



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109440096 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201811238930.5

(22) 申请日 2018.10.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109440096 A

(43) 申请公布日 2019.03.08

(73) 专利权人 武汉材料保护研究所有限公司
地址 430030 湖北省武汉市硚口区宝丰二
路126号

(72) 发明人 占稳 刘晓辉 欧阳贵

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理
有限公司 11369

代理人 王莹

(51) Int. Cl.

G23C 22/56 (2006.01)

G23C 18/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105316665 A, 2016.02.10

CN 105316666 A, 2016.02.10

易国军等. “碳纳米管的表面改性及镍的包
覆”. 《中国有色金属学报》. 2004, 第14卷 (第3
期), 479-483.

审查员 姜科

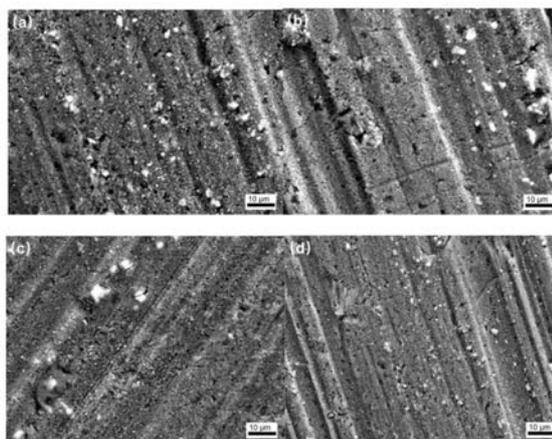
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种铝合金表面纳米复合化学转化膜的制
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝合金表面纳米复合化
学转化膜的制备方法, 包括以下步骤: 步骤B、将
待处理的铝合金浸泡于转化液中, 在铝合金表面
形成化学转化膜, 其中, 所述转化液中含有碳纳
米管或者镍包覆碳纳米管; 本发明通过在含Ti、
Zr转化溶液中加入CNT/Ni-CNT作为促进剂, 快速
制备了新型改性无铬化学纳米复合膜, 膜层的形
成时间仅1-2min; 添加CNT/Ni-CNT, 使膜层更加
平整致密; 在膜层表面上没有发现明显的孔隙,
并且在较短时间内得到完整覆盖, 新型膜层在基
材上表现出更优异的耐腐蚀性能和导电性能。



1. 一种铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤B、将待处理的铝合金浸泡于转化液中,在铝合金表面形成化学转化膜,其中,所述转化液中含有镍包覆碳纳米管;所述转化液由六氟钛酸28-36g/L以及六氟锆酸6-10g/L,镍包覆碳纳米管16-36g/L组成;

所述镍包覆碳纳米管由以下步骤制得:

步骤A、将经过预处理的碳纳米管加入化学镀镍溶液中,并将溶液调节至碱性,向其中缓缓滴入次亚磷酸钠溶液,直至无明显现象停止滴入,过滤洗涤至中性,烘干,得镍包覆碳纳米管;其中,所述化学镀镍溶液包括柠檬酸钠、氯化铵以及硫酸镍。

2. 如权利要求1所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,所述步骤B中,镍包覆碳纳米管在加入前经过浓硝酸活化处理。

3. 如权利要求1所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,碳纳米管在使用前经过以下处理:先氧化研磨,再敏化与活化。

4. 如权利要求1所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,化学镀镍溶液中,柠檬酸钠浓度为15-25g/L、氯化铵浓度为25-35g/L、硫酸镍浓度为25-35g/L。

5. 如权利要求1所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,步骤A中,将溶液调节至碱性,具体为:向溶液中加入氨水直至pH 8.5-9.5。

6. 如权利要求1所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,步骤A中,次亚磷酸钠溶液浓度为25-35g/L。

7. 如权利要求1所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,将经过预处理的碳纳米管加入化学镀镍溶液之后,还需进行超声处理5min。

8. 如权利要求1所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,其特征在于,所述铝合金在使用前,进行碱洗除油、酸洗活化处理。

一种铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理领域。更具体地说,本发明涉及一种铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法。

