

3A21 型铝合金高效复合型表面处理液的工艺研究

严伟强, 杨文忠

(南京工业大学 理学院, 南京 210009)

摘要: **目的** 研制一种高效、复合水基型铝合金表面处理液。**方法** 以几种表面活性剂、混合酸为主要原料,以铝合金表面的油污去除率和 Al_2O_3 膜的去除能力作为性能评价的定量因子。通过正交试验确定了表面处理液的组分,同时对表面处理液的综合性能进行测试。**结果** 表面处理剂的最佳配方为脂肪醇聚氧乙烯醚 4.8 g/L(AEO-7 4.0 g/L,AEO-9 0.8 g/L)、烷基醇聚氧乙烯醚(OP-10) 1.0 g/L、十二烷基苯磺酸钠(SDBS) 0.6 g/L、硫酸(H_2SO_4) 4.0 g/L、磷酸(H_3PO_4) 6.0 g/L,采用浸泡处理 20~30 min。实验结果表明该表面处理液具有较强的稳定性,同时具有优良的去油污和去 Al_2O_3 膜的能力。**结论** 该型表面处理剂的组分廉价易得,且工业处理过程中对设备没有其他特殊的要求,因此该型表面处理液可以广泛的用于 3A21 型铝合金材料的预处理,在工业上具有较大的运用潜力。

关键词: 表面处理液; 表面活性剂; 除油; 除 Al_2O_3 膜

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)01-0109-05

Study of Efficient Compound Surface Pretreatment on 3A21 Aluminum Alloy

YAN Wei-qiang, YANG Wen-zhong

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop a new type of highly efficient water-based aluminum alloy surface treatment agent. **Methods** Several kinds of surface active agents and mix acids were used as the main materials, and the aluminum alloy surface oil removal and Al_2O_3 film removal capability were used as quantitative factors for performance evaluation. The components of the pretreatment agent were finalized through orthogal test, and the integrated performance of the surface treatment solution was tested. **Results** The best formula of the treatment agent was as following: fatty alcohol ethoxylates 4.8 g/L(AEO-7 4.0 g/L, AEO-9 0.8 g/L), alkyl alcohol polyoxyethylene ether (OP-10) 1.0 g/L, sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) 0.6 g/L, sulfuric Acid (H_2SO_4) 4.0 g/L, phosphoric acid (H_3PO_4) 6.0 g/L, soaking 20~30 min. The experimental result showed that the new surface pretreatment agent was with good stability. It could successfully remove the oil and Al_2O_3 film on the surface. **Conclusion** Since the components of this surface treatment solution are cheap and readily available, and there is no special requirement for equipments during industrial processing, this agent can be widely used in the pretreatment of aluminum materials and components. The highly efficient pretreatment agent will have great potential in industry.

KEY WORDS: pretreatment agent; surface active agent; oil dirty; alumina

收稿日期: 2013-09-13; 修订日期: 2013-10-29

Received: 2013-09-13; Revised: 2013-10-29

作者简介: 严伟强(1988—),男,江苏常州人,硕士,主要研究方向为金属材料的表面处理技术。

Biography: YAN Wei-qiang (1988), Male, from Changzhou, Jiangsu, Master, Research focus: surface treatment of metal materials.

通讯作者: 杨文忠(1970—),男,安徽淮北人,博士,教授,主要从事工业水处理技术,腐蚀与防护精细化学品开发及应用等方面研究工作。

Corresponding author: YANG Wen-zhong (1970—), Male, from HuaiBei, Anhui, Ph. D., Professor, Research focus: industrial water treatment technology, corrosion and protection, development and application of fine chemicals.

