

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.11.008

## 6061 铝合金阳极氧化膜的抗霉菌研究

祁怀伟\*, 吴心元, 王亮兵, 徐涛涛

(天津航空机电有限公司, 天津 300308)

**摘要:** 采用防霉剂对 6061 铝合金阳极氧化膜进行封闭处理, 以提高氧化膜的耐霉菌腐蚀性能。通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对样品的形貌和结构进行了分析, 实验结果表明: 阳极氧化膜经防霉处理后, 表面形成一层以二氧化硅和多硅酸锂为主的干膜, 且膜层与基体结合良好, 可显著提高 6061 铝基材的防霉菌性能。

**关键词:** 6061 铝合金; 防霉剂; 霉菌; 阳极氧化膜; 腐蚀

**中图分类号:** O646      **文献标识码:** A

### Study on the Anti-Mold Performance of 6061 Aluminum Alloy Anodic Oxidation Film

QI Huaiwei\*, WU Xinyuan, WANG Liangbing, XU Taotao

(AVIC Tianjin Aviation Electro-Mechanical Co., LTD., Tianjin 300308, China)

**Abstract:** The anodic oxidation film of 6061 aluminum alloy was closed with mildew inhibitor to improve the corrosion resistance of the film. The morphology and structure of the sample were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results show that a layer of dry film mainly composed of silicon dioxide and lithium polysilicate is formed on the surface of the anodic oxidation film after anti-mold treatment, and the film layer is well combined with the matrix, which could significantly improve the anti-mold performance of 6061 aluminum substrate.

**Keywords:** 6061 aluminum alloy; mold; mildew preventive; AAO; corrosion

金属腐蚀显著影响着各种制品的性能和使用寿命, 并引发严重的环境污染和危害。目前, 金属的腐蚀主要有化学腐蚀、电化学腐蚀以及微生物腐蚀等, 相应的防腐措施有电镀、化学镀、阳极氧化和覆盖保护层<sup>[1]</sup>等, 其中最经济实用的方法就是覆盖保护层, 此方法因操作简单而被普遍应用于各个领域<sup>[2]</sup>。常用的涂层主要有氨基漆、环氧漆、聚氨酯漆<sup>[3,4]</sup>、丙烯酸漆和有机硅聚氨酯涂料等。

铝是地壳中储量最多的元素, 铝及铝合金由于

具有强度高、密度小、导电导热性能强、力学性能优异等优点, 广泛应用于航空航天、汽车、船舶等各个领域<sup>[5,6]</sup>。自然条件下, 铝合金表面会形成一层多孔的氧化膜, 但是并不能很好的抵御恶劣环境的腐蚀。尤其是霉菌的腐蚀。传统的铝合金防霉方法是在涂料中添加防霉剂, 在需要保护的区域涂覆厚度均匀的防霉漆, 或者采用电化学沉积法在铝基底制备出氧化亚铜薄膜等镀层, 利用涂料和镀层中的防霉剂释放有毒物质来杀死微生物从而起到防霉

收稿日期: 2019-08-26

修回日期: 2020-03-19

通信作者: 祁怀伟, qihuaiwei105@126.com

作用,这些有毒物质同样对环境造成污染<sup>[5,7]</sup>。因此需要开发对环境无污染的新型铝合金防霉剂。霉菌在自然界中分布很广,种类繁多,并且在自然环境中不存在单一菌种的环境,而且,霉菌好氧,喜偏酸性环境,只要有可利用的碳源和氮源等营养物质,温度湿度适宜,就可以大量繁殖<sup>[8]</sup>。因此霉菌对金属的腐蚀非常普遍,过程也非常复杂,主要是在营养物充足和有氧环境条件下可以代谢形成多种有机酸,如柠檬酸、琥珀酸和草酸等对金属产生腐蚀。另外还可以形成氧差电池引起进一步腐蚀。许多研究者对可能存在的腐蚀机理也进行了大量的研究。目前,金属材料的防霉性能已经成为衡量产品质量优劣的一个重要指标。

在适宜的条件下,产品或材料长霉与否和程度如何主要取决于产品或材料能否提供足够的营养物质,供给的营养物质越多,长霉也就越快,其抗霉菌腐蚀的能力就越差。硅酸盐具有防腐蚀、耐热性好以及可以与基体良好结合的优点被广泛应用于各种防腐涂料。本文采用了在6061铝合金阳极氧化膜表面覆盖一层以多二氧化硅和多硅酸锂为主的透明保护薄膜,阻断霉菌与金属接触来有效防止霉菌的腐蚀。