背景技术

[0002] 在先进制造过程中各种系列铝合金扮演着重要角色,如:6XXX系列铝合金适合于汽车应用的轻量化材料,用于车身、车轮、油箱、发动机盖板、电机壳体等结构,2XXX系列和7XXX系列作为新型高强度铝合金适用于航空航天飞行器机身和仪表众多零部件上,1XXX系列和8XXX系列铝箔广泛用作锂离子电池的集电器中。在自然条件下,单纯铝合金表面氧化皮薄而多孔,容易产生孔蚀、缝隙腐蚀、剥蚀。科研和工程人员针对一些型号的铝合金的腐蚀防护开展了系列研究。化学转化技术因所需材料和制造方法简单,工艺过程无高能耗,对大面积或形状复杂工件成膜效果良好,加工配套性强等等优点,被广泛应用于铝合金的表面处理中。其中铬酸盐化学转化技术工艺稳定,钝化膜耐蚀性优良,且膜层呈均匀一致的金黄色,是现有市场上应用量最大的工艺产品。但六价铬是剧毒污染物质且存在致癌性,市场上已逐渐禁止含六价铬的产品。

[0003] 研究人员曾围绕铝合金钛/锆转化膜、稀土转化膜、高锰酸盐转化膜、钒酸盐转化膜、有机硅烷膜等方面开展了探讨。其中,钛锆系无铬转化工艺最先由美国公司在上世纪80年代提出,随后德国Henkel、日本Parker等公司技术员开展了大量研究工作,该工艺配方主盐多数为氟锆/钛酸盐。钛锆类转化膜与漆膜有极佳的结合力,锆金属盐无毒,钛金属盐低毒,相对成本较低,可作为替代六价铬的主盐。钛锆系转化膜的缺点是耐蚀性欠佳,没有六价铬转化膜的自愈修复功能膜层薄而无色,不法辨识,其他作用也不突出。

发明内容

[0004] 为了实现以上目的,本发明提供一种铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,包括以下步骤:

[0005] 步骤B、将待处理的铝合金浸泡于转化液中,在铝合金表面形成化学转化膜,其中,所述转化液中含有碳纳米管或者镍包覆碳纳米管。

[0006] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,所述镍包覆碳纳米管由以下步骤制得:

[0007] 步骤A、将经过预处理的碳纳米管加入化学镀镍溶液中,并将溶液调节至碱性,向其中缓缓滴入次亚磷酸钠溶液,直至无明显现象停止滴入,过滤洗涤至中性,烘干,得镍包覆碳纳米管;其中,所述化学镀镍溶液包括柠檬酸钠、氯化铵以及硫酸镍。

[0008] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,所述步骤B中,镍包覆碳纳米管在加入前经过浓硝酸活化处理。

[0009] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,所述步骤A中,碳纳米管在使用前经过以下处理:先氧化研磨,再敏化与活化。

[0010] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,化学镀镍溶液中,柠檬酸钠浓度为15-25g/L、氯化铵浓度为25-35g/L、硫酸镍浓度为25-35g/L。

[0011] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,步骤A中,将溶液调节至碱性,具体为:向溶液中加入氨水直至pH 8.5-9.5。

[0012] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,步骤A中,次亚磷酸钠溶液浓度为25-35g/L。

[0013] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,所述转化液中,六氟钛酸28-36g/L以及六氟钛酸6-10g/L,镍包覆碳纳米管16-36g/L。

[0014] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,所述步骤A中,将经过预处理的碳纳米管加入化学镀镍溶液中之后,还需进行超声处理5min。

[0015] 优选的是,所述的铝合金表面纳米复合化学转化膜的制备方法,所述铝合金在使用前,进行碱洗除油、酸洗活化处理。

[0016] 本发明至少包括以下有益效果:本发明通过在Ti、Zr转化溶液中加入CNT/Ni-CNT(CNT——碳纳米管、Ni-CNT——镍包覆碳纳米管)作为促进剂,快速制备了新型改性化学纳米复合膜层,膜层的形成时间仅1-2min。添加的CNT/Ni-CNT,使膜层更加平整致密。在膜层表面上没有发现明显的孔隙,并且在较短时间内得到完整覆盖,新型膜层在基材上表现出更优异的耐腐蚀性能和导电性能。

