

6063 铝合金着色钛锆转化膜结构和耐蚀性能的研究

刘宁华, 李文芳, 杜军

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641)

[摘要] 为了获得性能优异的有色钛锆转化膜层,利用正交试验确定了组分为六氟钛酸、六氟锆酸、含锰成膜剂和有机酸的 6063 铝合金转化处理液的较佳配方,并分析了转化膜的表面形貌、成分及耐蚀性能。分析结果表明:生成的转化膜为淡黄色,且均匀、连续;转化膜中含有钛、锆元素,其腐蚀电位和腐蚀电流密度比裸 6063 铝合金明显降低,说明钛锆转化膜可以更好地抑制铝合金的阴极反应,从而更有效地提高铝合金的耐蚀性能。

[关键词] 铝合金; 钛锆; 转化膜; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0045-03

Study on the Structure and Corrosion Resistance of Chromatic Ti-Zr Based Conversion Layer on 6063 Aluminum Alloy

LIU Ning-hua, LI Wen-fang, DU Jun

(School of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

[Abstract] In order to obtain chromatic Ti-Zr conversion layers with good performance, the conversion solution formula of 6063 aluminum alloy was obtained by orthogonal test consisting of hexafluorotitanic acid, hexafluorozirconic acid, coating former and organic acid. The surface morphology, composition and corrosion resistance of the conversion films were analyzed. The results show that the conversion layer is yellow and uniformly continues and contains Ti, Zr elements. However the corrosion potential and the corrosion current of conversion layer decrease obviously than bared 6063 aluminum alloy. It reveals that the titanium-zirconium solution can further suppress the cathodic reaction of aluminum alloy, thus improve the anti-corrosion behavior of aluminum alloy efficiently.

[Key words] aluminum alloys; Ti-Zr; conversion coating; corrosion resistance

铬酸盐钝化是铝及铝合金表面化学转化处理中应用最为广泛的方法,但由于六价铬的剧毒性和不少法令中明确限制产品中铬的含量,使得铬酸盐处理工艺正逐渐被抛弃^[1],无铬化处理技术越来越受到广泛重视。近年来,国内外对铝合金的无铬处理技术进行了大量研究,一些新的工艺应运而生,如钛锆钝化、稀土盐钝化、高锰酸盐钝化、钼酸盐钝化、锂酸盐钝化、单宁酸钝化、磷酸盐钝化、有机物钝化等,但目前尚无一种无铬化技术能够完全替代铬酸盐处理工艺。相对而言,钛或(和)锆的钝化工艺被认为是最有望替代铬酸盐钝化的方法^[2-12]。这种工艺所生成的膜层中主要含有锆钛盐、铝的氧化物、铝的氟化物及锆钛的配合物等,其优点在于操作简单,膜层耐蚀性能比较好且与有

机聚合物的结合力强。但钛锆转化膜绝大部分是无色或淡蓝色,肉眼很难识别,生产中难以在线判断,从而限制了其在工业上的推广应用。文中利用正交试验,确定了转化处理液的较佳配方,在 6063 铝合金表面获得了性能优异的淡黄色转化膜。

1 实验

1.1 实验材料及方法

从 6063 铝合金挤压型材上截取试样,尺寸为 30 mm×30 mm×3 mm,主要成分(质量分数)如下:Si 0.5%,Ti 低于 1.5%,Fe 0.7%,Cu 低于 0.23%,Mn 0.15%,Mg 1.0%,Cr 低于 0.2%,Zn 低于 0.25%,Al

[收稿日期] 2010-07-01; **[修回日期]** 2010-07-16

[基金项目] 粤港关键领域重点突破(佛山专项)专项基金(2008Z012);广东省重大科技专项(产业共性技术)基金(2009A08025002)

[作者简介] 刘宁华(1985—),女,湖南长沙人,硕士生,主攻铝、镁合金的腐蚀与防护。

为余量。

试样的处理流程为:依次经耐水砂纸逐级打磨→自来水清洗→空气中干燥→碱蚀溶液($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液)去除表面油污→蒸馏水清洗干净→酸洗溶液($\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液)活化表面(直至表面均匀无污渍,呈现为光滑洁白的状态)→蒸馏水水洗→化学转化处理。

化学转化处理液组分为:六氟钛酸、六氟锆酸、含锰成膜剂、有机酸。将这 4 种组分作为 4 个因素,每个因素 4 水平进行正交试验 $L_{16}(4^4)$,见表 1。基于极差分析法,获得处理液的较佳配方,并利用该配方制备转化膜样品用于后续试验。

表 1 正交试验因素水平表

Tab.1 Factors and levels of orthogonal test

序号	因素	水平			
		1	2	3	4
A	$\text{Ti}^{4+}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.5	1.0	2.0	3.0
B	$\text{Zr}^{4+}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.4	0.8	1.5	2.0
C	锰盐/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2.0	3.5	5.0	6.0
D	有机酸/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.5	1.0	1.5	2.0

