



铝及铝合金防腐蚀表面处理技术的研究现状与发展

孙宝德 李克

(上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200030)

摘要 铝及铝合金零件在潮湿大气中容易发生点蚀,影响其性能和外观,化学转化处理在零件表面形成一层保护膜,可有效地防止腐蚀的发生,提高表面对有机涂层的附着性,获得色彩效果。本文对各种化学转化膜技术的工艺特点、成膜机理和适用性作了简单介绍,综述了国内外近年来的研究和应用情况,对今后研究的发展方向提出一些看法。

关键词 铝及铝合金 腐蚀防护 化学转化膜 表面处理技术

PRESENT RESEARCH SITUATION AND DEVELOPMENT TREND OF CORROSION PROTECTION TREATMENT OF Al AND Al ALLOYS

Sun Baode Li Ke

(Department of Materials and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract Pitting, easily produced on the surface of parts of Al and Al alloys, influences the properties and appearance of the parts. Chemical conversion treatments can form a protective film which can effectively resist corrosion, strengthen adhesion to the organic coatings and have colorful effect. In this article, the processing characters, the film formation mechanisms and applications were introduced in brief. Recent advances of research and application in this field were reviewed, and some viewpoints for future research direction were proposed.

Keywords Aluminum and its alloy Corrosion protection Chemical conversion film Surface treatment technology

1 引言

铝及铝合金以其优良性能,在国防工业、航空工业、汽车制造业、电子、仪器仪表业及日用品制造等领域得到广泛应用。

在自然条件下,铝合金容易在表面形成一层自然氧化膜,其厚度仅约4nm,多孔而不均匀,抗蚀性差,不足以抵抗恶劣环境条件下的腐蚀。通常,通过对铝合金表面进行特殊处理而形成保护膜层,提高其抗蚀性能。现代工业大量使用铝合金铸件,在实际生产中,为改善铸件表面质量和去除残余应力,还常常对一些铝合金铸件表面进行喷丸预处理。由于局部组织硬化作用,铸件表面变得成分不均和凹凸不平,容易沾附杂质,铁含量也相应升高。这类铸件如未得到及时清洗和表面处理,在潮湿大气环境中,水汽在铸件表面凝结形成水膜,这层水膜随着相对湿度的提高而不断增厚,直到具备发生电化学反应条件。由杂质、不均匀相构成阴极,由铝基体构成阳极,组成微小局部电池^[1]。电化学反应的过程是:一方面,Al失去电子,转变成 Al^{3+} 溶入水膜;另一方面,水中吸附的 H^+ 与电子结合产生 H_2 ,局部电池腐蚀

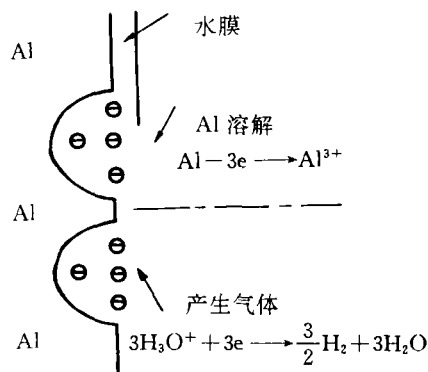


图1 局部电池腐蚀原理图^[2]

原理见图1。

另外,由于城市的大气环境污染日益严重,铸造工厂生产的铝硅合金铸件在储存期间,普遍存在“表面发霉”——白色粉状霉点的点蚀现象,影响零件外观和机械性能,造成大量零件报废。例如,上海大众桑塔纳轿车用的铝硅合金零件和上海某知名电器企业生产的电饭煲零件就存在类似问题。但对于这种零件的表面处理,由于铝基体溶解或生成氧化物后,表面上的硅既不溶解也不发生化学反应,残存的硅形成硅灰,造成难于抛光和氧化成膜^[3]。因此,必须

采用适当表面处理方法来提高铸件抗蚀性能。

2 常用防蚀处理方法及研究现状

提高铝基体抗蚀性的主要措施是增厚表面氧化膜,这可通过铝基体与特定介质一起发生化学转化作用,形成一层化学转化膜覆盖表面。这种转化处理有电化学和化学两种方法,前者即阳极氧化法;后者即化学氧化法。

