

封闭处理对铝合金硬质阳极氧化膜防护性能的影响研究

钱建才^{1,2}, 邹洪庆^{1,2}, 马春华³, 方敏^{1,2}, 许斌^{1,2}, 吕基成^{1,2}

(1.西南技术工程研究所, 重庆 4000039; 2.国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 4000039;
3.南阳师范学院 机电工程学院, 河南 南阳 473061)

摘要: **目的** 研究不同腐蚀环境条件下, 封闭处理对铝合金硬质阳极氧化膜防护性能的影响规律。**方法** 采用中性盐雾、酸性盐雾试验方法进行加速试验, 对无划痕试样腐蚀外观和附着力以及有划痕试样的腐蚀形貌等进行检测和考核分析。**结果** 获得了4种铝合金材料硬质阳极氧化膜层在不同试验环境条件下的防护性能、腐蚀失效、附着力变化以及抗腐蚀扩展性能等试验数据。**结论** 封闭处理能够提高铝合金硬质阳极氧化膜层的耐蚀性, 改善硬质阳极氧化膜层的耐腐蚀扩展性, 同时有助于解决硬质阳极氧化膜层与有机涂层附着力降低的问题。

关键词: 铝合金; 耐蚀性; 中性盐雾试验; 酸性盐雾试验; 硬质阳极氧化; 封闭处理

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.12.013

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)12-0080-06

Effects of Sealing Treatment on Protective Properties of Hard Anodic Oxide Coatings on Aluminum Alloy

QIAN Jian-cai^{1,2}, ZOU Hong-qing^{1,2}, MA Chun-hua³, FANG Min^{1,2}, XU Bin^{1,2}, LYU Ji-cheng^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China; 2. China Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Chongqing 400039, China;
3. College of Mechanical and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

ABSTRACT: Objective To find out the effect of sealing treatment on the protective performance of hard anodic oxide coating on aluminum alloy under different corrosion conditions. **Methods** Neutral salt spray test (NSS) and copper-accelerated acetic acid salt spray test (CASS) were adopted for accelerated test. The corrosion morphology of scratched samples and the corrosion appearance and adhesion strength of non-scratched samples were examined and analyzed. **Results** Protective properties, corrosion failure, adhesion change and anti-corrosion propagation performance of hard anodic oxide coating on four kinds of aluminum alloy materials under different test environments were obtained. **Conclusion** Sealing treatment can improve the corrosion resistance of hard anodic oxide coatings, improve the anti-corrosion propagation performance of hard anodic oxide coatings, and help to solve the problem of low adhesion between hard anodic oxide coatings and organic coatings.

KEY WORDS: aluminum alloy; corrosion resistance; NSS; CASS; hard anodizing; sealing treatment

收稿日期: 2019-07-07; 修订日期: 2019-06-13

基金项目: 河南省自然科学基金项目(162300410207)

作者简介: 钱建才(1980—), 男, 河北唐山人, 高级工程师, 主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

随着装备轻量化要求的不断提高, 轻质材料特别是铝合金材料在装备结构材料中所占的比重越来越大^[1-3]。由于在不同使用环境条件下, 不同的铝合金材料经常面临各种腐蚀问题^[4-7], 因此, 如何做好铝合金材料的环境防护设计问题, 已经成为了装备设计过程中必须引起重视的问题。目前, 针对不同的工况环境, 铝合金材料的防护工艺有很多种类, 包括阳极氧化、硬质阳极氧化、微弧氧化、化学转化、有机涂层防护等。其中, 有机涂层防护体系是目前铝合金外露结构件的最重要防护方法。有机涂层防护体系包括铝合金基层、底漆层、中间漆层以及面漆层。其中铝合金基层处理一般采用化学转化膜、阳极氧化膜或硬质阳极氧化处理。如何正确选取铝合金基层处理工艺, 对有机涂层防护体系防护性能有着重要影响。

