

Doi:10.3969/j.issn.1672-0105.2015.02.013

7075 铝合金表面钼酸盐钝化工艺

徐临超,陈贤杭,李勇

(浙江工贸职业技术学院,浙江温州 325003)

摘要: 采用环境友好型钼酸盐工艺取代铬酸盐工艺对 7075 铝合金表面进行钝化处理,探讨了钝化液成分、pH 值、处理温度及时间对钝化膜层耐蚀性的影响。中性盐雾腐蚀(NSS)实验表明,采用钼酸盐钝化工艺获得膜层的耐蚀性优于铬酸盐钝化膜,膜层为无金属光泽的均匀黑色钝化膜,微观结构呈非连续性网状结构,有均匀分布的圆形亮色斑点。

关键词: 7075 铝合金;钼酸盐钝化;耐蚀性

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1672-0105 (2015) 02-0049-04

Passivation of 7075 Aluminum Alloy by Molybdate

XU Lin-chao, CHEN Xian-hang, LI Yong

(Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou, 325003, China)

Abstract: A environmental friendly process by molybdate for 7075 aluminum alloy surface has been investigated for replacing the high toxic one by chromate. Effects of bath composition, pH, treatment temperature and time on the properties of passivation film have been discussed. Results of Neutral Salt Spray tests show that an uniform deep black passivation film with corrosion resistance better than by chromate treatment is formed on the surface of 7075 aluminum alloy, non-continuous state micro structure, uniformly distributed circular bright spots.

Key words: 7075 aluminum alloy; molybdate passivation; the corrosion resistance

7075 铝合金是一种冷处理锻压用合金,其强度优于软钢,机械性能好,被广泛应用于航空航天、交通运输、模具加工制造、轻工制造、机械设备零部件、工装夹具等工业领域。由于 7075 铝合金的组织晶粒细小,深度钻孔性能好,耐磨性强,特别适用于制造强度要求高、抗腐蚀性能强的高应力结构体。然而由于 7075 铝合金中含有的镁、锌等合金元素,使其抗应力腐蚀和抗剥落腐蚀的能力降低^[1]。

为了提高 7075 铝合金的耐蚀性,通常需要对其作钝化处理。目前工业应用中,通常采用的钝化工艺为铬酸盐钝化,该钝化液中含有致癌能力极强,对环境危害极大的六价铬^[2]。严重影响生产工人及产品使用者的身体健康^[3],对社会环境带来几乎不

可逆转的影响。尽管六价铬钝化可以在 7075 铝合金表面得到性能优异的钝化膜,随着人们环境保护意识的增强以及欧盟 ROHS 环境体系法令的实行,其应用必将逐渐受到严格限制^[4]。我们研究铝合金表面环境友好型钼酸盐钝化替代含铬钝化,分析了各工艺参数对钝化膜耐蚀性的影响,并确定了最佳钝化工艺范围。

1 试验方案

1.1 钝化实验

选用 7075 铝合金片作基体,尺寸为 50 mm×50 mm×0.5 mm。钝化工艺过程为除油→水洗→除垢→水洗→钝化→水洗→吹干,前处理主要工艺参数如表 1 所示。

收稿日期: 2015-01-20

基金项目: 温州市科技局科技计划项目(G20110007)

作者简介: 徐临超, 学士, 助教, 主要研究方向: 材料腐蚀与防护。

表1 室温条件下钝化工艺参数

工艺名称	处理剂组分	含量	时间/min
除油	铝合金专用除油粉	20 g/L	3
除锈	浓盐酸 (AR)	100 mL/L	3
活化	浓盐酸 (AR)	20 mL/L	1~2

(1) 钝化液的工艺条件

表2 基础钝化液及工艺条件

组成及工艺条件	参数范围
氟硼酸钠 (AR) / (g·L ⁻¹)	3~50
二水合钼酸钠 (AR) / (g·L ⁻¹)	1~20
无水乙酸钴 (AR) / (g·L ⁻¹)	1~10
pH	2~6
温度/°C	10~90
时间/min	5~30

(2) 钝化液配置及其使用方法

第一, 分别用少量蒸馏水溶解的称量好钼酸钠、氟硼酸钠、乙酸钴;

第二, 将上述溶解好的药液依次转入 500 mL 烧杯中, 加入蒸馏水至标准体积;