2.1 化学氧化法

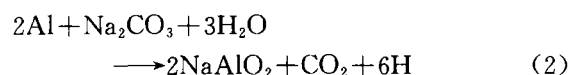
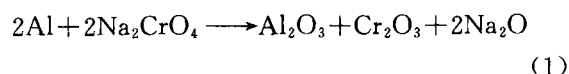
化学氧化处理是在一定温度下,使金属铝和氧化溶液发生化学反应,在表面生成不溶性氧化膜的工艺。化学氧化膜比自然氧化膜厚度大 100~200 倍,与阳极氧化膜相比,具有对铝材疲劳性能影响小、操作简单、不需要电能、设备简单、成本低、生成速度快、附着性良好等优点,可单独作防护层或作为涂装底层。缺点是膜层质地软,耐磨性差,承载场合容易破坏。

常用化学氧化方法主要有磷酸盐-铬酸盐法、铬酸盐法、碱性铬酸盐法和磷酸锌成膜法。其工艺条件和特性见表 1^[2,4]。

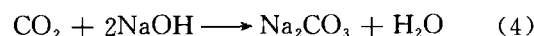
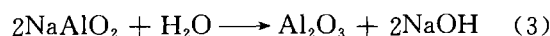
(1) 碱性铬酸盐法 历史上曾经发挥重要作用的 MBV 法等碱性铬酸盐处理法,以其鲜明特点,在当今世界各国有关工业领域中仍占有相当重要地位。在 BV 法基础上,德国 Gustav Eckert 提出了改进后的 MBV 法,采用浸渍或刷涂方式施工,可直接获得耐蚀性良好的氧化膜,这种膜颜色较暗,粗糙疏

松,一般只适合于涂装底层。Pylumin 法在英国受到推崇,它的特点是,在批量生产时可连续处理,不用更换溶液,只需补充消耗的化学成分。另外,对于含重金属元素的硬铝型合金,也能得到比较满意的氧化膜。EW 法是改良的 MBV 法,使用添加硅酸钠的 MBV 溶液。用 EW 法处理的大多数铝合金铸件,在表面生成均匀、致密、无色透明、有金属光泽的氧化膜,表面光滑,与铝基体结合紧密,冲击下不易破坏;缺点是着色困难,不适于涂装底层。

EW 成膜机理^[4]如下,即成膜溶液中主要发生以下反应:



铬酸钠起氧化剂作用,在铝基体表面生成 Al_2O_3 氧化膜,它还使式(2)中生成的偏铝酸钠发生水解,形成氧化膜:



按式(4)碳酸钠得到再生。氧化铬与氧化铝混合在一起,使氧化膜呈灰色。碳酸钠作为活性剂,使生成的氧化膜部分溶解,形成多孔膜,铝基体与其进一步发生反应,氧化膜得到不断增厚。同时,为稳定反应速度,生成均匀无色氧化膜,添加少量抑制剂来堵塞膜的孔洞。但添加过量,会导致反应完全停止。

表 1 化学氧化处理常用方法^[2,4]

方 法	溶液成分及含量	处理时间/min	处理温度/℃	特 性	
铬酸盐法 (克罗米法)	CrO_3 3.5~4.0g/L; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3.0~3.5g/L; NaF 0.8g/L; 水 1L	0.5~5	30	金黄色膜,抗蚀性好、致密、可单独作防护层	
磷酸盐-铬酸盐法 (阿洛克罗姆法)	PO_4^{4-} 20~100g/L; F^- 2.0~6.0g/L; CrO_3 6.0~20g/L; 水 1L	1~5	30~60	蓝绿色膜,韧性好、抗蚀性好,用作食品包装和装饰新材料保护膜、氧化后需变形的零件	
磷酸锌成膜法 (Coskettizing 法)	Zn^{2+} 0.7%; PO_4^{3-} 1%; NO_3^- 2%; BF_4^- 1%; 水 余量	1(喷雾)	60~65	灰白色膜,绝缘性好,用作电泳涂装底层	
碱性铬酸盐法	MBV 法	Na_2CO_3 2~5%; Na_2CrO_4 0.5~2.5%; 水 余量	3~5	90~100	灰色多孔膜,宜作涂装底层
	EW 法	Na_2CO_3 50g/L; Na_2CrO_4 15g/L; Na_2SiO_3 0.07~1.0g/L; 水 1L	5~10	90~100	无色透明膜,耐蚀性好,附着力强
	Pylumin 法	Na_2CO_3 5%; Na_2CrO_4 1.7%; 碱性碳酸铬 0.5%; 水 余量	3~5	100	灰色膜,作涂装底层
	Alrok 法	Na_2CrO_4 5~26g/L; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1~10g/L; 水 余量	20	100	灰绿色膜,用作涂装底层,可着色
	Na_2CO_3 0.5~2.6%; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1~1.0%; 水 余量	20	65		