1.2 转化膜厚度和附着力测量

膜厚采用 PHYNIX Surfex-FNB 型涡流测厚仪测量,测量时在试样正反面各取 5 个点,取平均值。

转化膜的附着力测试依照 JIS K 5400 标准进行,选用 HGQ 划格器划格,在划格的膜层上压粘玻璃纸胶带,再将胶带拉起,计算被剥离方格占全部方格的百分数 i ,根据表 2 评分。

表 2 JIS K 5400 划格实验的评分标准^[13]

Tab.2 Standard scores of JIS K 5400 grid experiment

i 的范围	$i=0$	$0<i\leq 5\%$	$5\%<i\leq 15\%$
评分	10	8	6
i 的范围	$15\%<i\leq 35\%$	$35\%<i\leq 65\%$	$i>65\%$
评分	4	2	0

1.3 电化学性能测试

电化学测试仪器为法国 Bio-Logic 公司生产的 SP-150 电化学工作站。测试介质为 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液,采用三电极体系:参比电极为饱和甘汞电极(SCE);辅助电极为铂电极;工作电极为所测试样,试样暴露面积为 1 cm^2 ,其余部位用环氧树脂封闭。极化曲线的扫描范围为 $-1.2\sim-0.5\text{ V}$,扫描速率为 0.5 mV/s 。从极化曲线得出试样的腐蚀电流密度。

1.4 化学转化膜的表面形貌和成分分析

用目测法观察试样表面宏观形貌,采用配备有能谱分析仪的 LEO 1530 VP 场发射扫描电镜(SEM)对

试样进行微观形貌观察和成分分析。

2 实验结果及分析

2.1 成膜配方优化

综合分析处理液组分对所得转化膜外观(包括色泽和均匀性)的影响,结果表明,六氟钛酸浓度对转化膜外观,特别是对颜色的影响最大。所得转化膜均为淡黄色,随着六氟钛酸浓度的不断增大,转化膜颜色逐渐变淡。处理液组分对转化膜腐蚀电流密度影响的极差分析见表 3,分析数据可知,有机酸浓度对腐蚀电流密度的影响最大,六氟锆酸影响次之。综合考虑转化膜外观和腐蚀电流密度值,确定最优处理液配方为: Ti^{4+} 1.0 g/L , Zr^{4+} 0.8 g/L ,锰盐 5.0 g/L ,有机酸 1.0 g/L 。

表 3 各组分对转化膜腐蚀电流密度的影响

Tab.3 Influence of components on chemical conversion film's corrosion current density

均值与极差	腐蚀电流密度/ $(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$			
	A	B	C	D
k_1	0.651	0.787	0.652	0.728
k_2	0.636	0.452	0.682	0.445
k_3	0.513	0.703	0.542	0.563
k_4	0.773	0.632	0.698	0.837
R	0.260	0.335	0.156	0.392

采用优化配方制备转化膜,测得其厚度为 $2\text{ }\mu\text{m}$;附着力测试结果显示 $i<5\%$,评分为 8 分,表明转化膜具有优良的附着性能。

2.2 转化膜的形貌及成分分析

6063 铝合金经优化配方的转化液处理后获得转化膜,图 1 是转化膜表面的低倍 SEM 微观结构图,图 2 为能谱图,图 3 为高倍 SEM 微观结构图。

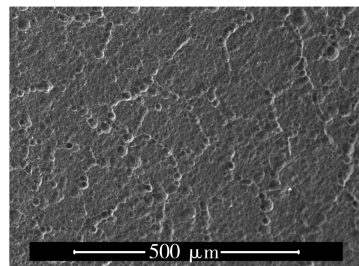


图 1 6063 铝合金转化膜的扫描电镜图(低倍)

Fig.1 SEM image of conversion coating on 6063 aluminum alloy (low power)

从图 1 和图 2 可以看出,转化膜均匀、连续,主要由 C,O,F,Mg,Al,Si,Ti 和 Zr 组成。图 1 中有一些凸起的区域,这是由于转化膜优先在晶界生长造成的。

