

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2013.11.002

铝合金化学氧化封闭后膜层耐蚀性比较

田利¹, 宋群力², 王爱荣³

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 许昌幼儿师范学校, 河南 许昌 461700;
3. 河南科技学院 化学化工学院, 河南 新乡 453003)

摘要: 利用极化曲线测试及膜质量增加评价了勃姆石溶胶、硝酸铈溶液、 Ni^{2+} - Co^{2+} 溶液及 Co^{2+} -三乙醇胺溶液封闭对铝合金化学氧化膜在3.5%的NaCl水溶液中的耐蚀性能。实验结果表明,采用 Ni^{2+} - Co^{2+} 溶液封闭的铝合金化学氧化膜具有较好的耐酸碱腐蚀能力,稀土铈溶液封闭膜在酸性条件下、溶胶在中性及碱性条件下具有较好的耐蚀性, Co^{2+} -三乙醇胺溶液中的封闭膜耐蚀性较差。

关键词: 铝合金; 化学氧化膜; 封闭; 极化曲线; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

Comparison of Corrosion Resistance of Chemical Oxide Sealing Films on Aluminum Alloy

TIAN Li¹, SONG Qun-li², WANG Ai-rong³

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Xuchang Normal children, Xuchang 461700, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Effects of different sealing methods using boehmite sol, cerous nitrate solution, Ni^{2+} - Co^{2+} solution and Co^{2+} -triethanolamine solution on the corrosion resistance of chemical oxide films on aluminum alloy in 3.5% of NaCl solution were evaluated by electrochemical polarization curve and weight increase method. The results revealed that films sealed in Ni^{2+} - Co^{2+} solution provides relatively higher corrosion resistance both in acidic and alkaline solutions, films sealed in cerous nitrate solution possessed preferable corrosion resistance in acidic solution while films sealed in boehmite sol possessed preferable corrosion resistance under neutral and alkaline condition, but films sealed in Co^{2+} -triethanolamine showed poor corrosion resistance.

Keywords: aluminium alloy; chemical oxide films; sealing; electrochemical polarization curve; corrosion resistance

引言

铝合金在室外和海洋作业环境条件下极易腐蚀,所以要求有较好的保护措施^[1]。目前多采用阳极氧化的方法提高铝及铝合金的耐蚀性和装饰性,但因设备投资高、技术复杂、能耗大、镀层质量受电

流分布影响及大零件和复杂零件加工困难等受到一定的限制。采用化学氧化工艺技术可克服阳极氧化之不足^[2]。

由于铝合金化学黄色氧化膜比较薄且孔隙率高,很容易受到外界环境的侵蚀,从而导致材料的失效,必须对氧化膜进行封闭处理。目前采用重铬酸

收稿日期: 2013-03-13

修回日期: 2013-03-30

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目(12A150009)

盐进行封闭处理的工艺较多,但由于 Cr(VI) 污染环境和危害人类健康而受到禁止或限制使用,因此,国内外都在研发耐蚀能力强且对环境无污染的铝合金氧化膜封孔工艺。目前对铝合金阳极氧化膜^[3-6]的封闭处理研究的很多,而对化学氧化膜封闭处理研究较少。本文主要研究了无铬封闭液勃姆石溶胶、硝酸铈溶液、Ni²⁺-Co²⁺盐溶液、Co²⁺-三乙醇胺溶液对铝合金黄色化学氧化膜耐蚀性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验选用 5A05 防锈铝合金,试样尺寸 50 mm × 10 mm × 2 mm,用 500#~800#水砂纸逐级打磨,丙酮除油后用蒸馏水反复清洗备用。其成分见表 1。

表 1 5A05 铝合金的成分

元素	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Al
w/%	0.1	4.8~5.5	0.3~0.6	0.5	0.5	0.2	余量

1.2 铝合金黄色化学氧化膜的封闭工艺

铝合金黄色化学氧化工艺条件^[7]为 4 g/L CrO₃, 0.5 g/L NaF, 0.5 g/L K₄Fe(CN)₆, 0.5~1.0 g/L 缓蚀剂 θ 为室温,氧化 t 为 5~15 min。化学氧化后,分别采用勃姆石溶胶、硝酸铈溶液、Ni²⁺-Co²⁺盐和 Co²⁺-三乙醇胺溶液对其进行封闭。封闭液均采用蒸馏水配制,溶液配方及操作条件如下。

