

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.09.006

铝合金磷钼酸亚铁转化体系工艺研究

黄碧芳*, 李远会, 王丽, 向嵩, 黎志英

(贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 本文以磷钼酸亚铁转化体系为研究对象, 以点滴时间为判定标准, 采用单因素实验研究磷钼酸浓度、 Fe^{2+} 浓度、NaF浓度、pH值、络合剂浓度、温度、处理时间等因素对铝合金转化膜耐蚀性的影响。结果表明, 当磷钼酸浓度为0.030 mol/L、 Fe^{2+} 为0.004 mol/L、NaF为0.026 mol/L、络合剂为0.00051 mol/L、pH=4、温度为45℃、处理时间为120 min时, 能够形成耐蚀能力良好的转化膜, 其腐蚀电位为-0.71391 V, 腐蚀电流密度为 $8.7579 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

关键词: 铝合金; 磷钼酸亚铁; 转化膜; 耐蚀性能

Study on the Conversion Process of Ferrous Phosphomolybdate on Aluminum Alloy

HUANG Bifang*, LI Yuanhui, WANG Li, XIANG Song, LI Zhiying

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In this paper, taking the conversion system of ferrous phosphomolybdate as the research object and the dropping time as criterion, the influences of phosphomolybdate concentration, Fe^{2+} concentration, NaF concentration, pH value, complexant concentration, temperature and treatment time on the corrosion resistance of the aluminum alloy conversion film were studied by single factor experiment. The results showed that when the concentration of phosphomolybdic acid was 0.030 mol/L, Fe^{2+} was 0.004 mol/L, NaF was 0.026 mol/L, complexant was 0.00051 mol/L, pH value was 4, temperature was 45℃ and treatment time was 120 min, the aluminum alloy conversion film showed a good corrosion resistance, its corrosion potential was -0.71391 V and corrosion current density was $8.7579 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

Keywords: aluminum alloy; ferrous phosphomolybdate; conversion film; corrosion resistance

早期的铝合金化学转化膜是以铬酸盐转化膜为主, 但铬酸盐钝化液中的六价铬对人体和自然产生毒害作用, 且后续废液处理中对环境造成二次污染, 这不符合我国可持续发展的战略方针。因此, 国内外研究人员研究了不同体系, 企图替代六价铬转化体系, 相继出现了相对环保的高锰酸盐转化体

系、钼酸盐转化体系、磷酸盐转化体系、稀土盐转化体系、硅酸盐转化体系、钛/锆盐转化体系和钴盐转化体系等。但到目前为止, 这些化学转化体系都未完全取代工业广泛应用的铬酸盐转化体系。

杂多酸是由杂原子和多原子按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸^[1-2]。杂多

收稿日期: 2018-12-14

修回日期: 2019-01-06

通信作者: 黄碧芳, email: 1615758962@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金(51661006; 51361004)

酸具有催化活性高,多相反应条件温和,节能环保等优点。杂多酸在钢铁表面处理已有报道^[3-4]。Mo、Fe、P是铝合金表面化学处理常见元素之一^[5-6],但磷钼酸亚铁在铝合金表面处理的文献未见报道。本文将Mo-Fe-P杂多酸盐为研究对象,以点滴时间为判定标准,单因素优化出铝合金转化膜的制备工艺参数,并比较其耐腐蚀性。

1 实验

1.1 实验原料

基体为6061铝合金,尺寸为20 mm×20 mm×2 mm。其它化学试剂包括:钼酸钠、磷酸三钠、硫酸亚铁、氯化钠、柠檬酸钠、硅酸钠、碳酸钠、EDTA-2Na等,所用试剂均为化学纯。

1.2 实验流程

(1)预处理:

打磨→水洗→碱性脱脂→水洗→碱洗→水洗→酸洗→水洗吹干。

(2)转化处理过程:

用蒸馏水将0.24 mol钼酸钠和0.02 mol磷酸三钠溶解、混合、加热、酸化,配置成1200 mL杂多酸磷钼酸溶液。计算选取适量的磷钼酸溶液和硫酸亚铁溶液先后混合,加入少量的促进剂氯化钠和络合剂,稀释至200 mL,用2 mol/L浓NaOH调节pH,磁力搅拌,把预处理的铝片放入预定温度的磷钼酸亚铁溶液中,到达预定处理时间后取出,洗净待用。

查阅文献^[5,7-12]初步确定转化工艺为:磷钼酸0.04 mol/L,Fe²⁺ 0.0045 mol/L,氟化物0.024 mol/L,pH=4,络合剂0.00051 mol/L,温度35℃,处理时间120 min。按照磷钼酸→Fe²⁺→NaF→pH→络合剂→温度→处理时间的顺序进行单因素优化。

