



## (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106894012 B

(45)授权公告日 2019.09.24

(21)申请号 201710232274.7

C23C 22/78(2006.01)

(22)申请日 2017.04.11

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106894012 A

GB 2195358 A, 1988.04.07,

US 4878963 A, 1989.11.07,

CN 104894552 A, 2015.09.09,

(43)申请公布日 2017.06.27

JP H0641766 A, 1994.02.15,

(73)专利权人 中南大学

CN 105339524 A, 2016.02.17,

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

CN 102409332 B, 2013.07.24,

审查员 王慧萍

(72)发明人 满瑞林 秘雪 李波

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 袁靖

(51)Int.Cl.

C23C 22/66(2006.01)

C23C 22/73(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液及其应用。将锰酸盐、pH缓冲剂、添加剂加入到适量的水中充分溶解,利用pH调节剂控制溶液的pH,保持恒温状态下,进行化学镀。所得钝化膜为紧密排列的金黄色钝化膜,该钝化膜的腐蚀电流低,具有较好的耐腐蚀性能。该工艺流程短,操作简单,生产效率高,生成的钝化膜易于观察,且易于实现工业化生产。

1. 一种锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液,其特征在于,组分及其含量为:锰酸盐10~15 g/L;有机添加剂0.2~0.6 g/L;pH缓冲剂15~25 g/L;无机添加剂0.5~1.5 g/L;溶剂为水;利用pH调节剂控制为9.3~9.7;所述的锰酸盐为:高锰酸钾,高锰酸钠中的一种或两种;所述的有机添加剂为:柠檬酸,柠檬酸钠中的一种或两种;所述的pH缓冲剂为:磷酸氢二钠,磷酸二氢钠中的一种或两种;所述的无机添加剂为:氟化钾,氟化钠,氟化氢中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液,其特征在于,锰酸盐10 g/L;有机添加剂0.4 g/L;pH缓冲剂20 g/L;无机添加剂1.0 g/L;溶剂为水;利用pH调节剂控制为9.5。

3. 根据权利要求1所述的锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液,其特征在于,所述的pH调节剂为:氢氧化钠,氢氧化钾中的一种或两种。

4. 权利要求1-3任一项所述的钝化液的应用,其特征在于,将预处理后的金属铝或者铝合金直接放入所述的钝化液中进行钝化。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于,钝化时在恒温55~65℃的条件下处理5~15 min。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,钝化时在60℃的条件下处理8~12 min。

7. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于,具体包括以下步骤:

1) 金属铝或者铝合金的预处理,利用有机溶剂、碱性溶液、酸性溶液除掉其表面的氧化薄膜以及污物;

2) 调节钝化液恒定温度进行钝化;

3) 经钝化液处理后的金属铝或者铝合金高温固化。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,步骤3)在100℃的烘箱中固化1h。

## 一种锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属的防腐与防护技术领域,具体涉及一种新的以锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液及其钝化工艺,对铝表面处理以提高其抗腐蚀能力。

### 背景技术

[0002] 铝具有比强度高、导热和导电性能好、色泽美观、无磁性等优点,是一种具有优良综合性能的有色金属材料。当前,铝已广泛应用于航天航空、建筑、铁道车辆、机械设备、衣食住行等方面。而铝用于建筑、汽车、包装已成为当今世界工业发达国家的三大用途。随着铝工业的迅速发展,对铝的耐腐蚀性能、硬度、耐磨性能等有了更高的要求。

[0003] 金属铝属于两性金属,化学活性较大,在酸性介质中生成铝盐,在碱性介质中生成铝酸盐,当铝和其它高电位金属接触时,又会发生接触腐蚀。总而言之,铝金属是一种易被腐蚀的金属。铝在自然条件下其表面会生成一层致密的氧化膜,这种天然氧化膜很薄,达不到工业上的要求。目前,国内外化工行业中对金属表面防腐处理一直解决的不太理想。铝表面处理技术有很多,常用的有阳极氧化、化学钝化法和涂装。虽然阳极氧化膜保护效果明显,但是氧化层较硬,容易破裂,且阳极氧化需要特殊装置,过程复杂。涂装技术由于膜层与铝基体存在一定差异,使铝的传热效果差,在低温变温环境中易老化龟裂脱落。化学钝化法具有处理设备简单、操作过程简易、生产效率高、成本低廉、处理时间短等优点。其中,铬酸盐钝化法是铝常用的钝化方法,在二十世纪得到了普遍应用。但是,铬酸盐钝化工艺中存在有毒的六价铬,不仅污染环境而且有害身体健康,而且后续的“三废”处理还会对环境造成二次污染。因此,研制出一种新的钝化液及其工艺来替代铬酸盐钝化工艺对铝表面处理以提高其抗腐蚀能力,是国内外亟待解决的课题。

