

6061 铝合金表面无铬稀土镧转化膜性能的研究

李红玲, 刘清玲

(新乡学院 化学与化工学院, 新乡 453000)

[摘要] 利用极化曲线方法,研究了以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为促进剂的磷酸盐转化膜的耐蚀性,同时与铬磷化膜及无稀土促进的单纯磷酸盐膜的耐蚀性进行了对比;通过划格法和全浸腐蚀试验,研究了这三种转化膜与有机涂层间的结合力。结果发现:与单纯磷酸盐膜相比,稀土促进生成的磷酸盐膜中的传输阻力增加,耐蚀性明显增强,而与铬磷化膜相比,二者在弱极化区的耐蚀性能相近;稀土促进生成的磷酸盐膜与有涂层间的结合力明显优于铬磷化膜。

[关键词] 铝合金;转化膜;无铬;稀土;耐蚀性;结合力

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0042-04

Research on Performance of Chrome-free Rare Earth Lanthanum Conversion Coating on 6061 Aluminum Alloy Surface

LI Hong-ling, LIU Qing-ling

(Chemistry and Chemical Industry Academy, Xinxiang Normal College, Xinxiang 453000, China)

[Abstract] The anti-corrosion of the conversion coating which is formed by $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was evaluated with polarization curve, and also compared the chromium phosphate film and non-rare phosphate conversion coating. Adhesion force between the conversion coatings and the organic coating were studied through crossing grid method and immersing corrosion test. The results showed that the transmission resistance of conversion coating with rare earth additive was increased by comparing with non-rare phosphate conversion coating; The anti-corrosion of the conversion coating was increased noticeably. But comparing with chromium phosphating, in the weak polarized scope, both of the corrosion resistances were close. Adhesion force between the conversion coating with rare earth as additive and the organic coating was obviously superior to that of chromate phosphate process.

[Key words] aluminum alloy; conversion coating; chrome-free; rare earth; corrosion resistance; adhesion

6061 铝合金具有接口特征优良、容易涂层、强度高、可使用性好、抗腐蚀性强等优点,可用于对强度、可焊性及抗蚀性要求较高的各种工业结构中,如飞机零件、照相机零件、耦合器、船舶配件、电子五金配件和接头、阀门等,所以其防护越来越受到人们的重视。铬酸盐处理虽然在铝合金上得到了广泛应用,但六价铬有毒^[1],随着人们的环保意识越来越强,RoHS 指令的生效使得铬酸盐在金属处理中的使用最终将被禁止^[2],因此铬酸盐钝化的替代技术已成为铝合金表面防腐蚀领域一个亟待解决的课题。铝合金表面稀土转化处理工艺简单、无毒,成本低,已经成为无铬替代处理技术研究的热点。稀土盐中,对铈盐的研究较多^[3-4],但有研究表明,经 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 处理的热镀锌钢耐腐

蚀性明显优于经 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 处理的^[5-6]。文中采用以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为促进剂的磷酸盐处理液,对 6061 铝合金进行处理,研究了转化膜的性能。

1 实验

1.1 成膜工艺

6061 铝合金的化学成分见表 1,试样尺寸为 30 mm×30 mm×3 mm。成膜工艺流程如下:碱性除油→热水洗→冷水洗→碱洗→去离子水洗→酸洗出光→去离子水洗→吹干→化学转化处理→水洗→自然晾干。

[收稿日期] 2013-01-24; **[修回日期]** 2013-02-15

[基金项目] 河南省科技攻关重点项目(122102310321)

[作者简介] 李红玲(1977—),女,河南焦作人,硕士,讲师,主要研究方向为金属材料表面改性。

表 1 6061 铝合金化学成分
Tab. 1 6061 aluminium alloy chemical composition

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
质量分数/%	0.4 ~ 0.8	0.70	0.15 ~ 0.40	0.15	0.8 ~ 1.2	0.04 ~ 0.35	0.25	0.15	余量

1.2 转化膜性能评定

1.2.1 表面形貌观察及成分分析

采用 AMRAY 1000B 扫描电子显微镜 (SEM) 观察磷酸盐转化膜不同成膜阶段的膜生长状态,用附带的 TN-5402 X 射线能谱仪 (EDS) 进行成分分析。

1.2.2 结构分析

采用 FTS-40 红外光谱仪对磷酸盐转化膜进行傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 检测,扫描范围为 400 ~ 1400 cm^{-1} 。

