

5A05 铝合金黑色氧化膜的结构及耐蚀性能

王爱荣 朱芳坤 杨凤霞 安彩霞

(河南科技学院化学化工学院, 新乡 453003)

文 摘 用两步化学氧化法在铝合金表面获得了黑色氧化膜。利用全浸渍腐蚀试验及电化学极化曲线评价了膜的耐蚀性能,利用扫描电子显微镜观察膜的表面形貌,采用能量散射谱(EDS)测定膜的成分。结果表明:铝合金的黑色氧化膜具有网块状结构,膜层主要由 O、Al、Mn、Co、Cr 五种元素所组成,未经封闭的铝合金氧化膜的耐蚀性能很差,而经重铬酸钾封闭后,耐蚀性大为提高。

关键词 铝合金,氧化膜,电化学极化曲线,形貌,耐蚀性能

Microstructures and Anticorrosion Property of Black Oxidation Film on 5A05 Aluminium Alloy

Wang Airong Zhu Fangkun Yang Fengxia An Cailxia

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003)

Abstract Black oxidation film was obtained on Aluminium Alloy by two-step oxidation. The anticorrosion properties of the film were evaluated by neutral salt spray tests and electrochemical polarization curve. The morphology of the film was studied by scanning electron microscope. The composition of oxidation film was determined by EDS. This experiment result indicated that the oxidation film coatings had large lumps with lots of crackles by SEM experiments and that the oxidation film consisted of oxygen, aluminum, manganese, cobalt and chromium and that the treated Al without sealing had a lower corrosion resistance in 3.5% NaCl solution, but the samples sealed by $K_2Cr_2O_7$ has a good corrosion resistance in 3.5% NaCl solution.

Key words Aluminium alloy, Oxidation film, Electrochemical polarization curve, Morphology, Corrosion proof

0 引言

铝合金表面着黑色可提高其耐蚀性能和太阳光吸收及红外辐射能力。目前铝合金着黑色多采用传统的阳极氧化着色^[1-3]、电解着色和镀黑镍^[4]、镀铬等方法,但对设备要求高、耗电量大,操作难度大,需专用设备及工夹具,不适用于超小型工件及结构复杂的工件^[5]等。在已报道的铝的化学转化成膜方法中存在着膜层发灰、有浮灰、耐蚀性差等问题。本文研究了一种以醋酸钴为着色剂的铝及其合金两步化学氧化转化膜工艺技术,并对 5A05 铝合金黑色氧化膜的结构及耐蚀性能进行了分析。

1 实验

1.1 材料及主要试剂

5A05 试样尺寸为 50 mm × 50 mm × 2 mm, 其化

学成分(质量分数%)为 Si: 0.50, Cu: 0.10, Mg: 5.10, Zn: 0.20, Mn: 0.45, Fe: 0.50, Al: 93.15。

主要试剂: K_2CrO_4 、 Na_2CO_3 、NaOH、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $Co(CH_3COO)_2$ 、 $KMnO_4$ 。所用试剂均为分析纯。

1.2 黑色氧化膜的制备

工件经化学除油水洗后,进行碱蚀处理(NaOH 50~60 g/L, Al^{3+} 30~55 g/L, 温度 50~60 °C, 时间 1~3 min)进一步除去制品表面的污物,并活化基体,以利于黑化反应的进行,然后进行出光处理(浓 HNO_3 1 L, H_2O 1 L, HF 60 mL, 室温, 时间 30~60 s)。

1.3 测试方法

1.3.1 氧化膜的形貌表征

用扫描电镜(Quanta-200)观察氧化膜层的表面

收稿日期: 2009-05-27; 修回日期: 2009-07-22

基金项目: 河南省教育厅科技攻关项目(2009A150010)

作者简介: 王爱荣, 1965 年出生, 教授, 从事应用化学的教学和研究工作。E-mail: wair@hist.edu.cn

显微形貌, OXFORD NCA250 能谱仪测定氧化膜的成分。

1.3.2 涂层与铝基体结合力的测试

按 GB9286—1988 采用划痕法测定氧化膜的结合力。用刀刃口为 30 角的硬质铝合金刀在铝试样表面膜层上划出 1 mm² 的正方形格子。划线压力应使钢刀一次划穿膜层至基体。经划痕后, 观察试样表面的膜层, 划口处或划痕交叉处的部位未出现膜层剥落为合格。

