

新型环保钝化膜的制备工艺及性能研究

杨斌^{1,2}, 张定军^{1,2}, 瞿朝云³, 吴彦飞^{1,2}, 董莉^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 3. 江门市蓬江区邦亚特新材料科技有限公司, 广东 江门 529000)

摘要:以硫酸和植酸作为原料,利用阳极氧化法,研究了一种铝及铝合金表面处理的新型环保钝化膜制备工艺,在 6061 型铝合金表面制备了一层钝化膜,采用硫酸铜点蚀法对膜层进行耐腐蚀性能的测试,利用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 对钝化膜层的表面形貌以及成分进行测试,并以耐腐蚀性作为依据确定钝化膜制备的最佳工艺参数。结果表明,钝化膜层的表面呈凹凸不平并有少量孔洞的结构,其耐腐蚀性能优异,最佳制备工艺参数为:温度 38 ℃,电压 18 V,钝化时间 20 min,硫酸与植酸的质量比为 2。这种新型铝及铝合金表面处理的钝化膜制备工艺,将脱脂、水洗、钝化等几道工序合并为一道工序,简化了生产工艺、提高了生产效率、减少了用水量以及废水的排放量,节能环保。

关键词:铝及铝合金;钝化膜;耐腐蚀性;阳极氧化

中图分类号:TQ 15; TQ 133; TG 174.451; TG 178 文献标识码:A 文章编号:1671-3206(2019)05-1012-04
DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20190311.009

Study on preparation process and properties of new environment-friendly passivation film

YANG Bin^{1,2}, ZHANG Ding-jun^{1,2}, QU Chao-yun³, WU Yan-fei^{1,2}, DONG Li^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. Jiangmen Pengjiang District Bangyate New Material Technology Co., Ltd., Jiangmen 529000, China)

Abstract: Using sulfuric acid and phytic acid as raw materials, a new kind of environmental protection passivation film was prepared on 6061 aluminum alloy by anodic oxidation. The corrosion resistance of the film was tested by copper sulfate pitting method. The surface morphology and composition of the passivation layer were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The passivation was determined based on the corrosion resistance. The optimum process parameters for membrane preparation. The results show that the surface of the passivation film is uneven and has a small number of holes. Its corrosion resistance is excellent. The optimum preparation parameters are temperature 38 ℃, voltage 18 V, passivation time 20 min, mass ratio of sulfuric acid to phytic acid is 2. This new passivation film preparation process for surface treatment of aluminium and aluminium alloys combines degreasing, washing, passivation and other processes into one process, which simplifies the production process, improves production efficiency, reduces water consumption and wastewater discharge, and saves energy and environmental protection.

Key words: aluminum and aluminum alloy; passivation film; corrosion resistance; anodizing

近年来,铝及铝合金因具有比重小、强度高等优点被广泛应用于建筑、家电等领域^[1]。但其在大气中易被氧化,在表面生成一层自然氧化膜^[2],应用受到限制,因此需要对表面处理,以扩大应用范围。

目前铝及铝合金表面处理技术主要有阳极氧化、化学微弧氧化、电镀等^[3-5]。在工业生产中应用较多的是阳极氧化法^[6-8],铝及铝合金经阳极氧化处理在其表面形成的多孔氧化铝膜层具有良好的耐腐蚀

收稿日期:2018-08-29 修改稿日期:2018-09-17

基金项目:国家自然科学基金(51663013)

作者简介:杨斌(1993-)男,甘肃平凉人,兰州理工大学在读硕士研究生,师从张定军副教授,从事高分子材料方面的研究。电话:18393917565, E-mail: 1053390461@qq.com

通讯联系人:张定军(1972-)男,甘肃天水人,副教授,博士,主要从事功能高分子材料及其应用方面的研究。电话:13609321215, E-mail: zhangdingjunlut@163.com

