

铝合金表面氟铝酸钠转化膜改性研究

全先厚, 郭瑞光, 唐长斌, 卢双堡

(西安建筑科技大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055)

[摘 要] 对 6063 铝合金的氟铝酸钠转化膜进行了改性, 确定改性后的最佳工艺条件为: 氟化钠 7.5 g/L, 硅酸钠 5 g/L, 六偏磷酸钠 3 g/L, 偏钒酸铵 5 g/L, pH 值 3.0~4.0, 常温, 转化时间 20 min。采用该工艺对铝合金进行转化处理, 极化曲线测试结果表明, 铝合金表面的腐蚀电位正移了大约 70 mV, 腐蚀电流密度减小了大约 90%, 耐蚀性显著提高, 耐中性盐雾时间可达 264 h。

[关键词] 6063 铝合金; 氟铝酸钠转化膜; 硅酸钠; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0059-04

Modification Research of Sodium Fluoroaluminate Conversion Coating on Aluminum Alloy

QUAN Xian-hou, GUO Rui-guang, TANG Chang-bin, LU Shuang-bao

(Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology of Ministry of Education,
Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

[Abstract] Sodium fluoroaluminate conversion coating on the surface of 6063 aluminum alloy was modified. The optimal operation parameters were as follows: NaF 7.5 g/L, Na_2SiO_3 5 g/L, $(\text{NaPO}_3)_6$ 3 g/L, NH_4VO_3 5 g/L, pH 3.0~4.0, ordinary temperature, 20 minutes. After conversion treatment by the process, the polarization curve measurement of the Al alloy showed that corrosion potential increased by about 70 mV and corrosion current density decreased by about 90%, the corrosion resistance of the Al alloy was improved obviously, the neutral salty test time of Al specimen reached up to 264 hours.

[Key words] 6063 aluminum alloy; sodium fluoroaluminate conversion coating; sodium silicate; corrosion resistance

铝合金比强度高, 导热和导电性好, 是一种具有优良综合性能的有色金属材料, 被广泛应用于现代汽车、航天和计算机工业等领域。铝合金耐蚀性较差, 常需进行表面处理获得防腐膜层, 以提高其防腐蚀能力。传统的铝合金表面处理技术一般是采用铬酸盐溶液处理形成一致密膜层, 以此防止铝合金被腐蚀^[1-3]。六价铬具有强烈的致癌性和对环境的持久危害性, 而且钝化膜中的六价铬还将导致被处理的产品在日后使用及废弃时对环境造成二次污染^[4]。世界各国正在研究开发耐蚀性好的新型无铬转化膜处理工艺。

对于无铬化学转化膜技术的研究, 国外始于 20 世纪 70 年代^[5], 国内则开始于 20 世纪 90 年代^[6]。目前, 无铬化学转化膜技术有多种, 如 Conde 等^[7]在铝合金表面获得耐蚀性良好的钽盐转化膜, 但是转化工艺还不成熟, 有待改进; 陈东初等^[8]采用钼酸盐、高锰酸

盐作为成膜氧化剂, 在铝合金表面制备出了无铬钼酸盐转化膜, 但是转化膜的耐蚀性以及转化液的稳定性还需改进。针对目前无铬转化膜研究中转化膜耐蚀性和工艺稳定性存在的问题, 本文在课题组前期研究氟铝酸钠转化膜的基础上^[9], 开展了进一步提高其耐蚀性能的改性研究。

1 实验

1.1 铝合金转化膜处理

基材材料为 3.5 cm×3.5 cm×0.1 cm 的 6063 铝合金试片, 其成分(以质量分数计)如下: Fe 0.35%, Mg 0.45%~0.90%, Si 0.20%~0.60%, Al 98.5%。

处理工艺流程为: 脱脂除油→水洗→碱洗→水洗→脱氧/出光→水洗→转化处理→水洗→老化。脱脂

[收稿日期] 2012-12-29; **[修回日期]** 2013-02-02

[基金项目] 国家自然科学基金项目(20976143); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20096120110007)