1) 勃姆石溶胶。280~375 g/L 硝酸铝, 3 mL/L 双氧水, pH 为 4.0~6.0 θ 为 25 °C t 为 30 min。

2) 硝酸铈溶液。10 g/L 硝酸铈, 0.02 g/L 硼酸, pH 为 4.0 θ 为 35 °C t 为 120 min。

3) Ni²⁺-Co²⁺盐溶液。4.0~5.0 g/L 硝酸镍, 0.5~0.8 g/L 硫酸钴, 4.0~6.0 g/L 醋酸钠, 4.0~5.0 g/L 硼酸, pH 为 4.0~6.0, θ 为 80~85 °C, t 为 15~20 min。

4) Co²⁺-三乙醇胺溶液。5.0 g/L 7 水合硫酸钴, 1.0 g/L 三乙醇胺, 0.1 g/L 十二烷基磺酸钠, pH 为 7.0 θ 为 25~35 °C t 为 10~25 min。

1.3 性能测试

1.3.1 封闭膜质量增加法

采用 FA1204B 电子天平,用去离子水冲洗,冷风吹干,干燥后对试样进行称量,按下式计算。

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{A}$$

式中: m₁ 和 m₂ 分别为封闭前后试片的质量, A 为试片表面积。

1.3.2 电化学测试

极化曲线测量采用 CHI760 型电化学测试系统,测试介质为 3.5% 的 NaCl 溶液,扫描速率为 1 mV/s,采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为试片,非工作面用环氧树脂封装, A 为 1 cm²,极化曲线测试前先将试样浸在 3.5% NaCl 溶液中 5 min 使开路电位达到稳定。

2 结果与讨论

2.1 封闭膜质量增加对比

铝合金化学氧化后经不同封闭工艺封闭的膜质量增加如图 1 所示。由图 1 可以看出, Ni²⁺-Co²⁺溶液封闭后膜的质量增加最多,其次是铈盐和勃姆石溶胶溶液封闭, Co²⁺-三乙醇胺盐封闭后膜的质量增加最少。说明 Ni²⁺-Co²⁺溶液封闭的黄色化学氧化膜具有较好的耐蚀性。

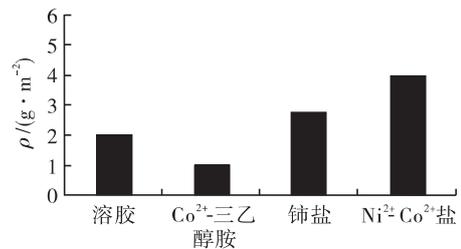
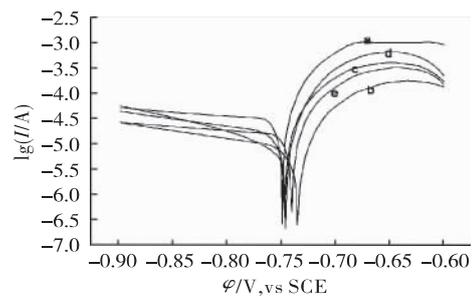


图 1 膜质量增加对比

2.2 封闭氧化膜在酸性溶液中的极化曲线

铝合金化学氧化封闭膜在酸性 (pH = 4) 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 2,拟合参数如表 2 所示。



a—未封闭; b—Ni²⁺-Co²⁺盐; c—Co²⁺-三乙醇胺; d—铈盐; e—溶胶。

图 2 氧化膜在酸性溶液中的极化曲线

表 2 动电位极化曲线拟合参数

封闭膜类型	阴极塔菲尔斜率	阳极塔菲尔斜率	$J_{corr} / (A \cdot m^{-2})$	φ_{corr} / V
未封闭	1.587	0.562	7.245	-0.749
Ni ²⁺ -Co ²⁺ 盐	3.101	2.443	0.536	-0.735
Co ²⁺ -三乙醇胺	2.907	1.788	1.512	-0.747
铈盐	5.076	1.859	0.793	-0.746
溶胶	1.554	1.633	1.495	-0.741

