

综述

阳极氧化在铝合金表面粘接技术中的应用综述

黄燕滨¹, 仲流石¹, 宋高伟¹, 李晓明²

(1. 装甲兵工程学院 装备再制造系, 北京 100072; 2. 中国人民解放军71146部队, 山东 潍坊 261041)

摘要: 铝及其合金以优良的特性而被广泛地应用于建筑、交通、机械制造等领域, 作为结构材料需要进行粘接的场合也越来越多。铝合金构件在粘接前需进行表面预处理以提高其表面的粘接性能。介绍了阳极氧化在改善铝合金表面粘接性能方面的应用, 并对其特点、成膜机理、膜层结构及粘接性能等进行了综述。

关键词: 阳极氧化; 铝合金; 表面粘接

中图分类号: TG492 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)03-0071-04

Application of Anodic Oxidation in Surface Bonding Technology of Aluminum

HUANG Yan-bin¹, ZHONG Liu-shi¹, SONG Gao-wei¹, LI Xiao-ming²

(1. Department of Equipment Remanufacturing Engineering, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China;
2. Unit 71146 of PLA, Weifang 261041, China)

Abstract: Aluminum and its alloys are widely used in construction, transportation, machinery manufacturing and other fields for their excellent properties, and they are increasingly needed for bonding as structural materials. In order to improve surface adhesion, aluminum component surface preparation is in need before bonding. The application of anodic oxidation in improving surface adhesive properties of aluminum, anodic oxidation characteristics, film formation mechanism, films structure, and bonding properties were introduced.

Key words: anodic oxidation; aluminum; surface bonding

铝合金构件的连接方式有机械连接、焊接、粘接等。其中, 粘接的连接方式因结构轻、成本低、连接效率高、无钻孔引起的应力集中、不同材料连接无电偶腐蚀等优点而倍受青睐, 特别在航空结构的连接上得到越来越广泛的应用^[1]。

由于铝和空气中的氧亲和力比较强, 即使在干

燥的空气中, 也极易和氧发生化合反应, 表面生成一层2~3 nm厚的无孔非晶态 Al_2O_3 ^[2]。这种自然氧化膜非常薄而且容易破损, 在酸性或碱性条件下都会迅速溶解, 因此导致铝合金构件的粘接强度较弱^[3]。因此, 铝合金构件在粘接前需进行表面预处理, 去掉其表面层物质, 避免在其弱氧化层上粘接。通过改变

收稿日期: 2012-01-11

作者简介: 黄燕滨(1961—), 男, 北京人, 教授, 主要从事装甲装备的腐蚀与防护。

表面形貌,增加表面积和提高表面能,增强粘接界面上的机械啮合作用^[4]。

1 铝合金表面预处理

铝合金的表面预处理技术是一系列机械和化学表面预处理工艺与成膜处理工艺的搭配和组合^[5]。表面预处理工艺有机械法(包括喷砂、刷光、抛光等)和化学法(包括酸蚀、脱脂、碱洗、出光等)。铝合金的表面成膜技术主要有阳极氧化、化学转化、电镀与化学镀等。Gritchlow等^[6]曾对多达41种不同的铝合金表面处理技术对粘接性能的影响进行过全面分析,包括机械打磨、喷砂、蒸汽脱脂、铬酸盐钝化、酸蚀、阳极氧化等,结果表明阳极氧化后粘接接头的耐久性最好。

2 阳极氧化预处理

阳极氧化可以满足多种多样的需求,是目前研究和开发最深入与最全面的技术,也是应用最广与最成功的技术^[7]。波音公司^[8]于1970年和1990年相继开发出磷酸阳极氧化法和硼-硫酸阳极氧化法作为粘接前的预处理工艺,使得铝合金即使在高温高湿的环境下也能保持较高的粘接强度。

