

研究论文

无氟无铵铝合金表面预处理新工艺

张超, 刘庆芬, 黄啸竹, 梁向峰, 李望良, 王晓, 刘银亭, 刘会洲

(中国科学院过程工程研究所, 绿色过程工程院重点实验室, 北京 100190)

摘要: 针对铝合金表面预处理过程存在污染严重、水耗高等问题, 研究开发无氟无铵铝合金表面预处理新工艺。考察了碱性药剂配方组成及浓度、温度和时间对铝耗和铝合金表面形貌的影响, 并通过正交实验确定了新工艺的优化方案。研究表明, 经过“预处理-中和”两个步骤, 铝合金表面平整、起砂细腻, 铝耗仅为 2.0%。新工艺起砂效果优于传统碱蚀工艺, 与传统酸蚀工艺细腻砂面相近。新工艺铝耗比传统碱蚀工艺降低约 71%, 与传统酸蚀工艺相近。新工艺操作时间比传统碱蚀工艺和酸蚀工艺分别缩短了 23% 和 31%。最佳药剂配方为 Na_2CO_3 ($80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), NaOH ($8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), Na_2SO_4 ($25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), Na_3PO_4 ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), SDS ($0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 甘油 ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。最佳操作条件为 55°C 和 10 min。新工艺不仅从工艺源头消除了氟和氨氮污染, 还实现了除油-起砂-去机械纹等多功能一体化集成。具有低污染、低铝耗、低水耗、短流程、高效率等优点, 兼具环境友好和资源节约等优势。

关键词: 铝合金; 表面预处理; 无氟无铵; 铝耗; 起砂; 表面; 腐蚀; 环境

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.09.034

中图分类号: TG 17

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 09—3559—09

Novel surface pretreatment process of aluminum alloy with fluoride-free and ammonium-free formula

ZHANG Chao, LIU Qingfen, HUANG Xiaozhu, LIANG Xiangfeng, LI Wangliang,
WANG Xiao, LIU Yinting, LIU Huizhou

(Key Laboratory of Green Process & Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China)

Abstract: A novel aluminum alloy surface pretreatment process with fluoride-free and ammonium-free formula was developed. Through the two-step process of pretreatment etching-neutralizing, the aluminum alloy surface was smooth and had excellent sand finishing, the aluminum consumption was less than 2.0%. The sand finishing performance of the new process was better than that in the traditional alkaline-etching process, and was close to the traditional acid-etching process. The aluminum consumption of the new process was reduced by 71% compared with the traditional alkaline-etching process, and was close to the traditional acid-etching process. The process duration was 23% and 31% faster than the traditional alkaline-etching process and traditional acid-etching process, respectively. The optimum composition of the formula was: Na_2CO_3 ($80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), NaOH ($8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), Na_2SO_4 ($25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), Na_3PO_4 ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), SDS ($0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) and glycerol ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). The process was operated at 55°C for 10 min. This process achieved following functions in one-step: degreasing, sand-finishing, surface mechanical lines-eliminating. This novel process has the advantages of lower pollution and water consumption,

2013-12-16 收到初稿, 2014-03-26 收到修改稿。

联系人: 刘庆芬。第一作者: 张超 (1982—), 女, 助理研究员。

基金项目: 广东省中国科学院全面战略合作项目 (2011A090100006);

中国科学院院地合作项目; 广东省省部产学研项目 (2012A090300002);

四川省科技支撑计划项目 (2013JZ0007)。

Received date: 2013-12-16.

Corresponding author: LIU Qingfen, qfliu@ipe.ac.cn

shorter process and higher efficiency, which is environment friendly and energy efficient.

Key words: aluminum alloy; surface pretreatment; fluoride-free and ammonium-free; aluminum consumption; sand finishing; surface; corrosion; environment

引 言

铝是目前世界上产量最大、应用最广的有色金属^[1-3]。铝合金在使用时,极易发生腐蚀破坏^[4-5]。为提高铝合金表面耐蚀性能,铝合金在出厂前必须进行表面处理^[6-7]。铝合金表面预处理直接决定了铝合金型材的外观和内在品质^[8-9]。

铝合金砂面材表面预处理工艺分为碱蚀工艺和酸蚀工艺。碱蚀工艺已经沿用近 100 年,具有铝耗高(7%)、碱渣多、环境污染严重等弊端^[10]。铝耗是铝合金表面处理的关键指标,高铝耗造成铝资源浪费,增加生产成本。为降低铝耗并获得均匀、细腻的起砂效果,近年来发展了酸蚀工艺^[11-12]。酸蚀工艺是在碱蚀工艺的除油槽和碱蚀槽之间插入了酸蚀槽和水洗槽,具有铝耗低(2%)、整平效果好、砂面细腻的特点^[13],是目前国内铝合金表面预处理的主流工艺。但是,由于酸蚀预处理工艺中使用氟化氢铵作为药剂主要成分,酸蚀时逸出有毒的氟化氢气体,污染环境、危害员工健康;同时生产过程还产生大量难以治理的含氟、高氨氮废水和废渣。无论是碱蚀工艺还是酸蚀工艺,由于所用药剂的兼容性差,每个功能步骤后必须有两步流动水洗,致使工艺水耗高。鉴于目前碱蚀工艺铝耗高、酸蚀工艺污染严重以及工艺过程水耗高等弊端,开发低铝耗、低污染、低水耗并具有良好起砂效果的铝表面预处理新工艺已经成为研究热点。