第三, 以磷酸或氢氧化钠为 pH 调节剂, 调整 pH 至设定值, 实验过程中涉及的化学试剂级别均为分析纯。

第四, 打开电热恒温水浴锅, 设定要求温度, 将盛有钝化液的烧杯置于其中, 用温度计进行测量, 待钝化液温度升至标定温度后, 将经前处理后的 7075 试样放入钝化液中, 处理预设时间后取出, 水洗并吹干。

(3) 对比试验 (铬酸盐钝化) 方法

用 500 mL 烧杯盛取适量体积的 5 g/L 铬酸酐溶液, 在常温条件下, 将经相同前处理得到 7075 铝合金试样, 置于其中, 钝化 1 min 后, 取出吹干。

1.2 钝化膜测试分析

盐雾试验 依照国标 GB/T 10125-1997, 对所得试样进行 5% 中性盐雾腐蚀试验 (NSS 试验)。在 JLT-60 型盐雾试验箱中, 腐蚀条件为: 温度 (35±2) °C, 腐蚀液 5% 氯化钠溶液 (pH 6.5~7.2)。连续腐蚀 24 h 后, 去离子水将试样冲洗过程中, 用软毛刷轻轻刷洗试样表面, 待冲洗干净后, 吹干。根据腐蚀面积与试样面积的比率评定腐蚀程度。

附着力测定 参照国标 GB/T 9791-2003, 用无砂橡皮以通常压力来回摩擦试样表面 10 次, 摩擦

后, 若钝化膜层无磨损或脱落未露出基体, 说明钝化膜有较好的附着力^[5]。

微观形貌观察 采用 Leica DM2500 M 金相显微镜, 在 200 倍条件下, 对试样表面钝化膜层的微观组织形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 钝化液组分对钝化膜性能的影响

当主要成膜物钼酸钠浓度在 7~10 g/L 内变化时, 所得钝化膜的耐盐雾腐蚀性能变化较小; 浓度过低 (< 7 g/L) 或者过高 (> 10 g/L) 时, 则钝化膜耐蚀性显著降低。

氟硼酸钠作为钝化液中的一种复配成膜物, 其浓度在 10~30 g/L 内变化时, 所得钝化膜的耐盐雾腐蚀性能变化不大; 浓度过低 (< 10 g/L) 或者过高 (> 30 g/L) 时, 则钝化膜耐蚀性显著降低。

另一复配成膜物乙酸钴浓度在 5~8 g/L 内变化时, 所得钝化膜的耐盐雾腐蚀性能变化不大; 浓度过低 (< 5 g/L) 或者过高 (> 8 g/L) 时, 则钝化膜耐蚀性显著降低。

辅助成膜物氟硼酸钠、乙酸钴、磷酸, 在酸性条件下钝化液中, 可形成磷钼杂多酸与氟硼钴元素的复杂配合物, 磷钼杂多酸的强氧化及氟硼酸根的强刻蚀的双重作用, 弥补了钼酸根氧化性弱的不足, 不仅加快 7075 铝合金基体的腐蚀速度, 也加快钝化膜的成膜速度。

由磷酸根、乙酸根及氟硼酸根组成的溶液不仅具有良好的缓冲性能, 还可以起到稳定钝化液的酸度的功能。

钝化液中辅助成膜物中的钴与钼元素, 在成膜过程中, 不仅能够提高钝化膜耐蚀性, 还控制着钝化膜的颜色变化。适当的组合, 可使 7075 铝合金的钝化膜在宏观条件下, 展现无金属光泽的均匀黑色。

2.2 工艺参数对钝化膜性能的影响

2.2.1 pH 值对耐蚀性的影响

钝化液的 pH 值对钝化膜的成膜和耐蚀性影响较大, 当 pH < 3 时, 7075 试样表面产生大量气体, 得到的膜层表面呈不均匀淡黄色或彩色, 且存在流痕较多的现象。其原因是此时钝化液中氟硼酸根刻蚀能力占主导地位, 且由于生成气体的冲刷作用, 使基体表面无法形成连续的耐蚀钝化膜层。而当

pH > 4.5 时, 钝化后试样钝化膜较为疏松, 附着力极差。上述 2 种情况下钝化后的耐盐雾腐蚀性能较差; 当钝化液 pH 在 3~4.5 的范围内, 得到的钝化膜耐蚀性较好。钝化液 pH 对钝化膜耐蚀性能的影响见图 1。