2.1 优点

阳极氧化可以使得铝合金表面获得许多优秀的品质^[9-10]:1)耐蚀性好;2)耐磨性好,以硬质阳极氧化为例,其膜层硬度约为基体硬度的5倍;3)装饰性好,阳极氧化膜层可以有效保护铝合金抛光表面的金属光泽;4)附着性好,铝阳极氧化膜层可以有效提高铝合金表面的附着力;5)功能性好,利用阳极氧化膜的多孔结构,可以制得超精密分离膜,另外通过在其纳米级微孔中沉积不同性质的功能性微粒,可以得到具有电磁功能、催化功能、传感功能的各种新型功能材料。

2.2 成膜机理

铝合金阳极氧化的成膜机理至今仍未得到完全解释。整个反应过程十分复杂,包括物理变化、化学反应、电化学反应,很难用简单的方式说明阳极氧化

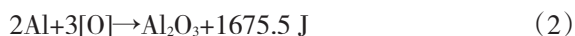
膜的形成机理。公认的成膜过程是由化学反应和电化学反应来控制^[11]。

1) 电化学反应。

阳极的电化学反应是析氧反应:



阳极析出的初生态氧,立即在阳极和铝表面发生化学反应,生成薄而致密的氧化铝膜层,并放出大量的热:



2) 化学反应。

阳极的化学反应是电解液对氧化膜的溶解反应:



这两个过程是相辅相成的,可以看出:电化学反应决定了初生态氧化膜的形成,化学反应决定了氧化膜的溶解。

阳极氧化膜为双层结构:内层是与基体直接结合在一起的薄而致密的阻挡层,外层则是垂直于金属表面生长的、较厚的多孔层。通电后,阻挡层首先生成,随着反应的进行,由于电解液的二次化学溶解作用,氧化膜层的外层形成了蜂窝状的多孔层结构。正是因为该结构的存在,保证了电解液和基体的连通,使得反应能继续下去。随着氧化膜厚度增加,体电阻增大导致发热增大,外层的溶解速度增大,当膜的溶解速度和生长速度一致后,反应趋于平衡。阳极氧化膜的形成过程如图1所示。

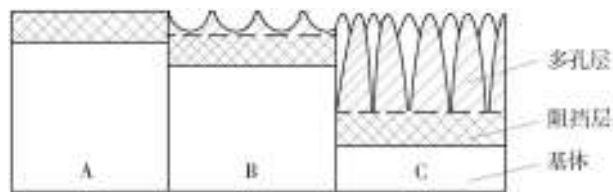


图1 阳极氧化膜的形成

Fig. 1 Schematic diagram of anodic oxide film formation

2.3 膜层结构

根据Keller提出的模型,铝合金阳极氧化膜的微观形貌为如图2所示的中央有圆孔的六方体柱状结构^[12]。该结构具有孔隙率高、孔径基本相等的特点,并且柱状孔没有倾斜,孔与孔之间相互独立,不会因

孔倾斜而发生孔与孔的交错现象。膜的厚度(孔的长度)在孔径的1 000倍以上,孔隙率通常在10%左右^[13]。膜层的厚度取决于电解时间、电流密度和电解液温度等,电解时间越长,电流密度越大,多孔层越厚^[14]。膜层的孔隙率因电解液的种类和氧化工艺条件的不同而有所差异^[15];通过硫酸阳极氧化法制得的多孔膜,每平方微米大约有800个孔(孔径为 $0.015\text{ }\mu\text{m}$,孔隙率为13.4%);用草酸阳极氧化法制得的膜,每平方微米大约有60个孔(孔径为 $0.025\text{ }\mu\text{m}$,孔隙率为8%)。膜层的孔径大小和电解液的种类有关,一般按硫酸膜、草酸膜、铬酸膜孔径依次增大。另外,在氧化期间,采用突然降低电压或突然增加电压的方法,可以得到孔形状发生分支结构氧化膜:当电压突然降低,膜孔在某一个分支点上形成分支;当电压突然增加,膜孔在某一个结点上形成会聚^[16]。