铝合金在现代工业中起着举足轻重的作用,铝合金具有质轻、机械性能高、导热导电性能好、在大气中耐蚀等特点。广泛用于石油、航空以及轻工等领域^[1-3],3A21 型铝合金是目前国内开发的新一代防锈铝合金。3A21 型铝合金系 Al~Mn 合金,耐腐蚀性能好、焊接性良好,主要用于制造热交换、冷凝、结晶以及干燥等工业过程装备。3A21 型铝合金换热片是在 500 ℃ 左右下挤出成形,再经统一焊接组装而成的换热设备。

由于铝合金的化学性质比较活泼,在成形过程中外加的高温使其表面形成一层致密的氧化铝膜。同时铝合金型材在运输和保存过程中会沾染很多油污、灰尘等污染物。氧化膜和油污的存在会阻碍融化金属之间良好的结合,形成夹杂。同时吸收空气中的水分破坏金属的连续性和均匀性,从而在焊接处产生气孔,影响换热设备的气密性,因此换热片在焊接成换热设备前必须进行化学清洗^[4-6]。传统的碱性清洗在去除表面 Al₂O₃ 膜的同时,铝合金材料中所包含的杂质 Mn、Fe 等元素在样品的表面析出来,在样品的表面形成一层黑的“挂灰”,最后需要在酸液中进行“出光”处理。工业处理过程复杂且成本过高,不适用于现代工业化生产^[7-8]。文中采用酸洗表面处理工艺,将除油、除 Al₂O₃ 膜、出光工序一步处理完成,清洗成本低廉且处理过程简单,具有很广的应用前景。

1 试验

1.1 材料

材料为 3A21 型铝合金,样片规格:63 mm×60 mm×8 mm,化学成分(以质量分数计)见表 1。

表 1 3A21 型铝合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 3A21 aluminum alloy %

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
含量	0.60	0.70	0.20	1.0	0.05	0.15	0.10~0.20	余量
标准	0.60	0.70	0.20	≤1.6	0.05	0.15	≤0.20	余量

1.2 方法

文中采用正交试验法,处理过程采用浸泡试验,以 3A21 型铝合金表面的油污以及表面 Al₂O₃ 膜的去除率为衡量标准,先确定表面处理液中几种表面活性剂的添加量,以表面活性剂的最佳配比与混合酸液进

行正交试验,最终确定表面处理液除油和除氧化铝膜的最优配方和工艺过程条件,并模拟硬水及高温环境,测试该表面处理液的稳定性。

酸洗表面处理液由 H₂SO₄、H₃PO₄、离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、助洗剂以及抗沉淀剂等组成^[9-10]。工业油污的 HLB 值一般在 10~13 之间,当表面处理剂的 HLB 值与油污的 HLB 值范围相近时除油效果最为理想,因此选择 AEO-7、AEO-9、OP-10、SDBS 作为表面活性剂。另外添加适当浓度的羧甲基纤维素钠作为抗再沉积剂,防止处理过程中油污的再次沉积。温度为室温,酸洗时间为 30 min。

3A21 型铝合金表面油污的去除率通过重量试验测定^[11-13]。将试样用无水乙醇和丙酮洗涤、在(50±5) ℃ 下吹干、称量至连续 2 次称得的质量不变为止(记作 *m*),将称量过的试片放入人工配置的油污中浸泡 10 min,取出沥干油污后称得的质量记作 *m*₁。将沾有油污的试片浸入配置好的表面处理液中,一段时间后取出经震荡和摆洗,最后将试样放入干燥器中干燥后称量得 *m*₂。除油率 *w* 可以根据公式(1)进行计算:

$$w=\frac{m_1-m_2}{m_1-m}\times 100\%$$

(1)

试片表面的 Al₂O₃ 膜厚度则通过电容法测定。参照文献[14],铝合金表面形成的氧化铝膜具有介电性质,经过无水乙醇和丙酮清洗后可作为绝缘体。在测量氧化铝膜时可以直接将铝合金样品浸入亚磷酸铵的电解液中,组装成铝合金电解的电容器模型。最后利用实验中所测得的电容量 *C* 的计算便可以得到氧化铝膜的厚度。

$$C=\varepsilon_0\varepsilon_r\frac{S}{d}$$

(2)