钝化膜的形成过程中, 基体表面存在金属的溶解、金属离子与钝化液中的钝化剂反应、形成钝化膜层。而氟硼酸根离子的刻蚀加速催化了这一过程, 在 pH 为 3.5 时, 其催化作用与成膜速度的组合影响达到最佳状态, 此时得到的钝化膜表现出最好的结合力、均匀的黑色外观, 耐蚀性也最高。

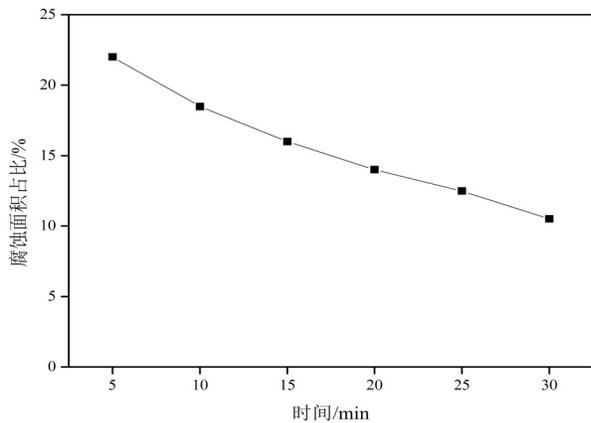


图1 pH对钝化膜耐蚀性的影响

2.2.2 温度对耐蚀性的影响

保持钝化条件不变, 钝化温度对钝化膜的成膜及耐蚀性的影响有一定规律性。膜层厚度测试表明, 适当的提高处理温度, 利于钝化膜的形成。图 2 为试样在不同钝化温度下钝化处理的 NSS 试验结果。可以看出, 钝化温度为 60 °C 时, 膜层的耐蚀达到最佳, 温度过低, 影响膜层的生长速度, 温度过高, 影响膜层的致密度, 且当温度高于 70 °C, 钝化膜表面出现严重的挂灰现象。

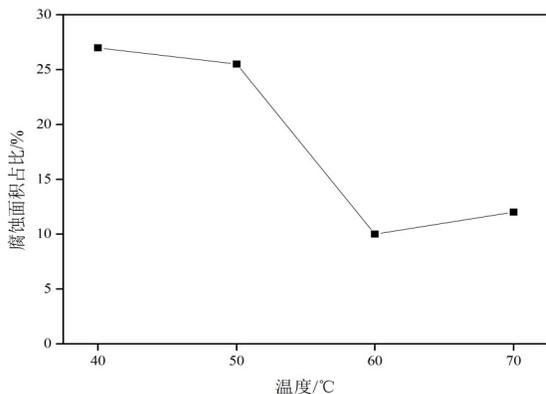


图2 温度对钝化膜耐蚀性的影响

2.2.3 时间对耐蚀性的影响

在其他条件相同的情况下, 7075 铝合金在同一钝化液中钝化时间不同, 对其耐蚀性有较为显著的影响。基于钝化的经济性考虑, 研究钝化时间上线为 30 min, 膜层 24 h 中性盐雾试验 (NSS) 试验结果如图 3, 结果显示, 钝化处理时间越长, 钝化膜越厚, 颜色越深, 膜层的耐蚀性越好。

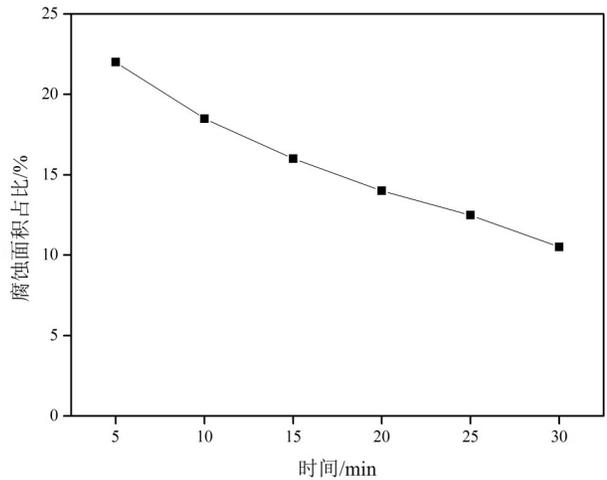


图3 时间对钝化膜耐蚀性的影响

2.2.4 优化后参数下的试验结果

基于上述研究结果, 选取钼酸钠 8 g/L, 氟硼酸钠 15 g/L, 乙酸钴 7 g/L, 适量的磷酸调节 pH 至 3.5, 钝化温度 60 °C, 钝化处理 10 min, 经前处理的 7075 铝合金试样的钝化膜宏观色度为黑色, 色泽均匀, 无金属光泽, 200 倍放大的显微组织如图 4 所示, 其微观结构呈非连续状态的网状结构; 钝化膜经 24 h 中性盐雾试验 (NSS) 腐蚀后, 腐蚀面积占比 < 1%, 5% 铬酸酐钝化膜层腐蚀面积占比 3%, 钼酸盐膜层明显优于铬酸盐膜层。