酸蚀工艺的严重污染来源于生产过程中大量使用 NH_4HF_2 。为避免氟和氨氮污染,张宏等^[14]、李贤成^[15]研究了在 NaOH 为主要成分的碱蚀剂中添加砂面促进剂的处理效果。结果显示,添加 NaF 、 Na_3PO_4 等可以促进铝合金表面产生起砂效果。但以 NaOH 为主体的碱蚀剂配方反应剧烈,容易发生过腐蚀现象。杨丁等^[16]报道了以 Na_2CO_3 为主要成分的碱蚀剂对铝合金表面预处理的研究结果,表明铝合金表面起砂效果不明显,不能获得与传统酸蚀工艺相似的砂面效果。目前,以 Na_2CO_3 为主要成分并获得良好砂面效果的铝合金预处理工艺研究未见报道。

本文针对铝合金砂面材表面预处理过程存在的高污染、高水耗等问题,研究开发无氟无铵铝合金表

面预处理新工艺。以 Na_2CO_3 - NaOH - Na_3PO_4 - Na_2SO_4 作为药剂主要成分,研究铝合金表面预处理新工艺及其调控规律,重点探讨药剂配方组成及浓度、温度和时间对铝耗及铝型材表面形貌的影响,为建立低污染、低水耗、低铝耗的铝合金表面预处理新工艺提供依据。

1 实验材料与方法

1.1 铝型材试样

试样为 6063 铝合金。X 射线荧光光谱(XRF)分析确定其组成为: Al (98.755%), Mg (0.7364%), Si (0.3134%), Fe (0.0763%), Cu (0.0459%), 其他元素含量低于 0.1%。

1.2 主要试剂

NaOH , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , 十二烷基磺酸钠(SDS), 甘油, NH_4HF_2 , 均为分析纯,北京化工厂;碱蚀添加剂(BY-31),酸蚀砂面剂(JH-C1),浙江黄岩精细化学品集团有限公司。

1.3 铝合金表面预处理工艺流程

试样 → 无氟无铵预处理 → 两次水洗 → 中和 → 两次水洗 → 冷风吹干

其中,水洗步骤使用去离子水浸泡水洗,每次水洗时间为 1 min。中和步骤使用硫酸、硝酸各 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合水溶液浸泡 2 min。

1.4 传统碱蚀与酸蚀工艺

传统碱蚀工艺流程为

试样 → 除油 → 两次水洗 → 碱蚀 → 两次水洗 → 中和 → 两次水洗 → 冷风吹干

其中,除油剂: $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液;碱蚀溶液: $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱蚀添加剂, $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH ;中和溶液: 硫酸、硝酸各 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合水溶液。

传统酸蚀工艺流程为

试样 → 除油 → 两次水洗 → 酸蚀 → 两次水洗 → 碱蚀 → 两次水洗 → 中和 → 两次水洗 → 冷风吹干

其中,除油剂: $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液;酸蚀溶液($\text{pH} = 2.8 \sim 3.5$): $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸蚀砂面剂, $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4HF_2 。

1.5 铝耗计算

$$\text{铝耗} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

其中, m 为预处理结束后的铝型材质量, m_0 为铝型材的原始质量。

2 实验结果与讨论

2.1 预处理药剂配方成分及浓度的确定

为去除铝型材表面机械纹并达到起砂效果, 传统酸蚀工艺使用氟化氢铵作为预处理药剂主要成分, 生产过程产生大量含氟废气及含氟和氨氮的废水、废渣, 造成严重的环境污染。因此, 研究开发铝合金表面预处理新工艺时, 筛选和使用无氟无铵铝表面预处理药剂配方, 可以从工艺源头消除氟及氨氮造成的污染。本论文选择以 Na_2CO_3 - NaOH - Na_3PO_4 - Na_2SO_4 为主要成分的铝合金表面预处理复合药剂新配方, 在碱性条件下进行除油、去机械纹和起砂, 以降低铝耗和实现铝表面整平、起砂为目标, 重点考察配方成分及其浓度对铝耗和铝型材表面形貌的影响。

2.1.1 Na_2CO_3 浓度的影响 Na_2CO_3 是一种反应温和的铝表面处理碱蚀剂, 可以通过控制碱蚀温度与时间降低铝耗, 避免过腐蚀现象的出现^[12]。论文实验将 Na_2CO_3 作为复合药剂配方提供碱性环境的主要成分, 可有效避免使用大量 NaOH 带来的铝耗高、反应剧烈、容易出现过腐蚀现象的缺点。

图 1 是铝合金表面预处理过程 Na_2CO_3 浓度对铝耗的影响。可以看出, 随着 Na_2CO_3 浓度的升高, 铝耗逐渐升高。但 Na_2CO_3 浓度在 $20 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时, 铝耗低于 0.35% , 铝耗维持在较低水平。从铝合金表面形貌变化看出, 使用仅含 Na_2CO_3 的溶液进行铝合金表面预处理, 铝合金表面形貌改变

