

铝合金阳极氧化膜防护性能及失效规律研究

钱建才^{1,2}, 邹洪庆^{1,2}, 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 400039; 2.国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究不同腐蚀环境条件下铝合金阳极氧化膜层的防护作用及失效规律。**方法** 采用中性盐雾、酸性盐雾试验方法进行加速试验, 对无划线试样腐蚀外观和附着力以及有划线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** 铝合金材料类型对未封闭处理的阳极氧化膜的耐腐蚀扩展性能影响明显。封闭处理能够提高铝合金阳极氧化膜的综合防护性能。

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

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.03.012

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)03-0058-05

Protective Performance and Failure Behavior on Anodized Aluminum Alloy

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

(1. Southwest Research Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China; 2. China Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To study the protective effect and failure behavior of anodic oxidation film on aluminum alloy in different corrosive environments. **Methods** Accelerated tests were conducted by neutral salt spray test (NSS) and copper-accelerated acetic acid salt spray (CASS). The corrosion morphology of scratched samples and the corrosion appearance and adhesion of non-scratched samples were examined and analyzed. **Results** Protective performance, corrosion failure, changes in adhesion and anti-corrosion propagation performance of anodic oxide coatings of four kinds of aluminum alloy materials in different test environments were obtained. **Conclusion** Types of aluminum alloy have significant effects on anti-corrosion propagation performance of the unsealed anodic oxide coatings. Sealing treatment can significantly improve the comprehensive protective properties of anodic oxide film on aluminum alloy.

KEY WORDS: aluminum alloy; corrosion resistance; NSS; CASS; anodic oxidation; sealing treatment

随着武器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武器装备结构材料中所占的比重越来越大^[1-3]。由于对铝合金复杂环境条件下的腐蚀特征及规律研究得不够深入, 设计及验证过程中考虑的腐蚀因素不够充分, 导致部分装备铝合金环境防护设计不能满足使用要求, 在使用过程中经常出现严重的腐蚀问题^[4-7]。因此, 对铝合金防护体系的细分功能层的防护性能及失效规律

进行深入的研究与验证是铝合金防护体系设计过程中需要迫切解决的重要问题, 必须引起充分的重视。

文中主要通过开展中性盐雾试验、酸性盐雾试验, 重点对 7075、2A12、6063 以及 5A06 四种铝合金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, 并对其试验数据、试验现象及规律进行分析。

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	主要合金元素质量分数/%					
	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

碱洗：50 g/L NaOH、5 g/L 葡糖酸钠，50~60 ℃，30~60 s。酸洗出光：300 ml/L HNO₃，室温，3 min。

1.2 试样制备

阳极氧化膜溶液配方为：硫酸 180.0 g/L，硫酸铝 12.0 g/L，丙三醇 15.0 g/L；工艺条件：溶液温度为 15~18 ℃，电流密度为 1.5 A/dm²，时间为 25 min，膜层厚度约 10 μm。

铝合金阳极氧化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，涂层厚度约 30 μm。试样的制备工艺及编号见表 2。

表 2 试样的制备工艺及编号

材料	试样编号	制备工艺
2A12	Z71	阳极氧化不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z72	阳极氧化封闭/TH06-27 通用标准底漆
5A06	Z51	阳极氧化不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z52	阳极氧化封闭/TH06-27 通用标准底漆
6063	Z61	阳极氧化不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z62	阳极氧化封闭/TH06-27 通用标准底漆
7075	Z21	阳极氧化不封闭/TH06-27 通用标准底漆
	Z22	阳极氧化封闭/TH06-27 通用标准底漆

根据试验设计，试样分为有划线试样和无划线试样两类。其中有划线试样采用划线工具，在试样表面制备“⊥”划线。划线与样板每一条边至少间隔 25 mm，应为透过阳极氧化膜至铝合金基材的直线，两条划线相互垂直且不交叉，基材划线宽度为 0.3~1.0 mm。

所有试样规格为 200 mm×100 mm×3 mm，采用剪板机，按尺寸要求对试样进行剪切。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、水洗、酸洗出光、水洗等处理。