1.2.3 电化学测试^[7]

采用 CHI760B 电化学工作站,测试铝合金表面磷酸盐稀土转化膜在 3.5% (质量分数,后同) NaCl 溶液中的极化曲线,研究其腐蚀行为。

1.2.4 结合力评估

通过全浸法和划格法,评价转化膜的腐蚀性能及其与有机涂层间的结合力。有机涂料均采用自喷型聚氨酯涂料,涂漆时尽可能使涂层厚度相同。为了确保有机涂层完全固化,涂漆 72 h 后再进行相关试验。

划格法依照 ISO 2409—1992 标准进行,以直角网格图形切割有机涂层 (穿透至金属基体表面),评价金属基体表面有机涂层的抗脱落性。

全浸试验时,将铝合金试样有机涂层表面用切割刀具划交叉十字,悬挂于不同 pH 值的溶液中,温度保持在 25 $^{\circ}\text{C}$,考察一定浸泡时间内划痕处的腐蚀情况,以评判有机涂层被破坏而露出铝合金基体的情形下,试样的腐蚀破坏程度及涂层与铝合金基体间的结合力。

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐稀土转化膜的耐蚀性

图 1 为 6061 铝合金试样经不同工艺处理后,所得转化膜在 3.5% NaCl 溶液中测定的极化曲线。铬磷转化处理工艺为:硝酸 200 ~ 350 mL/L,铬酐 5 ~ 15 g/L,室温,2 ~ 5 min。稀土促进磷酸盐转化处理工艺为: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15 mg/L, pH 值 3.5,处理温度 30 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$,处理时间 10 min。无稀土促进的单纯磷酸盐转化处理工艺为:磷酸 28 mL/L,甲醛 2.0 ~ 5.0 mL/L,氯酸盐 1.0 ~ 2.0 g/L,处理温度 33 ~ 38 $^{\circ}\text{C}$,磷化时间 6 ~ 10 min。

从图 1 可以看出,无论是铬磷化转化膜,还是稀土

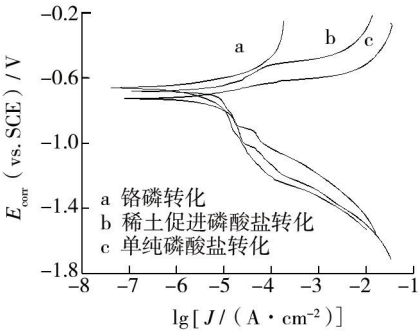


图 1 几种转化处理试样的极化曲线
Fig. 1 The polarization curves of several conversion processing sample

促进生成的磷酸盐转化膜,耐蚀性都比单纯磷酸盐转化膜高,与单纯磷酸盐转化膜相比,它们的自腐蚀电位均有所增大,分别增大了 150 mV 和 108 mV,阳极极化曲线左移,腐蚀电流密度减小。

对比不同的极化区域可见,在弱极化区 ($\Delta E < 70$ mV),曲线 a 和曲线 b 的阳极极化段比较接近且平行,说明铬磷转化膜和稀土促进生成的磷酸盐转化膜的耐蚀性能比较接近,随着极化值的增大 ($E > -550$ mV),两条曲线的阳极极化段发生明显变化,曲线 a 的阳极电流密度逐渐减小 (由处理前的 $3.085 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ^[8] 下降到 $1.865 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$),而曲线 b 的阳极电流密度则继续增大 (由处理前的 $3.085 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 增大到 $4.312 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)。阳极极化曲线电流密度的变化反映了转化膜的腐蚀过程,腐蚀速率的快慢决定于转化膜的抗极化能力,即决定于转化膜层在极化状态下的溶解和破坏速率。图 1 表明,在强极化区,稀土促进生成的磷酸盐转化膜不如铬磷转化膜;而在弱极化区,二者的抗蚀性能相近。

对铬磷转化膜和磷酸盐转化膜进行全浸腐蚀试验,即在室温下浸入 3.5% NaCl 溶液中浸泡 72 h,浸泡后,算得其失重率分别为 1.17% 和 1.26%。图 2 为两种转化膜浸泡前后的 SEM 图像。

