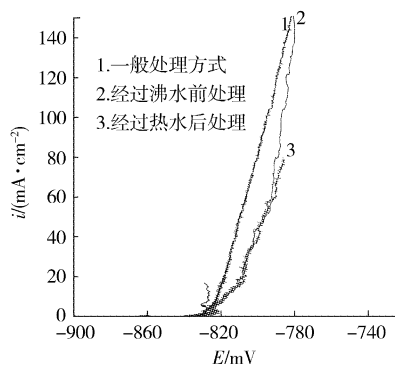


图 2 经过特殊前后处理成膜阳极极化曲线

Figure 2 Anodic polarization curve of film dealing before and after treating

表 4 不同处理方式工艺的阳极极化曲线结果

Table 4 The anodic polarization curve of film with different dealing ways

处理方式	突跃电位/mV	电流密度/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
常规工艺处理	-823	7.05
沸水前处理	-810	2.98
热水后处理	-824	5.1

表 5 不同处理方式的点滴试验结果

Table 5 The result of plot test with different dealing ways

处理方式	耐碱性/s	耐酸性/s	膜层颜色
常规工艺处理	74.78	24.07	金黄色
沸水前处理	108.51	32.21	彩虹色
热水后处理	89.50	24.15	浅黄色

经过测量不同前后处理后的膜层的表面电阻率表明:经过沸水前处理和热水后处理后的膜层电阻率要比未处理的膜层高,测量结果见表 6。这可能是因为经过沸水前处理的样品,由于处理前合金表面已经形成了 1 层氧化膜,所以转化处理后的膜层要比一般处理的膜层厚,因而电阻率升高,但是仍然具有导电性。经过热水后处理的膜层,由于在热水中封闭微孔的同时,

会发生膜的溶解,所得到的膜层颜色变浅,电阻率也随之下降。

表 6 不同处理氧化工艺成膜电阻率比较

Table 6 The resistivity of films with different dealing ways

处理方式	膜层电阻率/($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	膜层颜色
常规处理	3.11	金黄色
沸水前处理	3.15	彩虹色
热水后处理	3.01	浅黄色

3 结 论

本文以铝合金片为基片,通过前处理后,在以钼酸铵、高锰酸钾、氟化钠主要成分的碱性氧化液中进行化学导电氧化,获得了表面光亮且平整的金黄色导电膜。通过在 3.5% NaCl 溶液中阳极极化曲线的测得的电流突跃电位为 -823mV ,腐蚀电流密度为 $6.84\text{mA}/\text{cm}^2$;利用高内阻数字万用表测得膜层的表面电阻率为 $3\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 左右;在转化液中添加氯化亚锡可大大降低膜层的电阻率;添加硫酸亚铈可明显地提高膜层的耐蚀性;经过热水沸水前处理和热水封闭后处理也可以提高导电转化膜的耐蚀性,改善膜层的导电性。

[参 考 文 献]

- [1] 梁燕萍. 表面技术实验[M]. 西安:西安电子科技大学教材科, 2004. 25-29
- [2] 安茂忠,刘荣娟. 2A12 铝合金表面无色导电氧化[J]. 轻合金加工技术,2004,32(2):35-38
- [3] 储荣邦,储春娟. 铝及其合金化学导电氧化的生产工艺介绍[J]. 材料保护,2004,36(6):52-55
- [4] 陈东初. 铝合金表面无铬化学转化膜的研究[J]. 表面技术,2005, 34(6):38-41
- [5] 王成. 钾盐转化膜的研究[J]. 电镀与涂饰,2000,20(1):24-27
- [6] 余兴文,曹楚南,林海潮,等. 铝合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报,2000,20(5):299-305
- [7] 鑫庆,陈迪勤,余静琴. 表面工程实用技术丛书[M]. 北京:机械工业出版社,2005. 78-142
- [8] 吴泳华,霍剑青,刘鸿图,等. 大学物理实验(第四册)[M]. 北京:高等教育出版社,2001. 76-80
- [9] Racicot, Robert James. Investigations of conductive polymer coatings for corrosion protection of aluminum alloys[D]. Rhode Island:University of Rhode Island,1997. 40-75
- [10] Abdel Salam Hamay, Amy Maria Beccaia, Pierluigi Traverse. Corrosion protection of AA6061 T6-10% Al_2O_3 composite by molybdate conversion[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005,35(5):467-472

《表面技术》杂志

欢迎点击进入:

www.bmjs2007.com