图2 多孔阳极氧化铝

Fig. 2 Schematic diagram of porous anodized aluminum

3 不同阳极氧化预处理对粘接性能的影响

阳极氧化预处理得到的膜层属于高表面能结构,具有较强的吸附性能,对各种染料、盐类、润滑剂、石蜡、干性油、树脂等表现出很强的吸附能力^[15]。采用不同的阳极氧化预处理工艺,铝合金表面生成的膜层具有不同的性能,对粘接性能也有不同的影响。按照电解质溶液的不同,一般将铝合金的阳极氧化预处理工艺分为铬酸阳极氧化、硫酸阳极氧化、草酸阳极氧化、硼酸阳极氧化、磷酸阳极氧化等。

1) 铬酸阳极氧化形成的膜层孔隙度较低、孔径较大、柔韧性强、抗开裂性能好、耐蚀性能好,表现出较好的粘接性能。周鹏^[17]对铝合金粘接接头进行了

铬酸阳极氧化预处理,并将其分别与未经特殊处理的、经碱洗处理的和经丙酮清洗并且砂纸打磨的铝合金粘接接头的粘接性能进行了对比。结果表明,采用铬酸阳极氧化预处理后的铝合金的粘接强度是未经特殊处理的铝合金粘接接头的5倍,是其它处理方法的3倍。

2) 硫酸阳极氧化膜形成的膜层孔隙率较高(10%~15%),吸附性好,膜层较厚,耐磨耐腐蚀性能好。夏宝成等^[18]采用了硫酸阳极氧化的方法,对铝合金试片进行了处理,并考察了其粘接性能。通过阳极氧化预处理,扩大了铝合金表面积,获得了多孔的活性表面,涂以胶粘剂进行粘接后,胶液分子渗入微孔内,不仅能大幅度增加粘接的有效面积,而且还能生成许多“孔锚”,从而使粘接强度得到提高。经硫酸阳极氧化处理后,铝合金试片的粘接性能显著提高,剪切强度提高了71%,剥离强度提高了80%。

3) 草酸阳极氧化形成的膜层孔隙率较低,由于草酸对铝合金及其氧化膜的溶解能力较弱,所以得到的膜层较厚、硬度较高、耐磨性和耐蚀性都比较好。李文刚等^[19]利用硫酸氧化法和草酸氧化法对铝合金进行表面处理,以凯姆洛克(Chemlock)220作为粘合剂,研究了LD7锻铝合金与丁苯橡胶的粘合性能,结果表明:两种方法通过延长氧化时间均可以提高阳极氧化膜的厚度,草酸氧化法适当地升高氧化电压也可以提高氧化膜的厚度;与硫酸氧化法相比,草酸氧化法处理的铝合金与橡胶的粘合力更强,铝合金-橡胶材料的粘合强度随氧化膜厚度的增加而增加。

4) 硼酸阳极氧化形成膜层壁垒型的阳极氧化膜,通常用于电解质电容器,一般不单独用于提高铝合金表面的粘接性能,而是和硫酸阳极氧化等配合使用。据文献报道^[20],硼硫酸阳极化对基体的疲劳性能影响小,明显优于硫酸阳极化,可用于对疲劳性能要求高的铝合金关键件和重要件的粘接。

5) 磷酸阳极氧化形成的膜层孔径比较大,对胶黏剂的吸附作用比铬酸阳极氧化和硫酸阳极氧化更好^[21],但其耐腐蚀性和力学强度比较差。经磷酸阳极氧化处理后,铝合金表面接触角大大减小,为获得最大的机械啮合作用创造了条件^[22]。杨孚标等^[23]采用磷酸阳极氧化对铝合金试片进行了处理并测试了

其粘接性能。经磷酸阳极氧化处理后,铝合金试片粘接表面形成厚度可达90 μm 、凹凸不平的多孔膜。胶粘剂能够进入阳极化铝合金表面孔洞并在粘接界面形成厚度约为20 μm 的过渡层,提高了铝合金粘接副之间的拉剪强度,其最大拉剪强度为45.99 MPa,是未进行阳极氧化处理的3倍,其接头拉剪破坏模式表现为混合破坏。磷酸阳极氧化可在铝合金表面形成多孔的耐水解氧化膜,但粘接前阳极氧化膜中水的含量仍对其粘接性能有一定的影响^[24]。铝合金磷酸阳极氧化膜经过烘干处理后,粘接试样的拉剪强度随烘干温度升高略有增加,而氧化膜经过沸水封闭处理后,由于膜中水的含量很大及封孔处理限制了粘合剂的渗透,导致其拉剪强度和湿热耐久性明显降低。