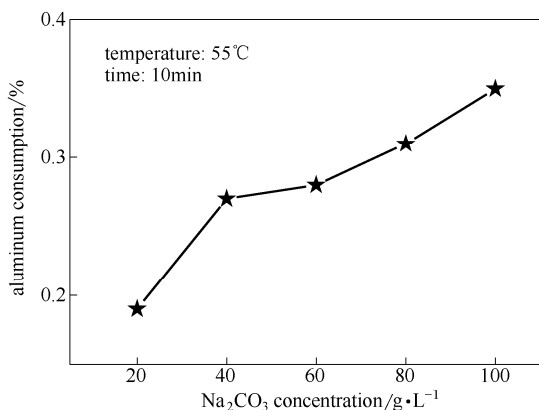


图 1 Na_2CO_3 浓度对铝耗的影响

Fig.1 Effect of Na_2CO_3 concentration on aluminum consumption

不明显。铝合金表面预处理的本质是对铝合金表面产生强有力的腐蚀作用, 以除去铝合金表面的钝化层、锈迹或其他杂物以获得一个清洁的表面并达到去除机械纹、产生起砂的效果^[16]。过低的铝耗说明, 仅 Na_2CO_3 碱性溶液对于铝合金型材表面的腐蚀能力不够强, 无法明显改善铝型材表面形貌并得到起砂的效果。

2.1.2 NaOH 浓度的影响 为提高预处理药剂溶液对铝合金的腐蚀性能, 尝试在 Na_2CO_3 溶液中加入一定浓度的 NaOH 作为预处理药剂溶液, NaOH 的加入还可以防止 Na_2CO_3 吸收空气中的 CO_2 生成溶解度较低的碳酸氢钠沉淀^[16]。实验考察了 NaOH 浓度对铝耗和铝合金型材表面形貌的影响。图 2 是铝合金型材预处理过程 NaOH 浓度对铝耗的影响。实验结果显示, 随着 NaOH 浓度升高, 铝耗快速增大。在本文实验条件下, NaOH 浓度 $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铝耗为 2.6% 。预处理过程发生以下化学反应^[17]

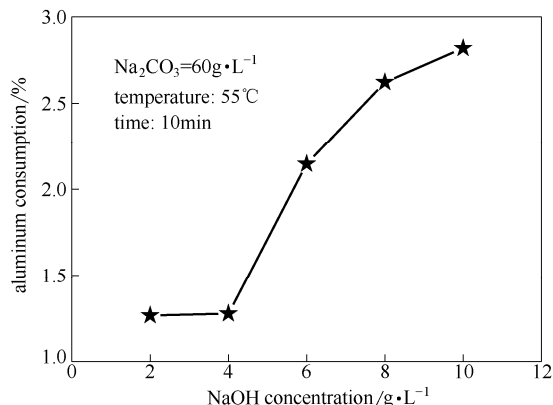
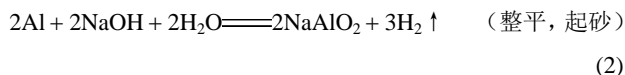
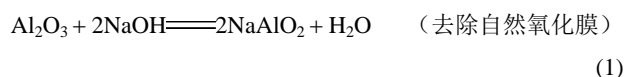


图 2 NaOH 浓度变化对铝耗的影响

Fig.2 Effect of NaOH concentration on aluminum consumption

图 3 是 NaOH 浓度对铝型材表面形貌的改善情况。可以看出, 当 $\text{NaOH} \geq 8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铝型材表面形貌明显改善, 得到理想的表面整平起砂效果。铝合金表面预处理药剂成分中, NaOH 最佳浓度确定为 $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验中也观察到, 使用 Na_2CO_3 和 NaOH 混合溶液对铝型材表面进行预处理时, 铝合金表面挂灰现象比较严重, 导致铝型材表面光度不够, 并且铝型材表面还存在一定的机械纹。需要进一步考察其他添加剂的加入对铝型材表面形貌的改善情况。

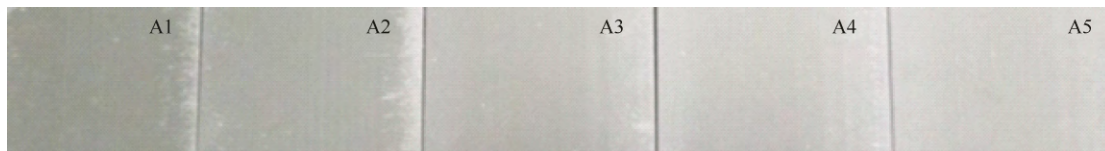
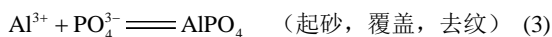


图 3 NaOH 浓度对预处理后铝型材表面形貌的影响 (A1~A5 预处理药剂溶液 NaOH 浓度分别为 2、4、6、8、10 g · L⁻¹)
Fig.3 Effect of NaOH concentration on surface appearance of aluminum profile (A1—A5 represents NaOH concentration 2, 4, 6, 8, 10 g · L⁻¹)

2.1.3 Na₃PO₄ 浓度的影响 Na₃PO₄ 作为铝合金表面预处理添加剂可以起到整平去机械纹的作用。其反应原理为^[18]



实验考察了 Na₃PO₄ 浓度对铝耗的影响 (图 4)。实验结果表明, 在 T = 55 °C、t = 10 min、Na₂CO₃ 浓度为 80 g · L⁻¹、NaOH 浓度为 8 g · L⁻¹ 时, 加入 Na₃PO₄ 后铝耗明显降低 (对比图 2 和图 4 所示); 随着 Na₃PO₄ 浓度升高, 铝耗逐渐降低 (图 4)。这是由于起砂形成的 AlPO₄ 附着在铝合金表面凹陷处, 阻止了 NaOH 与凹陷处铝基底的进一步反应, 只有凸起处裸露的铝基底继续与 NaOH 反应, 从而去除了铝表面的机械纹。当 Na₃PO₄ 浓度为 20 g · L⁻¹ 时, 在铝合金表面形成理想的整平、起砂、去表面机械纹效果, 铝耗低于 2%。铝合金表面预处理药剂成分中, Na₃PO₄ 最佳浓度确定为 20 g · L⁻¹。

