(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102220578 A
(43)申请公布日 2011.10.19

(21)申请号 201110124472.4

(22)申请日 2011.05.06

(71)申请人 哈尔滨工业大学（威海）
地址 264209 山东省威海市文化西路 2 号

(72)发明人 刘海萍 毕四富 曹立新 马吉伟

(51)Int.Cl.
C23C 22/44(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54)发明名称

一种铝合金化学氧化液

(57)摘要

本发明涉及一种铝合金化学氧化液，其由钼酸盐、磷酸盐、氟化物、锰化合物、有机酸（盐）、水组成，溶液中钼酸盐含量为 1.0 ～ 15g/L，磷酸盐含量为 0.5 ～ 10g/L，锰化合物含量为 0.1 ～ 3g/L，氟化物含量为 0.5 ～ 5g/L，有机酸（盐）含量为 0.3 ～ 5g/L ；pH 值在 4.0 ～ 6.0 之间。本发明溶液可在常温下生产，浸渍处理后可形成一层结合力良好的氧化膜。本发明所有成分均为无毒或低毒化合物，不含六价铬和铅镉等重金属，溶液所含成分无贵重金属，而且均为常规商品化产品，成本低。氧化处理后无需增加封闭工序，简化了工艺流程，生产控制方便。本发明溶液可用于铝合金型材等变形铝合金制品的氧化处理。

CN 102220578 A

1. 一种铝合金化学氧化液，其特征是：其由钼酸盐、磷酸盐、氟化物、锰化合物和有机酸（盐）与水混合组成，溶液中钼酸盐含量为 1.0 ～ 15g/L，磷酸盐含量为 0.5 ～ 10g/L，锰化合物含量为 0.1 ～ 3g/L，氟化物含量为 0.5 ～ 5g/L，有机酸（盐）含量为 0.3 ～ 5g/L；所述溶液的 pH 值在 4.0 ～ 6.0 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的铝合金化学氧化液，其特征是所述钼酸盐为钼酸钠、钼酸铵、磷钼酸中一种或其组合；磷酸盐为磷酸、马日夫盐、磷酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠或其钾盐和铵盐中的一种或几种组合；锰化合物为高锰酸钾、硫酸锰、磷酸锰中的一种或几种组合；氟化物为氟化钠、氟化氢、氟硅酸钠、氟锆酸钠或其钾盐、铵盐中的一种或几种组合；有机酸（盐）为甲酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、丙二酸、酒石酸、乳酸、丁二酸等羧酸或其钾、钠、铵盐中的一种或几种组合。

3. 根据权利要求 2 所述的铝合金化学氧化液，其特征是，磷酸盐为磷酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠；锰化合物为高锰酸钾和磷酸锰；氟化物更优选为氟化钠和氟硅酸钠；有机酸（盐）更优选为乙酸、柠檬酸。

4. 根据权利要求 3 所述的铝合金化学氧化液，其特征是，所述溶液中含钼酸铵 1.5g/L，磷酸三钠 1.0g/L，氟硅酸钠 0.5g/L，高锰酸钾 0.2g/L，柠檬酸钠 0.5g/L，乙酸钠 0.3g/L，溶液 pH 值 5.0 ～ 5.5。

一种铝合金化学氧化液

技术领域

[0001] 本发明涉及铝及铝合金的表面处理，具体地说是一种铝合金化学氧化液。

背景技术

[0002] 铝合金具有质量轻，导电和导热性好、反光性强、易于加工等优异的物理化学性能，同时兼具价格低廉等优点，在航空航天、机械电子、交通运输、石油化工、能源动力等领域应用广泛。然而铝合金化学性质活泼，耐腐蚀性较差，而且铝合金材料硬度低，耐磨性差。因此铝合金在使用前须经过相应的表面处理以提高其硬度、耐磨性及耐腐蚀性能。目前常见的铝合金表面处理工艺有化学氧化、阳极氧化和微弧氧化法等。其中化学氧化法可在铝合金表面形成一层约 0.5 ～ 4μm 厚的氧化膜，对铝合金有一定的保护作用，有利于铝合金后续涂漆操作。因化学氧化处理所需设备简单，具有处理速度快，不消耗电能，成本低等优点，已成为应用较为广泛的一种铝合金涂装前处理工艺。

[0003] 化学氧化法是指在一定的温度下，使铝表面与溶液发生化学作用，从而在铝合金表面形成一层致密氧化膜。根据化学溶液成分不同可将化学氧化法分为铬酸盐法和无铬法两大类。其中铬酸盐化学氧化膜耐蚀性、附着性好，具有自修复能力，是目前使用最广的铝合金表面处理技术。然而铬酸盐氧化工艺含有对人体及环境极为有害的六价铬，随着人们环境保护要求的增强，六价铬的应用已受到严格限制。1988 年公开的 CN86108470“高硅铝合金无氢氟酸前处理的化学氧化法”，1990 年公开号为 CN1039626 的专利公开了″一种铝及铝合金化学氧化的方法″，2007 年公开号为 CN1978703 的专利公开了一种″压铸铝化学氧化液及压铸铝化学氧化方法″这几个专利使用的氧化溶液成分中均含有六价铬，存在六价铬的环保问题。