(2) 铬酸盐法 该法的典型代表是克罗米法(表1),氧化溶液由氟酸根和铬酸酐、铬酸盐组成,采用浸渍和喷雾两种施工方式,生成金黄色氧化膜,具有优良抗蚀性能,即使膜受到划伤或机械损坏,一遇潮湿,膜中的 Cr^{6+} 会立即转移到裸露基体上,使铝发生钝化,恢复其保护性能。同时, Cr^{6+} 还原转化为 Cr^{3+} 。周谟银对铬酸盐膜的抗蚀性有深入研究^[5,6],他认为影响成膜的主要因素有溶液的化学成分、溶液 pH 值、温度和处理时间,并得出最佳溶液配方和工艺参数为: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 7g/L; CrO_3 5g/L; NaF 0.6g/L; 温度 30~35℃; 时间 8~10min。在上述的工艺条件下形成的氧化膜抗腐蚀性能最好。基于铬酸盐膜具有良好导电性和抗蚀性,多应用于仪表、电子、电器行业有关产品的抗腐蚀的表面处理,国内在这方面的应用已很成熟^[7~9]。

(3) 磷酸-铬酸盐法 磷酸-铬酸盐法在铝材的涂装预处理中占有优势地位,1945年,作为铝的第一个预处理方法,具有历史性意义,其后,一直广泛地应用于建材和饮料罐制造等工业领域。磷酸-铬酸盐溶液是以磷酸或磷酸盐为主,含铬酸盐和氟化物的酸性溶液,反应生成的氧化膜颜色从彩虹色到蓝绿色,为多孔膜,在成膜后必须经过封孔处理。其特性接近于铬酸盐阳极氧化膜,具有优良耐蚀性,适合于建筑铝材的氧化处理。氧化膜对有机涂层的附着随膜重的增加而增强,达到一峰值后转而下降,抗蚀性亦如此,见图2。膜重的最佳范围是 1111~1333mg/m²。阿洛克罗姆法是磷酸-铬酸盐法的典型代表工艺(表1),在国内各工业领域的应用时有报道^[10~13],取得了较好的效果,显示了它的应用前景。

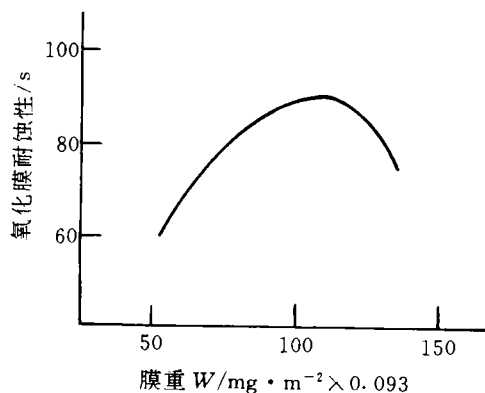


图2 膜重对氧化膜抗蚀性的影响

(4) 磷酸盐成膜法 磷酸锌法是典型的磷酸盐成膜法(表1),已成功地实现流水线处理,采用喷雾或辊涂方式,广泛用于大型条状、板状件的工业生产。该溶液的主要成分是磷酸锌和适量氟化物,如

BF_4^- 或 SiF_6^{2-} ,近年出现改型的锌系磷化液,含 H_3PO_4 、 Zn^{2+} 、 F^- 和促进剂, pH 值约为 3, 温度从 60℃ 到沸腾。氧化膜以磷酸锌为主,灰白色,具有电绝缘性,适合作电泳涂层的底膜或冷加工润滑层。在耐弯曲加工性和耐划痕性方面,较铬酸盐膜层优越^[14]。

化学氧化处理采用浸渍、辊涂或喷雾处理方式,工艺稳定,膜层生成速度快,操作简便,使用范围广,设备无特殊要求,投资省,成本低。既可用于涂装底层,又可单独作为防护层或装饰膜层。特别适合于解决大批量的铝硅合金压铸件的防大气腐蚀问题。