性能、力学性能及耐摩擦性能^[9] 能满足多种需求。

铝及铝合金在喷涂、喷漆前 需通过前处理在其表面形成一层钝化膜,以增加铝及铝合金表面抗腐蚀性,提高其表面与粉末涂料、水性漆、油漆等涂料膜层的结合力。传统铝及铝合金表面防腐前处理工艺的处理液一般含有氟离子、六价铬等,会对环境造成严重危害,因此防腐前处理工艺逐渐发展为无铬钝化工艺,但其所用的氟钼酸盐、氟钛酸盐、氢氟酸等也会对环境造成一定污染,并且废水排放量较大,造成生产成本较高。

本文采用阳极氧化法,在 6061 型铝合金表面制备了一层稳定的钝化膜,考察了时间、电压、温度、钝化剂配比对膜层耐腐蚀性能的影响,并确定了最佳制备工艺参数。较传统铝及铝合金前处理工艺,这种新型工艺大幅简化生产程序,将脱脂、水洗、钝化等几道工序合并为一道工序,提高了生产效率,减少了用水量以及废水排放量,节能环保,具有很好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

植酸、硫酸、硫酸铜、氯化钠、盐酸均为分析纯;表面活性剂 实验室自制 B-402。

XMTD203 恒温水浴锅; DZF-6050 真空干燥箱; PS-3005D 直流稳压电源; JSM-5601LV 扫描电子显微镜; COOLPIX A10 尼康数码相机。

1.2 实验方法

钝化膜制备流程见图 1。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪(EDS)对钝化膜层的表面形貌及成分进行测试研究。取植酸 10%、一定质量浓度的硫酸、表面活性剂 0.01%~0.15%、蒸馏水配成钝化剂 100 g,加入适量蒸馏水,配制成浓度为 5% 的稀释液。将 6061 型铝合金(50 mm×30 mm×1 mm)连接于直流稳压电源正极,另取铝片连接于负极,同时置于钝化剂稀释液中,打开直流稳压电源,钝化反应 20 min 制得钝化膜,用蒸馏水清洗,置于真空干燥箱烘干。

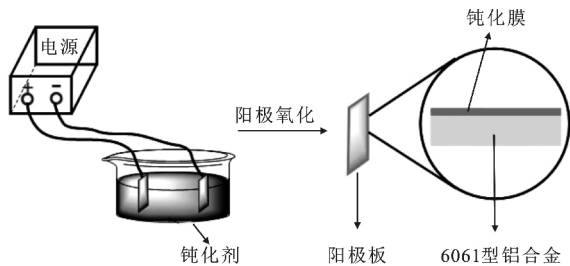


图 1 钝化膜的制备

1.3 耐腐蚀性能测试

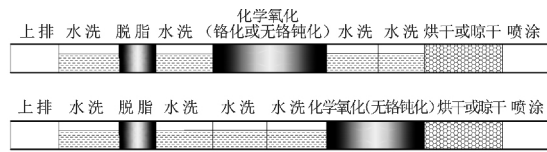
采用硫酸铜点蚀法测试钝化膜层的耐腐蚀性

能。用硫酸铜、氯化钠、盐酸混合溶液对干燥后的样品进行点蚀实验,观察钝化膜层表面变黑的时间^[10],即为其耐腐蚀时间。

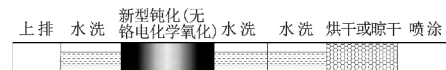
2 结果与讨论

2.1 工艺对比

传统铝及铝合金前处理工艺:



新型铝及铝合金前处理工艺:



这种新型环保钝化前处理工艺采用低电压、低电流、常温电解成膜,膜层稳定,与传统的前处理工艺相比,将脱脂、水洗、钝化等几道工序合并为一道工序,大幅度简化了生产工艺,提高了生产效率,减少了用水量以及废水的排放量,节能环保,具有很好的应用前景。

2.2 表面形貌

图 2 为在硫酸与植酸的质量比为 2,电压 18 V,温度 38 °C,钝化时间 20 min 的条件下膜层表面不同放大倍数 (a) × 500、(b) × 1 000、(c) × 5 000、(d) × 10 000 的 SEM 图谱。