文中主要通过开展中性、酸性盐雾试验, 对不同铝合金硬质阳极氧化膜层与有机涂层配合使用过程中的耐腐蚀性能以及耐腐蚀扩展性能等进行试验研究。通过对其试验数据、试验现象及腐蚀规律的研究, 对铝合金硬质阳极氧化膜封闭处理的重要作用进行分析。

1 试验

1.1 基材及处理

以装备中经常采用的硬铝(2xxx系)、超硬铝(7xxx系)、防锈铝(5xxx系)及锻铝合金(6xxx系)为主要研究对象, 并分别选取 2A12 铝合金、7075 铝合金、5A06 铝合金以及 6063 铝合金为代表材料。所选材料主要成分见表 1。

表 1 材料主要合金元素含量

材料牌号	Si	Mn	Cu	Mg	Zn	Fe	%
2A12	0.5	0.3~0.9	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3	0.5	
5A06	0.4	0.5~0.8	0.1	5.8~6.8	0.2	0.4	
6063	0.2~0.6	0.1	0.1	0.45~0.9	0.1	0.35	
7075	0.4	0.3	1.2~2.0	2.1~2.9	5.1~6.1	0.5	

所有试样规格为 200 mm×100 mm×3 mm, 并采用剪板机进行剪切。剪切完成后, 采用铣削的方式, 对铝合金基材表面及周边部分进行加工处理, 去除铝合金表面包铝层及缺陷。经铣削处理后的铝合金样板表面粗糙度 $Ra \leq 1.6 \mu\text{m}$ 。然后分别对试样进行脱脂(于丙酮中浸泡 2 min 后用脱脂棉擦拭干净)、水洗、碱洗(50 g/L NaOH+5 g/L 葡糖酸钠, 50~60 °C, 30~60 s)、水洗、酸洗出光(300 ml/L HNO₃, 室温, 3 min)、水洗等处理。

1.2 试样制备

制备硬质阳极氧化膜(以下简称硬氧膜)的溶液配方为 180.0 g/L 硫酸+ 12.0 g/L 硫酸铝+ 15.0 g/L 丙三醇。工艺条件: 溶液温度为-5~-2 °C, 电流密度为 2.5 A/dm², 时间为 70 min, 涂层厚度约 30 μm。

铝合金硬氧膜分为未封闭处理和封闭处理两类: 未封闭处理膜层制备完成后经过水洗、烘干处理; 封闭处理膜层制备完成后经沸水封闭处理 30 min。

制备完成的膜层, 采用喷涂的方式, 在其表面制备一层均匀的有机涂层。涂料种类是 TH06-27 通用标准底漆(环氧类), 涂层厚度约 30 μm。试样的制备工艺及编号见表 2。

划痕制备: 根据试验设计, 试样分为有划痕试样和无划痕试样两类。其中有划痕试样采用划痕工具, 在试样表面制备“⊥”划痕, 划痕与样板每一条边间隔至少 25 mm。划痕应为透过硬氧膜至铝合金基材的直

线, 两条划痕相互垂直且不交叉, 基材划痕宽度为 0.3~1.0 mm。

表 2 试样的制备工艺及编号

材料	试样编号	制备工艺
2A12	Z73	硬氧不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z74	硬氧封闭/TH06-27 通用标准底漆
5A06	Z53	硬氧不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z54	硬氧封闭/TH06-27 通用标准底漆
6063	Z63	硬氧不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z64	硬氧封闭/TH06-27 通用标准底漆
7075	Z23	硬氧不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z24	硬氧封闭/TH06-27 通用标准底漆