1.3.3 涂层耐腐蚀性能的测定

(1) 全浸渍腐蚀试验: 按 JB/T6073292 进行全浸渍腐蚀试验, 浸渍溶液为 5% NaCl 溶液, 温度为 35 , 30 d 为一个试验周期。先称量涂层试片的质量 m_1 , 并测定其表面积 S 。试验后的试片经清洗、干燥, 再称量试片的质量 m_2 。按 $V_c = (m_1 - m_2) / (t \times S)$ 计算腐蚀失重速率。

(2) 极化曲线测定: 采用 PS-168A 型电化学测试系统, 扫描速率为 1 mV/s。极化曲线采用三电极体系, 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, 试片裸露面积为 1 cm², 测试使用的介质溶液是质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 氧化工艺优化

选定铬酸钾、氢氧化钠和磷酸钠、碳酸钠的浓度四个因素, 按 $L_9(3^4)$ 正交表设计了正交试验进行条件优化。以表面转化膜的质量为考核目标, 以点滴试验结果为观测指标。正交试验结果表明, 氢氧化钠、铬酸钾为显著因素, 即氢氧化钠、铬酸钾的用量对成膜性能影响最大, 十二水磷酸钠、碳酸钠为不显著因素, 十二水磷酸钠、碳酸钠用量在一定范围内选择时对膜性能的影响不大。根据正交试验及单因素试验从而得出最佳工艺配方及技术参数为: K_2CrO_4 18 g/L, Na_2CO_3 45 g/L, NaOH 4 g/L, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 8 g/L, 温度 60~70 , 时间 10 min。

2.2 化学着黑色工艺优化

选定高锰酸钾、醋酸钴的浓度、pH 值及黑化时间和温度五个因素, 并固定促进剂的质量浓度为 1~2 g/L, 按 $L_{18}(3^5)$ 正交表设计了正交试验进行条件优化, 以表面氧化膜的质量为考核目标, 以点滴试验结果为观测指标。由正交试验极差计算结果可看出, 醋酸钴、高锰酸钾为显著因素, 即醋酸钴、高锰酸钾的用量对成膜性能影响最大, pH 值、时间和温度为不显著因素, pH 值、时间和温度用量在一定范围内选择时对膜性能的影响不大。根据正交试验及单因素试验从而得出最佳工艺配方及技术参数为: $Co(CH_3COO)_2$ 17~19 g/L, $KMnO_4$ 7~10 g/L, 促进剂 1~2 g/L, <http://www.yhclgy.com> 宇航材料工艺 2010 年 第 1 期

pH 为 1.7~2.5, 温度 75~85 , 时间 10~15 min。

2.3 氧化膜的封闭工艺

为了提高氧化膜的耐蚀性, 要进行封闭处理, 其封闭工艺配方为 $K_2C_2O_7$ 50~70 g/L, pH 为 6~7, 温度 80~90 , 时间 10~20 min。

2.4 氧化膜的表面形貌

用上述最优的工艺条件对铝合金进行两步化学氧化^[6]着黑色, 其膜层表面电镜照片如图 1 所示。由图 1 可知, 黑色氧化膜表面平整、均匀且致密, 存在少量的氧化物颗粒, 孔洞较少。另外, 膜的表面呈现出干涸的河床样的裂纹, 这是因为新形成的膜呈胶态, 在老化过程中会失去水分, 膜收缩而形成了网状的裂纹, 主要是由膜层中的内应力造成的。

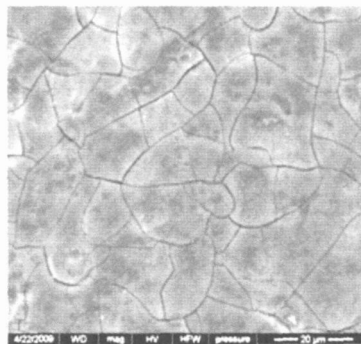


图 1 氧化膜表面 SEM 图

Fig 1 SEM image of oxidation film

2.5 氧化膜与铝基体的结合力

划痕试验结果是, 在划口处或划痕交叉处的部位未出现膜层剥落, 说明膜层的附着力良好。由氧化膜侧面电镜照片 (图 2) 可知该膜层非常均匀, 与基体结合牢固, 两层氧化膜结合良好。