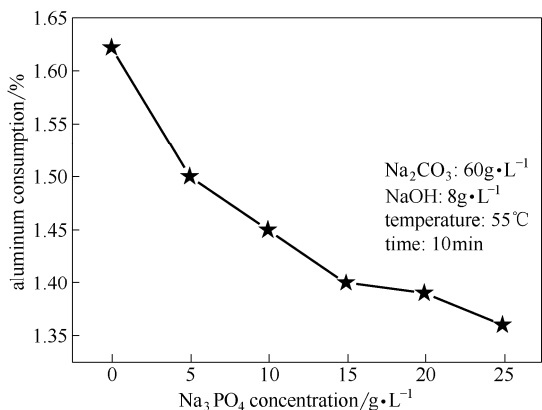


图 4 Na₃PO₄ 浓度变化对铝耗的影响

Fig.4 Effect of Na₃PO₄ concentration on aluminum consumption

2.1.4 Na₂SO₄ 浓度的影响 为抑制铝合金表面预处理过程的挂灰现象, 在预处理药剂中添加了 Na₂SO₄, 其反应原理为^[19]



碱蚀过程中纯铝相作为阳极, 与阴离子硫酸根相遇, 硫酸根在阳极交换电子, 分解出活性氧原子

[式(4)], 氧原子与铝迅速反应, 对铝表面进行抛光^[14]。

实验考察了 Na₂SO₄ 浓度对铝耗 (图 5) 和铝合金型材表面形貌的影响 (图 6)。从图 5 可以看出, 铝耗随 Na₂SO₄ 浓度升高呈现逐渐上升到最大值、随后逐渐下降的趋势。当 Na₂SO₄ 浓度为 25 g · L⁻¹ 时, 铝耗达到最大值 1.7%。观察铝型材表面形貌变化时发现, 当 Na₂SO₄ 浓度为 25 g · L⁻¹ (B2) 时, 铝合金表面不再有挂灰现象 (图 6)。铝合金表面预处理药剂成分中, Na₂SO₄ 的浓度确定为 25 g · L⁻¹。

2.1.5 十二烷基磺酸钠 (SDS) 浓度的影响 在铝合金表面预处理药剂组成中, 一般加入低浓度的表面活性剂。其作用包括两个方面: 一方面在预处理过程中, 由于温度较高, 形成大量碱雾 (碱性药剂)。加入表面活性剂后, 表面活性剂分子在预处理槽内

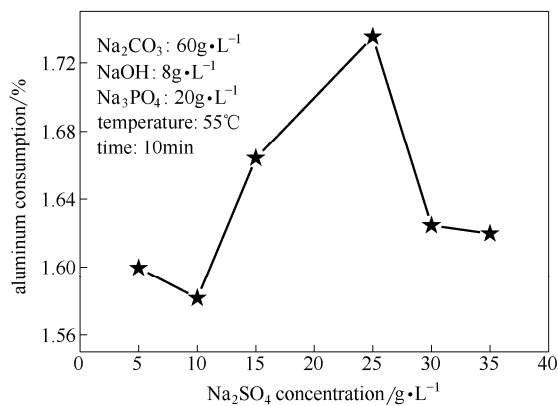


图 5 Na₂SO₄ 浓度变化对铝耗的影响

Fig.5 Effect of Na₂SO₄ concentration on aluminum consumption

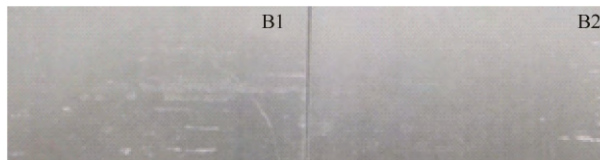


图 6 Na₂SO₄ 浓度变化对铝型材表面形貌的影响 (B1、B2 Na₂SO₄ 浓度分别为 0、25 g · L⁻¹)

Fig.6 Effect of Na₂SO₄ concentration on surface appearance of aluminum profile (B1, B2 represents Na₂SO₄ concentration 0 and 25 g · L⁻¹, respectively)

溶液表面排布, 封闭液面, 可以有效减少碱雾的挥发。另一方面, 加入表面活性剂可以改善除油效果^[20]。

从图7可以看出, 随 SDS 浓度升高, 铝耗呈现逐渐上升而后又下降的趋势。当 SDS 浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铝耗达到最大值 1.9%, 但加入 SDS 没有明显改善铝型材表面形貌的作用。当 SDS 浓度较低时, 铝耗随 SDS 浓度升高, 这是由于 SDS 吸附在铝型材表面, 发挥浸润性, 扩大了铝型材表面与预处理药剂的接触面积, 增加了单位时间的蚀刻总量。但 SDS 浓度进一步升高, 使得槽液黏度增大, 过多的 SDS 吸附在铝型材表面, 阻碍了预处理药剂成分与铝型材表面的接触, 从而使得铝耗降低。另一方面, 预处理过程中会产生氢气, 导致含有 SDS 的预处理槽中产生大量的泡沫, 影响工艺操作。因此 SDS 的浓度不宜过高, 确定 SDS 的最佳浓度为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

