

常温镍盐封闭处理对铝阳极氧化膜性能的影响

任鑫, 初鑫

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 阜新 123000)

[摘要] 为进一步提高铝合金阳极氧化膜的性能,采用以镍盐为主的常温封闭剂对其进行封闭处理。与沸水封闭相比较,分别采用滴碱实验和落砂实验研究了氧化膜封闭前后的耐蚀性能和耐磨性能,结果表明:镍盐封闭处理具有能耗低、污染小、封闭快速等优点,而且耐蚀性和耐磨性明显由于传统的沸水封闭处理,是一种较为理想的封闭处理工艺。

[关键词] 阳极氧化; 封闭; 镍盐

[中图分类号] TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0074-03

The Influence of Sealing Treatment with Salt Containing Ni^{2+} at Normal Temperature on Properties of Anodized Aluminum Alloy

REN Xin, CHU Xin

(College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] In order to improve the properties of anodized aluminum alloy, a cold sealing technique containing Ni^{2+} was used for the sealing of the anodized aluminum alloy. As compared with the water sealing, the corrosion resistance and wear resistance of the anodized film with/without sealing were studied by drop alkali and drop grit test, respectively. The result shows that the Ni^{2+} sealing has some advantages such as low energy consumption, low pollution and rapid sealing, etc. The corrosion resistance and wear resistance of the film treated with Ni^{2+} sealing were superior to that of water sealing, which was one of the ideal sealing techniques.

[Key words] anodization; sealing; salt containing Ni^{2+}

阳极氧化作为铝及铝合金表面应用最为广泛的一种处理技术,可以显著地改善铝及其合金的耐蚀性能,提高铝及其合金表面硬度和耐磨性。铝合金表面经阳极氧化后得到的氧化膜具有高的孔隙率和吸附性,很容易被污染,而且在腐蚀环境中使用时,腐蚀介质易进入孔中引起腐蚀^[1-2]。因此,须采用恰当的封闭技术将氧化膜中的微孔闭合,使阳极氧化膜起到有效保护铝及铝合金表面的作用^[3]。

常用的阳极氧化膜封闭技术有沸水封闭、常温金属盐封闭和铬酸盐封闭等^[4-5]。沸水封闭技术是最早应用于铝合金阳极氧化膜封闭处理的技术,但封闭温度高、能耗大、封闭时间长、封闭速率低;铬酸盐封闭技术简单易行,耐蚀性较好,但具有致命的缺点,即六价铬的环境污染问题^[6]。为克服高温封闭能耗大、铬盐的环境污染等的缺陷,本文研究了以镍盐为主的常温封闭对阳极氧化的影响。

1 实验

1.1 阳极氧化膜的制备

基材使用 6061 铝合金,阳极氧化膜制备流程:用水磨砂纸打磨试样→脱脂→水洗→碱蚀→温水洗→水洗→出光→水洗→阳极氧化→水洗→封闭→温水洗→干燥。

阳极氧化工艺为: H_2SO_4 质量浓度为 170 g/L,电压为 14 V,阳极氧化时间为 35 min,阳极氧化温度为 21 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 封闭处理

沸水封闭。在温度为 95~100 $^{\circ}\text{C}$ 的 45~65 g/L 蒸馏水中封闭 30~40 min,调节溶液 PH 值为 6.5~7.5;在 30~50 $^{\circ}\text{C}$ 的温水清洗 1~2 min 彻底洗掉工件表面的封闭溶液。将试样挂在支架上自然风干,最后

[收稿日期] 2009-11-25

[作者简介] 任鑫(1974—),男,辽宁锦州人,博士,副教授,主要从事材料表面改性技术的教学和研究。

在试样表面上获得白色的阳极氧化膜。

镍盐封闭。封闭工艺如下：

镍盐 3~4 g/L, 促进剂 1 g/L, 缓冲剂 2 g/L, pH = 6.5, $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=20\text{ min}$ 。

1.3 性能测试^[7]

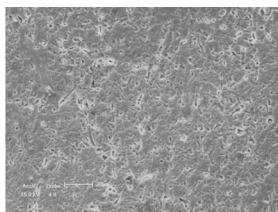
滴碱实验。在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 将大约 10 mg, 100 g/L 的 NaOH 溶液滴至封闭前后的试样表面。目视观察液滴处直至产生腐蚀冒泡, 计算其氧化膜被穿透时间。时间越长, 表明耐蚀效果越好。