[作者简介] 全先厚(1986—), 男, 山东临沂人, 硕士生, 主攻工业污染防治。

[通信作者] 郭瑞光(1962—), 男, 江西人, 博士, 教授, 主要研究方向为工业污染防治、环境材料、水污染控制。

除油:Turco 4215 NC-LT 碱性清洗剂(美国 Turco Products Inc.), 65 ~ 70 °C, 5 ~ 7 min。碱洗:5% (质量分数) NaOH 溶液, 65 ~ 70 °C, 60 ~ 90 s。脱氧/出光:Smut GoNC 脱氧/出光剂(美国 Turco Products Inc.), 常温, 5 ~ 7 min。老化:室内常温放置 24 h。

氟铝酸钠转化处理液的主要成分包括氟化钠、硅酸钠、六偏磷酸钠、偏钒酸铵,通过单因素试验,确定各成分的用量及处理条件。

1.2 转化膜测试

1) 盐雾试验。所用设备为 SY/Q-750 中性盐雾测试仪(上海迈捷实验设备有限公司)。中性盐雾试验参照 ASTM B117 标准进行:试样暴露于温度为 35 °C、相对湿度为 100% 的恒定环境中,采用 5% (质量分数) 的 NaCl 溶液进行连续喷雾,收集溶液的 pH 值在 6.5 ~ 7.2 之间,试片的位置与垂直方向成 15° ~ 30° 角,试片出现黑斑的时间为盐雾时间。

2) 电化学测试。所用设备为 PARSTAT2273 型电化学工作站(美国 Ametek 公司),采用三电极体系,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极(Pt)为辅助电极,试样为工作电极,扫描速率为 1 mV/s,腐蚀介质为 3.5% (质量分数) NaCl 中性溶液。

3) 微观形貌及成分。采用牛津公司 INCA 型能谱仪分析转化膜的形貌及元素组成。

2 结果与讨论

2.1 转化液组分对转化膜耐腐蚀性的影响

实验时,转化条件均为:pH 值 3.0 ~ 4.0, 常温,转化处理时间 20 min。依次改变各组分的用量,研究各组分用量对转化膜耐蚀性的影响,并确定最佳用量。

2.1.1 氟化钠用量

在硅酸钠 5 g/L、六偏磷酸钠 3 g/L、偏钒酸铵 5 g/L 的条件下,氟化钠用量对转化膜耐蚀性的影响见图 1。

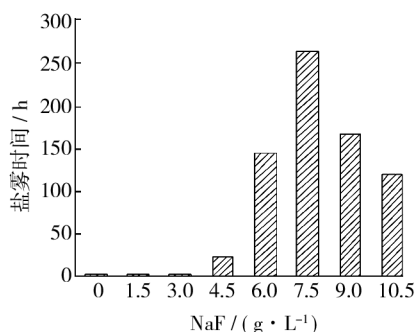


图1 NaF 用量对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 1 Effect of NaF dosage on corrosion resistance of conversion coating

在转化膜的形成过程中,氟化钠主要起成膜促进剂的作用。转化膜形成初期,氟离子刻蚀铝合金表面形成稳定的氟铝酸根离子,进而溶液中的钠离子与氟铝酸根离子结合在铝合金表面,形成稳定的氟铝酸钠转化膜。随着氟化钠用量的增加,转化膜的耐蚀性先提高,后降低。当氟化钠用量过低时,氟离子对铝表面的刻蚀性不够,成膜不完整,耐蚀性不高;当氟化钠用量过高时,氟离子过度刻蚀铝,同样难以形成耐蚀性良好的转化膜。由图 1 可知,氟化钠的最佳用量为 7.5 g/L。

2.1.2 硅酸钠用量

在氟化钠 7.5 g/L、六偏磷酸钠 3 g/L、偏钒酸铵 5 g/L 的条件下,硅酸钠用量对转化膜耐蚀性的影响见图 2。由图 2 可知,随着硅酸钠用量的增加,转化膜的耐蚀性先提高,后降低,当硅酸钠用量为 5 g/L 时,转化膜的耐蚀效果最好。硅酸钠作为一种新型无毒缓蚀剂,正在越来越多地被应用于金属防腐蚀方面。酸性条件下,硅酸钠发生水解生成二氧化硅填充在氟铝酸钠膜的空隙中,提高了转化膜的耐蚀性。