1.3 方法

采用德国 EPK 公司的 MiniTest600 涂镀层测厚仪检测膜层厚度。采用 FY-10E 盐雾试验机, 按照 GB/T 1771 的要求进行中性盐雾试验, 样品放置于与垂线呈 25°角的试验样架上, 采用连续喷雾方式, 试验温度为(35±2) °C, 氯化钠质量浓度为(50±5) g/L, pH 为 6.5~7.2, 盐雾沉降量为(1.5~1.6) mL/(80 cm²·h)。采用 FY-06E 盐雾试验机, 按照 GB/T 10125 中的要求进行铜加速乙酸盐雾试验, 样品放置于与垂线呈 25°角的样架上, 采用连续喷雾方式, 试验温度为 50 °C, 氯化钠质量浓度为 49~52 g/L, 氯化铜质量浓度为 0.26

g/L, pH 为 3.15~3.21, 盐雾沉降量 1.6 为 mL/(80 cm²·h), 每隔一定时间对试样的腐蚀情况进行检测并记录。试验完成后, 未划线试样按照 GB/T 1766 对试验后试样性能进行检测, 如果综合等级 ≥ 5 级, 则停止试验; 划线试样按照 GB/T 1771 对试样腐蚀宽度进行检测。按照 GB/T 9286 检测试样的附着力。

2 结果与分析

2.1 腐蚀外观

试样经过 3000 h 中性盐雾试验考核后的检查结果见表 3。可以看出, 硬质阳极氧化表面涂覆有机涂

表 3 试样(不划线)经 3000 h 中性盐雾试验后的检查结果

材料	试样编号	起泡	生锈/白锈	开裂	剥落
2A12	Z73	1 (S5)	0	0	0
	Z74	0	0	0	0
5A06	Z53	0	0	0	0
	Z54	0	0	0	0
6063	Z63	0	0	0	0
	Z64	0	0	0	0
7075	Z23	0	0	0	0
	Z24	0	0	0	0

层的防护体系在中性盐雾试验条件下具有良好的防护性能, 经过 3000 h 中性盐雾试验考核, 只有 2A12 未封闭处理的硬氧膜产生了 1 (S5) 级的起泡现象, 2A12 铝合金封闭处理的硬氧膜以及 5A06、6063、7075 三种铝合金材料的未封闭处理和封闭处理的硬氧膜均没有产生起泡、生锈(白锈, 下同)、开裂及剥落等腐蚀现象。

试样经过 720、1000 h 酸性盐雾试验考核后的检查结果见表 4。可以看出, 经过 720 h 酸性盐雾试验考核后, 未封闭硬氧膜中, 2A12 铝合金产生了 4 (S5) 级的起泡(10%的大泡)和 3 (S4) 级的生锈(14 个锈点), 6063 铝合金产生了 1 (S2) 级的生锈(3 个锈点), 7075 铝合金产生了 1 (S2) 级的生锈(1 个锈点)。5A06 铝合金未封闭硬氧膜以及所有四种铝合金封闭处理的硬氧膜均没有产生起泡、生锈、开裂及剥落等腐蚀现象。与 720 h 考核情况相比, 经过 1000 h 酸性盐雾试验后, 5A06、6063 铝合金未封闭、封闭硬氧膜层均没有产生腐蚀变化。未封闭硬氧膜中, 由于 2A12 铝合金(Z73)在 720 h 试验后, 综合腐蚀等级为 5 级, 因此未继续进行试验, 而 7075 铝合金增加了 1 个锈点, 且锈点面积有所增大, 产生了 1 (S3) 级的生锈(2 个锈点)。封闭硬氧膜中, 2A12、7075 铝合金均产生了 1 (S3) 级的生锈(1 个锈点)。

表 4 试样(不划线)经酸性盐雾试验后的检查结果

材料	试样编号	起泡		生锈/白锈		开裂		剥落	
		720 h	1000 h	720 h	1000 h	720 h	1000 h	720 h	1000 h
2A12	Z73	4 (S5)		3 (S4)		0		0	
	Z74	0	0	0	1 (S3)	0	0	0	0
5A06	Z53	0	0	0	0	0	0	0	0
	Z54	0	0	0	0	0	0	0	0
6063	Z63	0	0	1 (S2)	1 (S2)	0	0	0	0
	Z64	0	0	0	0	0	0	0	0
7075	Z23	0	0	1 (S2)	1 (S3)	0	0	0	0
	Z24	0	0	0	1 (S3)	0	0	0	0