氧化铝的真空介电常数 $\varepsilon_0=8.85\times 10^{-12}$ F/m;由于氧化铝表面粗糙度为 1.2 μm,故 ε_r 为 9.8;*S* 是浸入亚磷酸铵中的铝合金样品的表面积,实验中 *S* = 9024 mm²,测试频率为 50 Hz。

准确称量 CaCl₂ 0.20 g、MgSO₄ 0.30 g,模拟硬水的总硬为 302 mg/L,在室温下溶于 1 L 去离子水并摇匀。分别量取 50 mL 配置好的表面处理液倒入 2 个 250 mL 的具塞量筒中,再加入 50 mL 配置好的硬水,塞上塞子,上下摇动 20 次后分别置于 0 ℃~60 ℃ 下,恒温 3 h 后取出,将量筒取出并立即测定其浊度。

1.3 实验仪器

TH2615B 型电容测量分析仪(常州市同惠电子设备公司),SY-98 阳极氧化计算机监控系统(南京理

工大学), ZXF-04 型电容器模型(南京理工大学), 电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司), 数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司), 浊度仪(上海昕瑞仪器仪表有限公司)

1.4 实验药品

亚磷酸铵、氯化钾、硫酸镁等为分析纯, 硫酸、磷酸、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基醇聚氧乙烯醚、十二烷基苯磺酸钠、硅酸钠、羧甲基纤维素钠等均为工业纯。

2 结果和讨论

2.1 表面处理液配方的确定

以 AEO-7, AEO-9, OP-10, SDBS 进行正交试验。表面活性剂正交试验设计及结果见表 2。

表 2 表面活性剂正交试验设计及结果
Tab.2 Orthogonal test design and test results for surfactants

编号	因素/(g · L ⁻¹)				除油率 w/%
	AEO-7	AEO-9	OP-10	SDBS	
1	1.5	0.5	0.5	0.3	89.43
2	1.5	0.8	0.8	0.6	98.35
3	1.5	1.0	1.0	0.9	99.28
4	2.5	0.5	1.0	0.6	98.90
5	2.5	0.8	0.5	0.9	99.08
6	2.5	1.0	0.8	0.3	78.04
7	4.0	0.5	0.8	0.9	97.94
8	4.0	0.8	1.0	0.3	97.10
9	4.0	1.0	0.5	0.6	99.77
R ₁	95.69	95.42	96.09	88.19	
R ₂	92.01	98.18	91.44	99.01	
R ₃	98.27	92.36	98.43	98.77	
S	6.26	5.82	6.99	10.82	

从表 2 可以看出, SDB 组分对整个去油过程的影响最大, OP-10 次之, AEO-7 和 AEO-9 的影响最小。SDBS 阴离子表面活性剂与 AEO 型表面活性剂具有相近的 HLB 值, 同时具有较高的浊点; AEO 与 SDBS 具有较强的协同增效作用, 且抗硬水能力强, 可以减少或不用含磷酸盐作为添加剂软化水。复配后的表面处理液在较低的浓度下也具有良好的去污能力和污垢分散力。

由正交实验结果可得除油试验中表面活性剂的

最佳配方初步为: AEO-7 4.0 g/L, AEO-9 0.8 g/L, OP-10 1.0 g/L, SDBS 0.6 g/L。由此配成的表面活性剂的质量浓度为 6.4 g/L。该表面处理液的发泡能力较强, 但泡沫稳定性较低, 容易消泡。

复配成的表面处理液中的表面活性剂加入量均超过其本身的临界胶束浓度。加入一定超过其自身临界胶束浓度的表面活性剂, 对整个清洗过程起着至关重要的作用。胶束使溶液具有胶体的性质, 对去污性至关重要。溶液中胶束存在时溶液表面上的单分子膜保持平衡, 使溶液的表面张力保持在最低值^[15]。另外, 胶束以疏水端朝向内部而形成一种具有烃类性质的溶剂层, 对油性的污垢有良好的溶解性并能包裹油污^[16-17], 在洗涤过程中被洗涤液带走。