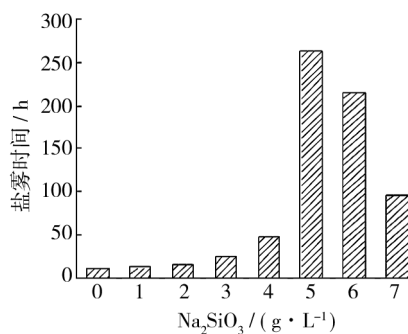


图2 Na₂SiO₃ 用量对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 2 Effect of Na₂SiO₃ dosage on corrosion resistance of conversion coating

2.1.3 偏钒酸铵用量

在氟化钠 7.5 g/L、六偏磷酸钠 3 g/L、硅酸钠 5 g/L 的条件下,偏钒酸铵用量对转化膜耐蚀性的影响见图 3。在转化膜的形成过程中,偏钒酸铵形成的钒氧

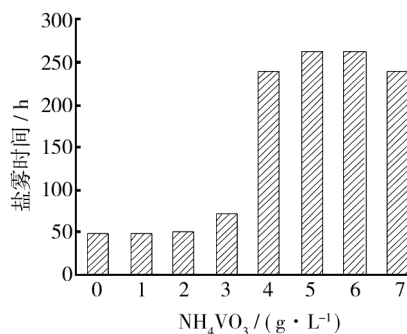


图3 NH₄VO₃ 用量对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 3 Effect of NH₄VO₃ dosage on corrosion resistance of conversion coating

化物沉淀并填充在氟铝酸钠颗粒膜的空隙中,使转化膜的耐蚀性得以提高。当偏钒酸铵用量较低时,形成的钒氧化物较少,不足以填满氟铝酸钠膜的空隙,转化膜耐蚀效果不好;偏钒酸铵用量大于 5 g/L 时,对转化膜耐蚀性的影响不大。因此,偏钒酸铵的最佳用量为 5 g/L。

2.1.4 六偏磷酸钠用量

在氟化钠 7.5 g/L、硅酸钠 5 g/L、偏钒酸铵 5 g/L 的条件下,六偏磷酸钠用量对转化膜耐蚀性的影响见图 4。由图 4 可知,随着六偏磷酸钠用量的升高,转化膜的耐蚀性先提高,后降低,当用量为 3 g/L 时,转化膜的耐蚀性能最佳,盐雾时间可达 264 h。六偏磷酸钠用量过低时,不能与金属铝离子形成沉淀;用量过高时,与除碱金属以外的所有金属离子,如 Cu^{2+} , Al^{3+} 形成络合物,亦影响其沉淀的形成^[10-11];因此六偏磷酸钠用量过低或者过高,均不能提高转化膜的耐蚀性。

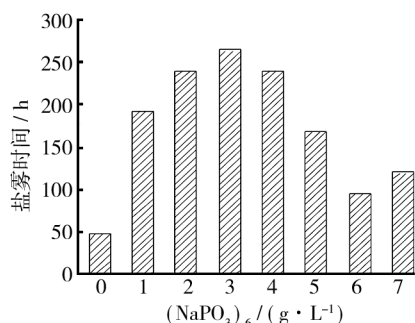


图 4 $(\text{NaPO}_3)_6$ 用量对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 4 Effect of $(\text{NaPO}_3)_6$ dosage on corrosion resistance of conversion coating

2.2 转化条件对转化膜耐腐蚀性的影响

实验时,转化液组成均为:氟化钠 7.5 g/L、硅酸钠 5 g/L、六偏磷酸钠 3 g/L、偏钒酸铵 5 g/L。依次改变各转化工艺参数,研究各参数对转化膜耐蚀性的影响,并确定最佳工艺。

2.2.1 pH 值

在常温、转化反应 20 min 的条件下,pH 值对转化膜耐蚀性的影响见图 5。随着 pH 值的不断升高,转化

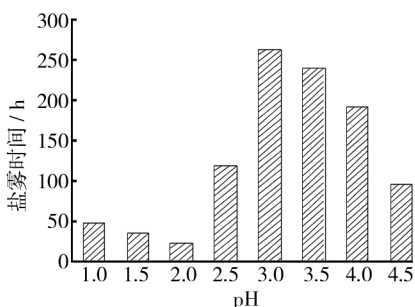


图 5 pH 值对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 5 Effect of pH on corrosion resistance of conversion coating