## 1 实验方法

### 1.1 防霉封闭处理

将6061铝合金阳极氧化膜浸入型号为ZL-990防霉剂中,室温,10 s后取出,自然风干。ZL-990防霉剂的主要成分为高分子树脂和硅溶胶。

### 1.2 热处理

将6061铝合金阳极氧化膜防霉处理后,置于烘箱中100 ℃和200 ℃分别热处理2h。

### 1.3 形貌和结构测试

采用Hitachi S4800型场发射扫描电镜观察样品的微观形貌,并采用Bruker D-8型X-射线衍射仪对样品进行结构分析。

### 1.4 霉菌试验

霉菌试验的标准为GJB150.10A-2009军用装备实验室环境试验方法第10部分:霉菌试验。霉菌试验箱型号为CEEC-MJ-2250。试验条件:温度 $30.0 \pm 1.0$  ℃,湿度 $95.0 \pm 5.0\%$ ,周期28 d,试验菌种:黑曲霉(AS3.3928)、黄曲霉(AS3.3950)、杂色曲霉(AS3.3885)、绳状青霉(AS3.3875)、球毛壳霉(AS3.4254)和短柄帚霉(AS3.3985)。霉菌试验的外观影响的评定见表1。试样样品为6061铝合金

阳极氧化膜经防霉剂封闭处理后试片,3个平行试验,样品外形、结构完好,符合试验要求的技术状态。

表1 外观影响的评定

Tab.1 Evaluation of appearance effects

生长程度	等级	注释
无	0	材料无霉菌生长。
微量	1	分散,稀少或非常局限的霉菌生长。
轻度	2	材料表面霉菌断续蔓延或松散分布,或整个表面有菌丝连续伸延。但霉菌下面的材料表面依然可见。
中度	3	霉菌大量生长,材料可出现可视的结构改变。
严重	4	厚重的霉菌生长。

## 2 结果与讨论

### 2.1 霉菌试验结果

从外观来看,6061铝合金阳极氧化膜颜色与铝材本色相近,氧化物平整,色泽均匀。经防霉剂封闭处理后,氧化膜表面覆盖了一层透明的薄膜,膜层致密平整均匀,色泽与氧化膜相同。即防霉处理并未改变6061铝合金阳极氧化膜的外观色泽。

霉菌试验需要对照样品检验本次霉菌试验接种有效,本次实验对照样品按照GJB150.10A-2009进行准备,与试验样品同时放入霉菌试验箱。霉菌试验结果见表2。由表2可知,对照样品再7 d后样品表面长霉面积达90%以上,且各单一试验菌种在培养基表面生长正常,因此本次试验霉菌接种有效。霉菌试验28 d后取出试验样品,并检查记录其表面霉菌生长情况,结果见表2和图1。试验结果可知,试验样品基体未发生腐蚀,也无霉菌生长,长霉等级评定为0级。

表2 霉菌试验结果

Tab.2 Fungus test results

样品	试验时间/d	长霉等级	表面变化
对照样品	7	4级	厚重的霉菌生长
试验样品	28	0级	颜色无变化,无霉菌生长

### 2.2 防霉薄膜的结构分析

为分析防霉薄膜的结构,实验中对6061铝合金阳极氧化膜样品进行防霉处理和热处理,并对处理后样品进行X射线衍射分析,实验结果见图2。

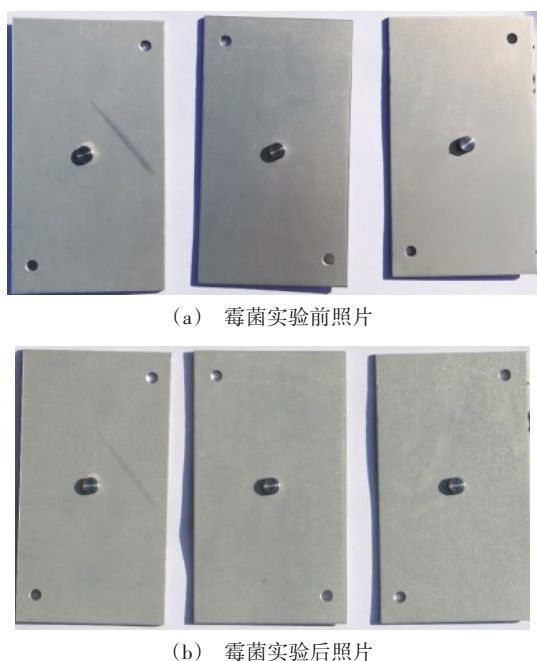


图1 6061铝合金阳极氧化膜霉菌试验前后照片  
Fig.1 Photos of aluminum alloy anodized film samples before and after fungus test