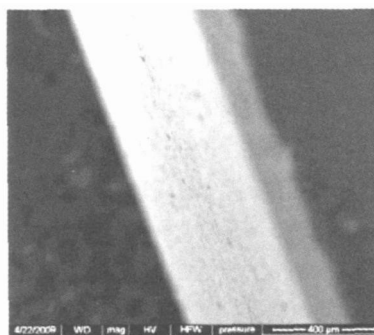


图 2 氧化膜侧面 SEM 图

Fig 2 SEM image of oxidation film

2.6 氧化膜的成分分析

图 3 是铝合金、未封闭的黑色化学氧化膜及用 $K_2C_2O_7$ 封闭的黑色化学氧化膜裂纹结构处的 EDX 图谱, 结果表明, 铝合金由 Al 和 Mg 两种元素组成,

未封闭的氧化膜由 O、Al、Mn、Co 四种元素组成,封闭的氧化膜由 O、Al、Mn、Co、Cr 五种元素组成,其元

素质量分数见表 1。

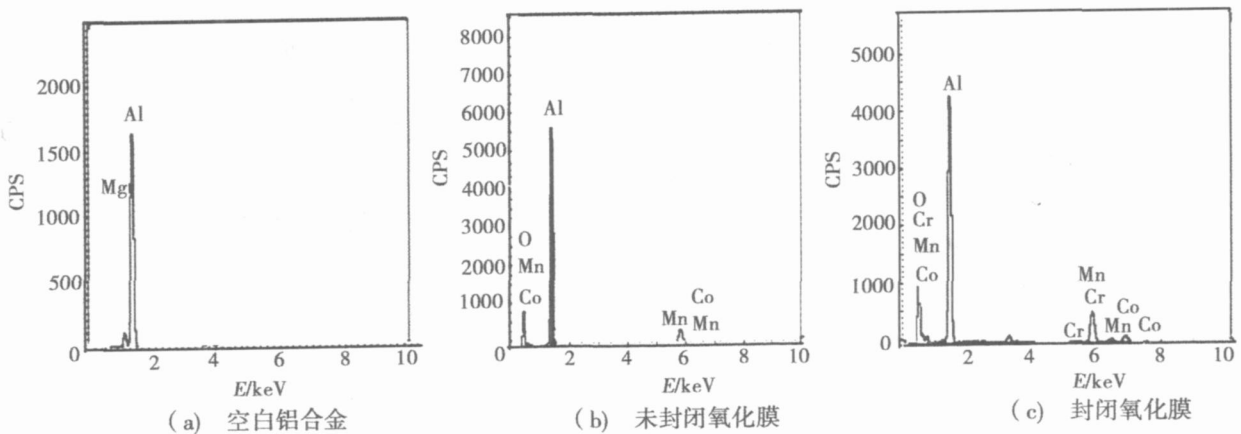


图 3 空白铝合金及黑色氧化膜裂纹结构处的 EDX 图谱

Fig 3 EDS spectrum of blank alloy and oxidation film in crack

表 1 空白铝合金及其化学氧化膜元素含量

Tab 1 Content of element in chemical oxidation film and blank Al alloy

元素	% (质量分数)				
	O	Al	Cr	Mn	Co
空白铝合金		94.77			
未封闭氧化膜	19.41	70.31		8.23	2.05
封闭氧化膜	39.29	39.46	0.74	15.22	5.29