浸泡过程中观察到,铬磷化处理的铝合金试样浸入 3.5% NaCl 水溶液中后,表面基本无变化,至 12 h,边角处有少量气体放出,到 48 h,表面局部开始有气体析出,浸泡至 72 h 时,表面有部分区域被腐蚀溶解。稀土促进生成的磷酸盐转化膜在浸泡最初的 24 h 内,表面基本无变化,只是在边角处有少量气体产生,浸泡至 72 h,表面局部发生腐蚀。

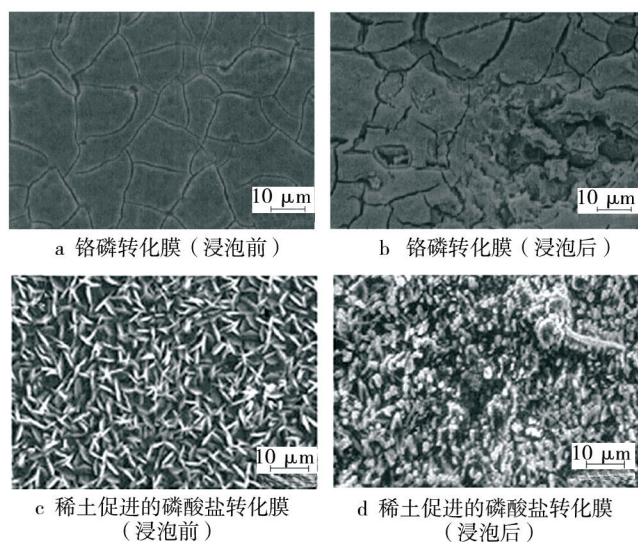


图2 转化膜浸泡前后的SEM图像

Fig.2 SEM micrographs of the coatings before and after immersed

2.2 稀土对磷酸盐转化膜化学成分和结构的影响

在 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量不同 (La^{3+} 0 ~ 40 mg/L) 的磷酸盐转化处理液中处理 6061 铝合金试样, 处理时间为 10 min, 对形成的磷酸盐转化膜进行 EDS 测定, 结果见表 2。

表2 稀土促进生成的磷酸盐转化膜化学成分

Tab.2 The chemical composition of phosphating film promoting by rare earths

La^{3+} 质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	元素的质量分数/%			
	Al	P	Fe	Zn
0	13.72	26.35	9.12	45.28
15	12.44	27.63	10.88	44.54
30	11.67	28.41	11.43	43.73
40	11.28	29.17	12.09	43.12

从表2可以看出, 未添加 La^{3+} 时, 磷化膜中的 Fe 和 P 含量较低, 而 Zn 含量相对较高; 随着 La^{3+} 浓度的增加, Fe 和 P 含量随之增加, 而 Zn 含量有所减少, 表明磷化膜中 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 所占的比例相应增加, 这可使磷化膜的耐蚀性得以提高^[9]。Al 衍射峰的出现是由于磷酸盐转化膜存在一定的孔隙率, 进行能谱测试时测到了铝合金基体。需要指出的是, 在 EDS 能谱分析中, 没有检测出稀土元素镧的存在, 说明稀土元素镧并非磷酸盐转化膜的组成成分; 另外一个可能的原因是 La^{3+} 的含量太低, EDS 未能检测出。 La^{3+} 在铝合金磷酸盐转化处理过程中起到了促进剂和形核剂的作用。

图3 是不同镧离子浓度条件下形成的转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。与未添加稀土时的转化膜相比, 添加镧离子后形成的转化膜的腐蚀电位

E_{corr} 均有不同程度的提高, 说明其化学活性降低了, 耐蚀性有所提高。从图3中还可以看出, La^{3+} 质量浓度为 15 mg/L 时, 自腐蚀电位提高得最多, 转化膜的耐蚀性最好。

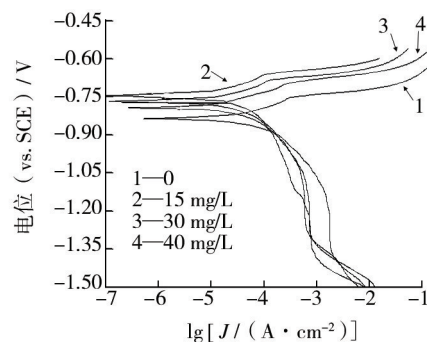


图3 镧离子浓度对转化膜极化曲线的影响

Fig.3 The effect of the lanthanum ion concentrations on the polarization curves of samples