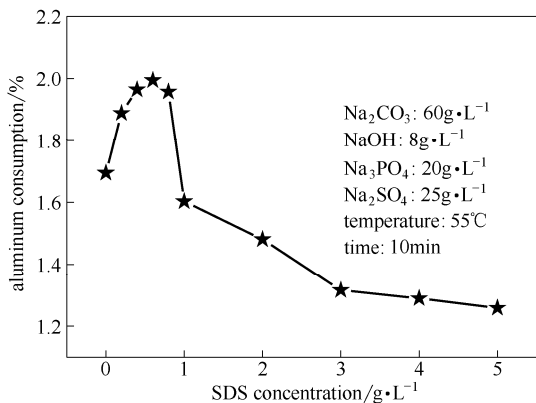


图7 SDS 浓度对铝耗的影响

Fig.7 Effect of SDS concentration on aluminum consumption

2.1.6 甘油浓度的影响 为改善铝合金型材表面的光度, 在预处理药剂中可以添加醇类或醇胺类物质强化效果^[16]。实验考察了甘油浓度对铝型材预处理铝耗和表面形貌的影响。从图8可以看出, 随甘油浓度的升高, 铝耗逐渐上升而后逐渐下降。图9显示了甘油浓度改变对于型材表面形貌的改善情况。随甘油浓度升高, 型材表面的光度提高, 但过高的甘油浓度不利于型材的整平起砂, 对比图中 C1 与 C2 件, C2 件的光度要明显高于 C1 件, 但 C2 件的表面整平起砂效果较差。综合考虑铝耗、铝合金表面抛光效果及起砂效果, 确定甘油的最佳浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 预处理工艺条件确定

2.2.1 温度对预处理效果的影响 反应温度是铝合金表面预处理工艺的重要参数。实验考察了预处理

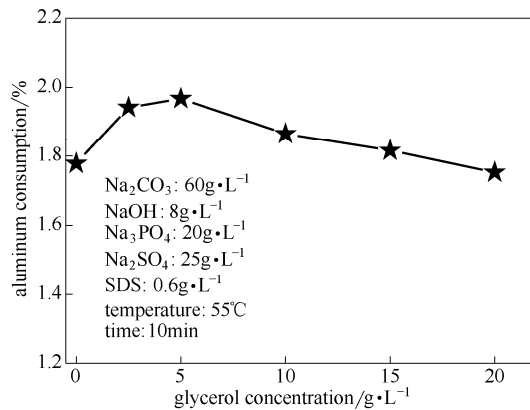


图8 甘油浓度改变对铝耗的影响

Fig.8 Effect of glycerol concentration on aluminum consumption

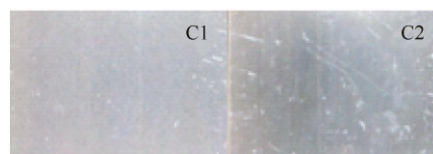


图9 甘油浓度改变对型材表面形貌的影响 (C1、C2 甘油浓度分别为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.9 Effect of glycerol on surface appearance of aluminum profile (C1, C2 represents glycerol concentration 5 and $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively)

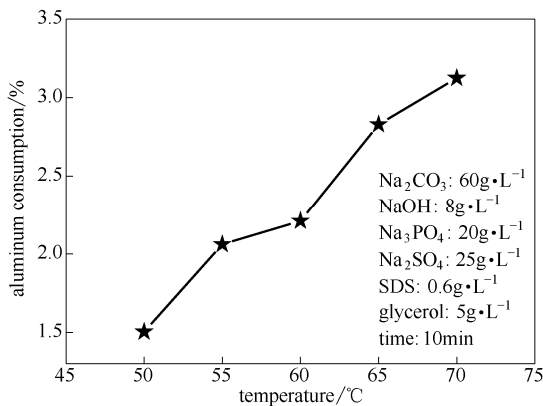


图10 预处理温度对铝耗的影响

Fig.10 Effect of pretreatment temperature on aluminum consumption

温度 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 时, 铝耗和铝合金表面形貌的变化。由图10看出, 随着预处理温度升高, 铝耗逐渐增大。在实验温度范围内, 铝耗最大值为 3%。从铝合金表面形貌改善情况判断 (图11), 温度越高, 表面处理效果越好。当预处理温度为 55°C 时, 得到了理想的铝合金表面形貌, 此时铝耗为 2.0%。综合考虑铝耗与铝合金表面形貌改善效果, 确定最佳预处理温度为 55°C 。

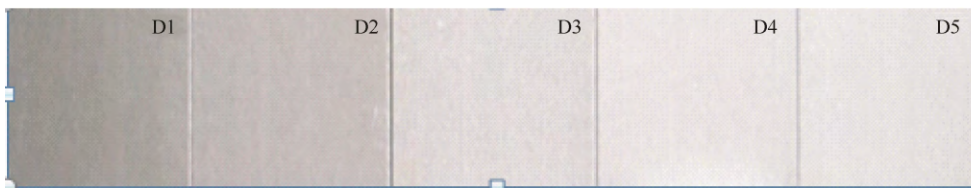


图 11 预处理温度对铝合金表面形貌的影响 (D1~D5 预处理温度分别为 50、55、60、65、70℃)

Fig.11 Effect of pretreatment temperature on surface appearance of aluminum profile (D1—D5 represents pretreatment temperature 50, 55, 60, 65, 70°C, respectively)