图2(a)是原样品,(b)是经防霉剂封闭之后对应的X射线衍射图谱,(c)和(d)分别是防霉处理后再进行100℃和200℃热处理之后的衍射图谱。如图1(a)所示,样品在 $38.472^\circ$ 、 $44.738^\circ$ 和 $65.133^\circ$ 处出现Al的(111)、(200)和(220)晶面的特征峰(JCP-DS No. 04-0787)。同时在 $24.241^\circ$ 、 $40.121^\circ$ 和 $58.028^\circ$ 出现6061铝合金中 $Mg_2Si$ 的(111)、(220)和(400)晶面的特征峰(JCPDS No. 35-0773)。由图1b可知,经防霉封闭处理后样品在 $20.262^\circ$ 、 $22.962^\circ$ 和 $35.500^\circ$ 处出现 $SiO_2$ 的(100)、(101)和(110)晶面的强衍射特征峰(JCPDS No. 50-1431),此外在 $19.733^\circ$ 、 $24.261^\circ$ 、 $28.935^\circ$ 、 $37.500^\circ$ 和 $40.079^\circ$ 处出现五个特征峰,分别对应于 $Li_2Si_2O_5$ 的(102)、(004)、(104)、(020)和(204)晶面(JCPDS No. 42-0248);而防霉薄膜中的树脂等高分子聚合物可能由于含量较少或者为非晶有机物,没有相应的衍射特征峰。由图(c)和图(d)可知,不同温度热处理后样品中 $Li_2Si_2O_5$ 和 $SiO_2$ 的特征峰的依然存在。此外,100℃热处理后样品在 $16.713^\circ$ 、 $23.328^\circ$ 、 $23.643^\circ$ 和 $28.217^\circ$ 处发现了 $Li_4SiO_4$ 的特征峰(JCPDS No. 24-0650);200℃热处理后样品在 $16.170^\circ$ 、 $21.577^\circ$ 、 $25.742^\circ$ 、 $41.304^\circ$ 和 $47.019^\circ$ 处出现 $Li_6Si_2O_7$ 的特

征峰。

XRD测试结果表明,防霉处理后,在6061铝合金表面形成一层以 $SiO_2$ 和多硅酸锂为主的透明薄膜。热处理并未改变膜层的整体结构骨架。

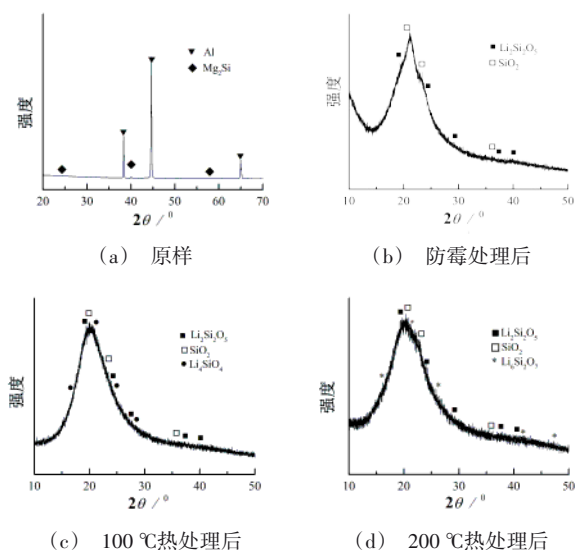


图2 6061铝本色阳极氧化膜的X射线衍射图谱  
Fig.2 X-Ray Diffraction Pattern of Aluminum Anodized Sample

### 2.3 防霉薄膜的形貌分析

实验中对6061铝合金防霉剂处理前后及热处理对前后表现形貌进行观察,结果表明,将经过防霉剂处理的6061铝合金阳极氧化膜经100℃热处理后,样品的外观形貌和色泽并没有发生明显变化,而经过200℃处理后表面颜色发生了较大的变化,由明亮转为发黄,并且出现了大量的褐色斑迹,可能是防霉薄膜中少量的树脂发生分解所致。

图3是6061铝合金阳极氧化膜的原样和经过不同处理后的扫描电镜照片。其中(a)是氧化膜,(b)是经过防霉剂封闭处理后的样品。对比图(a)和图(b)可以明显看出来原氧化膜表明有很多微观凸起,而且分布并不均匀,而经过防霉剂浸泡处理后,氧化膜表面覆盖上透明硬质膜层,使得样品表面更平整。由图(c)可知,100℃热处理对防霉膜层微观形貌几乎未有影响;图(d)可知,200℃热处理后,样品表面平整性变化不大。图(e)是图(d)局部放大照片,从中可以看到样品表面有很多裂纹和微孔,原因可能是高温导致防霉膜层中树脂和高分子聚合物发生分解化学反应,膜层的致密性被破坏,从而导致了表面出现了很多裂纹和微孔。