从试验结果可知, 经过 3000 h 中性盐雾试验和经过 720 h 酸性盐雾试验后, 2A12 铝合金试样出现了起泡现象。去除起泡试样表面有机涂层后试样的腐蚀情况如图 1 所示。可以看出, 去除有机涂层后, 试样表面均出现了明显的腐蚀现象, 说明试验过程中产生的起泡现象是由于基体材料腐蚀原因造成的。

从酸性盐雾试验检测结果可知, 2A12 铝合金未封闭硬氧膜在试验进行到 43 h 时即发生了起泡、生锈现象(大、中泡 12 个, 锈点 1 个), 而 6063、7075 铝合金则是在 720 h 时产生腐蚀现象。这表明与其他三种铝合金硬氧膜层相比, 2A12 铝合金硬氧膜层的耐蚀性相对较差。这是由于 2A12 铝合金材料中含有

较多的 Cu 元素, 在硬氧膜层制备过程中极易产生电流集中, 从而对其膜层性能产生较大影响造成的^[8-10]。另外, 从表 4 可以看出, 与其他三种铝合金相比, 5A06 铝合金硬氧膜层在酸性盐雾环境下具有更好的耐蚀性。

2.2 腐蚀扩展性能分析

经 2000 h 中性盐雾试验后, 硬氧膜层试样(划线)划线区的单边腐蚀宽度如图 2 所示。可以看出, 中性盐雾环境条件下, 大部分铝合金硬质阳极氧化膜层具有较好的耐腐蚀扩展性能。经 2000 h 中性盐雾试验后, 未经封闭处理硬氧膜层中只有 2A12 铝合金

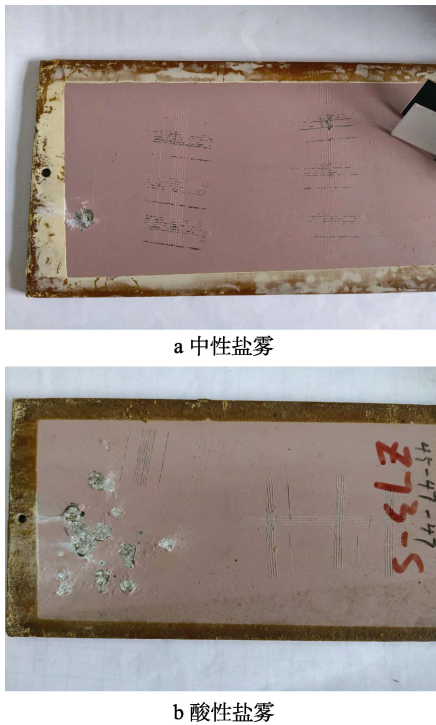


图 1 Z73 起泡试样腐蚀情况

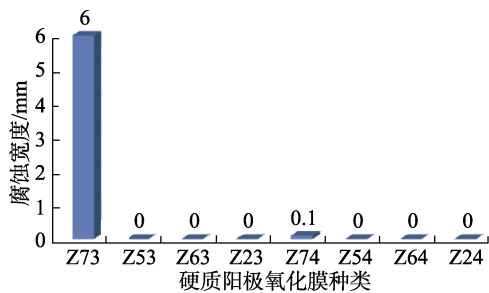


图 2 划线试样经 2000 h 中性盐雾试验后单边最大腐蚀宽度

发生了明显的腐蚀扩展，腐蚀宽度为 6 mm（单边最大腐蚀宽度，下同），7075、6063、5A06 铝合金则没有产生腐蚀扩展。封闭处理的硬氧膜中，只有 2A12 铝合金发生了 0.1 mm 的极轻微腐蚀扩展，其他三种铝合金没有产生腐蚀扩展。