2.2.2 时间对预处理效果的影响 实验考察了预处理时间对铝耗及铝合金表面形貌的影响。图 12 显示, 随反应时间延长, 铝耗逐渐升高。从图 13 中可以看出预处理时间 $\leq 5\text{min}$ 时, 铝合金表面不产生起砂效果; 预处理时间 $\geq 10\text{min}$, 铝合金表面开始起砂; 预处理时间为 15、20、25 min 时, 铝合金表面出现斑点[图 14 (a)中圆圈内所示], 为过腐蚀产生的腐蚀斑。预处理最佳时间确定为 10 min。考虑两次水洗和中和所需时间(流程见 1.3 节), 本文研究的新工艺全流程所需时间为 20 min。

2.3 无氟无铵铝合金表面预处理工艺正交实验

在上述单因素实验的基础上, 进一步采用正交实验对无氟无铵新工艺配方及工艺参数进行了分析。单因素结果显示 NaOH (B), Na_3PO_3 (C), Na_2SO_4 (D), 甘油 (E), 预处理温度 (F) 和时间 (G)

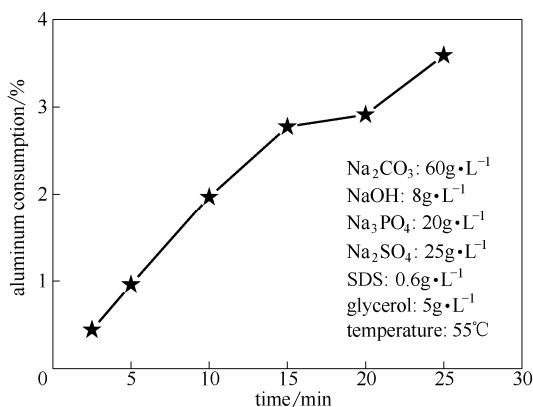


图 12 预处理时间对铝耗的影响

Fig.12 Effect of pretreatment time on aluminum consumption

是无氟无铵新工艺中影响铝型材表面形貌的主要因素, SDS 的添加对铝型材表面形貌的改善没有明显的效果, 单纯 Na_2CO_3 溶液并不能起到预处理的效果, 根据文献[16]单因素实验中选择 $60\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液, 而 Na_2CO_3 (A) 的最优浓度同样需要通过正交实验进行优化确定, 因此设计了 7 因素 3 水平的正交实验(表 1)。正交实验极差分析(表 2)显示, 影响铝耗的主次因素依次为: 时间 $>$ 温度 $>$ NaOH $>$ Na_2CO_3 $>$ Na_2SO_4 $>$ Na_3PO_4 $>$ 甘油。由单因素实验结果可以看到, 铝型材表面预处理效果与铝耗密切相关。铝耗太低, 起砂和整平效果不明显; 而铝耗过高, 则会出现过腐蚀现象; 铝耗为 2.0% 左右时, 铝型材表面形貌改善良好, 可以达到较好的预处理效果。因此优化方案为 A3B2C2D2E2F2G2, 即 Na_2CO_3 ($80\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), NaOH ($8\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Na_2SO_4 ($25\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Na_3PO_4 ($20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 甘油 ($5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 预处理温度 55°C , 预处理时间 10 min。采用正交实验优化方案对铝合金进行表面预处理, 结果显示, 铝型材表面整平起砂效果达到理想效果(图 15), 与传统酸蚀工艺处理效果相近; 铝耗为 2.04%, 由此验证了正交实验结果的合理性。正交实验结果与单因素实验所得结果基本一致。

2.4 无氟无铵铝合金表面预处理药剂的循环利用

实验考察了无氟无铵铝合金表面预处理药剂的循环利用效果。结果显示, 同样的操作条件下, 随槽液重复使用次数的增加, 型材铝耗逐渐降低(图 16), 整平起砂效果变差; 药剂重复使用次数 4 次以上时, 型材表面的起砂达不到理想的效果(图 17),

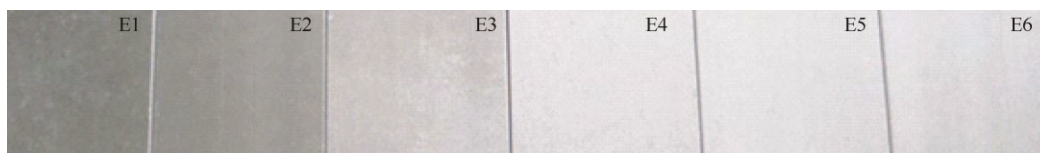
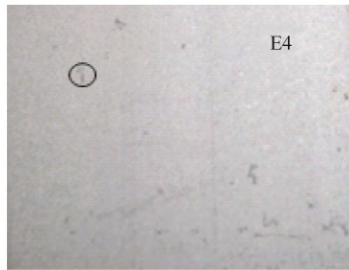


图 13 预处理时间对铝型材形貌的影响 (E1—E6 时间分别为 2.5、5、10、15、20、25 min)

Fig.13 Effect of pretreatment time on surface appearance of aluminum profile (E1—E6 represents pretreatment time 2.5, 5, 10, 15, 20, 25 min, respectively)



(a) photo of over-corrosion spot



(b) conventional SEM image over-corrosion spot(×300)

图 14 预处理时间为 15 min 时, 型材表面出现的过腐蚀斑

Fig.14 Over-corrosion spot on surface of aluminum profile after 15 min pretreatment

表 1 正交实验设计 $L_{18}(7^3)$

Table 1 Orthogonal experimental design $L_{18}(7^3)$

因素序号	因素	水平		
		1	2	3
A	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	40	60	80
B	$\text{NaOH}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	6	8	10
C	$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	10	25	40
D	$\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	10	20	30
E	甘油/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2.5	5	8
F	温度/ $^\circ\text{C}$	45	55	60
G	时间/min	5	10	15