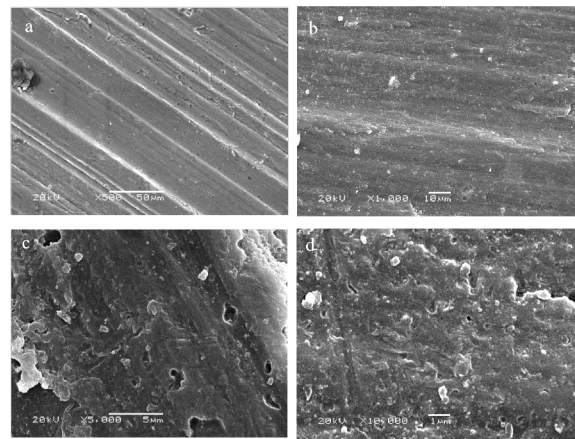


图 2 膜层表面不同放大倍数的 SEM 图谱
Fig. 2 SEM spectra of different magnifications on the surface of the film

由图 2 可知,钝化膜层表面呈凹凸不平并有少量孔洞的结构。这主要是由于膜层在形成的过程中处于强酸环境,会伴随着膜层的局部溶解,随着反应的进行,逐渐形成凹凸不平并有孔洞的结构;另外,在通电的条件下,膜层表面电压分布不均,更促使这种结构的形成。这种钝化膜层表面的孔洞较少,点蚀过程中缓解了 Cl⁻ 等对钝化膜层的破坏作用,也有利于其耐腐蚀性能得到提升。

图 3 是钝化膜层的 EDS 图谱。

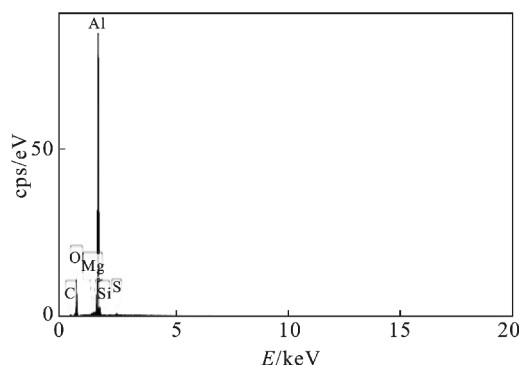


图 3 钝化膜的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS spectrum of the passivation film

由图 3 可知, Al 和 O 元素峰线较强, 说明膜层的主要元素是 Al 和 O, 铝及铝合金阳极氧化膜的主要成分是 Al_2O_3 , 在阴极上: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, 在阳极上: $4\text{OH}^- + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, 阳极上的铝被析出的氧所氧化, 形成 Al_2O_3 : $2\text{Al} + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3$, 其构成了钝化膜的主要骨架, S 主要来自硫酸, 并吸附在氧化膜壁垒的外表面, 氧化膜内基本不含 S^[11], C 元素主要来自于植酸, 其他元素如 Mg 和 Si 主要来自样品本身, 可能与有机酸形成有机酸复合盐。钝化膜层各元素含量见表 1。

表 1 钝化膜层的元素含量

Table 1 Element content of passivation film

元素	质量百分比/%	原子百分比/%
C	5.69	9.97
O	30.84	40.58
Mg	0.25	0.22
Al	62.19	48.52
Si	0.33	0.25
S	0.70	0.46
总量	100.00	100.00

2.3 膜层外观

图 4 是实验样品及钝化膜层表面的数码照片。

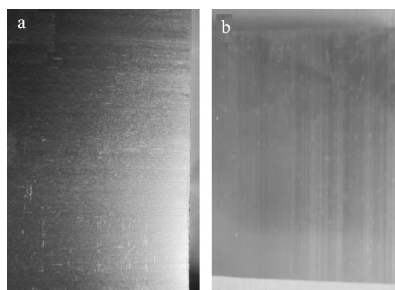


图 4 样品只做除油处理 (a) 及钝化膜层 (b) 的数码照片

Fig. 4 Digital picture of the sample is only degreased (a) and the passivation layer (b)