2.2 阳极氧化法

铝合金的阳极氧化处理,是在电解液中将铝合金制品作为阳极,铝板作为阴极,通电后在制品表面生成氧化膜的过程。阳极氧化处理得到硬度高,抗蚀性、绝缘性好、耐高温的多孔氧化膜,具有较高化学稳定性、吸附性,可作为涂装底膜,或进行各种染色和着色处理,增强表面装饰性能,同时,氧化膜的热导率低,可作绝热和抗热保护层。

阳极氧化电解液分为酸性液、碱性液和非水性液3种,以酸性液为主。常用的酸液有:硫酸、铬酸、草酸和硼酸。以下介绍目前国内外广泛使用的3种阳极氧化处理方法及其氧化膜的性能和用途。

(1) 硫酸法 氧化膜较厚(约 5~20μm),无色透明,孔隙率较高(平均为 10%~15%);吸附力强,有利于染色;硬度高,抗蚀性、耐磨性、着色性好。其性能受硫酸浓度、温度、电流密度、氧化时间、搅拌、添加剂、铝合金成分等多种因素影响。工艺简单,操作方便,废液处理容易;能耗少,成本较低廉;氧化时间短,生产效率高。使用范围广泛,如建筑铝材、要求染有特殊颜色且外观光亮并有一定耐磨性的零件、含铜量较高的铝合金的防护、对接气焊零件等。但不适用于有窄缝的铸件、点焊件和铆接组合件。

(2) 铬酸法 氧化膜较薄(2~5μm),质地软,孔隙率低,抗蚀性好,但耐磨性能差,不如硫酸型阳极氧化膜。由于膜层呈暗灰色,不适合染色,与有机涂层结合力良好,通常用作涂料底层。耗电多,成分较高。使用范围:要求尺寸偏差小、表面要求高光洁的零件;气孔率超过3级的零件;铝硅合金精密铸件;需检查晶粒度的零件;蜂窝结构面板;需胶接的零件。

(3) 草酸法 氧化膜厚(8~20μm),呈白色或黄色,色调随其厚度增加而变深;孔隙率低,抗蚀性、耐磨性好,绝缘性能优越;电能消耗大,需要冷却装置;电解液稳定性较差,成本高。使用范围:要求较高

电绝缘性能的铝线材和精密仪器、仪表零件;要求具有较高硬度和良好耐磨性能的仪器、仪表零件;日用品表面装饰。多用于纯铝及镁合金的阳极氧化,但不适用于含铜及硅的铝合金。

经过阳极氧化处理的铝合金零件表面为蜂窝状的多孔结构,极易吸附杂质,影响外观及防护性能,因此不论是否染色,都必须及时进行封孔处理,目的是把染料固定在膜孔中,防止渗出,同时提高膜的耐蚀性、耐晒性、耐磨性和绝缘性。常用方法有热水封闭、水蒸气封闭、重铬酸盐封闭和水解盐封闭法。

3 发展动向

化学转化膜处理是目前在铝和铝合金抗腐蚀表面处理中使用最广泛的工艺,半个多世纪的发展使化学转化膜工艺日趋成熟,并不断派生出其他新的处理方法。无疑,化学氧化处理在今后仍将发挥重要作用。然而,由于环境污染日益严重,对表面处理工艺的清洁性、无公害性提出了更高要求。这可从以下方向着手进行完善。

3.1 低铬化和无铬化处理

铝材的铬酸盐处理具有很好的成膜性能,就功能来说已能满足各种要求,铬酸和铬酸盐是重要的强氧化剂,同时 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 也是氧化膜的重要组成部分,但由于 Cr^{6+} 对人体有严重毒害作用,原来大量使用铬酸系原料的化学处理法必须尽快淘汰。近年来人们对低铬和无铬处理技术进行了大量研究工作,成果显著,其中作为典型代表的 Alodine 法,被称为第三代化学转化膜。Alodine 法广泛应用于食品用铝质罐制造业,可形成耐蚀性良好和密着涂装的光亮无铬膜^[15],其成膜机理与假转化型磷酸盐处理的成膜过程类似^[16]。国内从 80 年代中期开始对其进行研究,目前已形成比较成熟的工艺流程及生产线^[15,17]。除了用于处理铝质罐以外,还可用于处理铝条、建筑装饰器材、挤出型材(US. 442286)和镀锡罐、镀锡薄板的表面处理(US. 4339310)。