膜的耐蚀性先提高,后降低。当 $\text{pH} < 3.0$ 时,转化液对铝基体表面过度溶解,不能成膜;当 $\text{pH} > 4.0$ 时,由于转化液中有硅酸钠的存在,硅酸钠水解出的二氧化硅容易形成胶体,导致溶液的不稳定性,影响成膜。最佳的 pH 值为 3.0 ~ 4.0。

2.2.2 温度

在 pH 值 3.0 ~ 4.0、转化反应 20 min 的条件下,温度对转化膜耐蚀性的影响见图 6。由图 6 可知,随温度的升高,转化膜的耐蚀性降低。这是因为温度升高使转化液对铝的刻蚀性增强,同时温度的升高导致硅酸钠容易生成胶体,这两方面都不利于转化膜的形成。最佳温度为 30 °C。

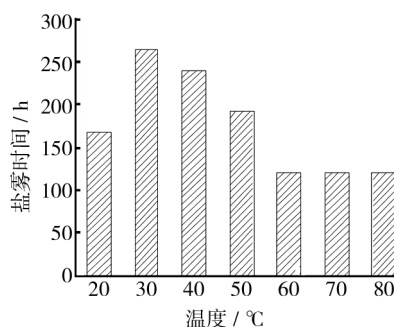


图 6 温度对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 6 Effect of temperature on corrosion resistance of conversion coating

2.2.3 转化时间

在 pH 值 3.0 ~ 4.0、常温的条件下,转化时间对转化膜耐蚀性的影响见图 7。由图 7 可知,随转化时间的延长,转化膜的耐蚀性提高,当转化时间达到 20 min 后,耐蚀性不再增加,原因是 20 min 时,铝表面已经形成了完整的转化膜。因此,最佳的转化时间为 20 min。

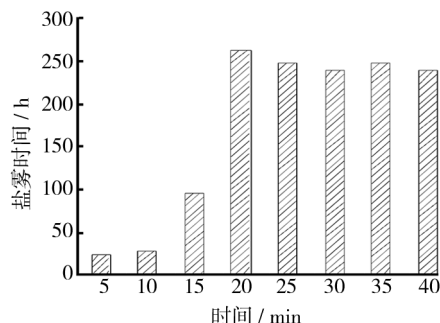


图 7 转化时间对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 7 Effect of conversion time on corrosion resistance of conversion coating

2.3 转化膜性能测试

2.3.1 极化曲线

图 8 为 6063 铝合金于优化条件下转化处理前后,在 3.5% NaCl 溶液中测试的极化曲线结果。由图 8 可

见,试样转化处理后的腐蚀电位由处理前的 -0.82 V 增加到 -0.75 V ,正移了约 70 mV ;腐蚀电流密度由处理前的 $2.708\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 减小到 $0.223\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,减小了约 90% 。腐蚀电位的正移以及腐蚀电流的减小说明转化膜对阳极过程起到了很好的抑制作用^[12],极大地提高了铝合金的耐蚀性。

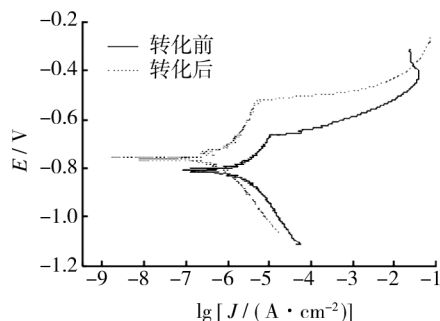


图8 6063 铝合金极化曲线

Fig. 8 Tafel polarization curves of 6063Al alloy

2.3.2 表面形貌及成分分析

图9为优化条件下所得转化膜的SEM形貌,EDS分析(见图10)表明,转化膜的化学组成(以质量分数计)为:O 5.25%,F 51.66%,Na 22.49%,Al 14.49%,Si 1.16%,P 4.17%,V 0.79%。由元素分析结果及SEM图可知,转化膜的主要成分是氟铝酸钠颗粒,且颗粒之间结合紧密。与课题组前期研究结果^[9]不同的是,转化膜中增加了O,P,Si,V四种元素,表明转化膜中有相关的氧化物或其它化合物存在,从而使氟铝酸