由图 4a 可知, 样品经除油处理后, 表面无油污及杂质等; 由图 4b 可知, 钝化膜层连续、均匀呈淡蓝色。

2.4 膜层的耐腐蚀性

2.4.1 时间对膜层耐腐蚀性的影响 图 5 为在电压 18 V, 温度 38 °C, 硫酸与植酸质量比为 2, pH 为

2.5 游离酸值为 26 的条件下, 反应时间对膜层耐腐蚀性的影响。

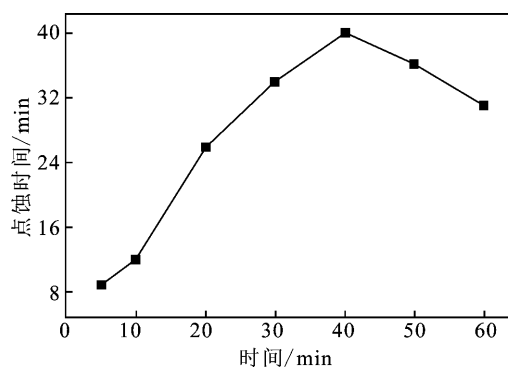


图 5 时间对膜层耐腐蚀性的影响

Fig. 5 Effect of time on corrosion resistance of the film

由图 5 可知, 随着反应时间增加, 膜层耐腐蚀性逐渐增强, 40 min 时, 膜层耐腐蚀性达到最高, 随后时间继续增加, 膜层耐腐蚀性逐渐减小。这主要是由于随着氧化时间的增加, 膜层的厚度逐渐增加, 40 min 时, 膜层厚度达到最大, 随后膜层在强酸环境下局部溶解, 逐渐加深, 膜层孔隙率增大, 使得其耐腐蚀性能降低^[12]。另外, 结合目前市场上铝及铝合金的前处理工艺要求, 通常前处理时间控制在 20 ~ 30 min。根据实验结果, 样品浸泡氧化 20 min 时, 膜层仍然具有优异的耐腐蚀性。

2.4.2 电压对膜层耐腐蚀性的影响 图 6 为在硫酸与植酸的质量比为 2, 氧化时间 20 min, 温度 38 °C, pH 为 2.5, 游离酸值为 26 的条件下, 电压对膜层耐腐蚀性的影响。

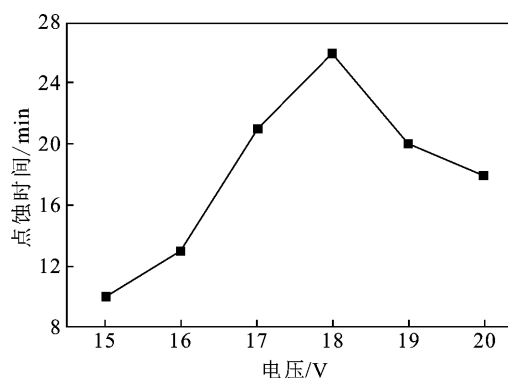


图 6 电压对膜层耐蚀性的影响

Fig. 6 Effect of voltage on corrosion resistance of film

由图 6 可知, 电压增大, 钝化膜耐腐蚀性也逐渐增强, 电压为 18 V 时, 耐蚀性最好, 可达到 26 min, 随后耐腐蚀性逐渐下降。这主要由于钝化膜在生长过程中膜层的生成和溶解同时发生^[13], 当电压 < 18 V 时, 随着电压的逐渐增大, 钝化膜层的生长速度加快, 膜层溶解量相对较小, 膜层的生成速率大于溶解速率, 相同反应时间内, 电压越大, 形成的膜层越厚, 点蚀过程中 H^+ 、 Cl^- 等难以通过较厚膜层表面与单质铝发生反应。另一方面, 当电压过高时,