[0004] 钝化剂当与化学“活泼”的铝表面接触时,在不需要任何外加电力的条件下,与金属表面发生化学反应,在铝表面形成一层附着的薄膜。研究人员利用锰酸盐钝化法在钢铁、镁合金以及锌板等金属上进行钝化实验。但是在铝表面钝化中,高锰酸盐一般作为强氧化剂或者催化剂存在,含量比较低,而本发明中高锰酸盐作为主盐。高锰酸盐在一般情况下对铝具有腐蚀作用,但经过一定浓度、pH值以及温度和配方中其他组分的调节,其溶液对铝具有保护作用。本发明是将高锰酸盐作为主盐,将高锰酸钾、磷酸氢二钠、氟化钾以及柠檬酸四种物质进行复配,并且对工艺条件进行了优化(处理时间为10min)。本发明需要严格控制钝化液的pH值,在酸性条件下锰酸盐钝化膜无法形成,其锰酸盐溶液必须呈现碱性。本发明中加入了弱碱性物质磷酸氢二钠,用其控制钝化液的pH值范围,且溶液中的磷酸根离子对锰酸盐钝化膜的形成具有一定的促进作用。其中,钝化液中氟离子的存在可以有效的促进锰酸盐钝化膜的生成。本发明加入了有机添加剂柠檬酸以及无机添加剂氟化钾,使铝基体表面的钝化膜层更加致密,并且可以有效的降低了实验的处理时间。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供了一种以锰酸盐作为主盐的可以取代铬酸盐的钝化液及其应用。使铝及其合金的防腐蚀工艺简单、成本低廉、无毒害物质、提高金属铝表面的功能性、装饰性。

[0006] 本发明的技术方案如下：

[0007] 一种锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液，组分及其含量为：锰酸盐10~15g/L；有机添加剂0.2~0.6g/L；pH缓冲剂15~25g/L；无机添加剂0.5~1.5g/L；溶剂为水；利用pH调节剂控制为9.3~9.7。

[0008] 作为进一步的优选，所述的锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液，组分及其含量为：锰酸盐10g/L；有机添加剂0.4g/L；pH缓冲剂20g/L；无机添加剂1.0g/L；溶剂为水；利用pH调节剂控制为9.5。

[0009] 所述的锰酸盐为：高锰酸钾，高锰酸钠中的一种或两种。优选高锰酸钾。

[0010] 所述的pH缓冲剂为：磷酸氢二钠，磷酸二氢钠中的一种或两种。优选磷酸氢二钠。

[0011] 所述的无机添加剂为：氟化钾，氟化钠，氟化氢中的一种或几种；优选氟化钾。所述的有机添加剂为：柠檬酸，柠檬酸钠中的一种或两种。优选柠檬酸。

[0012] 所述的pH调节剂为：氢氧化钠，氢氧化钾中的一种或两种。优选氢氧化钠。

[0013] 所述的锰酸盐作为主盐的铝和铝合金表面处理用钝化液的应用，将预处理后的金属铝或者铝合金直接放入所述的钝化液中进行化学镀。

[0014] 具体是化学镀时在恒温55~65℃的条件下处理5~15min，优选60℃的条件下处理8~12min。

[0015] 进一步具体包括以下步骤：

[0016] 1) 金属铝或者铝合金的预处理，利用有机溶剂、碱性溶液、酸性溶液除掉其表面的氧化薄膜以及污物；

[0017] 2) 调节钝化液恒定温度进行化学镀；

[0018] 3) 经钝化液处理后的金属铝或者铝合金高温固化。

[0019] 步骤3) 优选在100℃的烘箱中固化1h。

[0020] 本发明利用高锰酸钾作为钝化液的主要成分，在利用其他组分进行调节；最重要的是，锰酸盐钝化工艺中无毒害物质产生，属于绿色环保型钝化工艺。钝化后得到的锰酸盐钝化膜具有以下特点：1. 在水中有较低溶解度；2. 与未经处理的同样的铝及其合金相比，提高了其表面的耐腐蚀性能；3. 与铝的铬酸盐钝化膜相比，具有更好的耐腐蚀性能。