由表 1 可知,未经封闭的氧化膜裂纹处 Al 的含量明显高,质量分数约为 70%, O、Mn、Co 的含量较低,经过封闭处理后,铝合金表面的裂纹形状基本不变,但裂纹处的成分发生了较大的变化,Al 的含量明显降低,约下降 40%,而 O、Mn、Co 的含量明显提高,分别提高 40%、15% 和 5%。可见,未经封闭处理的铝合金的耐蚀性能较低,主要与膜的不连续及此处的膜较薄有关,而经封闭处理的铝合金的耐蚀性明显提高,主要是由于重铬酸钾是一种强氧化剂与氧化膜发生反应,使裂纹处的 Al 得到了氧化,生成碱式铬酸铝和碱式重铬酸铝沉淀,致使 Al 含量大幅度下降,而 O、Mn、Co、Cr 含量得到了提高,具有较高的耐蚀性。

2.7 氧化膜的耐腐蚀性能

2.7.1 全浸渍腐蚀试验

图 4 是铝合金氧化前后在 3.5% NaCl 溶液中经过 30 d 浸泡后的 SEM 形貌,表面发生了严重的局部腐蚀,蚀坑较大;相比之下,经过化学氧化的铝合金经过相同时间的浸泡,只发生了均匀腐蚀,而未发生像空白铝合金那样的孔蚀。空白铝合金及铝合金黑色

氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中经过 30 d 浸泡后的失重实验结果为:空白试样失重 $71 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,而化学氧化后的试样失重为 $42 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。可见,经过氧化处理的铝合金的失重较空白试样的降低近 69%,黑色化学氧化膜有效地抑制了铝合金的腐蚀。

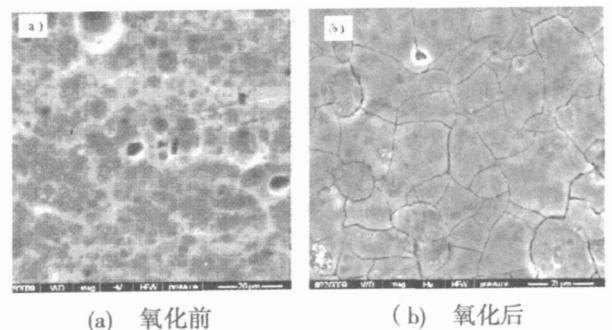


图 4 铝合金氧化前后在 3.5% NaCl 溶液中浸泡后的 SEM 形貌

Fig 4 SEM imager of blank alloy and oxidation film in 3.5% NaCl solution

2.7.2 极化曲线测定

铝合金化学氧化膜和空白试样在 3.5% 的 NaCl 溶液中极化曲线的测试结果如图 5 所示,从图 5 可以看出空白铝合金极化曲线的阳极分支表现出活性溶解,阳极极化电流密度随极化电位急剧增大,表明铝合金在 NaCl 溶液中腐蚀严重。未经封闭处理的铝合金氧化膜的腐蚀电位较空白铝合金明显正移,阴极电流增大,表明阴极反应加强,但阳极分支的极化电流随极化电位的变化较为缓慢,同时曲线的极化电流值显著减小(低 1~2 各数量级),表明腐蚀程度有

所减轻。经过重铬酸钾封闭的铝合金氧化膜腐蚀电位正移,阴极极化曲线和阳极极化曲线均向低电流密度方向移动,使阴极反应和阳极反应都受到抑制,铝合金的腐蚀得到了控制。因此,由于化学转化处理改变了铝合金电极的表面状态,使得铝合金在 NaCl 溶液中腐蚀的条件发生了变化,从而导致金属的腐蚀电位升高,增强了金属的耐蚀性。

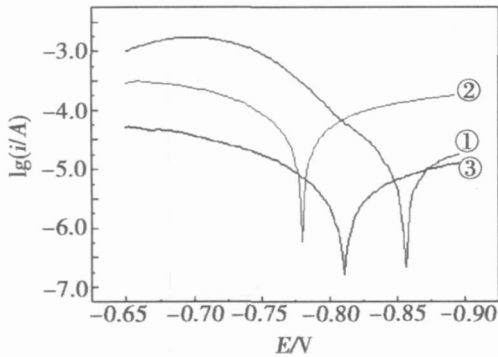


图 5 化学氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中极化

Fig 5 Electrochemical polarization curves of chemical conversion oxidation film in 3.5% NaCl solution
-空白试样; -未封闭的氧化膜; -未封闭的氧化膜。