钝化液体体系温度升高,钝化膜层加速溶解,且钝化膜层成膜不均匀,导致其耐腐蚀性下降。因此,最佳的氧化电压为 18 V。

2.4.3 温度对膜层耐腐蚀性的影响 图 7 为电压 18 V,氧化时间 20 min,硫酸与植酸质量比为 2, pH 为 2.5,游离酸值为 2 的条件下,温度对膜层耐腐蚀性的影响。

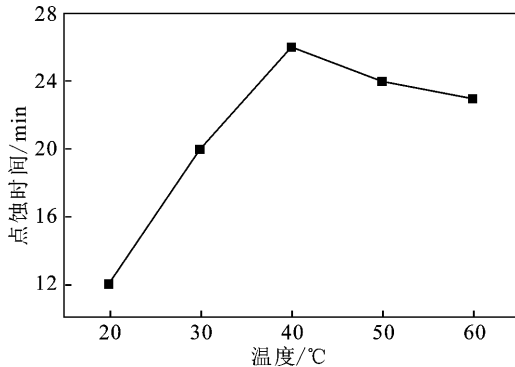


图 7 温度对膜层耐蚀性的影响

Fig. 7 Effect of temperature on corrosion resistance of film

由图 7 可知,随着温度增加,耐腐蚀性能逐渐增强,38 °C 时性能最好,随后又逐渐降低。这主要是因为,在温度较低时,钝化反应的速度较慢,成膜效率较低,膜层较薄,故膜层耐腐蚀性较差;随着温度逐渐升高,钝化反应速度增快,膜层厚度逐渐增加,耐腐蚀性随之逐渐增高;但温度过高,膜层溶解速度增快,其表面结构开始变得疏松,且容易脱落,成膜不完整,膜层厚度减小^[14], H^+ 、 Cl^- 等容易通过阻挡层与单质铝反应,表现为耐腐蚀性降低。因此,最佳反应温度为 38 °C。

2.4.4 钝化剂配比对膜层耐腐蚀性的影响 图 8 为钝化剂配比对膜层耐腐蚀性的影响曲线图。

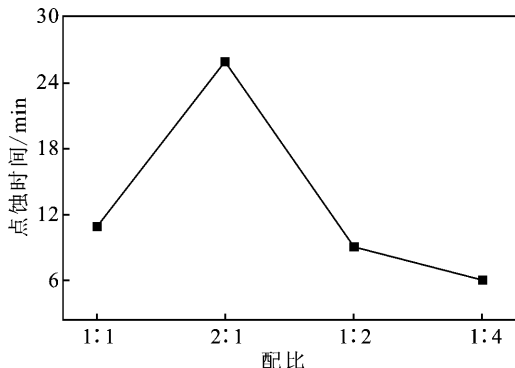


图 8 钝化剂配比对膜层耐腐蚀性的影响

Fig. 8 Effect of passivating agent ratio on corrosion resistance of film

由图 8 可知,植酸对金属有极强的螯合力,可以在金属的表面形成保护膜,抑制金属氧化腐蚀,并且植酸可以显著地提高铝的防腐性能^[15]。由图 8 可知,以硫酸-植酸混合酸为钝化剂,在硫酸与植酸的质量比为 2:1 的条件下,膜层的耐腐蚀性能最

好,可达到 26 min;当硫酸与植酸质量比为 1:1 时,膜层的耐腐蚀性时间为 11 min;当硫酸与植酸质量比为 1:2 时,膜层的耐腐蚀性时间达到 8 min;当硫酸与植酸质量比为 1:4 时,膜层的耐腐蚀性时间只有 6 min。因此,最佳钝化剂配比为硫酸与植酸质量比为 2:1。

2.5 不同产品耐腐蚀性对比

图 9 分别为德国某无铬钝化剂产品 1(5200)、德国某产品 2(4500)、邦亚特科技的无铬钝化产品以及有铬钝化工艺处理过的样品和新型环保钝化样品在相同测试条件下的耐腐蚀性能的对比。