[0021] 本发明的要点在于它的产品配方组合。其原理是，钝化液中的高锰酸盐在铝的表面发生化学反应，产生牢固的附着力和较好的耐腐蚀性，在其表面生成一层锰、铝的混合氧化物。为使本发明的钝化膜具有其它表面处理无法比拟的耐蚀性和附着力，钝化之前应去除铝表面的油污及氧化层等。本发明处理后的铝，其耐腐蚀性能显著提高，耐中性盐雾试验可达360小时以上，钝化液与钝化后的铝完全符合环保要求，达到欧盟WEEE&ROHS标准。

[0022] 本发明的优点是本产品作为铝的传统铬酸盐钝化膜制备的替代产品，具有超常的耐腐蚀性能，可有效减少环境污染，对身体无毒害作用，属于绿色环保型钝化液。而且本发明工艺简单，设备要求低，反应条件温和，适用于大批量的工业化生产。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合实例对本发明进一步说明,而不会形成对本发明的限制。

[0024] 实施例1:(未加氟化钾和柠檬酸)

[0025] 实例长度为6.00cm,直径为 $\Phi 7.8 \times 1.0\text{mm}$ 的工业纯铝管(1060)。称取1.000g高锰酸钾,2.000g磷酸氢二钠,溶解至100mL的容量瓶内,调pH9.5。恒温至60℃,将工业纯铝管放入溶液钝化10min后,放入100℃烘箱固化1h。相比于空白样以及铬酸盐钝化膜,本发明的锰酸盐钝化膜具有更好的耐腐蚀性能。

[0026] 利用电化学工作站测不同膜层的Tafel极化曲线,数据拟合结果为:空白样的自腐蚀电流为 $1.920 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$ ,铬酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $4.721 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$ ,锰酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $8.492 \times 10^{-6}\text{A/cm}^2$ 。经过处理锰酸盐钝化后的铝管的自腐蚀电位存在着明显的正移,而传统铬酸盐钝化膜的自腐蚀电位与空白样相比,电位移动并不明显。锰酸盐钝化膜的自腐蚀电流最小,相比于空白样,其自腐蚀电流下降了两个数量级;相比于铬酸盐钝化液,其自腐蚀电流降低了一个数量级。自腐蚀电流密度可以有效的反映金属的耐腐蚀性能,通过电化学实验结果发现,锰酸盐钝化膜具有更优异的耐腐蚀性能,对减缓铝管的腐蚀速率更加有效。利用中心盐雾试验(GB/T10125-1997)进行测试,锰酸盐钝化膜在450小时无明显变化,而空白管21个小时就出现了锈斑,铬酸盐钝化膜在350个小时出现了锈斑。

[0027] 实施例2:(未加柠檬酸)

[0028] 实例长度为6.00cm,直径为 $\Phi 7.8 \times 1.0\text{mm}$ 的工业纯铝管(1060)。称取1.000g高锰酸钾,2.000g磷酸氢二钠,0.100g氟化钾,溶解至100mL的容量瓶内,调pH9.0。恒温至55℃,将工业纯铝管放入溶液钝化10min后,放入100℃烘箱固化1h。相比于空白样以及铬酸盐钝化膜,锰酸盐钝化膜具有更好的耐腐蚀性能。

[0029] 利用电化学工作站测不同膜层的Tafel极化曲线,数据拟合结果为:空白样的自腐蚀电流为 $1.920 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$ ,铬酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $4.721 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$ ,锰酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $1.766 \times 10^{-6}\text{A/cm}^2$ 。相比于实施例1锰酸盐钝化膜自腐蚀电位有所下降。利用中心盐雾试验(GB/T10125-1997)进行测试,锰酸盐钝化膜在470小时无明显变化,而空白管21个小时就出现了锈斑,铬酸盐钝化膜在350个小时出现了锈斑。在盐雾试验中,锰酸盐钝化膜的耐腐蚀时间也有所提高。

[0030] 实施例3:

[0031] 实例长度为6.00cm,直径为 $\Phi 7.8 \times 1.0\text{mm}$ 的工业纯铝管(1060)。称取1.000g高锰酸钾,2.000g磷酸氢二钠,0.100g氟化钾,0.200g柠檬酸溶解至100mL的容量瓶内,调pH9.0。恒温至55℃,将工业纯铝管放入溶液钝化8min后,放入100℃烘箱固化1h。相比于空白样以及铬酸盐钝化膜,锰酸盐钝化膜具有更好的耐腐蚀性能。