4 结语

随着国民经济的发展,铝及其合金在人们日常的生产生活中将扮演越来越重要的角色。同时,需要铝合金作为结构材料进行粘接的场合也越来越多。阳极氧化作为铝合金表面改性的重要方法之一,是提高铝合金表面粘接性能的一条有效途径,具有广阔的应用和发展前景。

参考文献:

- [1] 中国航空研究院. 复合材料连接手册[M]. 北京:航空工业出版社,1994:11.
- [2] 陈明安. 铝及铝合金表面处理后的表面特征和粘接特性[J]. 化学与粘合,2001(6):262—267.
- [3] 旷亚非. 铝及其合金材料表面处理研究进展[J]. 电镀与精饰,2000(1):16—20.
- [4] 赵云峰. 表面处理对硅橡胶胶粘剂粘接性能的影响[J]. 化学与粘合,2001(2):49—51.
- [5] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化工艺技术应用手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2007:10—11.
- [6] CRITCHLOW Gw. Review of Surface Pretreatments for Aluminum Alloys[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,1996,16(4):255—275.
- [7] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:8.
- [8] 宫崎洋辅. 航空机制造における阳极酸化処理[J]. 表面技术,1998,49(2):133.
- [9] 李春鸿. 阳极氧化技术在材料功能化方面的应用[J]. 表面技术,1997,26(2):5—7.
- [10] 王为,郭鹤桐,高建平. 铝阳极氧化多孔膜功能化应用的新趋向[J]. 化工进展,1997(4):43—48.
- [11] 杨丁. 铝合金纹理蚀刻技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:86.
- [12] 小野幸子. 铝阳极氧化的展望[J]. 轻金属,1991,40(10):729—736.
- [13] 朱祖芳. 铝阳极氧化的应用[J]. 电镀与涂饰,1991,18(1):40—43.
- [14] 高云震. 铝合金表面处理[M]. 北京:冶金工业出版社,1991:19.
- [15] 崔昌军,彭乔. 铝及铝合金的阳极氧化研究综述[J]. 全面腐蚀控制,2002,16(6):12—17.
- [16] 马胜利. 铝及铝合金阳极氧化膜结构及其应用[J]. 兵器材料科学与工程,1998,21(4):55.
- [17] 周鹏. 铝合金新型连接方法及接头组织性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2006.
- [18] 夏成宝. 铝合金硫酸阳极氧化对胶接性能的影响[J]. 表面技术,2009,38(3):8—9.
- [19] 李文刚. 阳极氧化法处理的铝合金与橡胶粘合性能研究[J]. 新技术新工艺,2008(11):22—23.
- [20] 朱瑞鑫. 环保型表面处理工艺在航空工业领域的应用探讨[C]//2009全国电子电镀及表面处理学术交流会论文集.2009:34—38.(余不详)
- [21] 翁熙祥,梁志杰. 金属粘接技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:99.
- [22] 姜凤. 铝及铝合金阳极氧化后的表面特征和胶接特性[J]. 辽宁师专学报,2006,8(2):33.
- [23] 杨孚标. 铝合金磷酸阳极化及胶接性能分析[J]. 材料工程,2006(2):7—11.
- [24] 张晓丰. 铝合金阳极氧化膜干燥方式对其粘接性能的影响[J]. 化工新型材料,2008,36(1):42—44.
- [25] 韩克. 铝及铝合金硬质阳极氧化的研究进展[J]. 表面技术,2011(5):92—94.
- [26] 庞国星,陈志勇,李忠磊,等. 氧化时间对硬铝合金硬质阳极氧化膜性能的影响[J]. 表面技术,2010(6):94—96.