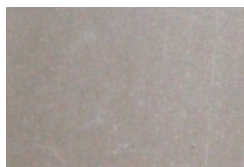


图 15 采用正交优化方案得到的铝型材表面形貌

Fig.15 Surface appearance of aluminum profile under orthogonal optimization

此时药剂的处理效率为 $2.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$ 。起砂效果不明显时槽液中有效成分浓度也随之降低, 但只要向槽液中补充有效成分, 使其浓度达到初始浓度, 新工艺的预处理效果将恢复到起初的水平。

2.5 新工艺与传统碱蚀和酸蚀工艺比较

表 3 是铝合金表面预处理新工艺与传统工艺对

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

实验编号	A	B	C	D	E	F	G	铝耗/%
1	1	1	1	1	1	1	1	1.161
2	1	2	2	2	2	2	2	2.450
3	1	3	3	3	3	3	3	4.798
4	2	2	1	1	2	3	3	4.518
5	2	3	2	2	3	1	1	0.778
6	2	1	3	3	1	2	2	2.101
7	3	1	2	1	3	2	3	2.804
8	3	2	3	2	1	3	1	1.539
9	3	3	1	3	2	1	2	1.608
10	1	3	3	1	2	2	1	1.434
11	1	1	1	2	3	3	2	2.496
12	1	2	2	3	1	1	3	2.084
13	2	3	2	1	1	3	2	3.216
14	2	1	3	2	2	1	3	2.044
15	2	2	1	3	3	2	1	1.232
16	3	2	3	1	3	1	2	1.468
17	3	3	1	2	1	2	3	3.216
18	3	1	2	3	2	3	1	1.148
k_{1j}	2.404	1.959	2.372	2.434	2.220	1.524	1.215	
k_{2j}	2.315	2.215	2.080	2.087	2.220	2.206	2.223	
k_{3j}	1.964	2.508	2.231	2.162	2.263	2.953	3.244	
R_j	0.440	0.549	0.292	0.347	0.063	1.429	2.029	

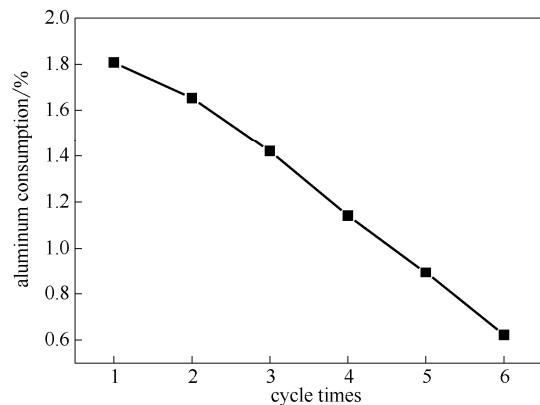


图 16 槽液重复使用对铝耗的影响

Fig.16 Effect of bath reuse on aluminum consumption

比, 包括工艺时间、工艺槽数、预处理后表面形貌和铝耗 4 个方面。可以看出, 无氟无铵铝合金表面预处理新工艺操作时间比传统碱蚀和酸蚀工艺分别缩短了 23% 和 31%。对比 1.3 节与 1.4 节可以发现, 新工艺没有单设除油步骤, 实现了在碱性条件下, 除油、去机械纹、起砂一体化工艺集成, 大幅度缩短了工艺流程, 工艺用水量也大幅降低。与传统碱蚀工艺比较, 铝耗降低 71% 左右, 与传统酸蚀工艺

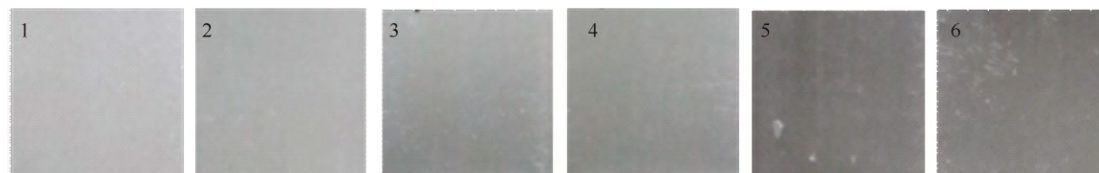
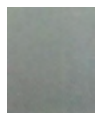
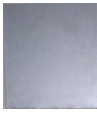
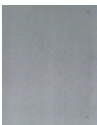


图 17 槽液重复使用对铝型材表面形貌的影响

Fig.17 Effect of batch reuse on surface appearance of aluminum profile

表 3 新工艺与传统碱蚀与酸蚀工艺比较

Table 3 New process compared with traditional acid etching and alkaline etching process

Item	Time/min	Solts numbers	Photo	Morphology description	Aluminum consumption/%	Time reduction/%	Slot number reduction
novel process	20	6		better surface leveling, obvious surface-sugaring	2.0	—	—
traditional alkaline etching process	26	9		better surface leveling, medium surface-sugaring	7.0	31	3
traditional acid etching process	29	12		obvious surface-sugaring, better surface leveling	2.0	23	6

铝耗水平相近。采用无氟无铵预处理新工艺得到的铝合金表面整平、起砂效果好，与传统酸蚀工艺得到的砂面效果相当，优于传统碱蚀工艺得到的砂面效果。因此，无氟无铵铝合金表面预处理新工艺与传统酸蚀和碱蚀工艺相比，在降低污染、降低水耗、提高铝资源利用率、提高效率等方面有明显优势。

