



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102031548 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 27

(21) 申请号 201010606184. 8

(22) 申请日 2010. 12. 15

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 左禹 韩忠智 唐鑫磊

(51) Int. Cl.

C25D 9/04 (2006. 01)

C25D 5/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

铝合金电刷镀稀土转化膜工艺

(57) 摘要

铝合金电刷镀稀土转化膜工艺属于材料工程技术领域,采用的处理工艺为电刷镀,属于材料表面处理技术,能够实施铝合金材料表面的稀土转化膜镀覆。本发明依次包括表面前处理和电刷镀步骤,其特征在于,电刷镀镀液不含强氧化剂(如 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等)且可以保持六个月稳定不变质,其镀液由以下组成: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$:20~60g/L;NaF:0.1~0.3g/L;pH值为4.7~5.2;工艺参数为:电压为8V~10V,镀笔作阳极,工件作阴极,电刷镀时间为3min,镀笔相对工件速度为9~12m/min,温度为常温(20 ± 5) $^{\circ}C$ 。开发的铝合金表面稀土转化膜处理工艺简单,可以现场进行常温电刷镀,镀液无毒无污染,还可以循环再利用,电刷镀后的铝合金其耐蚀性能大幅度提高,而且该工艺防腐成本低廉。

1. 铝合金的一种新的防腐处理工艺,其关键在于铝合金表面电刷镀稀土膜层,依次包括表面前处理和电刷镀步骤,其特征在于,电刷镀镀液不含强氧化剂(如 H_2O_2 、 KMnO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等)且可以保持六个月稳定不变质,其镀液由以下组成:

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:20 ~ 60g/L

NaF :0.1 ~ 0.3g/L

pH 值为 4.7 ~ 5.2

工艺参数为:电压为 8V ~ 10V,镀笔作阳极,工件作阴极,电刷镀时间为 3min,镀笔相对工件速度为 9 ~ 12m/min,温度为常温 (20 ± 5) $^\circ\text{C}$ 。

铝合金电刷镀稀土转化膜工艺

技术领域：

[0001] 本发明属于材料工程技术领域，采用的处理工艺为电刷镀，属于材料表面处理技术，能够实施铝合金材料表面的稀土转化膜镀覆，制备具有优异耐腐蚀能力的电刷镀稀土转化膜层，以提高铝合金的耐腐蚀性能。

背景技术：

[0002] 铝合金具有良好的导电性、传热快、密度小、强度高、易成型等优点，随着现代工业的发展，广泛应用于交通工业、航空工业、建筑装潢、日常生活。但铝和铝合金硬度低、不耐磨、易发生腐蚀，这些缺点影响了其应用范围和使用寿命。铝合金在大气、淡水、海水和其它一些含有氯离子的溶液中都会发生点蚀，造成材料的腐蚀破坏。为了提高铝合金的耐蚀性能，国内外学者经过多年的研究，发明了一系列铝合金表面处理方法，包括阳极氧化、化学氧化、电镀和涂层法等。

[0003] 目前应用最为广泛的铝合金表面处理技术是阳极氧化法和铬酸盐化学氧化法。但是这两种方法都存在很大的弊端：(1) 阳极氧化工艺需要消耗大量的电能，而且电解质溶液污染严重，难以处理，与清洁生产和可持续发展的要求背道而驰，其使用受到极大的限制。(2) 铬酸盐钝化使用方便，耐蚀性能及装饰性能较好，但六价的铬离子是极毒的化学物质，就有强烈的毒性和致癌作用，环境污染较大。为此欧盟颁布了 ROHS 指令，我国也在 2003 年宣布，对铬酸盐实行限量使用，并与欧盟同步在 2006 年 7 月前取消使用铬酸盐转化膜技术，寻找铬酸盐的替代物这一工作已是势在必行。

[0004] 为了解决上述问题，国内外竞相开发研制一种能取代传统铝合金防腐技术而又不影响铝合金的机械性能，耐腐蚀能力强而对环境无污染，在工艺上易于实现和维护并且成本低廉的新型有效的铝合金表面防护处理方法。随着阳极型缓蚀剂研究的进展和稀土在材料科学领域应用研究的深入，人们开始将稀土用在铝合金表面防腐技术上。