从图 2 可以看出,铝合金化学氧化膜封闭后总体呈现出自腐蚀电位正移,极化曲线的阴极分支和阳极分支向下移动,说明封闭液对氧化膜阴极反应和阳极反应都有抑制作用,但主要是通过抑制阳极反应提高了氧化膜的耐蚀性。从表 2 可以看出,封闭后试样的腐蚀电流密度减小,说明封闭的试样的抗腐蚀能力较未封闭都有所增强。Ni²⁺-Co²⁺盐和铈盐封闭的氧化膜自腐蚀电流密度较接近,降至未封闭试样的约十分之一,表明经 Ni²⁺-Co²⁺盐和铈盐封闭的氧化膜耐蚀性最高;Co²⁺-三乙醇胺盐封闭的氧化膜自腐蚀电流密度最大,表明 Co²⁺-三乙醇胺盐封闭的氧化膜耐蚀性最低。在 3.5% 的 NaCl 溶液中封闭氧化膜的耐蚀性顺序为: Ni²⁺-Co²⁺盐 > 铈盐 > 溶胶 > Co²⁺-三乙醇胺 > 未封闭。Ni²⁺-Co²⁺盐溶液封闭氧化膜耐蚀性最好的原因可能是由于其封闭 θ 超过了 80 °C,水与氧化物化合生成勃姆石;同时产生了镍、钴的氢氧化物沉淀: Ni²⁺ + 2OH⁻ → Ni(OH)₂, Co²⁺ + 2OH⁻ → Co(OH)₂,勃姆石和 Ni(OH)₂及 Co(OH)₂的共沉淀可以更好地封闭氧化膜的孔隙。因此 Ni²⁺-Co²⁺盐封闭的氧化膜具有更好的抗蚀性能。

2.3 封闭氧化膜在碱性溶液中的极化曲线

铝合金化学氧化封闭膜在碱性(pH = 10) 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 3 拟合参数见表 3。

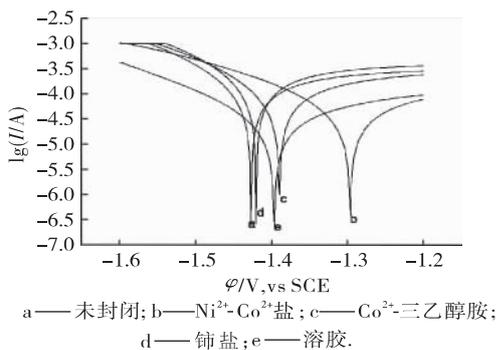


图 3 氧化膜在碱性溶液中的极化曲线

从图 3 可以看出,在碱性溶液中铝合金化学氧化膜封闭后腐蚀电位正移,极化曲线的阳极分支向下移动,但和酸性条件下极化曲线相比腐蚀电位明显减小,说明耐蚀性降低。

表 3 动电位极化曲线拟合参数

封闭膜类型	阴极塔菲尔斜率	阳极塔菲尔斜率	$J_{corr} / (A \cdot m^{-2})$	φ_{corr} / V
未封闭	7.594	3.006	1.359	-1.428
Ni ²⁺ -Co ²⁺ 盐	6.576	4.421	0.428	-1.297
Co ²⁺ -三乙醇胺	7.387	3.372	1.022	-1.39
铈盐	7.153	2.888	1.217	-1.421
溶胶	7.067	4.047	0.291	-1.397

由表 3 可知,采用溶胶封闭的氧化膜自腐蚀电流密度最小,耐蚀性最大,而铈盐封闭的极化电流密度最大,耐蚀性最小。在碱性(pH = 10) 3.5% 的 NaCl 溶液中封闭氧化膜的耐蚀性顺序为: 溶胶 > Ni²⁺-Co²⁺盐 > Co²⁺-三乙醇胺 > 铈盐 > 未封闭。采用溶胶封闭氧化膜耐蚀性最好的原因,是由于勃姆石溶胶封孔是利用勃姆石溶胶中的较小颗粒进入氧化膜的孔隙内部,而由小颗粒聚集而成的大颗粒则覆盖于氧化膜表面上并且在氧化膜的表面形成溶胶凝胶涂层使其耐蚀性提高^[8]。

2.4 封闭氧化膜在中性溶液中的极化曲线

铝合金化学氧化封闭膜在中性(pH = 7) 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 4,拟合参数如表 4 所示。

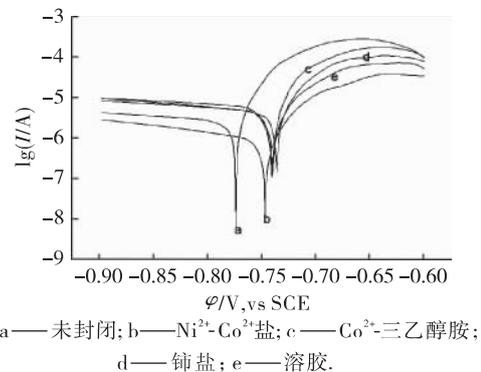


图 4 氧化膜在中性溶液中的极化曲线

从图 4 可以看出,铝合金化学氧化膜封闭后自腐蚀电位正移,极化曲线的阳极分支向下移动,极化曲线的变化与酸性及碱性条件下一样,说明氧化膜的腐蚀过程属于阳极控制。

表4 动电位极化曲线拟合参数

封闭膜类型	阴极塔菲 尔斜率	阳极塔菲 尔斜率	$J_{\text{corr}} /$ ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\varphi_{\text{corr}} / \text{V}$
未封闭	1.761	5.618	0.481	-0.774
$\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ 盐	3.212	7.711	0.032	-0.747
Co^{2+} - 三乙醇胺	1.532	2.721	0.465	-0.74
铈盐	2.323	1.759	0.446	-0.736
溶胶	1.772	3.127	0.259	-0.741