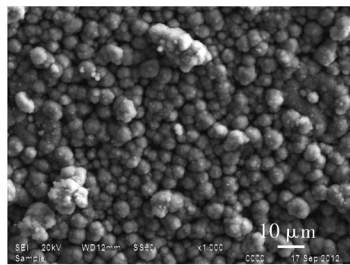


图9 转化膜SEM形貌

Fig. 9 SEM morphology of conversion coating

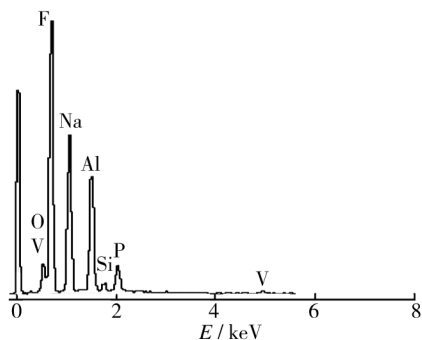


图10 转化膜EDS分析

Fig. 10 EDS analysis of conversion coating

钠转化膜的耐蚀性大大增强。

3 结论

通过在转化液中加入硅酸钠、六偏磷酸钠、偏钒酸铵,对铝合金表面氟铝酸钠转化膜进行改性,改性后的最佳工艺条件为:氟化钠 7.5 g/L ,硅酸钠 5 g/L ,六偏磷酸钠 3 g/L ,偏钒酸铵 5 g/L ,pH值 $3.0\sim 4.0$,常温,转化时间 20 min 。采用该优化工艺,可在6063铝合金表面制得耐中性盐雾时间达 264 h 的转化膜,与裸铝合金试样相比,其自腐蚀电位正移了 70 mV ,自腐蚀电流密度减小约 90% ,使得铝合金的耐蚀性得到了明显提高。

[参考文献]

- [1] 龚伟慧,陈东初,李文芳,等. 环境友好型铝合金化学转化表面处理技术的发展概况[J]. 材料研究与应用,2009,3(1):1—4.
- [2] KENDI G M W, BUCHHEIT R G. Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coating and Chromate-free Coatings [J]. Corrosion, 2003,59(5):379—400.
- [3] KENDIG, DAVENPORT A J, ISAACS H S. The Mechanism of Corrosion Inhibitor by Chromate Conversion Coatings from X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy [J]. Corrosion Science, 1995,37(3):349—369.
- [4] YU X W, CAO C N. Electrochemical Study of the Corrosion Behavior of Ce Sealing of Anodized 2024 Aluminum Alloy [J]. Thin Solid Films, 2003,423(2):252—256.
- [5] JAMES T, RENSHAWEN. Aluminum Pretreatment: Next Generation Non-chrome Technologies are Ready for the New Millennium [J]. Metal Finishing, 1997,95(12):28—31.
- [6] 于兴文,曹楚南,林海潮. LY12 铝合金稀土转化膜腐蚀行为的研究[J]. 中国稀土学报,2000,18(3):243—248.
- [7] CONDE A, ARENAS M A. Effective Corrosion Protection of 8090 Alloy by Cerium Conversion Coatings [J]. Electrochimica A, 2008,53(26):7760—7768.
- [8] 陈东初,李文芳,龚伟慧,等. 铝合金表面无铬化学转化膜的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报,2008,18(10):39—45.
- [9] 郭瑞光,王晓昌,耿志良,等. 环境友好型铝合金表面转化膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护,2008,41(12):14—16.
- [10] 王毓华,陈兴华,胡业民,等. 磷酸盐对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版),2007,38(2):238—244.
- [11] 祁鲁梁. 水处理药剂及材料实用手册[M]. 北京:中国石化出版社,2000:412—413.
- [12] 张军军,李文芳,杜军,等. 6063 铝合金铈锰转化膜的研究[J]. 科学通报,2010(17):1734—1737.