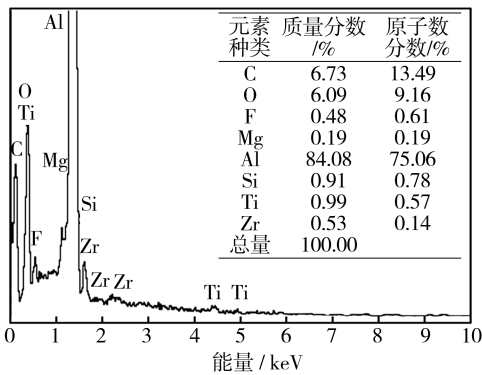


图 2 6063 铝合金转化膜的能谱图

Fig. 2 EDS illustration of conversion coating on 6063 aluminum alloy

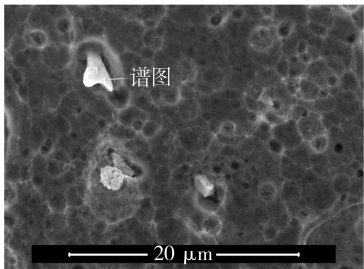


图 3 6063 铝合金转化膜的扫描电镜图(高倍)

Fig. 3 SEM image of conversion coating on 6063 aluminum alloy (high power)

图 3 中可以看到一些不规则的白色区域,其对应的能谱图见图 4。对比分析图 2 和图 4 可知,该白色区域内 Si,Ti,Zr 的含量明显提高,还出现了 Fe 元素。这是由于存在 Al(Fe,Mn)Si 金属间化合物,它在成膜过程中作为微阴极区域进行沉积反应,从而形成了 Fe,Si,Ti,Zr 的富集区^[14-15]。图 3 中还存在凹凸不平的区域,这是因为在前处理碱蚀时,由于铝合金中各相在强碱溶液中的反应活性不同,使得表面形成了凹凸不平的形貌,因而生成的转化膜也凹凸不平,但这有利于后续的喷涂处理。

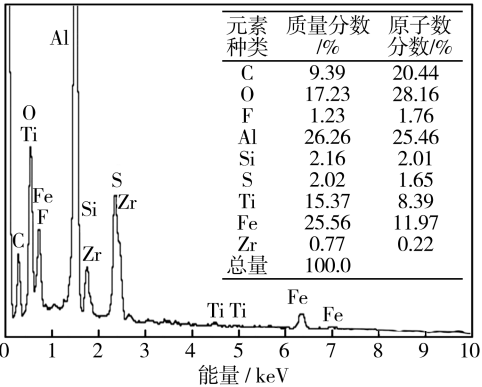


图 4 图 3 中白色区域的能谱图

Fig. 4 EDS illustration of white area of Fig. 3

2.3 转化膜的电化学分析

6063 铝合金转化膜的极化曲线见图 5,根据图 5 拟合出的电化学参数见表 3。

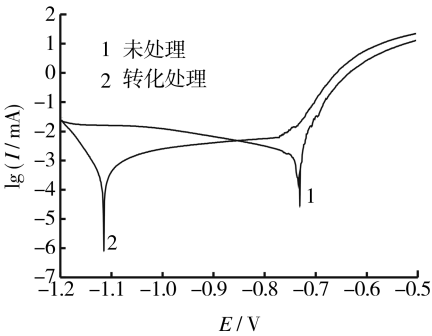


图 5 铝合金转化处理前后的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves for aluminum alloy with Ti-Zr conversion layer and un-treatment

表 3 电化学相关参数

Tab.3 Electrochemical parameters related to the polarization curves

样品	E_{corr} /mV	E_{pit} /mV	ΔE /mV	J_{corr} / $(\mu A \cdot cm^{-2})$
未处理	-731	-731	0	6.781
转化处理	-1 115	-763	353	0.280

分析表 3 的数据可知,未处理铝合金很容易发生腐蚀,且腐蚀速度很快。对于处理后的铝合金,其腐蚀电位比未处理铝合金有所降低,阴极反应加强,阳极反应减弱,较难发生腐蚀;阳极区有一较宽的钝化区,说明对局部腐蚀不敏感,点腐蚀很难发生;腐蚀速度很小,为未处理铝合金的 1/24。此外,较宽的钝化区和较低的腐蚀电流密度还说明,铝合金表面沉积钛锆转化膜后,电极表面电子迁移和铝合金溶解更难发生,腐蚀过程受阻。以上分析表明,生成的转化膜能为铝合金表面提供较好的保护。

3 结论

1) 铝合金转化处理液的较佳配方为:Ti⁴⁺ 1.0 g/L,Zr⁴⁺ 0.8 g/L,锰盐 5.0 g/L,有机酸 1.0 g/L。六氟钛酸是转化膜外观的主要影响因素,有机酸是转化膜腐蚀电流密度的主要影响因素。

2) 转化膜的能谱分析表明,钛和锆等元素已沉积在铝合金表面,且 SEM 图显示钛锆转化膜均匀、连续。

3) 生成钛锆转化膜后,铝合金的腐蚀电流密度降低为未处理铝合金的 1/24,腐蚀电位负移,钝化区变宽,说明转化膜具有良好的耐蚀性能。

当电流为 3.5 A 时, Ti 膜不连续, 呈龟裂状, 有明显的裂痕, 无法对基体起到保护。

3 结论

1) 溅射电流的变化对 Ti 膜与基体 Gd 的结合能力影响较大。

2) 当溅射电流达到 3 A 时, Ti 膜与基体的结合能力最强, 剥离力达到 1 203.25 kN/cm; 当电流小于 3 A 时, Ti 膜与基体的结合能力随电流的增大而增强。