[0005] 稀土转化膜在取代铬酸盐处理工艺方面的显现出了良好的前景，稀土转化膜技术以其无毒无污染的特点，尤其添加强氧化剂的化学浸泡法，工艺简单，已引起各国科研工作者的注意。稀土转化膜技术目前主要是浸泡处理，工艺简单、易于维护；稀土化合物价格低廉，生产成本低；废液无污染。但也有不足之处：稀土盐溶液长期浸泡工艺处理时间太长，如 D. R. Amott 等人将 7075Al 合金浸泡在 0.1mol/L NaCl 和 0.2g/L CeCl_3 溶液中 20 天，结果 7075Al 的腐蚀速率下降 20 倍；铈-钼处理工艺：如 Mansfield 发明的专利 (US5194138)，其处理温度为 80℃ 左右，需要把处理液维持在沸腾状态，给实际生产带来较大困难；熔盐浸泡工艺：由 Mansfield 等人提出的，他们把 Al6061 在 200℃ 下的 $\text{NaCl-SnCl}_2\text{-CeCl}_3$ 熔融体系中浸泡 2 小时，在 Al6061 表面上获得了含铈的氧化物，温度更高，不易维护；而含强氧化剂的化学法工艺：是在稀土盐溶液中加入 H_2O_2 、 KMnO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等强氧化物，这种工艺可大大缩短处理时间，也不需很高的处理温度，但是其工艺的稳定性有待于进一步加强。

[0006] 针对以上问题，本发明创造性的采用电刷镀技术在铝合金表面制备稀土铈转化膜。它可以现场常温施镀，既可以在生厂车间内对工件进行流水线加工处理，也可以无需工

件拆离设备,对铝合金设备进行现场处理,防腐成本低廉,经济效益显著,同时还满足了大型设备电刷镀防腐层需要。开发的铝合金表面稀土转化膜处理工艺简单,无毒无污染,其溶液中不含强氧化剂,因此该溶液长时间稳定且可以循环利用,得到的稀土膜层表面均匀、致密、美观、无明显缺陷,而且具有优异的耐腐蚀性能。

发明内容:

[0007] 本发明的目的在于开发出了一种新的铝合金表面处理工艺,提高铝合金抗腐蚀性能。采用电刷镀技术在铝合金表面制备了稀土转化膜,此膜层具有良好的耐海水腐蚀性能。而且此工艺可以现场施镀,操作工艺简单方便,成本低廉,环保性能好。

[0008] 本发明的原理是:电刷镀电源提供外加电流并能够促使溶液中的稀土铈阳离子定向向铝合金表面移动,铝合金在稀土处理溶液中并外加电流的作用下其表面会发生复杂的电化学反应,其最终结果是铈离子结合氢氧根离子生成氢氧化物和氧化物沉积到铝合金表面形成膜层并且与铝合金基体牢固结合。由于电刷镀为断续沉积过程,其制备的稀土膜层为层状结构,这与其他方法制备的稀土转化膜不同。

[0009] 稀土转化膜完全覆盖基体表面后,隔断了 O_2 的传输且阻碍了电子的传递与转移,从而全面抑制了阴极的还原反应。而在腐蚀过程中,阴极反应速率决定整个反应的速率,一旦它的反应速率受到抑制,合金的整体腐蚀速率就会降低。此外,阳极反应也受到了抑制,从而对铝合金表面起到良好的保护性能。

[0010] 铝合金的一种新型防腐蚀处理工艺,依次包括铝合金表面预处理和电刷镀步骤,其表面预处理步骤包括电净除油、活化两个步骤。预处理之后为电刷镀稀土转化膜步骤,其特征在于,电刷镀液不含强氧化剂(如 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等)且可以保持六个月稳定不变质,其镀液组成为:

[0011] $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$:20 ~ 60g/L

[0012] NaF:0.1 ~ 0.3g/L

[0013] pH 值为 4.7 ~ 5.2

[0014] 工艺参数为:电压为 8 ~ 10V,镀笔相对工件速度为 9 ~ 12m/min,时间为 3min,温度为常温 (20 ± 5) $^{\circ}C$ 。

[0015] 本发明的创造性在于首次开发出了铝合金表面电刷镀制备稀土转化膜工艺,该工艺的重要部分是开发出了一种性能优异电刷镀液及其施镀工艺。该工艺操作简单、方便,可以进行现场施镀,实用性强。稀土化合物价格低廉,其溶液无毒无污染,开发的稀土盐溶液无强氧化剂,可以长时间保持镀液稳定,且在施镀过程中可以循环利用,完全符合清洁发展机制。该工艺获得的膜层均匀一致,呈橘黄色,美观,装饰性强,具有良好的结合力。另外,该膜层亲水性非常好,水滴在膜层上面可以完全铺展,接触角为零。最主要的是膜层具有优异的耐腐蚀性能,完全可以用来代替铬酸盐处理膜层,具有非常好的工业化应用前景。