3 结 论

本文针对铝合金表面预处理传统工艺中存在的污染严重、水耗高等问题，研究开发了无氟无铵铝合金表面预处理新工艺。考察了碱性药剂配方组成及浓度和温度、时间条件对铝耗和型材表面形貌的影响。正交实验结果表明，最佳药剂配方为： Na_2CO_3 ($80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)， NaOH ($8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)， Na_2SO_4 ($25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)， Na_3PO_4 ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)， SDS ($0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)，甘油 ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。最佳操作条件为： 55°C ， 10 min 。新工艺经过“预处理-中和”两个步骤，预处理后的铝合金表面整平、起砂效果好，铝耗仅为 2.0%。新工艺起砂效果优于传统碱蚀工艺，与传统酸蚀工艺细腻砂面相近。新工艺铝耗比传统碱蚀工艺降低

约 71%，与传统酸蚀工艺相近。新工艺全流程时间为 20 min，比传统碱蚀工艺和酸蚀工艺分别缩短了 23% 和 31%。新工艺不仅从工艺源头消除了氟和氨氮污染，还实现了除油-起砂-去机械纹等多功能一体化工艺，具有低污染、低铝耗、低水耗、短流程、高效率等优点，兼具环境友好和资源节约等优势。

References

- [1] Hamdy A S, Beccaria A M, Traverso P. Corrosion protection of aluminium metal-matrix composites by cerium conversion coatings [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2002, **34** (1): 171-175
- [2] Mondolfo L F. Aluminum Alloys: Structure and Properties [M]. London: Butterworths, 1976
- [3] Critchlow G, Brewis D. Review of surface pretreatments for aluminium alloys [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1996, **16** (4): 255-275
- [4] Liu, M, Song G L. Impurity control and corrosion resistance of magnesium-aluminum alloy [J]. *Corrosion Science*, 2013, **77**: 143-150
- [5] Johansen, H D, Brett C, Motheo A J. Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings [J]. *Corrosion Science*, 2012, **63**: 342-350
- [6] Zhou Tonglei (周同磊), Pan Mingchun (潘明春), Xu Youli (徐有力).

- Aluminium and aluminium alloy surface pretreatment [J]. *Modern Components* (现代零部件), 2008 (5): 68-68
- [7] Yuan Xiang (袁翔), Lou Yonggang (娄永刚). Current status and development of surface treatment technology for architectural aluminum alloy [J]. *Hunan Nonferrous Metals* (湖南有色金属), 2012, **28** (3): 53-56
- [8] Ji Tiaohe (暨调和). Effect of degreasing, alkaline etching and brightening on oxidation quality of shaped aluminium material [J]. *Plating & Finishing* (电镀与精饰), 1999, **21** (5): 27-30
- [9] Zhu Zufang (朱祖芳). Aluminum Alloy Surface Treatment Film Properties and the Test (铝合金表面处理膜层性能及测试) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012
- [10] Xiao Zuodong (肖作栋), Zou Qun (邹群), Huang Qing'an (黄清安). New pretreatment technology for anodization of aluminum alloys [J]. *Journal of Materials Protection* (材料保护), 2004, **37** (2): 28-29
- [11] Xiong Yingming (熊映明), Xiong Shuo (熊朔). Aluminum alloy bright pickling process [P]: CN, 1970839. 2007-05-30
- [12] Zhang Hua (张华). Acid treatment technology of aluminium alloy shaped materials before anodic oxidation [J]. *Plating & Finishing* (电镀与精饰), 2009, **31** (10): 24-25
- [13] Li Bo (李波). Research and application of acid corrosion process of aluminium alloy profile [J]. *Light Alloy Fabrication Technology* (轻合金加工技术), 2001, **29** (11): 36-38
- [14] Zhang Hong (张宏), Zhang Liaoyuan (张燎原). Profile grit of aluminum product [J]. *Light Alloy Fabrication Technology* (轻合金加工技术), 2001, **29** (11): 39-41
- [15] Li Xiancheng (李贤成). Sand finishing treatment of aluminum and its alloy [J]. *Plating & Finishing* (电镀与精饰), 2010, **30** (3): 42-43
- [16] Yang Ding (杨丁), Huang Yunzhu (黄芸珠), Yang Jue (杨崛). Aluminum Alloy Surface Treatment Technology (铝合金表面处理技术) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 11-65
- [17] Zhu Zufang (朱祖芳). Technology of Anodic Oxidation and Surface Treatment on Aluminum Alloy Technology (铝合金阳极氧化与表面处理技术) [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 29-45
- [18] Xiong Yingming (熊映明). Fluoride and ammonium-free aluminum alloy four-in-one surface pretreatment technology and reagent combination full recovery and wastewater zero discharge system. Aluminum [OL]. http://www.albiz.cn/tech/display.php?pid=24&news_id=441
- [19] Xiong Yingming (熊映明), Xiong Shuo (熊朔), Liu Qingfen (刘庆芬), Li Changqun (李昌群). Aluminum alloy four work slot and medicament full recovery and wastewater zero discharge surface pretreatment system [P]: CN, 102021595. 2011-04-20
- [20] Zhou Dinghua (周鼎华). Aluminum alloy surface treatment technology of new progress [J]. *Heat Treatment Technology and Equipment* (热处理技术与装备), 2006, **27** (4): 10-15