(3)滴定实验

将一滴成分为CuSO₄·5H₂O 41 g/L、NaCl 35 g/L、HCl 13 mL/L的溶液滴在放置48 h后的转化膜表面划定区域,观察液滴冒泡和颜色的变化情况,用秒表记录其出现气泡以及变成暗红色所经历的时间,该时间的长短可反映磷钼杂多酸转化膜耐蚀性的优劣。重复操作3次,求其平均值。

(4)电化学测试

在CS350电化学工作站上测取纯铝和转化后的铝合金的极化曲线。采用三电极体系,铂电极为

辅助电极,甘汞电极为参比电极,测试样品为工作电极,电解质为3.5% NaCl溶液。采用动态电位扫描法,电位范围为-1.2 V~-0.2 V,扫描速率为2.0 mV/s,工作电极封装留出的测试面积为0.785 cm²。用Civew处理软件拟合极化曲线,得出试样的腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 数值,判断优化后的最佳工艺参数下制备的磷钼酸亚铁转化膜耐腐蚀性。

2 结果及讨论

2.1 磷钼酸浓度

控制Fe²⁺ 0.0045 mol/L、NaF 0.024 mol/L、pH=4、柠檬酸钠0.00051 mol/L、温度35℃、处理时间120 min,调节磷钼酸浓度处理铝合金,获得化学转化膜。记录滴定实验的点滴时间,结果如表1所示。

表1 不同磷钼酸浓度转化膜的点滴时间

| 磷钼酸浓度/ (mol·L ⁻¹) | 0.030 | 0.035 | 0.040 | 0.045 | 0.050 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 点滴时间/s | 455 | 355 | 278 | 276 | 224 |

从表1看出,点滴时间随磷钼酸浓度的增大呈现下降趋势,其中磷钼酸浓度为0.030 mol/L时点滴时间最长,为找出最优参数,补充磷钼酸浓度为0.025 mol/L时的实验,测得其点滴时间为251 s。磷钼酸是6061铝合金的成膜剂及氧化剂,是生成膜的主要成分,浓度不能过低,否则难于形成膜层;浓度过高,会使膜层附着不良,并易生成粉末状包覆,或基体金属被腐蚀^[13]。确定最佳的磷钼酸浓度为0.030 mol/L。

2.2 Fe²⁺浓度

控制磷钼酸0.030 mol/L、NaF 0.024 mol/L、pH=4、柠檬酸钠0.00051 mol/L、温度35℃、处理时间120 min,调节Fe²⁺浓度处理铝合金,获得化学转化膜。记录滴定实验的点滴时间,结果如表2所示。

表2 不同Fe²⁺浓度转化膜的点滴时间

| Fe ²⁺ 浓度/ (mol·L ⁻¹) | 0.0035 | 0.0040 | 0.0045 | 0.0050 | 0.0055 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| 点滴时间/s | 145 | 576 | 455 | 451 | 310 |

从表2中发现,点滴时间随Fe²⁺浓度增大先升高后降低,Fe²⁺为0.004 mol/L时的点滴时间最大为576 s。杂多酸溶液中少量的Fe²⁺离子增加晶核,减少空隙,有助于铝合金表面转化膜的生长,而且随

着 Fe^{2+} 离子浓度的增加,转化膜颜色加深,膜层的均匀性提高,但 Fe^{2+} 浓度过高,因其离子本身具有氧化性,会导致氧化反应过快,引起沉渣和转化膜挂灰^[13-14]。确定最佳的 Fe^{2+} 浓度为 0.004 mol/L。

2.3 NaF 浓度

控制磷钼酸 0.030 mol/L、 Fe^{2+} 0.004 mol/L、pH=4、柠檬酸钠 0.00051 mol/L、温度 35 ℃、处理时间 120 min,调节 NaF 浓度处理铝合金,获得化学转化膜。记录滴定实验的点滴时间,结果如表 3 所示。

表 3 不同 NaF 浓度转化膜的点滴时间

| NaF 浓度/ (mol·L ⁻¹) | 0.020 | 0.022 | 0.024 | 0.026 | 0.028 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 点滴时间/s | 55 | 566 | 576 | 626 | 202 |

表 3 表明,点滴时间随 NaF 浓度增大同样先升高后降低,NaF 浓度为 0.026 mol/L 时,转化膜点滴时间最长,点滴时间波动较大,说明转化膜对 NaF 浓度敏感度高。在转化膜的形成过程中,氟化钠主要起成膜促进剂的作用,在酸性环境中,能加快氧化反应速率,与磷钼酸盐生成致密膜层,提高抗蚀能力,但其浓度过高时,会使反应速率增速过快,转化膜均匀性不能控制,同时氟离子对转化膜产生一定的腐蚀作用,使膜层疏松、多孔,导致其耐蚀性能降低^[15]。确定最佳的 NaF 浓度为 0.026 mol/L。