[0004] 为了实现铝合金化学氧化法环保化发展，无铬化学氧化工艺的研究已取得了积极的进展，有锆系、钛系、锰酸盐体系、钼酸盐体系、稀土体系、锂盐体系、硅酸盐体系、丹宁酸盐体系等。然而，同技术成熟的铬酸盐化学氧化工艺相比，无铬化学氧化工艺仍存在较多问题，如氧化温度较高、时间较长，氧化液中含稀土金属或其他贵金属盐，成本较高，所得膜层耐腐蚀性较差等。2009 年公开的 CN101463476A 专利“铝合金氧化处理溶液及其氧化工艺”不含六价铬，含铝酸钠 2g/L、柠檬酸 5g/L、偏钒酸钠 10g/L、氟化钠 1.5g/L。但该工艺处理温度较高（高于 45℃），处理时间较长 (5-20 分钟)，而且氧化后要经过 90-95℃，8-12 分钟的封闭处理。工艺流程较长，能耗较高。此外该铝合金氧化工艺得到的膜层无色，不利于生产当中的质量控制。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服上述现有技术中铬酸盐氧化的环保问题和现有无铬氧化工艺的温度较高、时间较长，膜层无色、所得膜层耐腐蚀性较差等不足，提供一种组成简单、配方合理，----- 经氧化后外观有明显变化，膜层耐蚀性能良好，环保而又经济的铝合金化学氧化液。

[0006] 本发明解决上述技术问题采用的技术方案是：一种铝合金化学氧化液，其特征是：其由钼酸盐、磷酸盐、氟化物、锰化合物和有机酸（盐）与水混合组成，溶液中钼酸盐含量为1.0-15g/L，磷酸盐含量为0.5～10g/L，锰化合物含量为0.1～3g/L，氟化物含量为0.5～5g/L，有机酸（盐）含量为0.3～5g/L，所述溶液的pH值在4.0～6.0之间。

[0007] 本发明所述的钼酸盐为钼酸钠、钼酸铵、磷钼酸中一种或其组合。磷酸盐为磷酸、马日夫盐、磷酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠或其钾盐和铵盐中的一种或几种组合。锰化合物为高锰酸钾、硫酸锰、磷酸锰中的一种或几种组合。氟化物为氟化钠、氟化氢、氟硅酸钠、氟锆酸钠或其钾盐、铵盐中的一种或几种组合。有机酸（盐）为甲酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、丙二酸、酒石酸、乳酸、丁二酸等羧酸或其钾、钠、铵盐中的一种或几种组合。

[0008] 本发明所述的磷酸盐更优选为磷酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠；锰化合物更优选为高锰酸钾和磷酸锰；氟化物更优选为氟化钠和氟硅酸钠；有机酸（盐）更优选为乙酸、柠檬酸。

[0009] 本发明所述溶液更优选为含钼酸铵1.5g/L，磷酸三钠1.0g/L，氟硅酸钠0.5g/L，柠檬酸钠0.5g/L，乙酸钠0.3g/L，高锰酸钾0.2g/L。

[0010] 本发明使用时，氧化液温度可控制在20～50℃，采用浸渍方式，处理时间1～10min。如在室温下，较短时间内（5min）便可在铝合金表面形成一层性能良好的化学氧化膜，该膜层不需要增加后续封闭便能有效改善铝合金基体的耐腐蚀性能。该膜层呈现均匀明亮的金黄色外观，即可作为最终涂层，也可作为后续涂漆的底层。与漆膜附着力好，不易脱落，防腐效果好，既避免对人体的危害和环境的污染，又可在工件表面形成满足环保要求的耐腐蚀的彩色膜层。经过氧化后铝合金外观有明显变化，方便生产过程中的工艺控制。

[0011] 本发明采用上述技术方案，对照现有技术，本发明的优点是：(1) 环保。所有成分均为无毒或低毒化合物，不含六价铬和铅镉等重金属。(2) 成本低，经济性好。溶液所含成分无贵重金属，而且均为常规商品化产品，购置方便。使用本发明溶液可在常温下生产，能耗低。(3) 工序简单。氧化处理后无需增加封闭工序，简化了工艺流程。(4) 生产控制方便。铝合金经本工艺氧化处理后表面颜色有明显变化，相比于无色膜层更方便生产中的现场工艺控制。本发明溶液可用于铝合金型材等变形铝合金制品的氧化处理。

具体实施方式

[0012] 下面结合具体实施例对本发明进一步详细说明。

[0013] 实施例1：

[0014] 一种铝合金化学氧化液，其组成配方为：钼酸铵5g/L，磷酸三铵2g/L，氟硅酸钠3g/L，氟化钠3g/L，柠檬酸钠2g/L，高锰酸钾3g/L，溶液pH值5。