[0017] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现,部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

附图说明

[0018] 图1为实施例2制备的Ni-CNT的XPS图谱;

[0019] 图2为实施例2制备的Ni-CNT的TEM图谱;

[0020] 图3为实施例3在不同的转化反应时间下AA6061的SEM图谱:(a) Ti-Zr转化膜, (b) 1min, (c) 2min, (d) 4min, (e) 10min;

[0021] 图4为实施例4在不同的转化反应时间下AA6061的SEM图谱:(a) 1min, (b) 2min, (c) 4min, (d) 10min;

[0022] 图5为铝合金AA6061的裸材、Ti-Zr转化膜、Ti-Zr/CNT转化膜、Ti-Zr/Ni-CNT转化膜的塔菲尔曲线;

[0023] 图6为铝合金AA6061的裸材、Ti-Zr转化膜、Ti-Zr/CNT转化膜、Ti-Zr/Ni-CNT转化膜的的交流阻抗谱图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0025] 一、操作步骤

[0026] 实施例1

[0027] 使用的材料是6061铝合金,采用线切割工艺进行加工,样品大小为60mm x 30mm x 3mm。对裸材进行碱洗除油、酸洗活化的前处理,经转化液处理在AA6061合金的基板上制备

Ti-Zr化学转化膜。转化液为32g/L六氟钛酸、8g/L六氟钛酸,反应时间为2min,反应温度为25℃,反应pH为4;将处理后的基板经去离子水冲洗,在60℃烘箱烘烤20min,老化24h后可进一步检测。

[0028] 实施例2

[0029] 2.1Ni-CNT的制备

[0030] 本研究使用的单壁碳纳米管(CNT)是由中科院成都有机化学有限公司提供,通过将敏化活化后的CNT投入柠檬酸钠(络合剂)、氯化铵(缓冲剂或稳定剂)、硫酸镍和次亚磷酸钠的处理液中,制备了Ni-CNT。镍包覆处理的工艺流程分为三个步骤。具体步骤为:第一步:氧化研磨;第二步:敏化与活化;第三步:电镀。将活化后的CNT加入化学镀镍溶液(20g/L柠檬酸钠、30g/L氯化铵、30g/L硫酸镍),并超声5min。调节pH至8.5-9.5(氨水),恒温至25℃,缓慢滴入次亚磷酸钠溶液(30g/L次亚磷酸钠),看不到明显现象后停止反应过滤,洗涤至中性,烘干,制备的镍包覆碳纳米管的形貌表征显示Ni金属已经均匀包覆在CNT上(如图1、图2)。

[0031] 2.2纳米复合转化膜的制备

[0032] 将待处理的6061铝合金碱洗除油、酸洗活化处理,然后浸泡于转化液中,在铝合金表面形成化学转化膜,其中,所述转化液中含有碳纳米管或者镍包覆碳纳米管。所述转化液中,六氟钛酸32g/L以及六氟钛酸8g/L,碳纳米管或镍包覆碳纳米管16-36g/L,反应时间为1min,反应温度为25℃,反应pH为4。

[0033] 实施例3

[0034] 制备过程同实施例2,只有以下区别:转化液中,32g/L六氟钛酸、8g/L六氟钛酸以及16g/L CNT(在浓硝酸中活化12h);反应时间分别为2min;

[0035] 实施例4

[0036] 制备过程同实施例2,只有以下区别:转化液中,32g/L六氟钛酸、8g/L六氟钛酸以及32g/L Ni-CNT(在浓硝酸中活化6h);反应时间分别为1min;

[0037] 其中,实施例1、实施例3、实施例4分别对应Ti-Zr转化膜、Ti-Zr/CNT转化膜、Ti-Zr/Ni-CNT转化膜。

[0038] 二、表征手段

[0039] 采用美国Thermo Fisher Scientific公司的ESCALAB250Xi(X-ray Photoelectron Spectrometer)XPS对Ni-CNT上镍元素进行定性分析。以日本的JEM-2100型Transmission electron microscope(TEM)观察Ni-CNT微观形貌及结构。采用德国ZEISS公司的Sigma300扫描电子显微镜(SEM)观察不同反应时间化学复合膜的表面形貌,并基于能谱(EDS)分析其化学组成;