用无砂橡皮以通常压力来回摩擦试样钼酸盐膜层表面 10 次, 膜层无脱落现象, 表面钝化膜与基



图4 钼酸盐钝化膜 200 倍放大电子显微镜

体的结合力优异。

3 结论

第一, 钼酸盐钝化工艺的最佳范围为: 7~10 g/L, 氟硼酸钠 10~30 g/L, 乙酸钴 5~8 g/L, 适量的磷酸, pH 3~4.5, 钝化温度 60~70 °C, 时间为 10~15 min, 在该工艺范围内, 钼酸盐、复配成膜物氟硼

酸钠、乙酸钴浓度越高, 则成膜速度越快。钝化处理时间越长, 则钝化膜越厚。

第二, 采用钼酸盐钝化工艺在 7075 铝合金表面获得了色泽均匀、耐腐蚀性好的钝化膜, 膜层为黑色, 无金属光泽, 微观结构呈非连续的网状结构, 膜层耐蚀性优于 5% 铬酸酐钝化膜。

参考文献:

- [1] 裴旭明, 陈五一, 任炳义. 加工工艺对 7075 铝合金紧固孔表面形貌和组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001(8): 655-660.
- [2] 李季, 孙杰, 安成强. 铝合金无铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 1-5.
- [2] 屠振密, 张景双, 于元春, 等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[M]. 表面工程技术创新研讨会论文集, 2005: 37-41.
- [3] 章江洪, 张英杰, 闫磊. 镀锌产品钼酸盐钝化技术研究发展[J]. 材料保护, 2009, 42(3): 48-53.
- [4] 孙克宁, 刘兰毅, 石伟, 等. 镀锌层无铬钝化工艺研究[J]. 材料保护, 2002, 35(12): 35-36.
- [5] 卢锦堂, 孔纲, 陈锦虹, 等. 热镀 Zn 层钼酸盐钝化工艺[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1): 46-48.

(责任编辑: 牛丽媛)

(上接第 45 页)

别下降了 45.5% 和 14.5%, 悬架动行程增加了 3.5 mm, 但并没有超过极限动行程 100 mm, 所设计的最优控制磁流变半主动悬架有效的提高了汽车的平顺性和操作稳定性, 设计的最优控制算法与策略是正确的。

4 结论

第一, 建立了二自由度的 1/4 汽车磁流变半主动悬架模型, 应用最优控制理论设计了磁流变半主

动悬架控制器, 提出了基于磁流变减振器的半主动悬架控制策略;

第二, 在 Simulink 软件中建立被动悬架和最优控制的磁流变半主动悬架的仿真模型, 对比分析悬架性能, 结果表明, 应用最优控制的汽车磁流变半主动悬架的车身垂向振动加速度、轮胎动载荷有明显下降, 有效的改善了汽车的平顺性和操作稳定性。

参考文献:

- [1] 王其东, 梅雪晴. 汽车半主动悬架的研究现状和发展趋势[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2013, 36(11): 1289-1294.
- [2] 余志生. 汽车理论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [3] 陈杰平, 陈无畏, 祝辉, 等. 基于 Matlab Simulink 的随机路面建模与不平度仿真[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 11-15.
- [4] 喻凡. 汽车系统动力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [5] 顾海明, 赵桂范, 杨佳璘, 等. 基于最优控制和模糊控制的半主动悬架仿真研究[J]. 机械设计与制造, 2013, (6): 65-67.
- [6] 曹友强, 罗虹, 董红亮. 主动悬架最优控制性能函数的加权系数研究[J]. 系统仿真学报, 2007, 19(23): 5459-5462.
- [7] 贾永枢, 周孔亢, 徐兴. 基于流动模式的汽车双筒式磁流变减振器设计与试验研究[J]. 机械工程学报, 2012, 48(10): 103-108.

(责任编辑: 翁茂荣)