表 2 列出了电化学极化曲线拟合结果,可见,未经封闭的铝合金氧化膜的自腐蚀电流密度与空白铝合金的自腐蚀电流密度相比降低,极化电阻增大,但变化不大,表明未经封闭的铝合金氧化膜耐蚀性能稍有提高。经过封闭的铝合金化学氧化膜自腐蚀电流密度显著减小,表明耐蚀性显著提高。经过封闭处理后铝合金氧化膜的阳极塔菲尔斜率提高,而阴极塔菲尔斜率有所降低,表明由于氧化膜的存在,使铝合金的腐蚀反应动力学有所改变^[7],阴极反应和阳极反应的速率降低。

表 2 5A05 铝合金基体处理前后的动电位极化曲线拟合参数

Tab 2 Fitted parameters of potentiodynamic polarization curves of 5A05 aluminum alloy before and after treatment

试样	E_{corr}/mV	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$R_p/$	b_a	b_c
空白	-853	39.7	861.8	8.383	4.213
处理前	-756	31.4	1067	9.999	2.984
处理后	-0.820	8.18	2102	12.72	2.605

2.8 氧化膜的耐蚀机理

5A05 铝合金腐蚀过程^[8]包括阳极溶解 ($Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$) 和阴极去极化反应 ($O_2 + H_2O + 4e^-$

$\rightarrow 4OH^-$)。这两个反应的任何一个被抑制,铝合金的腐蚀都会得到控制,当铝合金浸入到含有 Cl^- 离子的腐蚀介质中时,在未形成化学氧化膜之前,氧气和电子可以在溶液和金属界面上自由扩散和迁移,因而阴、阳极的腐蚀速率比较大,铝合金很快发生腐蚀。而形成化学氧化膜之后,这层均匀致密的膜阻碍了 O_2 和电子在溶液和金属界面之间的扩散和迁移,阳极反应和阴极反应均受到抑制,因此,铝合金的耐蚀性能得到提高。

3 结论

(1) 采用以醋酸钴为着色剂的两步化学氧化着色黑色工艺配方及技术参数,即在铝合金表面先生成一层无色化学氧化膜,再在无氧化膜的基础上生成一层黑色氧化膜,所获得氧化膜黑色鲜亮、膜层饱满、均匀、结合力好、耐蚀性好。

(2) 铝合金表面的黑色氧化膜具有致密的块状裂纹结构,膜表面主要含有 O、Al、Mn、Co、Cr 五种元素,由 Al_2O_3 、CoO、MnO 等组成,改变了合金的表面状态。

(3) 氧化膜良好的阻挡性能,阻碍了氧气和电子在溶液与金属界面上自由扩散和迁移,腐蚀的动力被有效控制,增强了基体的抗腐蚀能力。

(4) 电化学测试表明该氧化膜的存在,使阳极溶解和阴极去极化反应都被抑制,具有优良的耐蚀性能。

参考文献

- 郭红霞. 铝及铝合金着色工艺. 表面技术, 2004; 33(1): 59 ~ 60
- 熊老伍. 铝合金亮黑色涂层工艺. 电镀与精饰, 2004; 26(4): 23 ~ 24
- 郝建军, 牟世辉, 赵平等. 铝合金阳极氧化着色黑色工艺的研究. 沈阳工业学院学报, 1999; 18(3): 36 ~ 40
- 华树方. 压铸铝合金枪黑色电镀工艺. 电镀与涂饰, 2003; 22(3): 11 ~ 13
- 旷亚非, 许岩, 李国希. 铝及其合金材料表面处理研究进展. 电镀与精饰, 2000; 22(1): 16 ~ 19
- 邓立元, 钟宏, 杨余芳等. 铝合金化学发黑新工艺. 电镀与涂饰, 2004; 32(2): 16 ~ 18
- 张金涛, 潘亮, 李春东. LY12 铝合金表面硅烷杂化膜的电化学性能研究. 电镀与涂饰, 2008; 27(9): 22 ~ 25
- 王成, 江峰. LY12 铝合金铬磷化处理. 腐蚀科学与防护技术, 2002; 14(2): 82 ~ 85

(编辑 任涛)