表 3 酸液正交试验设计及结果
Tab.3 Orthogonal test design and test results for acid solution

编号	因素		表面张力 /(mN · m ⁻¹)	Al ₂ O ₃ 膜 厚度/nm
	H ₂ SO ₄ /(mg · L ⁻¹)	H ₃ PO ₄ /(mg · L ⁻¹)		
1	0	0	28.68	6.83
2	3000	3000	28.64	4.82
3	3000	4000	28.68	4.36
4	3000	6000	28.58	3.94
5	4000	3000	29.10	3.62
6	4000	4000	28.64	3.32
7	4000	6000	28.50	3.21
8	6000	3000	28.92	3.23
9	6000	4000	28.92	3.20
10	6000	6000	28.62	3.20
R ₁	5.34	3.89		
R ₂	3.63	3.63		
R ₃	3.21	3.45		
S	2.13	0.44		

从表 3 中可以看出, H₂SO₄ 浓度对降低 Al₂O₃ 膜厚度的影响较大。试验结果表明, 当 H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 的加入量分别为 4000 ppm 和 6000 ppm 时 Al₂O₃ 膜的去除效果最好。H₃PO₄ 的加入能够较好地平衡溶液的酸度, 同时 H₃PO₄ 可作为抛光液, 保证材料的光亮度。混合酸液不仅可以去除表面的氧化铝膜; 还能去除铝合金表面的 Fe, Mn, Mg 等活性金属。加入的表面活性剂在混合酸液中能维持较低的表面张力, 保证了除油的效果; 另外表面活性剂能较好地吸附在铝合金材料表面, 具有一定的缓蚀作用, 并使材料表面发

生均匀腐蚀,确保了处理之后材料表面的平整度。

2.2 表面处理液工艺参数的确定

表面处理液的温度、处理时间的不同,油污的去除率以及 Al₂O₃ 膜的去除效果也不相同。表面处理液中是以 H₂SO₄, H₃PO₄ 为酸性体系,参照表面活性剂在水溶液中的溶解速度以及浊点。测试不同温度下浸泡处理 30 min 以及 30 ℃ 时不同浸泡时间的除油除膜效果,结果见表 4 和表 5。

表 4 温度对处理效果的影响

Tab.4 Effect of temperature on the result of treatment

温度/(±2 ℃)	Al ₂ O ₃ 膜厚度/nm	除油率 w/%
20.00	3.95	87.91
30.00	3.51	98.86
40.00	3.25	99.60
50.00	3.20	99.80
60.00	3.20	99.92

表 5 处理时间对处理效果的影响

Tab.5 Effect of time on the result of treatment

浸泡时间/min	Al ₂ O ₃ 膜厚度/nm	除油率 w/%
20.00	3.82	89.96
25.00	3.67	95.76
30.00	3.47	99.13
35.00	3.20	99.52
40.00	3.20	99.76
45.00	3.20	99.93
50.00	3.20	99.98

从表 4 和表 5 中可以看出,表面处理液的处理效果与浸泡时间、处理液温度成正比关系。结合工业处理过程能耗和工业处理效率,最终的表面处理液为: AEO-7 4.0 g/L, AEO-9 0.8 g/L, OP-10 1.0 g/L, SDBS 0.6 g/L, H₂SO₄ 4.0 g/L, H₃PO₄ 6.0 g/L, 处理液温度控制在 30 ℃ 左右,处理时间为 30 min; 采用高压水枪冲洗或擦拭清洗,可以极大地缩短表面处理的时间,表面的处理效率更高^[16]。