[0032] 利用电化学工作站测不同膜层的Tafel极化曲线,数据拟合结果为:空白样的自腐蚀电流为 $1.920 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$ ,铬酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $4.721 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$ ,锰酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $8.658 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$ 。相比于实施例1,实施例2锰酸盐钝化膜自腐蚀电位有所下降,说明加入了氟化钾与柠檬酸时锰酸盐的钝化膜更致密耐蚀。利用中心盐雾试验(GB/T10125-1997)进行测试,锰酸盐钝化膜在500小时无明显变化,而空白管21个小时就出现了锈斑,铬酸盐钝化膜在350个小时出现了锈斑。在盐雾试验中,锰酸盐钝化膜的耐腐蚀时间有所提高。

[0033] 实施例4:

[0034] 实例长度为6.00cm,直径为 $\Phi 7.8 \times 1.0\text{mm}$ 的工业纯铝管(1060)。称取1.000g高锰酸钾,2.000g磷酸氢二钠,0.100g氟化钾,0.200g柠檬酸溶解至100mL的容量瓶内,调pH9.5。恒温至55℃,将工业纯铝管放入溶液钝化10min后,放入100℃烘箱固化1h。相比于空白样以及铬酸盐钝化膜,锰酸盐钝化膜具有更好的耐腐蚀性能。

[0035] 利用电化学工作站测不同膜层的Tafel极化曲线,数据拟合结果为:空白样的自腐蚀电流为 $1.920 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$ ,铬酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $4.721 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$ ,锰酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $6.024 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$ 。相比于实施例1,实施例2锰酸盐钝化膜自腐蚀电位有所下降了一个数量级,说明加入了氟化钾与柠檬酸钠时锰酸盐的钝化膜更致密耐蚀。利用中心盐雾试验(GB/T10125-1997)进行测试,锰酸盐钝化膜在520小时无明显变化,而空白管21个小时就出现了锈斑,铬酸盐钝化膜在350个小时出现了锈斑。相比于实验3,盐雾试验中的锰酸盐钝化膜的耐腐蚀时间有显著提高。

[0036] 实施例5:

[0037] 实例长度为6.00cm,直径为 $\Phi 7.8 \times 1.0\text{mm}$ 的工业纯铝管(1060)。称取1.000g高锰酸钾,2.000g磷酸氢二钠,0.100g氟化钾,0.400g柠檬酸溶解至100mL的容量瓶内,调pH9.5。恒温至60℃,将工业纯铝管放入溶液钝化10min后,放入100℃烘箱固化1h。相比于空白样以及铬酸盐钝化膜,锰酸盐钝化膜具有更好的耐腐蚀性能。

[0038] 利用电化学工作站测不同膜层的Tafel极化曲线,数据拟合结果为:空白样的自腐蚀电流为 $1.920 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$ ,铬酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $4.721 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$ ,锰酸盐钝化膜的自腐蚀电流为 $6.853 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$ 。相比于实施例1和实施例2锰酸盐钝化膜自腐蚀电位下降了两个数量级;相比于实施例3和实施例4,锰酸盐钝化膜的自腐蚀电位下降了一个数量级,说明调整实验温度可以改善锰酸盐的钝化膜。利用中心盐雾试验(GB/T10125-1997)进行测试,锰酸盐钝化膜在550小时无明显变化,而空白管21个小时就出现了锈斑,铬酸盐钝化膜在350个小时出现了锈斑。相比于上述实例,盐雾试验中的锰酸盐钝化膜的耐腐蚀时间有所提高。

[0039] 表1分别为空白样、铬酸盐钝化膜、实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5的Tafel极化曲线数据拟合结果。

[0040] 表2分别为空白样、铬酸盐钝化膜、实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5的盐雾试验实验结果。

[0041] 表1

[0042]

| 样品     | 自腐蚀电流 (A/cm <sup>2</sup> ) |
|--------|----------------------------|
| 空白样    | $1.920 \times 10^{-4}$     |
| 铬酸盐钝化膜 | $4.721 \times 10^{-5}$     |
| 实施例1   | $8.492 \times 10^{-6}$     |
| 实施例2   | $1.766 \times 10^{-6}$     |
| 实施例3   | $8.658 \times 10^{-7}$     |
| 实施例4   | $6.024 \times 10^{-7}$     |
| 实施例5   | $6.853 \times 10^{-8}$     |

[0043] 表2

[0044]

| 样品     | 出现锈斑时间 (h) |
|--------|------------|
| 空白样    | 21         |
| 铬酸盐钝化膜 | 350        |
| 实施例1   | 450        |
| 实施例2   | 470        |
| 实施例3   | 500        |
| 实施例4   | 520        |
| 实施例5   | 550        |