1.3 试验方法

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) ℃，氯化钠质量浓度为(50±5) g/L，pH 为 6.5~7.2，盐雾沉降量(1.5~1.6) mL/(80 cm²·h)。采用 FY-06E 盐雾试验机，按照 GB/T 10125 中的铜加速乙酸盐雾试验要求进行试验。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 ℃，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 mL/(80 cm²·h)。每隔一定时间对试样腐蚀情况进行检测并记录。试验完成后，未划线试验样品按照 GB/T 1766 对试验后试样性能进行检测，划线试验样品按照 GB/T 1771 对试样腐蚀宽度进行检测。按照 GB/T 9286，对试验样板的附着力进行检测。

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，经过 3000 h 中性盐雾试验考核，2A12、5A06、6063、7075 四种铝合金材料封闭处理和未封闭处理的阳极氧化膜均没有产生起泡、生锈（白锈，下同）、开裂及剥落等腐蚀现象。

试样经过 720 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，除了 2A12 铝合金未封闭处理的阳极氧化膜产生了“1（S4）”的生锈情况外（产生了 1 个锈点），5A06、6063、7075 三种铝合金材料的封闭处理和未封闭处

理的阳极氧化膜均没有产生起泡、生锈、开裂及剥落等腐蚀现象。

试样经过 1000 h 酸性盐雾试验考核后的检查结果见表 5。可以看出,经过 1000 h 酸性盐雾试验考核后,2A12、5A06、6063、7075 四种铝合金未封闭处理的阳极氧化膜均产生了腐蚀现象,其中 2A12、5A06 铝合金分别产生了“1 (S4)” 的生锈 (1 个锈点),6063 铝合金产生了“1 (S5)” 的起泡和“1 (S5)” 的生锈 (1 个大泡,3 个锈点),7075 铝合金产生了“1 (S3)” 的生锈 (1 个锈点)。

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	开裂	剥落
2A12	Z71	0	0	0	0
	Z72	0	0	0	0
5A06	Z51	0	0	0	0
	Z52	0	0	0	0
6063	Z61	0	0	0	0
	Z62	0	0	0	0
7075	Z21	0	0	0	0
	Z22	0	0	0	0

表 4 试样 (不划线) 经 720 h 酸性盐雾试验后的检查结果

材料	试样编号	起泡	生锈	开裂	剥落
2A12	Z71	0	1 (S4)	0	0
	Z72	0	0	0	0
5A06	Z51	0	0	0	0
	Z52	0	0	0	0
6063	Z61	0	0	0	0
	Z62	0	0	0	0
7075	Z21	0	0	0	0
	Z22	0	0	0	0

表 5 试样 (不划线) 经 1000 h 酸性盐雾试验后的检查结果

材料	试样编号	起泡	生锈	开裂	剥落
2A12	Z71	0	1 (S4)	0	0
	Z72	0	0	0	0
5A06	Z51	0	1 (S4)	0	0
	Z52	0	0	0	0
6063	Z61	1 (S5)	1 (S5)	0	0
	Z62	0	0	0	0
7075	Z21	0	1 (S3)	0	0
	Z22	0	0	0	0

从中性盐雾试验、酸性盐雾试验结果可以看出,当铝合金材料阳极氧化膜层作为有机防护体系的基底层时,具有良好的防护效果,能显著提高防护体系的防护性能。从 1000 h 酸性盐雾试验结果可以看出,封闭处理能够提高铝合金阳极氧化膜的耐蚀性能,当

未经封闭处理的阳极氧化膜体系出现腐蚀现象时,封闭处理过的阳极氧化膜均没有产生腐蚀现象。

2.2 腐蚀扩展性能分析

试样 (划线) 经 2000 h 中性盐雾试验后,划线区单边腐蚀宽度的检查情况如图 1 所示。可以看出,经 2000 h 中性盐雾试验后,未经封闭处理的 2A12、5A06、7075 铝合金阳极氧化膜发生了明显的腐蚀扩展,而 6063 铝合金未发生腐蚀扩展。中性盐雾试验后,未经封闭处理的 2A12、5A06、7075 铝合金阳极氧化膜的腐蚀形貌如图 2 所示。可以看出,2A12、7075 铝合金均为多点起源腐蚀,而 5A06 铝合金腐蚀起源点较少。其中 2A12 铝合金腐蚀起源点最多,腐蚀扩展最严重。