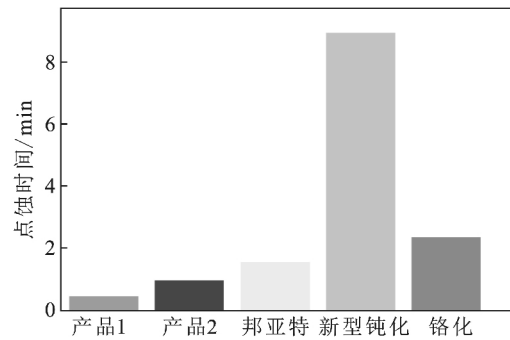


图 9 不同产品耐腐蚀性对比

Fig. 9 Corrosion resistance of different products

由图 9 可知,有铬钝化工艺比现在市场上的无铬钝化工艺产品耐蚀性能高。尤其突出的是本文所制备的新型环保钝化膜的防腐性能是传统有铬或无铬工艺的 9~18 倍,表现出优异防腐性能,而且这种新型工艺大幅度简化生产工序,提高生产效率,减少废水排放量,节能环保,具有很好的应用前景。

3 结论

(1) 新型环保钝化膜制备工艺以硫酸和植酸作为原料,利用阳极氧化法,在 6061 型铝合金表面制备出稳定的钝化膜层。这种铝及铝合金表面处理的新环保钝化膜制备工艺,将脱脂、水洗、钝化等几道工序合并为一道工序,大幅度简化了生产工艺,提高了生产效率,减少了用水量以及废水的排放量,节能环保。

(2) 所制备的钝化膜层表面呈凹凸不平并有少量孔洞的结构,经硫酸铜点蚀实验测试,其耐腐蚀性能优异,最高可达到 40 min。

(3) 以耐腐蚀性能为依据,钝化膜层制备的最优的工艺参数为:电压 18 V,温度 38 °C,钝化时间 20 min,硫酸与植酸的质量比为 2。

参考文献:

- [1] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 周鼎华. 铝合金表面处理技术新进展 [J]. 热处理技术与装备, 2006, 27(4): 10-15.

(下转第 1019 页)

由图5可知,随着粒径增大,碘吸附值呈下降趋势。棉粉末粒径0.075~0.15 mm时,所制备的活性炭产物的碘吸附值最高,为1 144 mg/g。4种不同粒径所制备的活性炭产物的碘吸附值都满足国家一级标准。原因可能是,随着棉粉末粒径变小,溶液更容易溶解棉,在相同的时间里,粒径小的棉粉末溶解效果更好,会形成更加均一的凝胶块,导致所制活性炭产物的孔洞更加均一,吸附性能越好^[18-19]。

3 结论

(1) 经球磨处理的棉粉末,表面官能团种类减少,结晶度较低,结构较疏松,更加容易被溶解。

(2) 由不同粒径棉粉末制备的活性炭,吸附性能良好。粒径0.075~0.15 mm制备的活性炭,碘吸附值最高为1 144 mg/g,满足国家一级品标准要求。

参考文献:

- [1] Murat Kılıc. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with $ZnCl_2$, K_2CO_3 , $NaOH$ and H_3PO_4 [J]. *Applied Surface Science* 2012, 261: 247-254.
- [2] 刘晓红. 核桃果皮基活性炭的氯化锌活化制备及工艺优化 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34 (12): 3350-3353.
- [3] 王湖坤. 核桃壳质活性炭的制备及处理印染废水的研究 [J]. *印染助剂* 2008, 25(8): 13-15.
- [4] 冯云晓. 花生壳活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附效果研究 [J]. *化学研究与应用* 2014, 26(7): 1107-1111.
- [5] 张继义. 氯化锌法改性小麦秸秆制备生物碳质吸附剂及其对磷酸根的吸附效果 [J]. *环境工程学报* 2013, 7(3): 987-992.