针对转化膜的化学结构, 采集了转化膜的粉末试样并进行红外光谱测试。图4为 La^{3+} 浓度不同时, 转化处理 10 min 所得磷酸盐转化膜的红外光谱 (FTIR)。

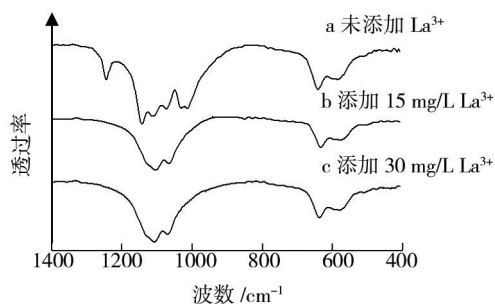


图4 转化膜的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of phosphate conversion coatings

如果 PO_4^{3-} 为完全正四面体, 就应只出现 ν_1 和 ν_2 两个波峰, 但实际上, 光谱中出现了多个波峰, 这是因为磷酸盐转化膜中的 PO_4^{3-} 和周围发生了相互作用, 破坏了正四面体结构对称性的缘故。

无 La^{3+} 存在时, 图谱上出现多种化合物的吸收峰, 如 1244 cm^{-1} 处为非缔合分子中的 $\text{P}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1142 cm^{-1} 处为缔合分子中的 $\text{P}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1030 cm^{-1} 和 1012 cm^{-1} 处为 H_2PO_4^- 的吸收峰^[10]。当存在 La^{3+} 时, 图谱上只出现了 PO_4^{3-} 中 $\text{P}-\text{O}$ 键、 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 的伸缩振动峰 (ν_3) 和变形振动峰 (ν_4), 分别在 $1106/1070 \text{ cm}^{-1}$ 和 $637/578 \text{ cm}^{-1}$ 处, 其它吸收峰几乎全部消失, 这说明 La^{3+} 使磷酸盐转化膜中的 P 主要以 PO_4^{3-} 的形式存在。由此可以推断, 磷酸盐转化处理液中的 La^{3+} 促进了磷酸的水解, 使反应朝着有利于提高 PO_4^{3-} 组分比例的方向移动, 这就从结构上说明了 La^{3+} 作为铝合金磷酸盐转化处理添加剂具有加速成膜的作用。

2.3 转化膜与涂层间的结合力评估

涂装前处理是磷酸盐转化膜的主要用途。作为有机涂层的底层,磷酸盐转化膜与有机涂层间能否紧密结合,从而对金属基体提供有效防护,是磷酸盐转化膜能否走向实用化的关键。

有机涂层与金属基体间结合力失效的主要原因是有机涂层下的电化学腐蚀,而有机涂层下铝腐蚀的特征是丝状腐蚀。其一端为阳极,呈酸性,pH 值可达到 1;另一端为阴极,呈碱性,pH 值可达 12.5 以上^[7]。由于铝是两性物质,在这两种情况下都会溶解,结果造成铝基体与有机涂层的结合力降低。锌系磷酸盐化学转化膜作为有机涂层与铝基体的中间层,在酸性和碱性介质中能够起到缓冲剂的作用,因而具有防护性。而铬酸盐膜不能像 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 那样可以作酸、碱介质的缓冲剂,因此其涂漆后的防护效果低于锌系磷酸盐化学转化膜。