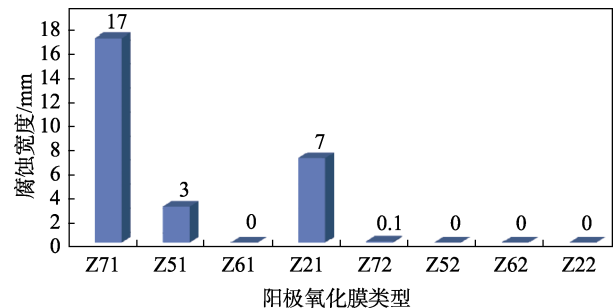


图 1 试样 (划线) 经中性盐雾试验 (2000 h) 腐蚀情况

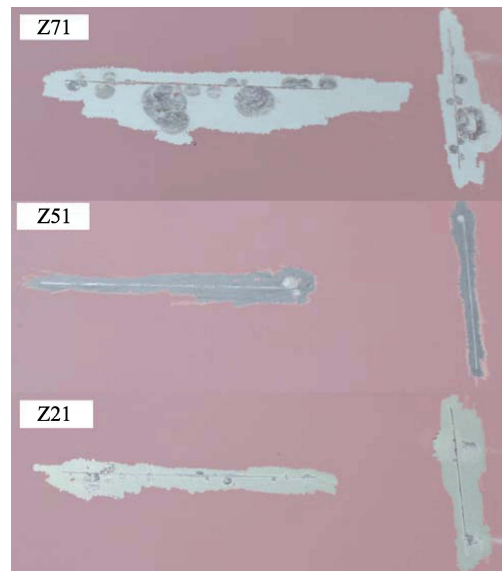


图 2 试样 (划线) 经中性盐雾试验 (2000 h) 后宏观腐蚀形貌

试样 (划线) 经 288 h 酸性盐雾试验后,划线区单边腐蚀宽度的检查情况如图 3 所示。可以看出,经 288 h 酸性盐雾试验后,2A12、5A06、7075、6063 铝合金阳极氧化膜 (封闭、未封闭) 均产生了腐蚀扩展现象。酸性盐雾试验后试样的腐蚀形貌如图 4 所示,可以看出,2A12、7075 铝合金未经封闭处理的阳极氧化膜均为多点起源腐蚀,腐蚀形貌与铝合金划线方向相关。其中,2A12 铝合金沿竖线方向的多数

腐蚀呈线性，而沿横线方向的腐蚀呈片状；7075 铝合金沿竖线方向呈点状腐蚀，沿横线方向呈线性腐蚀。5A06、6063 铝合金未经封闭处理的阳极氧化膜以及 2A12、5A06、7075、6063 铝合金封闭处理后的阳极氧化膜，腐蚀主要沿划线边缘呈点状腐蚀，没有明显的发散性扩展。

从图 1—图 4 中可以看出，铝合金材料类型对未经封闭处理的铝合金阳极氧化膜的耐腐蚀扩展性能具有较大的影响。其中 2A12、7075 铝合金耐腐蚀扩展性能较差，这可能是由于这两种铝合金材料中添加了较多的合金元素，从而影响了铝合金基体以及阳极氧化膜的耐腐蚀性能^[8-10]。经封闭处理后，2A12、5A06、7075 三种铝合金的耐腐蚀扩展现象得到了明