由表4可以看出,化学氧化膜未经封闭时,腐蚀电流密度约为 0.481 A/m^2 ,而经 $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ 盐封闭处理后,腐蚀电流密度约为 0.032 A/m^2 ,比未封闭的试样下降了约1个数量级,说明膜的耐蚀性得到了提高, Co^{2+} - 三乙醇胺、铈盐、溶胶封闭后腐蚀电流密度依次略有减小,和未封闭相比变化不大。由此可知,在中性3.5%的NaCl溶液中封闭氧化膜的耐蚀性顺序为: $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ 盐 > 溶胶 > 铈盐 > Co^{2+} - 三乙醇胺 > 未封闭。 Co^{2+} - 三乙醇胺溶液封闭氧化膜耐蚀性差的原因是由于 Co^{2+} - 三乙醇胺低温金属盐封闭是通过氧化物及氢氧化物在氧化膜的表层进行附着,因而耐蚀性较低。

另外,从表2、表3及表4显示,同一种封闭膜和酸性、碱性溶液相比,腐蚀电流密度约降低至十分之一,因此封闭后的化学氧化膜在中性溶液中的耐蚀性比在酸性、碱性条件下更好。

3 结论

在所选择的四种无铬封闭剂中,铝合金黄色化学氧化膜层的耐蚀性能相差较大,稀土铈盐封闭膜在酸性条件下具有较好的耐蚀性,但在碱性条件下耐蚀性较差。在阳极氧化中各方面性能都较好的勃姆石溶胶封孔膜,在黄色化学氧化膜中耐酸性腐蚀能力较差, $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ 盐高温水解封闭的黄色铝合金化学氧化膜具有较好的耐酸碱腐蚀能力,而 Co^{2+} - 三乙醇胺封闭耐环境腐蚀能力较差。

参考文献

- [1] 余泉和. 铝型材喷涂化学转化处理工艺现状与发展[J]. 轻合金加工技术 2008, 36(1): 39-41.
- [2] 彭璇, 钱翰城. 压铸铝合金表面化学氧化膜技术[J]. 表面技术 2002, 31(1): 42-44.
- [3] 田连朋, 左禹, 赵景茂, 等. LD7 铝合金阳极氧化膜的不同封闭方法耐蚀性评价[J]. 中国腐蚀与防护学报 2005, 25(6): 1-3.
- [4] 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): 35-40.
- [5] 马雄林. 铝阳极氧化膜的各种封闭方法评述[J]. 电镀与精饰, 1991, 13(5): 17-21.
- [6] 周赞, 宣天鹏, 汪亮, 等. 铝合金阳极氧化膜的封闭方法[J]. 电镀与精饰 2011, 33(4): 15-17.
- [7] 李杨. 铸铝合金的化学氧化[J]. 电镀与涂饰 2004, 23(3): 15-16.
- [8] 周琦, 贺春林, 才庆魁, 等. 6种铝阳极氧化无铬封孔膜的性能比较[J]. 材料保护 2009, 42(2): 31-34.

招聘启事

宁波海惠电镀科技有限公司是一家以车间承包合作为主体的综合性电镀加工企业, 镀种有金属、塑料镀铬、镍、锌、锌镍合金、锡、银、铝阳极氧化等, 现因公司环保工作发展管理需要, 诚聘以下人才:

一、环保管理部经理一名(有发展空间)

要求: 1. 有从事电镀园区或综合性电镀企业管理经验, 熟悉电镀废水、废气处理; 中水制作与回用; 丰富的电镀车间工艺及车间环保工作管理经验;

2. 具备较强的工作责任心, 较强的沟通能力与团队管理能力;

3. 德才兼备, 本科以上学历, 电化学或化工专业。

二、电镀环保工程师一名

1. 有丰富的电镀车间工艺技术及相关环保工作管理经验, 具备较强工作责任心与语言沟通能力, 具有团队合作精神;

2. 品行端正, 诚实守信, 能吃苦耐劳;

3. 大专以上文化, 电化学或化工专业

地 址: 浙江省余姚市小曹娥工业园

联系人: 杨先生

电 话: 0574-62081166 (0) 13905845318

邮 箱: lir1968@126.com