[0040] 对Ti-Zr/Ni-CNT化学复合膜层进行综合性能分析,并与Ti-Zr/CNT膜层、Ti-Zr膜层进行对比。通过酸性点滴实验检测膜层的耐蚀性,记录点滴液由天蓝变为淡红色的时间作为耐腐蚀时间。采用上海辰华公司的CHI660D电化学工作站进行电化学测试,实验介质为3.5%(质量分数)NaCl溶液,试样的开路电位在NaCl溶液中达到稳定后开始进行Tafel曲线(扫描速度为 $0.01V \cdot s^{-1}$)、交流阻抗谱(EIS)的扫描。测量EIS时,频率测试范围为 10^{-1} - 10^5 Hz,振幅为0.005V的正弦交流电压,并在其自腐蚀电位下进行测量。

[0041] 三、结果与讨论

[0042] 3.1 SEM

[0043] 不同时间处理后的Ti-Zr/CNT样品的SEM如图3所示,未处理与不同处理时间的Ti-Zr/CNT样品的表面形貌如图3(a)-(d)所示。裸AA6061的表面较为光滑,具有一些裂缝与颗粒(图3(a)),可能是在材料加工过程中由脆性含硅颗粒的破裂或碎屑的嵌入造成的。图3(b)显示在转化液中处理1min的AA6061的表面图像,基材表面存在着大量不同直径的小孔,可能是由于在膜层在形成期间出现的析氢形成的多孔结构。当处理时间增加到2min时(图3(c)),表面微孔基本消失膜层获得完全覆盖,耐蚀性能达到较大值。随着反应时间的增加,膜层在形貌上无明显变化。

[0044] 不同处理时间的Ti-Zr/Ni-CNT样品的表面形貌如图4(a)-(d)所示。图4(a)所示,在反应时间为1min时膜层表面较为平整,随着反应时间的增加,变化不明显,说明在反应时间1min时膜层就有一定的耐蚀性能。相较于Ti-Zr/CNT化学复合膜;Ti-Zr/Ni-CNT化学复合膜膜层的微观形貌明显更加平整,膜层更为均匀。

[0045] 3.2酸性点滴实验

[0046] 硫酸铜点滴实验结果表1所示,点滴时间体现了膜层的连续性与耐点蚀性能的综合耐蚀性能。未处理与不同处理液处理的AA6061的点滴时间分别为:23s、71s、240s和234s。Ti-Zr膜层的耐性性能明显高于未经处理的AA6061(表1),加入CNT或Ni-CNT后其耐点滴时间增加到了4min左右,比Ti-Zr的耐点滴时间增加了3倍。CNT或Ni-CNT相似的耐点滴时间,说明两种添加剂在膜增长的过程中起到的相同的作用,通过吸附填补了膜层的空隙完善了膜层的完整性,加强了对外来腐蚀物质的屏蔽作用。

[0047] 表1硫酸铜点滴实验结果

	样品	点滴时间 (s)
	A	23
[0048]	B	71
	C	240
	D	234

[0049] 3.3腐蚀电化学性能分析

[0050] 图5显示了在3.5wt%NaCl溶液中浸泡30分钟后,三组实验组形成膜层之前与之后的裸材的塔菲尔曲线。腐蚀电流密度(I_{corr}),腐蚀电位(E_{corr}),阳极Tafel斜率(β_a)和阴极Tafel斜率(β_c)列于表2中,可见 I_{corr} 从未成膜的 $5.869\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 分别将至 $1.057\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.6223\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.7114\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。 I_{corr} 是评估材料的耐蚀性能最重要的参数之一, I_{corr} 值越小,其材料的耐蚀性能越佳。Ti-Zr膜层能有效的加强铝合金表面的耐性性能。CNT/Ni-CNT的加入能有效的改善膜层的结构,使膜层具备更优秀的耐蚀性能。从极化曲线获得的腐蚀电位可以看出,未经处理的基材的明显低于其他三个样品的 E_{corr} 。参数 E_{corr} 是对极化时材料的腐蚀倾向,它提供了腐蚀易感性的指示度。与裸AA6061(-0.945V)相比,经Ti-Zr/Ni-CNT处理的样品的 E_{corr} 正移了0.261V,与B、C样品相比也有一定的增加,表示了Ti-Zr/Ni-CNT膜层耐腐蚀性能更佳,其中,样品A——裸AA6061,样品B——Ti-Zr转化膜、样品C——Ti-Zr/CNT转化膜、样品D——Ti-Zr/Ni-CNT转化膜。