3.2 无水洗处理

取消整个工艺过程的水洗工艺,除了可以从根本上解决废水排放对环境的污染问题,还可节约水资源。日本报道:铬酸型表面处理剂,是 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 和水溶性有机树脂的混合物,运用于铝板,采用喷涂成膜法,不必水洗,即使含铬离子也不会污染环境;自然干燥,便于封闭系统处理;膜层耐蚀性和涂膜附着性与过去的表面处理效果相同,甚至更好。另有日本涂料公司与美国 Amchem 公司合作研制的新一代 Alodine 型处理剂,由部分还原的铬酸盐与有机

膜层组成,应用于彩色铝板时,对提高涂料的附着性和耐蚀性都有良好效果;采用辊涂法,适用于板材、线材和管材的表面处理。

3.3 封闭系统化

预处理工艺与成膜处理工艺采取互闭环循环方式,系统中所有化学药剂实现循环使用,不更换原液,只需定期添加被消耗药品;水洗处理或非水洗处理均可实现封闭,这方面国内的研究和应用已取得一些进展^[12,18]。封闭的工艺流程可极大地改善现场作业环境,减少废渣、废液排放,节约能源和资源,经济和社会环境效益显而易见。

3.4 低温处理

根据有关研究结果^[14],表面处理过程中,能量消耗最大处是在预处理过程(包括清洗),占 50% 左右,其次是烘干过程,占 22%。因此,要特别注意对金属表面预处理的低温化进行研究,同时使工艺流程的各个环节实现常温化或接近常温化处理,开发出节能型的表面处理工艺。

达到以上各方面要求的一个成功例子就是达克罗技术的应用。达克罗法(Dacrotizing)由美国 Diamond Shamrock 公司于 1969 年提出并申请专利。1972 年,开发出针对汽车零件的 Dacromet 涂层,其后,逐步推广应用到其他行业,如电力、建筑、化工、桥梁、隧道、军事工业等。Dacromet 涂层适用于各种金属表面的防蚀处理,包括钢铁及其合金、有色金属、轻金属(铝、镁等)。从性能上看,涂层类似于铬酸盐膜,具有自愈合功能,即使被划伤的零件表面也不易生锈,而且具备良好附着性和高渗透性,可避免钢铁氢脆缺陷,作为涂装底层的耐盐雾腐蚀性能大大强于电镀锌。该工艺的最主要特点是,整个工艺流程,包括预处理、涂装和烘干在一套完全封闭的设备中进行,无须酸洗和水洗,涂装溶液可循环使用,无废气、废水排放,可谓一项清洁的表面处理工艺。这项技术国内应用尚处于起步阶段。据有关报道,南京的一家企业已成功地引进 Dacrotizing 技术并实现其关键技术——处理液生产的国产化。这对于我国表面处理行业长期困扰的废液、废气高排放,造成严重环境污染的问题,不仅提供了极为有效的解决方法,而且对今后研究工作,具有启发和借鉴作用。

参 考 文 献

- 1 蒙多尔福 L F. 铝合金的性能与组织. 冶金工业出版社, 1988
- 2 王祝堂. 铝材及其表面处理手册. 江苏科学技术出版社,

(下转第 206 页)

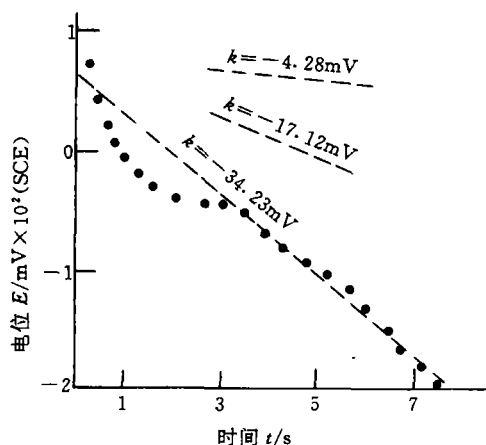


图5 可伐合金在 pH=7 的 3.5%NaCl 溶液中恒电流条件下 E 与 $\ln t$ 之间的关系 ($I=1\text{mA}/\text{cm}^2$)