2A12 铝合金腐蚀形貌如图 3 所示。可以看出，2A12 未封闭硬氧膜层为多源性腐蚀扩展，沿划线方向，产生多点腐蚀扩展现象，腐蚀形貌呈片状，而封闭处理的硬氧膜层只有 1 个地方产生了轻微点状腐蚀。

经 288 h 酸性盐雾试验后，硬氧膜层试样（划线）划线区的单边腐蚀宽度如图 4 所示。可以看出，经 288 h 酸性盐雾试验后，2A12、5A06、7075、6063 铝合金硬氧膜层（封闭、未封闭）均产生了腐蚀扩展现象。其中，未封闭硬氧膜中，7075 铝合金腐蚀扩展最严重，腐蚀宽度为 7.3 mm，其次是 6063、2A12、5A06，腐蚀宽度分别为 2.5、1.6、0.7 mm；封闭处理硬氧膜腐蚀扩展相对较轻，最严重的是 2A12 铝合金，

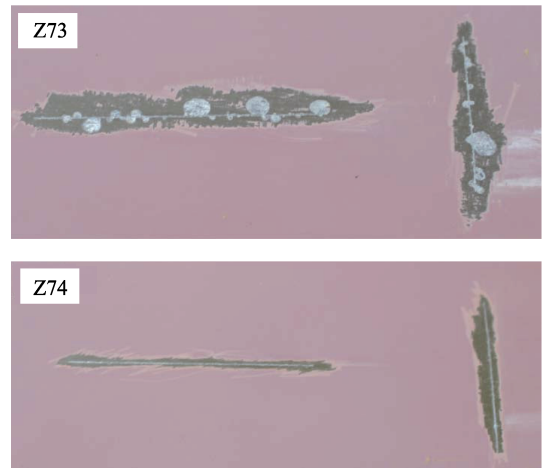


图 3 试样（划线）经中性盐雾试验（2000 h）后的腐蚀形貌

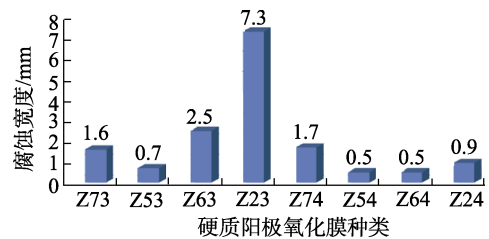


图 4 划线试样经 288 h 酸性盐雾试验后的单边最大腐蚀宽度

腐蚀宽度为 1.7 mm，然后是 7075、6063 和 5A06，腐蚀宽度分别为 0.9、0.5、0.5 mm。

酸性盐雾试验后，试样的腐蚀形貌如图 5 所示。可以看出，未封闭处理硬氧膜层中，7075 铝合金呈片状或线状腐蚀。其中点 1 和点 2 处的腐蚀程度较轻，

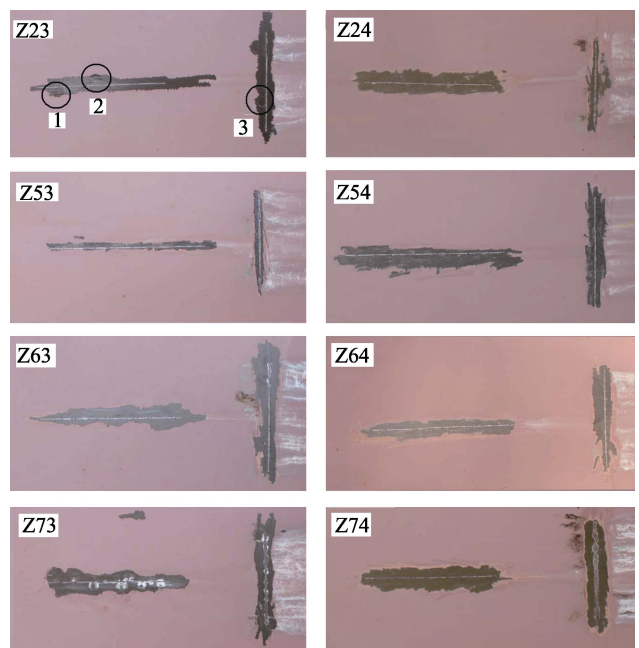


图 5 试样（划线）经 288 h 酸性盐雾试验后的宏观腐蚀形貌