[0051] 表2塔菲尔曲线的电化学参数

	Samples	$I_{\text{corr}} /$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$E_{\text{corr}} /$ (V/SCE)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)
[0052]	A	5.869	-0.945	0.136	4.618
	B	1.057	-0.787	5.335	4.912
	C	0.6223	-0.762	5.432	5.312
	D	0.7114	-0.684	4.391	6.181

[0053] 图6是不同转化液处理的AA6061的交流阻抗谱图,以ZSimDemo软件对膜层的分析结果,可得到其拟合电路图,其中 R_{ct} 表示膜层电阻(表3)。可见膜层电阻 R_{ct} 从实验组A的4010 Ω 增加到了Ti-Zr的44920 Ω ,但我们可以发现当加入CNT后膜层 R_{ct} 的急剧下降,在加入Ni-CNT时最低,为8328 Ω 。膜层电阻 R_{ct} 一方面可以显示出膜层的耐蚀性能,也可以表现出膜层的导电能力。在之前的酸性点滴实验与tafel曲线中,Ti-Zr/Ni-CNT化学复合膜层有与Ti-Zr/CNT膜层相似的耐蚀参数,但在交流阻抗谱图中Ti-Zr/Ni-CNT化学复合膜层的 R_{ct} 值却只有Ti-Zr/CNT化学复合膜层的一半,说明其导电能力明显高于Ti-Zr/CNT化学复合膜层。

[0054] Table 3交流阻抗的参数

	样品	R_{ct} (Ω)
[0055]	A	4010
	B	44920
	C	15060
	D	8328

[0056] 四、结论

[0057] 通过在Ti、Zr化学转化处理溶液中加入CNT/Ni-CNT作为促进剂,快速制备了新型改性化学纳米复合膜层,膜层的形成时间仅1-2min。添加的CNT/Ni-CNT,使膜层更加平整致密。

[0058] 膜层主要是由Al、O、C、Ti元素组成,含少量的F、Zr元素,这是吸附的CNT和铝与钛的氧化物。根据膜层的电化学测试,与未处理的基板相比,化学复合膜层的 I_{corr} 约为原本的八分之一。它表明新型膜层在基材上表现出更优异的耐腐蚀性能。且较Ti-Zr/CNT化学复合膜层,Ti-Zr/Ni-CNT化学复合膜层在导电性能上更优异。