[0015] 使用时采用以下工艺对型号为5052的铝合金进行氧化处理：

[0016] (1) 采用碱性除油溶液除去铝合金制件表面的油污，然后水洗；

[0017] (2) 采用酸性溶液除去铝合金制件表面氧化膜后水洗；

[0018] (3) 在氧化处理溶液中氧化，处理温度50℃，处理1min后水洗；

[0019] (4) 冷风吹干。所得膜层为均匀的淡黄色，膜层光滑。

[0020] 实施例2：

[0021] 一种铝合金化学氧化液，其组成配方为：钼酸铵15g/L，磷酸三钠10g/L，氟硅酸钠

5g/L，柠檬酸铵 5g/L，硫酸锰 0.5g/L，溶液 pH 值为 6。

[0022] 使用时采用以下工艺对型号为 6063 的铝合金进行氧化处理：

[0023] (1) 采用碱性除油溶液除去铝合金制件表面的油污，然后水洗；

[0024] (2) 采用酸性溶液除去铝合金制件表面氧化膜后水洗；

[0025] (3) 在氧化处理溶液中氧化，处理温度 40℃，处理 5min 后水洗；

[0026] (4) 冷风吹干。所得膜层淡黄色，膜层光滑。

[0027] 实施例 3：

[0028] 一种铝合金化学氧化液，其组成配方为：钼酸钠 12g/L，磷酸二氢铵 5g/L，硫酸锰 3g/L，酒石酸钾钠 5g/L，氟化钠 5g/L，溶液 pH 值为 4.5。

[0029] 使用时采用以下工艺对型号为 5052 的铝合金进行氧化处理；

[0030] (1) 采用碱性除油溶液除去铝合金制件表面的油污，然后水洗；

[0031] (2) 采用酸性溶液除去铝合金制件表面氧化膜后水洗；

[0032] (3) 在氧化处理溶液中氧化，处理温度 30℃，处理 10min 后水洗；

[0033] (4) 冷风吹干。所得膜层黄色，膜层光滑。

[0034] 实施例 4：

[0035] 一种铝合金化学氧化液，其组成配方为：钼酸铵 7.5g/L，磷酸二氢锰 2g/L，氟硅酸钠 2.5g/L，柠檬酸钠 2.5g/L，无水乙酸钠 2.5g/L，溶液 pH 值为 5。

[0036] 使用时采用以下工艺对型号为 6063 的铝合金进行氧化处理：

[0037] (1) 采用中性除油溶液除去铝合金制件表面的油污，然后水洗；

[0038] (2) 采用喷丸的方法除去铝合金制件表面氧化膜；

[0039] (3) 在氧化处理溶液中氧化，处理温度 50℃，处理 3 分钟后水洗；

[0040] (4) 冷风吹干。所得膜层黄色，膜层光滑。

[0041] 实施例 5：

[0042] 一种铝合金化学氧化液，其组成配方为：钼酸铵 1.0g/L，磷酸三钠 0.5g/L，氟硅酸钠 0.5g/L，乙酸钠 0.3g/L，丙二酸 0.5g/L，高锰酸钾 0.1g/L，溶液 pH 值为 4。

[0043] 使用时采用以下工艺对型号为 6063 的铝合金进行氧化处理：

[0044] (1) 采用中性除油溶液除去铝合金制件表面的油污，然后水洗；

[0045] (2) 采用喷丸的方法除去铝合金制件表面氧化膜；

[0046] (3) 在氧化处理溶液中氧化，处理温度 20℃，处理 8min 后水洗；

[0047] (4) 冷风吹干。所得膜层为均匀的金黄色，膜层光滑。

[0048] 实施例 6：

[0049] 一种铝合金化学氧化液，其组成配方为：钼酸铵 1.5g/L，磷酸三钠 1g/L，氟硅酸钠 0.5g/L，乙酸钠 0.3g/L，柠檬酸钠 0.5g/L，高锰酸钾 0.2g/L，溶液 pH 值为 5.2。

[0050] 使用时采用以下工艺对型号为 5052 的铝合金进行氧化处理：

[0051] (1) 采用中性除油溶液除去铝合金制件表面的油污，然后水洗；

[0052] (2) 采用酸性溶液除去铝合金制件表面氧化膜，然后水洗；

[0053] (3) 在氧化处理溶液中氧化，处理温度 25℃，处理 4min 后水洗；

[0054] (4) 冷风吹干。所得膜层为均匀的金黄色，膜层光滑。

[0055] 上述的铝合金氧化工艺得到的膜层呈淡黄色到明亮的金黄色，在外观、厚度以及

耐腐蚀性等方面都有良好的表现。可作为最终处理膜层，也可以进行后续的涂漆处理，与漆膜附着力好，不易脱落。

[0056] 上述实施方式只是为更容易理解本发明而列出，本发明不局限于上述实施方式，工程技术人员可以据此作相应的改动。不论做任何变化，凡是利用上述的步骤都是本发明铝合金氧化处理溶液的一种变形，均应认为落在本发明保护范围之内。