显改善，6063 铝合金与未封闭处理的腐蚀扩展程度相同。可以看出，封闭处理能明显改善铝合金阳极氧化膜耐腐蚀扩展性能。

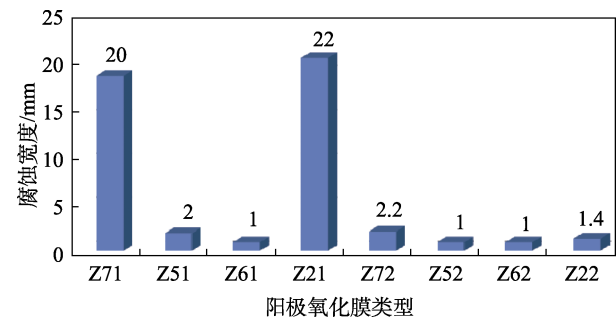


图 3 试样（划线）经酸性盐雾试验（288 h）腐蚀情况

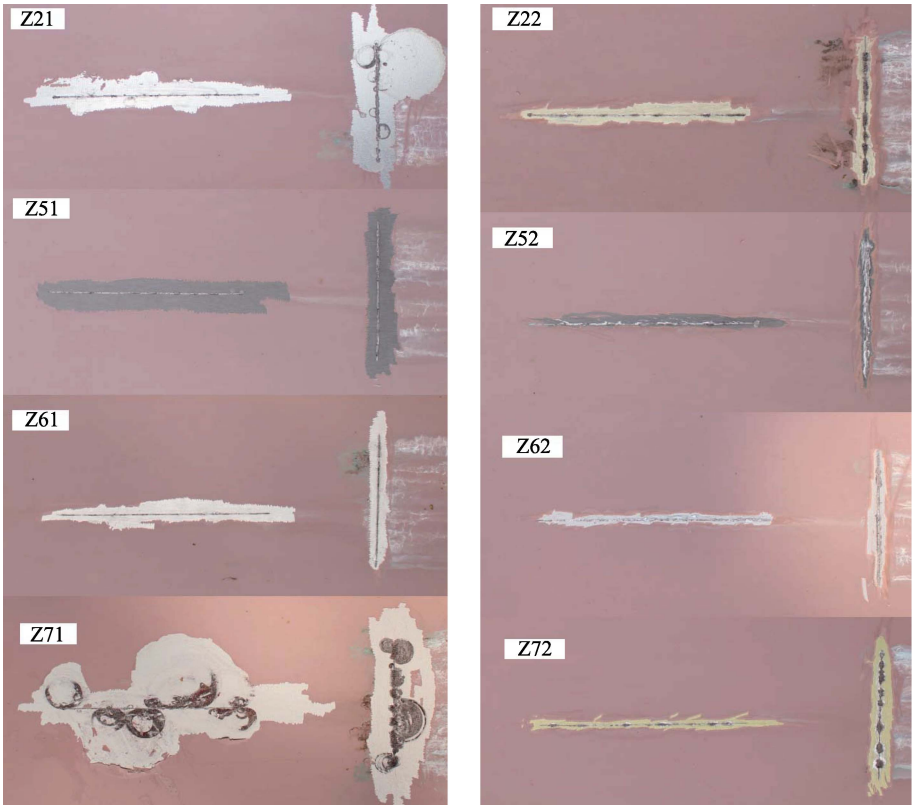


图 4 试样（划线）经酸性盐雾试验（288h）后腐蚀形貌

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 5 所示。可以看出，未经封闭处理的阳极氧化膜的初始附着力较差，为 1~3 级；经 3000 h 中性盐雾试验后，除 5A06 附着力保持不变外，7075 附着力降低了 1 级，2A12、6063 附着力则降低了 2 级。经封闭处理的阳极氧化膜具有较好的附着力，试验前，除 5A06 附着力为 1 级外，其他三种铝合金阳极氧化膜的附着力为 0 级；经 3000 h 中性盐雾试验后，5A06 附着力保持 1 级不变，而 2A12、6063、7075 三种铝合金附着力则降低了 1 级。