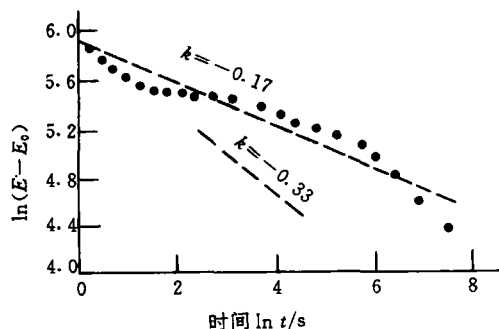


图6 可伐合金在 pH=7 的 3.5%NaCl 溶液中恒电流条件下 $\ln(E-E_0)$ 与 $\ln t$ 之间的关系 ($I=1\text{mA}/\text{cm}^2$)

NaCl 溶液中恒电流条件下点蚀成长受电化学步骤所控制,且控制步骤的反应电子数为 1。

参 考 文 献

- 1 Gouda V K, Abdul Azim A A. Corros. Sci., 1979 (19):215
- 2 Nisancioglu K, Holtan H. Corros. Sci., 1978(18): 836
- 3 Broli A et al. Corrosion, 1974(30):427
- 4 Hickling J et al. Corrosion, 1981(37):147
- 5 Richardson J A et al. Corro. Sci., 1970(10):313
- 6 黄业荣. 可伐合金在氯化钠水溶液中点蚀和应力腐蚀研究[硕士学位论文]. 武汉材料保护研究所, 1987
- 7 Broli A et al. Werkstoffe und Korrosion, 1976(27): 498
- 8 黄业荣. 腐蚀与防护, 1988, 9(1):32
- 9 Vetter K J et al. in "Localized Corrosion", 1971(11), Staehle R W et al Editors. NACE. Houston, 1974. 240
- 10 Muller W J. Die Bedeckungstheorie der Passivitat der Metalle und Ohre Experimentalle Begrundung Yerlay Chemie, 1934.
- 11 Hoar T P et al. Nature. London, 1967. 219

收稿日期:1997-08-04

(上接第 198 页)

1992

- 3 王均吉, 刘志明. 材料保护, 1994, 27(11):35
- 4 高玉震, 任继嘉, 宁福元. 铝合金表面处理. 冶金工业出版社, 1991
- 5 周谟银. 腐蚀与防护, 1983, 4(2):27
- 6 周谟银. 腐蚀与防护, 1995, 16(3):142
- 7 阎国平. 材料保护, 1997, 30(5):34
- 8 刘新民. 材料保护, 1997, 30(7):33
- 9 冯花草. 材料保护, 1996, 29(9):37
- 10 钱昌黔, 潘武生. 材料保护, 1993, 26(8):27

- 11 陈慰曾, 江 浩. 材料保护, 1996, 29(9):26
- 12 王雪英, 徐桂英. 表面技术, 1991, 20(4):17
- 13 罗耀宗. 材料保护, 1990, 23(6):29
- 14 间宫富士雄(日). 金属的化学处理. 北京:化学工业出版社, 1987.
- 15 袁文艺, 赵富勤. 材料保护, 1991, 24(10):28
- 16 吴纯素. 化学转化膜. 北京:化学工业出版社, 1988
- 17 邹洪庆, 陈世英. 表面技术, 1990, 19(2):31
- 18 孙际奇, 贺建平. 材料保护, 1991, 24(3):44

收稿日期:1997-09-25

研究腐蚀规律 揭示腐蚀机制 探索防护对策 实现持续发展

欢迎您订阅 1999 年度《腐蚀与防护》杂志

1999 年度将由双月刊改为月刊, 邮发代号:4-593

由上海市腐蚀科学技术学会与机械工业部上海材料研究所联合编辑出版的《腐蚀与防护》杂志应广大读者的要求, 1999 年度将由双月刊改为月刊, 及时跟踪、报道面向 21 世纪的腐蚀科学与防护技术的最新科技成果; 并通过增辟新栏目、扩大信息量及时报道行业中普遍关注的热点问题, 促进行业技术的进步与发展。1999 年本刊将以更贴近读者与行业需求的崭新面貌与广大读者见面。

本刊每月 15 日出版, 每册定价 6.00 元, 全年 12 期 72 元; 由邮局征订发行, 邮发代号 4-593。邮局已开始收订, 望切莫贻误邮局的收订时间。

《腐蚀与防护》杂志社的通讯地址: 上海市邯郸路 99 号 邮编 200437 电话: 65449079 传真: (021) 65166355