落砂实验。将封闭前后的试样固定在支架上, 受检面向上, 与漏斗口相对, 受检面与水平面成 45° , 试样与漏斗间的距离为 60 cm。向漏斗中倒入一定质量的细砂冲击试样, 每个试样冲击 1 次, 比较冲击前后试样的质量损失 (试样面积均相同), 以检验氧化膜的耐磨性。质量损失越少, 耐磨性越高。

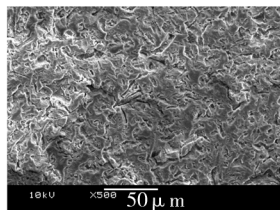
2 实验结果与讨论

2.1 封闭前后形貌观察

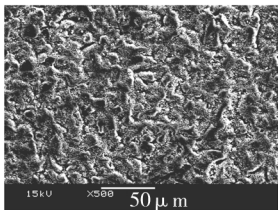
图 1 为阳极氧化膜封闭前后的表面形貌, 由图 1a 可知, 经硫酸阳极氧化后在铝合金表面形成一层均匀的氧化膜, 氧化膜表面上存在蜂窝状的多孔结构, 所以封闭处理是必不可少的。图 1b 和图 1c 分别是沸水封闭和醋酸镍封闭的表面形貌。通过扫描电镜的观察可知, 封闭后的试样比未封闭的试样氧化膜致密均匀, 氧化膜的质量得到了很大的改善, 并且镍盐封闭后的阳极氧化膜更加平整致密, 表明镍盐封闭后的外观质量更好。



a 封闭前形貌



b 沸水封闭后形貌



c 镍盐封闭后形貌

图 1 氧化膜封闭前后的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the anodized film with/without sealing treatment

2.2 滴碱实验结果

图 2 为滴碱实验结果。试样 1 未封闭的阳极氧化试样, 试样 2 为沸水封闭后的试样, 试样 3 为镍盐封闭

后的试样。未封闭的试样大约在 23 s 就被碱液所腐蚀, 而镍盐封闭后的试样耐碱时间约为 130 s, 说明其封闭后的耐蚀性最好。

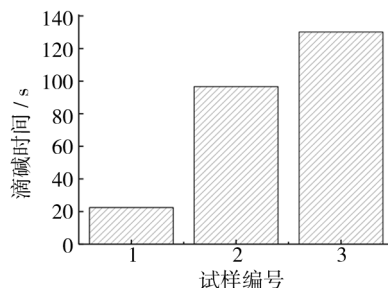


图 2 滴碱实验结果

Fig. 2 The drop alkali test result

2.3 落砂实验结果

图 3 为落砂实验结果。同样试样 1 为未封闭的阳极氧化试样, 试样 2 为沸水封闭后的试样, 试样 3 为镍盐封闭后的试样。未封闭的阳极氧化试样的失重为 1.2 mg, 通过镍盐封闭处理后的试样失重为 0.4 mg, 沸水封闭处理后的试样失重为 0.7 mg。可见, 封闭后的阳极氧化膜的耐磨性比未封闭的提高很多, 并且两种封闭方法中镍盐封闭法耐磨性更好。

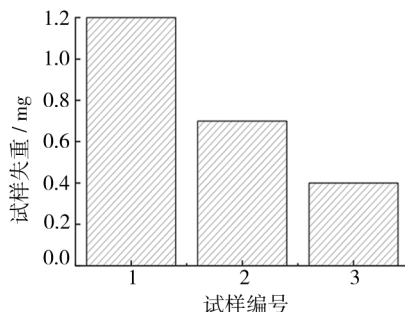


图 3 落砂实验结果

Fig. 3 The drop grit test result

综上所述, 镍盐封闭之所以有较好的封闭效果, 主要有以下几方面原因。常温镍盐封闭液中封闭时与沸水封闭不同, 除发生与沸水封闭一样的水合反应外, 加入溶液中的镍盐, 当溶液 pH 值为 6.0~6.5 时, 在氧化膜微孔中发生水解反应, 生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀^[8], 反应式如下:



这一反应在促进剂的作用下速度加快, 在发生这个反应的同时, 促进剂对氧化膜孔壁的溶解也同时进行, 溶解的 Al^{3+} 会形成以络合物形式的化学转化膜, 把反应生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Al_2O_3 埋在膜孔内。上述 3 个反应周而复始, 相互促进, 生成 3 种反应产物, 共同将氧化膜微孔封闭, 而且这些反应均在常温条件下进行, 封闭所需时间明显减少。

3 结论

用常温镍盐封闭处理解决了铝合金阳极氧化膜在高温条件下封闭的不稳定性、能耗高、速度慢、污染大等问题,而且具有很好的耐蚀性和耐磨性。因此,常温镍盐封闭处理在铝合金阳极氧化膜的封闭处理中有着广泛的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] 朱祖芳. 铝阳极氧化膜封孔技术之进展[J]. 电镀与涂饰, 2000,19(3):32—37.

- [2] 崔昌军,彭乔. 铝及铝合金的阳极氧化研究综述[J]. 全面腐蚀控制,2002,16(6):12—17.
- [3] 高云震. 铝合金表面处理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1991.
- [4] 周育红,韩喜江,周德瑞,等. 铝及铝合金阳极氧化膜的封闭技术[J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(11):1325—1327.
- [5] 易忠胜,张良. 铝常温镍盐封孔剂的试验研究[J]. 桂林工学院学报,2001,21(3):285—287.
- [6] 马雄林. 铝阳极氧化膜的各种封闭方法评述[J]. 电镀与精饰,2000,13(5):17—21.
- [7] 房宝军. 铝合金型材阳极氧化膜的滴碱与落砂试验[J]. 轻合金加工技术,2002,30(7):40—42.
- [8] 田连朋,左禹,赵景茂,等. 铝合金阳极氧化膜醋酸镍封闭方法耐蚀性研究[J]. 腐蚀与防护,2006,27(2):58—62.

(上接第 42 页)

最佳的浸渗工艺参数为浸渗 2 min,扩散 2 h,可获得良好渗层组织,此时渗层厚度为 109 μm 。

3 结论

45 钢进过热浸渗铝时,随着浸渗时间和扩散时间的延长,渗层厚度逐渐增加。最佳浸渗工艺参数为:750 $^{\circ}\text{C}$ 浸渗 2 min,900 $^{\circ}\text{C}$ 热扩散 2 h,可获厚度为 109 μm 良好渗层。

[参 考 文 献]

- [1] 吴笛,刘炳,易大伟,等. 碳钢热浸镀铝工艺参数的优化研究[J]. 热加工工艺,2008,37(8):51—53.
- [2] 郝建堂,张翠兰. 我国熔剂法热浸渗铝工艺发展概况[J]. 金属热处理,1995,(1):3—5.
- [3] 钱卫江,顾文桂. Si 对热浸镀 Al 界面化合物层生长的限制作用[J]. 金属学报,1994,(9):403—406.
- [4] Wen Deng, Xiong Liang-yue. Microdefects and Valence Electron Densities in Fe-Al Intermetallic Compounds[J]. Acta Metallurgica Sinica,2002,38(5):453—457.

(上接第 51 页)

形成化学键,生成 Si_5C_3 相;当球料比增大到 50:1 时,因为机械合金化提供给体系足以生成 SiC 相的能量,有 SiC 相生成。

4 结论

1) 通过热力学计算,石英与石墨能够发生反应生成 SiC。

2) 球磨时间 72 h,球料比为 30:1 时没有碳化硅的生成,随着球料比的增加,在球料比为 50:1 时通过 XRD 衍射分析证明,有碳化硅相的生成。

[参 考 文 献]

- [1] Koch C C, Cavin O B, Mckacy C G, et al. Preparation of "Amorphous" Ni60Nb40 by Mechanical alloying[J]. Applphys Lett, 2004, 43(11):1 017.
- [2] Gaffet E, Abdellaoui M, Malhouroux-Gaffet N. Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processing[J]. Mater Trans, 1995, 36(2): 198—209.
- [3] Seidel M, Eckert J, Zueco Rodrigo E, et al. Mg Based Amorphous Alloys with Extended Aupercooled Liquid Region Produced by Mechanical Alloying[J]. J Norrcry Sol, 2004, 25: 205—207.
- [4] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[K]. 沈阳:东北大学出版社,1993.