硬氧膜层未完全破坏,在其表面产生了灰状腐蚀产物,从而造成有机涂层的起泡现象,而点3处则产生了明显的深至基体的线状腐蚀。6063 铝合金其主要腐蚀发生在横线末端,硬氧膜层未完全破坏。2A12 铝合金沿竖线方向发生多点腐蚀,硬氧膜层完全破坏。5A06 铝合金主要沿划线部位发生均匀腐蚀。封闭处理的硬氧膜层中,四种铝合金材料主要沿划线部位均匀腐蚀,其中 2A12 铝合金腐蚀相对较严重。

2.3 附着力分析

经过 3000 h 中性盐雾试验后,试样与 TH06-27 附着力的变化情况如图 6 所示。可以看出,未封闭处理的硬氧膜层初始附着力为 1~3 级。经 3000 h 中性盐雾试验后,除 2A12 铝合金附着力保持 3 级不变外,7075 附着力从 2 级降到了 4 级,5A06、6063 则分别从 1 级降到了 3 级。封闭处理的硬氧膜层,初始附着力为 1~2 级,经 3000 h 中性盐雾试验后,7075、5A06、6063 附着力均保持 1 级未变,而 2A12 则由 2 级降到了 3 级。中性盐雾试验后,硬氧膜层与有机涂层附着力下降可能是由于膜层表面活性点与有机涂层中极性基团之间的吸附被渗透侵入的水分子介入和置换取代造成的^[11-13]。

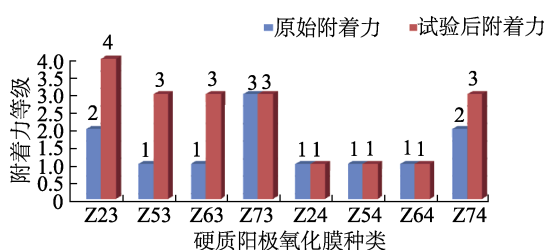


图 6 中性盐雾试验 (3000 h) 前后硬氧膜层与 TH06-27 附着力变化情况

经过 1000 h 酸性盐雾试验后,试样与 TH06-27 附着力的变化情况如图 7 所示。可以看出,与原始附着力相比,经 1000 h 酸性盐雾试验后,未经封闭硬氧膜层中,5A06、6063、2A12 附着力保持不变,7075 降低了 1 级;封闭处理的硬氧膜层中,2A12、6063、7075 均保持 1 级不变,2A12 则从 2 级提高到了 1 级。出现这种现象的主要原因是酸性条件会造成有机涂层与金属表面之间的附着力增加^[14-15]。