综上所述,6061 铝合金阳极氧化膜经防霉处理后,表面生成一层平整致密的薄膜,该薄膜可耐温 100 ℃。

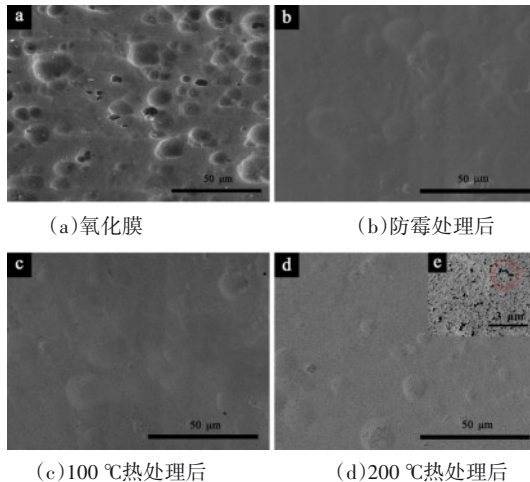


图 3 6061 铝本色阳极氧化膜的扫描电镜照片

Fig.3 Scanning electron micrograph of the anodized aluminum film

## 2.4 防霉机理初探

6061 铝阳极氧化膜属于多孔性膜,在其表面进行封闭防霉处理,干燥后表面形成一层以二氧化硅和多硅酸锂为主的透明的持久保护薄膜。该保护膜与基体结合力良好,具有很好的耐水性,一旦成膜就不会被溶解,可屏蔽无机涂层中残存的亲水基团,而且具有一定弹性,可以杜绝镀层和涂层与空气中水分接触,从而隔绝霉菌生长的第一条件,即水分和湿气。此外,防霉保护膜本身为以二氧化硅和多硅酸锂为主,而不含有霉菌生长所必须的碳素化合物、氮素化合物等有机物、无机盐等营养成分。因此,该防霉剂具有优良的防霉菌性能。

## 3 结论

6061 铝合金阳极氧化膜经防霉剂封闭处理形成一层以二氧化硅和多硅酸锂为主的透明的持久保护薄膜,膜层未影响样品的外观形貌和色泽,氧化膜经防霉剂处理后表面无霉菌生长,薄膜具有优良的防霉菌性能。热处理实验结果表明,虽然在 200 ℃处理 2 h 后,防霉膜层会产生缺陷,但是防霉剂整体结构骨架未发生变化。该防霉膜层在 100 ℃环境中是能够长时间很好的保护基材,说明在非恶劣环境中可以很好的防止霉菌腐蚀。

## 参考文献

- [1] 鲜飞,刘江涛,易亚军,等.电子制造业中的三防涂覆技术[J].电子工艺技术,2015,5:278-280.  
Xian F,Liu J T,Yi Y J,et al. Three-proof coating technology in electronics manufacturing industry [J]. Electronic Process Technology, 2015, 5:278-280(in Chinese).
- [2] 田芳,乔海灵.三防保护涂覆工艺及设备[J].电子工艺技术,2006,2:108-110.  
Tian F,Qiao H L. Three-proof protective coating process and equipment [J]. Electronic Process Technology, 2006, 2:108-110(in Chinese).
- [3] 张立明.印制板组件的三防涂覆及其去除工艺[J].电子工艺技术,2009,3:154-157.  
Zhang L M. Three-proof coating and its removal process for printed board components [J]. Electronic Process Technology, 2009, 3:154-157(in Chinese).
- [4] 王学信,毛广锋.新型环保防腐涂料与应用[J].石油化工腐蚀与防护,2015,6:53-55.  
Wang X X,Mao G F. New environmentally friendly anti-corrosive coatings and their applications [J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 2015, 6: 53-55 (in Chinese).
- [5] 赵立华,段渝平.高强度合金结构钢与高强度铝合金防护层的耐霉性研究[J].装备环境工程,2015,4:82-88.  
Zhao L H,Duan Y P Study on the mildew resistance of high strength alloy structural steel and high strength aluminum alloy protective layer [J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 4:82-88(in Chinese).
- [6] 王刚,金平,谭晓明,等.海洋环境下7B04铝合金腐蚀损伤演化规律研究[J].中国腐蚀与防护学报,2012,4:338-342.  
Wang G,Jin P,Tan X M, et al. Corrosion damage evolution law of 7B04 aluminum alloy in marine environment [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2012, 4:338-342(in Chinese).
- [7] 原瑞霞.电沉积法制备氧化亚铜及其防微生物附着研究[D].青岛:中国海洋大学,2014.  
Yuan R X. Preparation of cuprous oxide by electrodeposition and its antimicrobial adhesion [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014(in Chinese).
- [8] 汪学华.自然环境试验技术[M].航空工业出版社,2003.  
Wang X H Experimental technology of natural environment [M]. Aviation Industry Press, 2003(in Chinese).