2.4 pH 值

控制磷钼酸 0.030 mol/L、 Fe^{2+} 0.004 mol/L、NaF 0.026 mol/L、柠檬酸钠 0.00051 mol/L、温度 35 ℃、处理时间 120 min,调节 pH 值处理铝合金,获得化学转化膜。记录滴定实验的点滴时间,结果如表 4 所示。

表 4 不同 pH 值转化膜的点滴时间

| pH 值 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------|----|-----|-----|-----|-----|
| 点滴时间/s | 65 | 329 | 626 | 251 | 222 |

从表 4 中发现,pH=4 时的点滴时间最长为 626s,且滴定时间数据变化幅度大,可见 pH 值对此膜耐蚀性影响大。转化膜 pH 值过低,转化处理液的稳定性降低,氧化性增强,基体金属的溶解速率增大,腐蚀较快,产生大量气体,不利于转化膜沉积,膜层疏松、多孔、结合力差;pH 值过高,氧化性减弱,基体金属的溶解速率降低,成膜反应减慢,反应不充分,形成的转化膜不完整,膜层结晶粗糙,耐

蚀性降低^[15-16]。

2.5 络合剂

控制磷钼酸 0.030 mol/L、 Fe^{2+} 0.004 mol/L、NaF 0.026 mol/L、pH=4、温度 35 ℃、处理时间 120 min,调节络合剂柠檬酸钠浓度处理铝合金,获得化学转化膜。记录滴定实验的点滴时间,结果如表 5 所示。

表 5 不同络合剂浓度转化膜的点滴时间

| $c(\text{柠檬酸钠})/$ (10 ⁻³ mol·L ⁻¹) | 0 | 0.17 | 0.34 | 0.51 | 0.68 |
|--|-----|------|------|------|------|
| 点滴时间/s | 626 | 637 | 671 | 689 | 642 |

从表 5 中发现,调节络合剂浓度测得的点滴时间的数据变化较平缓,可见络合剂柠檬酸钠浓度对化学转化膜有一定的耐蚀作用。在转化液中加入柠檬酸钠后,获得的转化膜的致密性得到提高、裂纹数量有所减少,与基体结合较好^[10]。柠檬酸钠 0.00051 mol/L 为较佳优化浓度。

2.6 温度

控制磷钼酸 0.030 mol/L、 Fe^{2+} 0.004 mol/L、NaF 0.026 mol/L、pH=4、柠檬酸钠 0.00051 mol/L、处理时间 120 min,调节转化温度处理铝合金,获得化学转化膜。记录点滴实验的时间,结果如表 6 所示。

表 6 不同温度转化膜的点滴时间

| 温度/℃ | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 点滴时间/s | 164 | 348 | 689 | 705 | 920 |

从表 6 看出,点滴时间随处理温度的增高呈现延长趋势。实验过程中还发现,25 ℃膜层较薄,结合力较差,部分疏松脱落,点滴时间较短;温度 50 ℃时,其转化膜点滴时间为 515 s。由此看来,温度 45 ℃时化学转化膜的点滴时间最长。温度是获得高质量膜层的重要因素,温度过低时,转化液无法与铝合金基体充分反应,因而生成的膜层薄,导致膜层的抗蚀性差;温度增高,有利于铝合金的腐蚀,增加离子的扩散速度和转化膜的结晶速度,促进转化膜的形成,但温度不能过高,高温会使 F 消耗过快,且转化处理液中的成分多随温度的升高而降低其稳定性,导致转化液稳定性变差,不易控制,导致无法形成致密的膜层,使得膜层的耐蚀性能下降^[16-17]。

2.7 处理时间

控制磷钼酸 0.030 mol/L、 Fe^{2+} 0.004 mol/L、NaF

0.026 mol/L、pH=4、柠檬酸钠 0.00051 mol/L、温度 45 ℃,调节处理时间处理铝合金,获得化学转化膜。记录滴定实验的点滴时间,结果如表7所示。

表7 不同处理时间转化膜的点滴时间

| 处理时间/min | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 点滴时间/s | 322 | 451 | 920 | 790 | 491 |