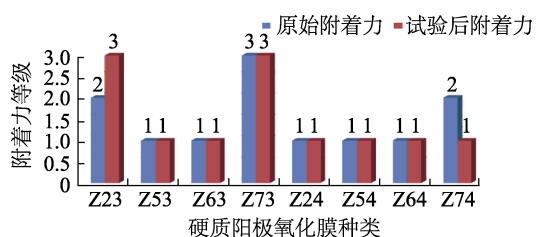


图 7 酸性盐雾试验 (1000 h) 前后硬氧膜层与 TH06-27 附着力变化情况

3 结论

1) 封闭处理对于提高硬氧膜层的耐蚀性能具有重要作用。在中性盐雾试验条件下,未经封闭处理的 2A12 铝合金发生了腐蚀现象,而经过封闭处理的 2A12 铝合金则没有产生任何腐蚀现象。在酸性盐雾条件下,未封闭处理的 2A12 铝合金硬氧膜层在 43 h 即发生了严重腐蚀现象,而封闭处理后,其硬氧膜层的耐蚀性得到了明显提高,与 7075 铝合金相差不大。7075 铝合金硬氧膜层经封闭处理后,将酸性盐雾试验中发生腐蚀的时间提高了近 40%。6063 铝合金未封闭硬氧膜层在 720 h 的酸性盐雾试验后,产生了 1 (S2) 级的生锈;封闭处理后,经 1000 h 的酸性盐雾试验,未发现任何腐蚀现象。

2) 封闭处理能够改善硬氧膜层的耐腐蚀扩展性能。中性盐雾试验条件下,未封闭处理的 2A12 铝合金发生了严重的腐蚀扩展,而封闭处理后只发生了轻微的腐蚀。酸性盐雾条件下,封闭处理也明显提高了 7075、6063 铝合金硬氧膜层的耐腐蚀扩展性能,而 5A06、2A12 铝合金封闭与未封闭硬氧膜层的腐蚀扩展程度相差不大,均比较轻微。

3) 封闭处理不仅能够提高硬氧膜层与有机涂层的附着力,而且能够有助于解决中性盐雾环境条件下,水分子渗入后,硬氧膜层与有机涂层附着力下降的问题。同时也有益于提高酸性盐雾环境条件下硬氧膜层与有机涂层附着力。

参考文献:

- [1] 蹇西昌,杨守杰,张坤,等. 铝合金在运输机上的应用与发展[J]. 轻合金加工技术, 2005, 33(10): 1-7.
- [2] 李龙,吕金明,严安,等. 铝合金装甲材料的应用及发展[J]. 兵器材料科学与工程, 2017(6): 105-113.
- [3] 庞彦国,王祝堂. 铝及铝合金在高新兵器中的应用[J]. 轻合金加工技术, 2018(6): 1-7.
- [4] 李长虹. 5A06 铝合金表面处理工艺缺陷引起的装备环境适应性问题[J]. 环境适应性与可靠性, 2012(1): 19-21.
- [5] 黄领才,刘慧从,谷岸,等. 沿海环境下服役飞机铝合金零件的表面涂层破坏与腐蚀[J]. 航空学报, 2009, 30(6): 1144-1149.
- [6] 苏艳,李凌杰,舒畅,等. 高强铝合金海洋大气环境剥层腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 18-182.
- [7] 鲁远曙,左卫,王玉龙. 海洋性气候电子设备铝合金结构腐蚀防护研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(3): 71-75.
- [8] 钱建才,许斌,邹洪庆,等. 2A12 铝合金硬质阳极氧化及膜层性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 37-40.
- [9] 赵旭辉. 铝阳极氧化膜的电化学阻抗特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.

- [10] 钱建才, 邹洪庆, 许斌, 等. 电解液对 2A12 铝合金硬质阳极氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 40-45.
- [11] LEGGHE E, ARAGON E. Correlation between Water Diffusion and Adhesion Loss: Study of an Epoxy Primer on Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66: 276-280.
- [12] 潘莹, 张三平, 周建龙, 等. 有机涂层的屏蔽作用及其影响因素[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(9): 741-744.
- [13] 杨丽霞, 张三平, 林安, 等. 有机涂层渗水率及金属界面腐蚀的研究进展[J]. 材料保护, 2001, 34(10): 28-30.
- [14] 翟兰兰, 凌国平. 高分子涂层与金属的附着力及其研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(7): 79-81
- [15] MC CAFFERTY E. Acid-base Effects in Polymer Adhesion at Metal Surfaces[J]. Adhesion Sci Tech, 2002, 16(3): 239.