3) 电流超过 3 A, 电弧不稳定, 灼伤基体表面, 未能在 Gd 基体表面形成连续 Ti 薄膜。

[参 考 文 献]

- [1] 郝春, 肖素芬, 杨韬. 钼酸盐及其复配对水中钆的缓蚀作用[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 6(4): 1-4.
- [2] 张泽玉, 龙毅, 万发荣, 等. 一种室温磁制冷用缓蚀性热交换流体: 中国, CN1456633A[P]. 2003.

- [3] Brattle John D, Taylor William P, Gamesh Bala, et al. Solution Hardened Platinum Alloy Flexure materials for Improved Performance and Reliability of MEMS Devices[J]. Micromech. Microeng, 2005, 15(1): 43-48.
- [4] Butilenko A K, Vovk A Y, Khan H R. Structural and Electrical properties of Cathodic Sputtered Thin Chromium Films[J]. Surf & Coat Technol, 1998, 107: 197-199.
- [5] Hashimoto K, Kumagai N, Yoshioka H. Resistant Amorphous Surface Alloys[J]. Corrosion Science, 1993, 35(1/4): 363-370.
- [6] Petkov K, Krastev V, Marinova T, et al. XPS Analysis of Thin Chromium Films[J]. Surf & Interface Analysis, 1992, 18(7): 487-490.
- [7] Gautier C, Machet J. Effects of Deposition Parameters on the Texture of Chromium Films Deposited by Vacuum Arc Evaporation[J]. Thin Solid Films, 1996, 289(1/2): 34-38.
- [8] 郑森林, 张平余. 涂层膜基结合强度测定方法研究进展[J]. 薄膜科学与技术, 1993, 6(2): 85-91.
- [9] 范洪远. 膜厚对溅射铬膜与铝合金基体附着性的影响[J]. 核动力工程, 2003, 24(3): 245-247.

(上接第 47 页)

[参 考 文 献]

- [1] 郭瑞光, 耿志良. 无铬转化膜技术研究的几点建议[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(5): 38-40.
- [2] 邹洪庆. 铸铝合金锆系非铬化学成膜处理工艺应用[J]. 材料保护, 2001, 34(2): 29-31.
- [3] Fedrizzi L, Deflorian F, Bonorap L, et al. Corrosion Behavior of Fluotitanate Pretreated and Painted Aluminum Sheets[J]. Electrochim Acta, 1997, 42(6): 969-978.
- [4] Devicharan Chidambaram, Clive R Clayton, Gary P Halada, et al. The Role of Hexafluorozirconate in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloys[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2862-2871.
- [5] Deck P D, Moon M, Sujdak R J, et al. Investigation of Fluoroacid Based Conversion Coatings on Aluminum[J]. Prog Org Coat, 1998, 34(1-4): 39-48.
- [6] 罗坤英, 余国强, 李大旭, 等. 环保型铝及铝合金表面化学转化工艺及性能研究[J]. 材料保护, 2006, 39(10): 74-75.
- [7] Wang S H, Liu C S, Shan F J, et al. Corrosion Behavior of a Zirconium-Titanium Based Phosphonic Acid Conversion Coating on AA6061 Aluminum Alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 21(4): 269-274.
- [8] 张军军, 李文芳, 杜军. 室温下铝合金表面 Ce-Mn 转化膜

- 的制备及性能[J]. 金属学报, 2009, 45(12): 1466-1472.
- [9] 张凯, 李文芳, 杜军. 含 HF_2^- 盐对铝合金稀土转化膜耐蚀性能及膜层结构研究[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 512-519.
- [10] 王成, 江峰. LY12 铝合金钪化学转化膜的结构及耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2): 82-85.
- [11] 王秀华, 孙益民, 刘守华, 等. 有机-无机杂化涂层制备及耐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 292-294.
- [12] 苏红来, 尤宏, 姚杰, 等. LY12 铝合金表面有机-无机杂化膜特性研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(4): 349-352, 357.
- [13] 赵明, 何广平, 孙德辉, 等. AZ91D 镁合金多元转化膜结构及耐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 28-30, 59.
- [14] Lunder O, Simensen C, Nisancioglu Y Y K, et al. Formation and Characterisation of Ti-Zr Based Conversion Layers on AA6060 Aluminium[J]. Surface and Coatings Technology, 2004(184): 278-290.
- [15] Andreatta F, Turco A, De Graeve I, et al. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-treatment on AA6016 Aluminum Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7668-7685.