[0016] 本发明提供的铝合金表面新型的防腐处理工艺,具有如下特点:

[0017] (1) 首次利用电刷镀在铝合金表面制备稀土转化膜,所用工艺过程简单,操作方便,可以现场进行常温电刷镀,施镀所需的时间短,只需几分钟的时间即可在铝合金表面获得性能优异的稀土膜层。

[0018] (2) 本工艺开发出的稀土铈盐溶液环保实用,无毒无害;且溶液中不含有强氧化

剂,镀液可以保持长时间稳定,在施镀的过程中,镀液可以循环利用。

[0019] (3) 本工艺获得的膜层完整均匀,美观,亲水性较好,而且具有良好的结合力。

[0020] (4) 电刷镀后的铝合金其耐蚀性能大幅度提高,提高了铝合金的耐海水腐蚀性能,而且该工艺防腐成本低廉。

具体实施方式:

[0021] 本发明所提供的新型电刷镀处理工艺,应用在铝合金表面防腐处理工艺实施例如下:

[0022] 实施例 1,采用 LY12 铝合金作为基材:

[0023] (1) 表面预处理处理:包括打磨掉粗糙表面的毛刺,电净除油,活化,去离子水冲洗。

[0024] (2) 随后立即进行电刷度稀土转化膜,不含强氧化剂(如 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等)且可以保持六个月稳定不变质的镀液组成为:

[0025] $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$:20g/L

[0026] NaF:0.1g/L

[0027] pH 值为 4.7

[0028] 工艺参数为:电压为 8V,镀笔相对工件速度为 9m/min,温度为 20℃。

[0029] 电刷镀 3min 后获得结合力良好,均匀,耐蚀性优良的稀土转化膜。

[0030] 制备得到的稀土转化膜采用中性盐雾实验进行评价,实验溶液为质量分数 5% 的 NaCl 溶液, pH 值在 6.5 ~ 7.2,盐雾箱内温度为 $(35 \pm 1)^\circ C$,24h 连续喷雾。每隔 24h 观察一次试样的腐蚀情况。480 小时后,本实施例制得的膜层的保护评级为 8 级,表明耐蚀性良好(依据标准为:GBT 6461-2002 金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级)。

[0031] 实施例 2,采用 LY12 铝合金作为基材:

[0032] (1) 表面预处理处理:包括打磨掉粗糙表面的毛刺,电净除油,活化,去离子水冲洗。

[0033] (2) 随后立即进行电刷镀稀土转化膜,不含强氧化剂(如 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等)且可以保持六个月稳定不变质的镀液组成为:

[0034] $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$:40g/L

[0035] NaF:0.2g/L

[0036] pH 值为 5.0

[0037] 工艺参数为:电压为 9V,镀笔相对工件速度为 10m/min,温度为常温。

[0038] 电刷镀 3min 后获得结合力良好,均匀,耐蚀性优良的稀土转化膜。

[0039] 制备得到的稀土转化膜的耐蚀性采用中性盐雾实验进行评价,实验溶液为质量分数 5% 的 NaCl 溶液, pH 值在 6.5 ~ 7.2,盐雾箱内温度为 $(35 \pm 1)^\circ C$,24h 连续喷雾。每隔 24h 观察一次试样的腐蚀情况。480 小时后,本实施例制得的膜层的保护评级为 9 级,表明耐蚀性良好(依据标准为:GBT 6461-2002 金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级)。

[0040] 实施例 3,采用 LY12 铝合金作为基材:

[0041] (1) 表面预处理处理 :包括打磨掉粗糙表面的毛刺,电净除油,活化,去离子水冲洗。

[0042] (2) 随后立即进行电刷镀稀土转化膜,不含强氧化剂(如 H_2O_2 、 KMnO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等)且可以保持六个月稳定不变质的镀液组成为:

[0043] $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:60g/L

[0044] NaF :0.3g/L

[0045] pH 值为 5.2

[0046] 工艺参数为 :电压为 10V,镀笔相对工件速度为 12m/min,温度为常温。

[0047] 电刷镀 3min 后获得结合力良好,均匀,耐蚀性优良的稀土转化膜。

[0048] 制备得到的稀土转化膜的耐蚀性采用中性盐雾实验进行评价,实验溶液为质量分数 5% 的 NaCl 溶液, pH 值在 6.5 ~ 7.2,盐雾箱内温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$,24h 连续喷雾。每隔 24h 观察一次试样的腐蚀情况。480 小时后,本实施例制得的膜层的保护评级为 8 级,表明耐蚀性良好(依据标准为 :GBT 6461-2002 金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级)。