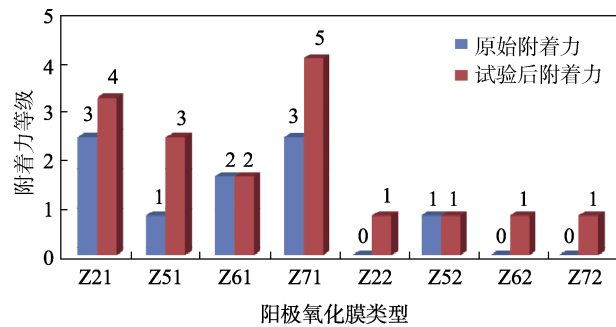


图 5 中性盐雾试验（3000 h）前后阳极氧化膜与 TH06-27 附着力变化情况

中性盐雾试验后,阳极氧化膜层与有机涂层附着力下降可能是由于试验过程中水蒸气通过有机涂层渗透并凝聚在层间界面上,膜层表面的活性点与有机涂层中的极性基团之间的吸附将被水分子的介入和置换取代造成的。相关研究表明,涂层中水气的渗透会导致附着力下降或涂层起泡^[11-13]。

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 6 所示。可以看出,与原始附着力相比,经 1000 h 酸性盐雾试验后,未经封闭的阳极氧化膜中,5A06、6063 附着力保持不变,7075 提高了 1 级,5A06 则提高了 2 级;经封闭处理的阳极氧化膜中,2A12、6063、7075 均保持 0 级不变,5A06 则从 1 级提高到了 0 级。出现这种现象的主要原因可能是因为酸性条件造成的,相关研究表明,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]。

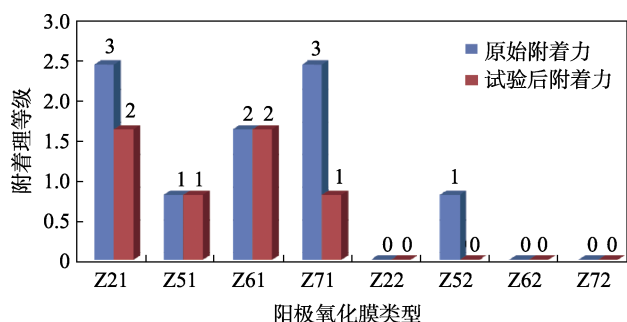


图6 酸性盐雾试验（1000 h）前后阳极氧化膜与 TH06-27 附着力变化情况

3 结论

1) 封闭处理能够提高铝合金材料阳极氧化膜的综合防护性能。经过 1000 h 酸性盐雾试验,未封闭处理的阳极氧化膜均发生了腐蚀现象,而封闭处理的阳极氧化膜均没有发生腐蚀现象;经 2000 h 中性盐雾试验,2A12、7075、5A06 铝合金未经封闭处理的阳极氧化膜均发生了严重的腐蚀扩展,而封闭处理的阳极氧化膜只有 2A12 铝合金发生了极轻微的腐蚀扩展;经 288 h 酸性盐雾试验,2A12、7075、铝合金未封闭处理的阳极氧化膜发生了严重的腐蚀扩展,经封闭处理后,其腐蚀扩展性能得到了明显改善。同时,封闭处理后有机涂层与阳极氧化膜的结合力水平都有了不同程度的提高。

2) 铝合金材料类型对非封闭处理阳极氧化膜的腐蚀扩展性能影响更大。未经封闭处理的 2A12、7075 铝合金阳极氧化膜在中性盐雾试验、酸性盐雾试验中均产生了严重的腐蚀扩展现象,而 5A06、6063 铝合金腐蚀扩展程度相对较轻。

3) 有机涂层与阳极氧化膜的附着力水平是防护体系防护性能的影响因素,但不是决定因素。中性盐雾试验中,封闭处理的铝合金阳极氧化膜试验过程中附着力水平发生了下降,但并没有产生腐蚀现象,而酸性盐雾试验中,其附着力水平没有发生变化,但产生了一定的腐蚀现象。酸性盐雾试验中,6063 铝合金未封闭阳极氧化膜的附着力比 5A06 铝合金的低 1 级,但其抗腐蚀扩展性能相对较轻。2A12、7075 铝合金未封闭阳极氧化膜的抗腐蚀扩展性能差,主要与其材料类型有关,酸性盐雾试验中其附着力有一定的提高,但其腐蚀扩展仍然较严重。

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.