2.3 表面处理液的综合性能测定

从图 1 中可以看出,随着温度的升高,表面处理液的浊度逐渐升高,当温度升高至 50 ℃ 以上时,表面处理液出现明显的浑浊,因此该型表面处理液的浊点为 50 ℃。模拟硬水环境中的图线变化趋势与去离子水中的变化趋势基本一致,表明该型表面处理液有较

好的耐硬水性。图 2 表明,该型表面处理液在中低温环境中能保持较好的稳定性,该型表面处理液的浊点为 60 ℃ 左右。表面处理液的表面张力在一定范围内随着试验温度的升高而降低,当试验温度超过 60 ℃ 时,表面处理液开始变浑浊,同时表面张力开始上升,此时表面处理液的除油性能大大降低。

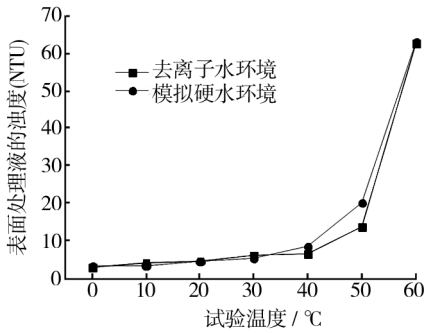


图 1 浊度随试验温度的变化

Fig. 1 Variation in turbidity with the change of experimental temperature

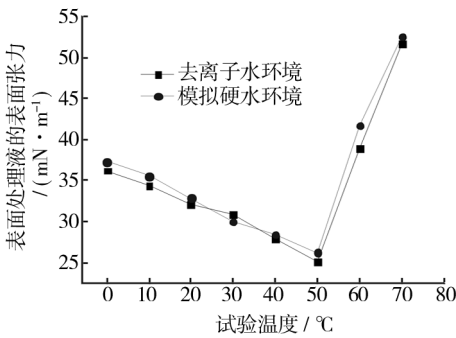


图 2 表面张力随试验温度的变化

Fig. 2 Variation in surface tension with the change of experimental temperature

3 结论

- 1) 新型高效表面处理剂能较好地去除铝合金型材表面的油污和 Al₂O₃ 膜。在 30 ℃ 的温度下浸泡 20 min, 可以将表面的 Al₂O₃ 膜厚度降低至常温下最低值, 同时油污的去除率可以达到 99%。
- 2) 新型高效表面处理剂中所含的表面活性剂和助洗剂之间相互作用, 协同吸附在铝合金基体表面具有良好的缓蚀性能。在溶解 Al₂O₃ 膜以及去除油污的过程的同时, 对铝合金基体有较好的缓蚀作用。
- 3) 新型表面处理剂的组分廉价无毒、对人体的伤害较小、腐蚀性较低; 具有环境可降解性, 在工业化生产中不会对环境带来过多的负面影响。