[0059] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的图例。

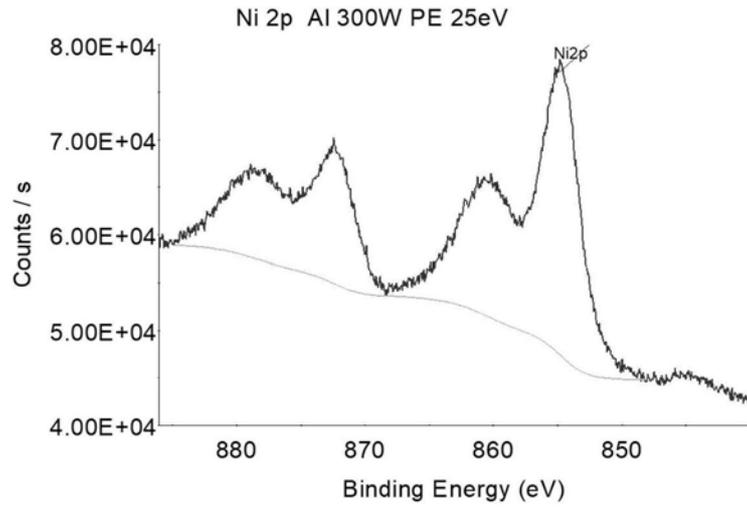


图1

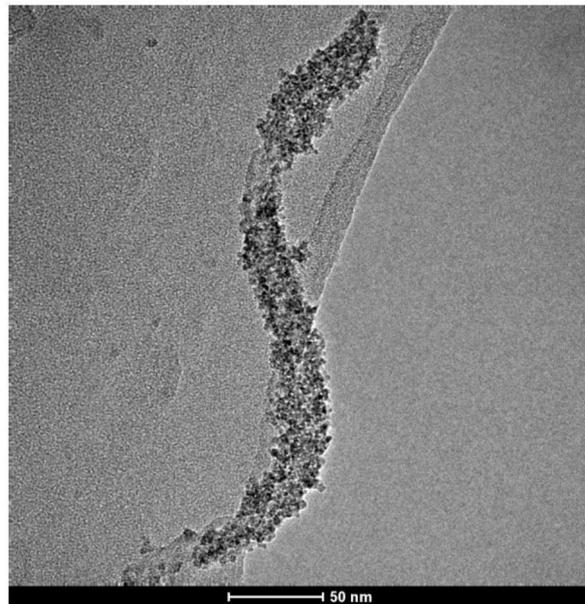


图2