图 5 为铝合金试样经不同工艺转化处理并涂漆后,在不同 pH 值溶液中浸泡一周后的照片。

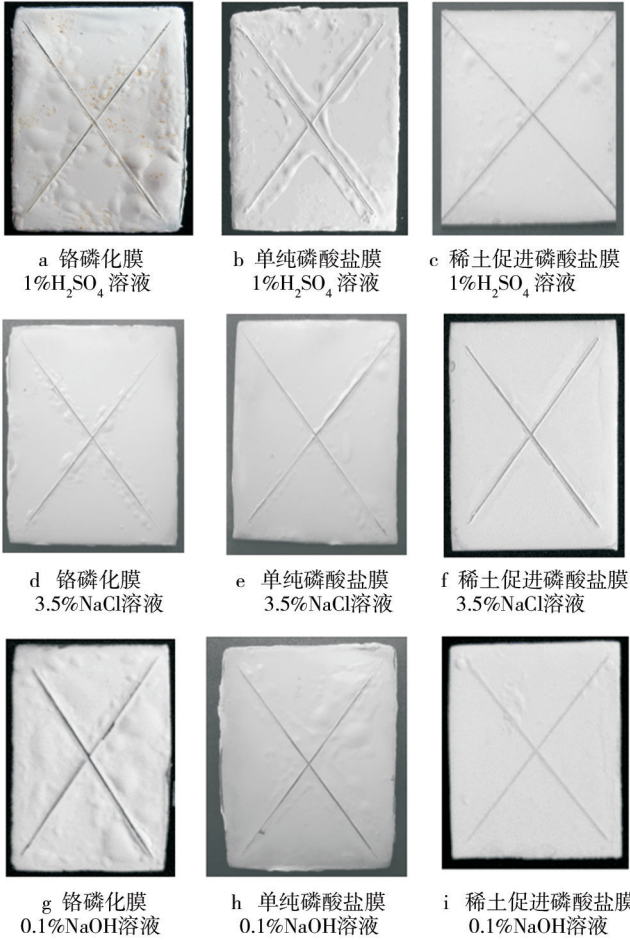


图 5 全浸泡试验结果

Fig. 5 Results of salt water immersion

观察图 5 可知:与铬磷化膜相比,磷酸盐膜在几种溶液中均显示出与有机涂层具有很好的结合力,其中

稀土促进生成的磷酸盐转化膜与有机涂层的结合力最好,表现为在相同的实验条件下,有机涂层起泡的数量较少,而且尺寸亦较小。转化膜与有机涂层间的结合力大小与膜的微观结构有关,铬酸盐转化膜是非晶型膜,磷酸盐化学转化膜是晶型膜,晶型膜层内部有许多微孔,它们对有机涂料具有“抛锚”效应^[11],而稀土元素的添加使得磷酸盐晶粒更加细化、均匀,从而增加了磷酸盐晶粒的比表面积,这些都有利于提高磷酸盐化学转化膜与有机涂层的结合力。

表 3 为划格法试验结果,数据也显示磷酸盐膜与有机涂层间的结合力优于铬磷化膜。

表 3 划格法试验结果

Tab. 3 Results of the right angle lattice pattern test			
项目	铬磷化膜	稀土促进磷酸盐膜	单纯磷酸盐膜
结合力等级	3	0	1

3 结论

1) 钨盐具有良好的载氧能力和阴极去极化作用,能够缩短磷化时间,加速成膜,起到磷化促进剂的作用。在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线表明,稀土促进生成的磷酸盐转化膜的点蚀电位与自腐蚀电位有一定程度的分离,说明其耐点腐蚀能力有所提高。

2) 钨在铝合金磷酸盐转化处理过程中起到形核剂的作用,使得所生成的磷酸盐转化膜晶粒细化,更为均匀、致密,孔隙减少,增加了反应物和腐蚀产物在转化膜孔隙中的传输阻力,从而使转化膜的耐蚀性增强。

3) 与铬酸盐转化膜相比,磷酸盐转化膜与有机涂层的结合力更优,而稀土的添加可以使其结合力进一步提高。

[参 考 文 献]

[1] 马淞江,李方文. 磺化煤吸附铬(VI)的热力学研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版),2007,22(3):121—124.
[2] 张凯,李文芳,杜军. 含 HF_2^- 盐对铝合金稀土转化膜耐蚀性能及膜层结构研究[J]. 功能材料,2010,41(3):512—514.
[3] 刘浩泉. 铝合金表面稀土转化膜的制备工艺与成膜机理研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2010.
[4] 王春霞,周雅,曹经倩. 铝合金稀土盐钝化工艺研究[J]. 电镀与精饰,2010,32(10):31—34.
[5] 孔纲,刘玲艳,钟正,等. 热镀锌后钨盐转化膜的制备及耐蚀性能[J]. 材料保护,2010,43(7):36—39.