表7表明,点滴时间随化学转化处理时间的延长先升高后降低。处理时间短,转化膜层形成不完全,造成局部铝合金基体裸露或者转化膜层较薄的现象,因此耐蚀性能较差。处理时间过长,会导致转化膜的膜层过厚,膜层与铝合金基体的结合力较差,膜层变得较为粗糙、疏松,耐蚀性能开始下降。处理时间可根据溶液的氧化能力和温度来确定,如果温度低或溶液氧化能力弱时,可以延长处理时间,反之,则可以适当缩短处理时间^[13,17]。选取处理时间 120 min 较为适宜。

2.8 电化学测试

按单因素优选确定的优化工艺参数制备转化试样,并对空白试样和转化试样分别在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行耐蚀性测试。未化学转化处理铝合金和单因素优化化学转化膜的电化学参数拟合结果见表8。

表8 电化学参数拟合结果

| 试样 | E_{corr}/V | $I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|------|----------------------------|---|
| 空白试样 | -0.86290 | 1.2007×10^{-6} |
| 转化试样 | -0.71391 | 8.7579×10^{-8} |

从表8可以看出,铝合金经过化学转化处理得到的转化膜的耐蚀性好于未化学转化处理的铝合金。转化膜的腐蚀电位为-0.71391 V,相对空白试样其腐蚀电位正移了 148.99 mV,转化膜的腐蚀电流密度为 $8.7579\times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,相对空白试样其腐蚀电流密度下降 2 个数量级。由此来看,转化处理后铝合金的耐蚀性得到非常明显的提升。

3 结论

(1)采用单因素优选实验,确定了优化后的工艺参数为:磷钼酸 0.030 mol/L、 Fe^{2+} 0.004 mol/L、NaF 0.026 mol/L、pH=4、络合剂 0.00051 mol/L、温度 45 ℃、处理时间 120 min。

(2)硫酸铜滴定转化膜,腐蚀时间可达 900 s 以

上。电化学测试结果表明铝合金经磷钼酸化学转化后,其耐蚀性能明显提高。

参考文献

- [1] 王恩波,胡长文,许林.多酸化学导论[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [2] Okuhara T, Nishimura T, Ohashi K, et al. A pronounced catalytic activity of an acidic cesium salt of 12-tungstophosphoric acid for ester decomposition in solid-liquid system [J]. Chemistry Letters, 1990, 19 (7): 1201-1202.
- [3] 方景礼,王济奎,刘彤秋,等.钢铁表面硅钼杂多酸化学转化膜的研究[J].应用化学,1993(5): 53-56.
- [4] 何刚,高勤卫.钢铁表面环保型杂多酸化学转化膜的耐蚀性[J].腐蚀科学与防护技术,2009,21(1): 66-68.
- [5] 张圣麟,陈华辉,张明明,等. Fe^{2+} 对铝合金无铬磷化的影响[J].金属热处理,2007,32(12): 78-80.
- [6] 郝建军,安成强,刘常升.磷钼杂多酸钝化工艺研究[J].材料保护,2005(7): 28-30.
- [7] 王成,江峰,林海潮,等.铝合金钼酸盐转化膜研究[J].电镀与精饰,2001,23(3): 8-10.
- [8] 唐鋈磊,唐聿明,左禹.稀土转化膜钼酸盐后处理工艺研究[J].材料保护,2006,39(11): 27-28.
- [9] 肖鑫,许律,邓轻轩,等.铝及铝合金无铬氟钼酸盐化学转化膜[J].电镀与涂饰,2011,30(10): 37-40.
- [10] 赵丹丹,王志强,孙瑞雪,等.EDTA对AZ91D镁合金钼酸盐转化膜形貌与性能的影响[J].材料热处理学报,2014,35(s2): 162-165.
- [11] 桑延霞,唐鹏,张军军.成膜温度对转化膜性能的影响[J].材料热处理学报,2013,34(11): 188-194.
- [12] 薛丽华,张学颖,吕坤,等.时间对2024铝合金表面铬酸盐转化膜耐蚀性的影响[J].内蒙古科技大学学报,2011,30(1): 22-24.
- [13] 杨丁,黄芸珠,杨岷.铝合金表面处理技术[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [14] 李鑫庆,欧阳贵,王菊荣.金属化学转化膜实用手册[M].北京:机械工业出版社,2016.
- [15] 张书第,杜鹏飞,李礼,等.铝合金Ce-Mn转化膜的制备工艺研究[J].电镀与环保,2017,37(2): 32-35.
- [16] 李红玲.铝合金表面无铬环保型化学转化膜工艺[J].腐蚀与防护,2014,35(2): 169-174.
- [17] 赵思萌,郝建军,田鑫奇,等.镁合金钼酸盐体系转化膜工艺的研究[J].电镀与精饰,2017,39(2): 5-8.