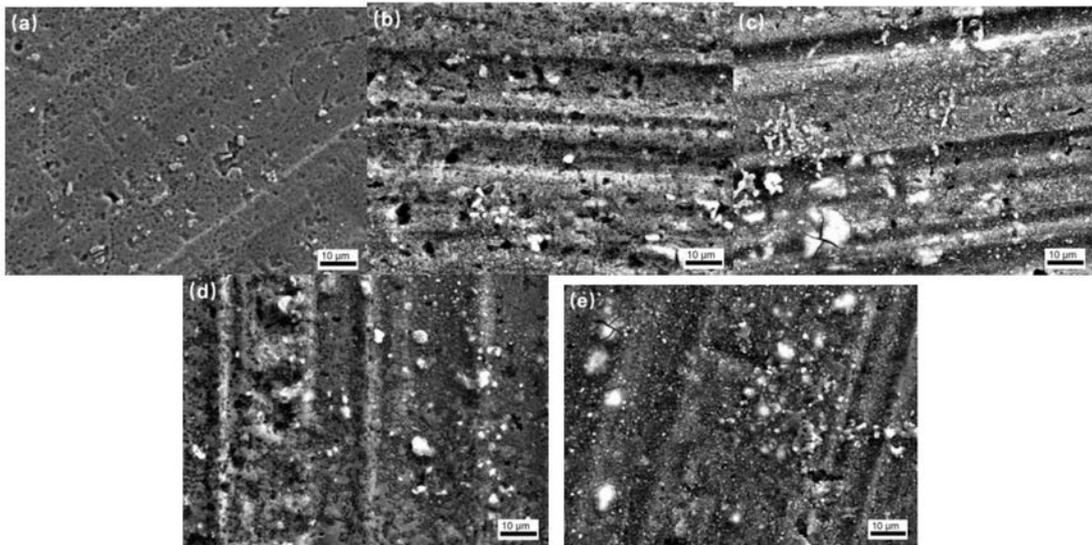


图3

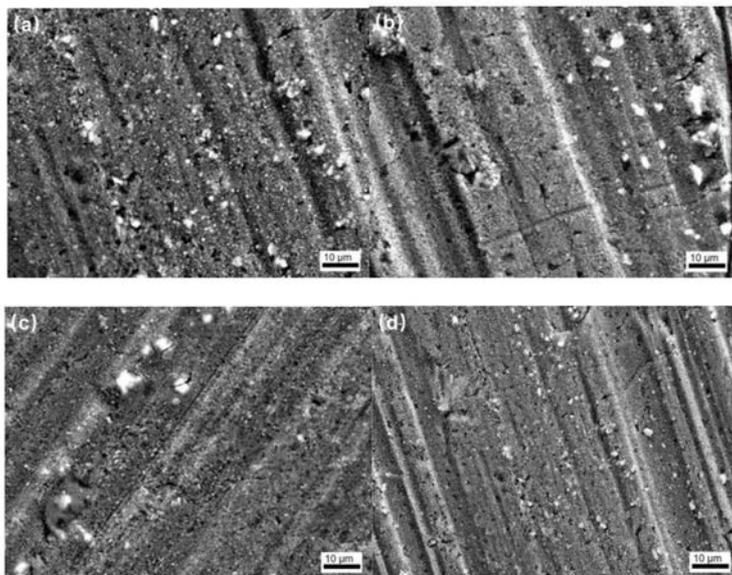


图4

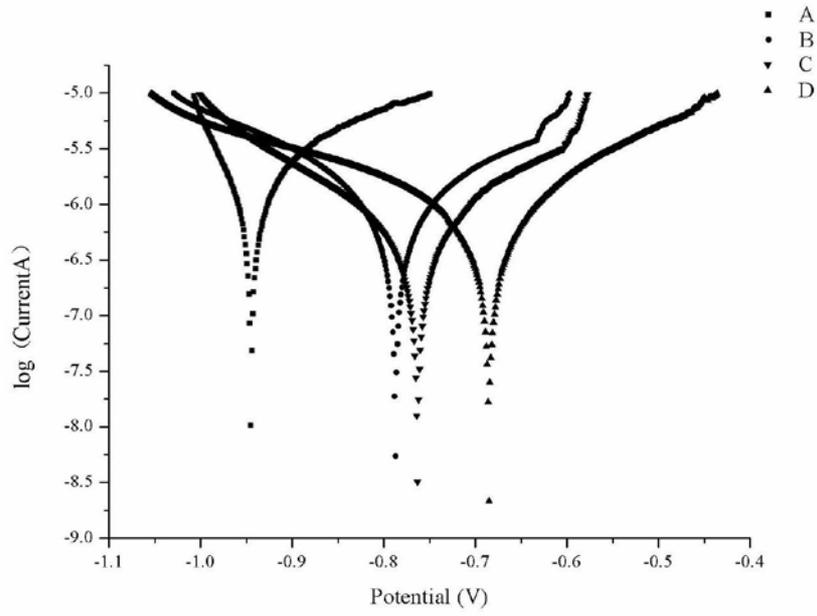


图5

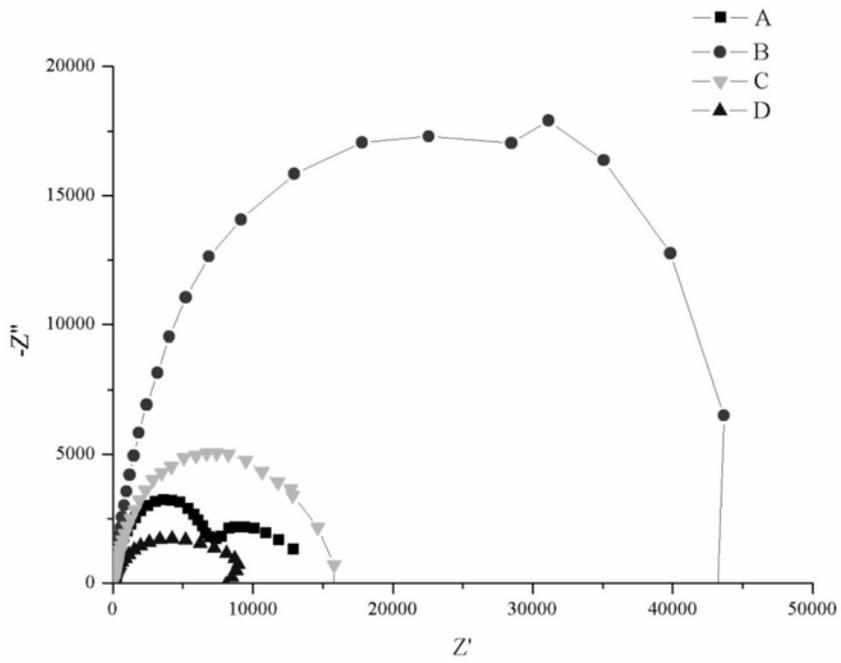


图6