致涂层摩擦磨损性能变坏, Ni 包 MoS_2 粉质量分数为 30% 时, 涂层的摩擦磨损性能最好, 摩擦系数及磨损率分别约为 0.36 和 $3.3 \times 10^{-4} \text{ mg/s}$ 。

[参 考 文 献]

- [1] 杨威锋. 固体自润滑材料及其研究趋势[J]. 润滑与密封, 2007, 32(12): 118—120.
- [2] 赵运才, 刘洋. 等离子喷涂 $\text{Ni60A}/\text{MoS}_2$ 复合润滑涂层摩擦学特性[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2008, 29(5): 1—4.
- [3] 李兆峰, 程德彬, 蒋鹏, 等. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{MoS}_2$ 陶瓷减摩耐磨涂层结构与性能研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(11): 93—95.
- [4] 安家财, 杜三明, 肖宏滨, 等. 等离子喷涂 40% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-13% TiO}_2$ 陶瓷涂层及其摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 4—7.
- [5] 张亮, 李晓刚, 陈旭. 等离子喷涂耐高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 1—6.
- [6] 徐心结, 贺毅, 马东林, 等. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13% TiO}_2$ 复合陶瓷涂层的组织及热氧化性能的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 15—19.
- [7] CHEN Jian-min, HOU Guo-liang, CHEN Jie, et al. Composi-

tion Versus Friction and Wear Behavior of Plasma Sprayed WC-(W, Cr) $_2$ C-Ni/Ag/BaF $_2$ -CaF $_2$ Self-lubricating Composite Coatings for use up to 600 °C [J]. Applied Surface Science, 2012(261): 584—592.

- [8] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Thermal Shock Behavior of 8YSZ and Double-ceramic-layer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ Thermal Barrier Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Ceramic International, 2012, 38(5): 3595—3606.
- [9] YUAN Jian-hui, ZHU Ying-chun, ZHENG Xue-bing, et al. Fabrication and Evaluation of Atmospheric Plasma Spraying WC-Co-Cu-MoS $_2$ Composite Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 2576—2581.
- [10] KIM S H, HANNULA S P, LEE S W. Effects of the Sliding Conditions on the Tribological Behavior of Atmospheric Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15wt. % ZrO}_2\text{-CaF}_2$ Composite Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2012(210): 127—134.
- [11] 郭青. 二硫化钼固体润滑性能及其应用[J]. 精密制造与自动化, 2007(3): 26—29.
- [12] 陆益军. 等离子喷涂 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 涂层重熔前后微观组织及性能研究[D]. 南京: 河海大学, 2007: 41.
- [13] 李方坡, 王引真, 潘蛟亮, 等. MoS_2 含量对 Ni 基固体润滑涂层性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(4): 135—138.

(上接第 45 页)

- [6] 刘小凤, 曹晓燕, 满瑞林. 镀锌钢板稀土盐钝化工艺[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(6): 483—485.
- [7] 张圣麟, 杨丽云, 张小麟. 硝酸铈对 6061 铝合金磷化过程的影响[J]. 稀土, 2008, 29(6): 36—40.
- [8] 张圣麟. 铝合金磷酸盐化学转化膜及 Y_2O_3 促进机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2008.

- [9] 张圣麟, 李红玲, 姜淑芳, 等. 一种低温锌系磷化促进剂的动力学研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 40—42.
- [10] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 210—244.
- [11] 周谋银. 铝材的锌系磷化(1): 锌系磷化对铝材涂装的意义[J]. 上海电镀, 1998(2): 2—4.

(上接第 51 页)

- [3] 阎峰云, 张文群, 范松岩, 等. LY12 铝合金微弧氧化配方的优化[J]. 新技术新工艺, 2007(12): 86—87.
- [4] 全伟, 胡正前, CHERNEGA S M. 铝合金表面微弧氧化涂层制备工艺[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(11): 39—43.
- [5] 孙国元, 刘超锋, 杨莉. 变形铝合金在不同电解液中微弧氧化涂层的性能[J]. 铸造技术, 2009, 30(6): 773—775.
- [6] 郭孟秋, 王长亮, 刘明, 等. 2A12 合金微弧氧化工艺因素的影响研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 38—41.
- [7] 贺子凯, 唐培松. 溶液体系对微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 12—13.

- [8] 吴汉华. 铝、钛合金微弧氧化陶瓷膜的制备表征及其特性研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2004: 55—57.
- [9] 于丹凤, 吴汉华, 龙北玉, 等. 处理液浓度对铝合金微弧氧化陶瓷膜成膜速率和硬度的影响[J]. 吉林大学学报, 2005, 43(6): 825—829.
- [10] XUE Wen-bin, WANG Chao, TIAN Hua, et al. Corrosion Behaviors and Galvanic Studies of Microarc Oxidation Films on Al-Zn-Mg-Cu Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8695—8701.