4) 该表面处理工艺简单,对处理过程设备没有特殊的要求,能广泛用于各种合金材料的表面处理,且处理成本低,可应用于工业化处理过程。

参考文献

- [1] 许振明,徐孝勉. 铝和镁的表面处理[M]. 上海:上海科学技术文献出版社,2005.
- XU Zhen-ming, XU Xiao-mian. Study on Surface Treatment of Magnesium and Its Alloys[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Publishing House, 2005.
- [2] 喻冬秀. 常温高效铝翅片清洗剂的研制[J]. 精细化工, 2003(2): 126—128.
- YU Dong-xiu. Preparation of a Normal Temperature High Efficiency Cleaner for Aluminum Slices [J]. Fine Chemical, 2003(2): 126—128.
- [3] 陈亮,姜爱华,丁毅. 304 不锈钢焊管环保型酸洗钝化工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 85—87.
- CHEN Liang, JIANG Ai-hua, DING Yi. Study on the Welded Pipe Pickling and Passivation of Environmental Protection of 304 Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 85—87.
- [4] 胥鹏,陶正. 超声酸洗技术在涂装前处理中的应用[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 79—80.
- ZAN Peng, TAO Zheng. Application of Supersonic Acid Cleaning Technology in Pre-treatment of Coating[J]. Surface Technology, 2009, 38(1): 79—80.
- [5] 许奕春,汤兵,董誉. 酸洗过程清洁生产初步分析[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 101—104.
- XU Yi-chun, TANG Bing, DONG Yu. The Preliminary Analysis of Cleaning Technology in Acid Cleaning [J]. Surface Technology, 2009, 38(3): 101—104.
- [6] 许斌,刘春明,郝建军. 酸洗缓蚀剂对冷轧钢板磷化处理的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 48—50.
- XU Bin, LIU Chun-ming, HAO Jian-jun. The Influence of Corrosion Inhibitor for Pickling on Phosphating of Cold-roll Steel Sheets [J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 48—50.
- [7] 李玉才,张世文,陈仲祥. 高效铝换热器酸洗缓蚀剂的研制[M]. 河北化工, 2006, 29(7): 22—23.
- LI Yu-cai, ZHANG Shi-wen, CHEN Zhong-xiang. Studies on Corrosion Inhibitors of Aluminum in Hydrochloric acid [M]. Hebei Chemical, 2006, 29(7): 22—23.
- [8] 余村烨. 铝翅片冷换热设备化学清洗剂分析[J]. 化学清洗, 1999(4): 12—16.
- YU Cun-ye. Analysis on Chemical Cleaner of Aluminium Slices in the Cold-heat Transfer Equipment [J]. Chemical Cleaning, 1999(4): 12—16.
- [9] 陈洁. 高效水基清洗剂的研制[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(12): 546—547.
- CHEN Jie. Preparation of the Effective Water Based Cleaner [J]. Corrosion and Protection, 2001, 22(12): 546—547.
- [10] 王新一. 环保型高效金属清洗剂的配置[J]. 天津化工, 2001(4): 31—32.
- WANG Xi-yi. Preparation of the Green High Efficiency Metal Cleaner [J]. Tianjin Chemical, 2001(4): 31—32.
- [11] 陈红梅. 金属表面高效水基原油清洗剂的研制[D]. 大连:辽宁师范大学, 2012.
- CHEN Hong-mei. Preparation of High Efficient Water Based Crude Cleaning on Metal Surface [D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2012.
- [12] 宋宏瑜. 一种高效水基液压油清洗剂的研制[D]. 大连:辽宁师范大学, 2009.
- SONG Hong-yu. Preparation of a High Efficiency Water-Soluble Hydraulic Oil Washing Agent [D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2009.
- [13] 谢丽燕. 环保型金属表面除油工艺的研究[D]. 华南理工大学, 2011.
- XIE Li-yan. The Research of Environment Friendly Metal Degreasing Technology [D]. South China University of Technology, 2011.
- [14] 李东栋,朱绪飞,孟大伟,等. 阳极氧化铝薄膜厚度测试方法的研究[M]. 电子元件与材料, 2005(24): 64—66.
- LI Dong-dong, ZHU Xu-fei, MENG Da-wei, et al. Studies on Testing Measures of the Thickness on Anodized Alumina Thin Film [M]. Electronic Components and Materials, 2005(24): 64—66.
- [15] DAVIDE Beneventi, BRUNO Carre, ALESSANDRO Gandini. Role of Surfactant Structure on Surface and Foaming Properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001(189): 65—73.
- [16] VETRIMURUGAN R. Experimental Investigation of Contamination Removal from Slider Bar Surface by Using Various Cleaning Methods [J]. APCBEE Procedia, 2012(3): 214—221.
- [17] 孙良欣. 中国清洗行业的现状和发展趋势展望[J]. 洗净技术, 2003(1): 36—38.
- SUN Liang-xin. Study on the Current Situation and Development of Chinese Cleaning Industry [J]. Cleaning Technology, 2003(1): 36—38.