(上接第1015页)

- [3] 唐培松. 铝合金表面微弧氧化工艺条件研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2001.
- [4] 张志超. 铝合金表面激光熔覆 Al_2O_3 涂层工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [5] 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.
- [6] 时军. 6063 铝合金阳极氧化耐腐蚀性能研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2013.
- [7] Candan S, Unal M, Koc E. Effect of titanium addition on mechanical and corrosion behaviors of AZ91 magnesium alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2011, 509: 1958-1963.
- [8] 姚轩. 浅谈化学材料的表面处理 [J]. *中国石油和化工标准与质量* 2014(5): 26.
- [9] 周科可, 黄燕滨, 桑浩然, 等. 铝合金阳极氧化膜层结构

- [6] 朱玲. 氯化锌法制备山核桃壳-玉米秸秆混合基活性炭 [J]. *科学技术与工程* 2017, 17(23): 115-121.
- [7] 卢辛成. 氯化锌法制备杉木屑活性炭的研究 [J]. *林产化学与工业* 2013, 33(3): 59-64.
- [8] 张会平. 氯化锌活化法制备木质活性炭研究 [J]. *材料科学与工艺* 2006, 14(1): 42-45.
- [9] 李冰. 氯化锌活化法制备长柄扁桃壳活性炭 [J]. *西北大学学报* 2010, 40(5): 806-810.
- [10] 焦其帅. 氯化锌活化法制备棉花秸秆活性炭的研究 [J]. *河北工业科技* 2010, 27(4): 232-235.
- [11] 李帅. 造纸污泥制备活性炭吸附剂的研究 [J]. *黑龙江造纸* 2017(2): 7-9.
- [12] Hye-Min Yoo. Ordered nanoporous carbon for increasing CO_2 capture [J]. *Journal of Solid State Chemistry* 2013, 197: 361-365.
- [13] Han Shenjie. Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution [J]. *Carbohydrate Polymers* 2016, 136: 95-100.
- [14] 邓辉. 氯化锌活化棉秆制备活性炭及孔结构表征 [J]. *石河子大学学报* 2009, 27(6): 760-763.
- [15] 俞志敏. 氯化锌活化生物质炭制备活性炭及其表征 [J]. *化工进展* 2014, 33(12): 3318-3323.
- [16] 刘世军. 氯化锌活化制备枣核活性炭研究 [J]. *应用化工* 2017, 46(2): 299-301.
- [17] Hao Wenming. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO_2 [J]. *Applied Energy* 2013, 112: 526-532.
- [18] 陈丛瑾. 微波氯化锌法马占相思木材剩余物制备活性炭 [J]. *林产化学与工业* 2007, 27(1): 101-103.
- [19] Fu Kaifang. Activated carbon from tomato stem by chemical activation with $FeCl_2$ [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2017, 529: 842-849.

对粘接性能的影响 [J]. *表面技术* 2016(9): 188-193.

- [10] 贾素琼. 用硫酸铜点滴法检测磷化膜的抗腐蚀性 [J]. *客车技术与研究* 1992, 14(1): 36-37.
- [11] 黎樵棠, 朱有兰, 苏穗英, 等. 铝阳极氧化膜的形态、结构和成分分布的研究 [J]. *表面技术* 1992, 21(4): 159-167.
- [12] 庞国星, 陈志勇, 李忠磊, 等. 氧化时间对硬铝合金硬质阳极氧化膜性能的影响 [J]. *表面技术* 2010, 39(6): 87-89.
- [13] 冯斌, 旷亚非, 曾凌三. 铝阳极氧化膜在氯化钠溶液中的孔蚀行为(II)——膜的极化行为与孔蚀形貌 [J]. *表面技术* 2000, 29(1): 25-28.
- [14] 刘丹, 吕媛, 余云丹, 等. 钝化液温度对阳极氧化膜性能的影响 [J]. *中国计量学院学报* 2016, 27(1): 98-101.
- [15] 刘泓, 沈月敏. 植酸在金属防腐中的应用研究 [J]. *应用化工* 2009, 38(11): 1701-1702.