

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.07.010

3A21 铝合金本色阳极氧化膜的抗霉菌研究

王宏智¹, 吴心元², 吕成斌³, 魏亚平³, 吕鹏³, 陈君³, 李少亨⁴, 张光伟⁵

(1. 天津大学化工学院应用化学系, 天津, 300350; 2. 天津航空机电有限公司, 天津 300308; 3. 天津市飞鸽集团联合化工厂, 天津 300163; 4. 天津同阳科技发展有限公司, 天津 300384; 5. 天津利群投资有限公司, 天津 301907)

摘要: 本文借助防霉剂 ZL-990 和高温热处理对 3A21 铝合金进行了防霉封闭处理。对材料进行了物理表征和霉菌试验, 讨论了材料的防霉机理。结果表明, 铝合金表面形成了致密平整的薄膜, 其主要成分为二氧化硅和多硅酸锂。该薄膜拥有良好的防水性能, 与镀层和涂层的结合力良好, 隔绝了霉菌生长所需的条件, 因此材料的防霉性能得到了显著的提高。

关键词: 3A21 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 Antifungal Activity of 3A21 Aluminum Alloy Anodic Oxidation Film

WANG Hongzhi¹, WU Xinyuan², LYU Chengbin³, WEI Yaping³, LYU Peng³, CHEN Jun³, ZHANG Guangwei⁴

(1. Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. AVIC Tianjin Aviation Electro-Mechanical Co. Ltd., Tianjin 300308, China; 3. Tianjin Feige Group United Chemical Plant, Tianjin 300163, China; 4. Tianjin Tongyang Technology Development Co. Ltd., Tianjin 300384, China; 5. Tianjin Liqun Investment Co. Ltd., Tianjin 301907, China)

Abstract: In this paper, 3A21 aluminum alloy was treated with anti-mildew by ZL-990 and high temperature heat treatment. Physical characterization and mold test of the material were carried out, and the mildew resistance mechanism of the material was discussed. The results show that the surface of aluminum alloy is dense and flat film, the main components of which are silicon dioxide and lithium polysilicate. The film has good waterproof performance, good adhesion with coating and coating, isolated the conditions needed for mold growth, so the mildew resistance of the material has been significantly improved.

Keywords: 3A21 aluminum alloy; Mildew preventive; Mold; AAO; Corrosion

铝合金有着强度高、密度低以及塑性好等优点, 同时其导电和导热性能优异, 这使得其在交通运输、建筑以及航空航天等领域有着广泛的应用^[1-3]。在

自然条件下, 铝金属表面会生成一层氧化膜来避免其发生腐蚀^[4]。但是该氧化膜在酸性条件下容易被破坏, 丧失保护作用, 此外, 铝金属的电极电位较低,

收稿日期: 2021-04-27

修回日期: 2021-05-25

*通信作者: 王宏智, wanghz@tju.edu.cn

在氧化膜被破坏后材料容易发生电化学腐蚀,加速合金的腐蚀,这大大限制了铝合金的实际应用。未处理的铝合金在恶劣环境下难以长时间使用,为了提高其耐蚀性,延长使用寿命,需要对其进行表面处理等工艺。

微生物腐蚀是电化学腐蚀的一种,其中霉菌对各种合金的腐蚀非常常见,是导致材料失效的一个重要因素。真菌、铁氧化细菌以及硫酸盐还原菌等微生物均可能造成铝合金的腐蚀^[5]。这些霉菌容易在铝合金表面生长,在新陈代谢过程中会产生各种中间产物和最终产物,这些产物可能会引起材料的腐蚀,同时还可能形成氧差电池导致电化学的腐蚀发生,严重可能会导致材料结构被破坏以及相关功能的失效^[6]。因此,对于铝合金的防腐蚀处理需要重点关注其防霉性能。对于合金的防腐蚀处理方法多种多样,其中电镀、阳极氧化以及化学镀等方法已经得到了大规模的应用^[7,8],但是现阶段最为经济实用的方法仍为覆盖保护层。

在涂层中添加防霉剂可以形成抗菌防腐涂层,这会使得铝合金的防霉性能得到提高。相关原理是抑制微生物的生长、杀菌或是隔绝微生物的生长环境,因此其往往借助重金属盐等有毒物质来达到防霉效果。但是这一方法也可能会对环境造成污染,因此开发环境友好的防霉剂就尤为重要。本文利用防霉剂 ZL-990 对铝合金进行了防霉封闭处理,在合金表面形成了纳米 SiO₂ 和多硅酸锂为主的保护薄膜,有效地提高了铝合金的防霉性能,为铝合金的防霉处理提供了思路和依据。

1 实验方法

1.1 防霉封闭处理

将 3A21 铝合金本色阳极氧化膜样品分别浸泡在防霉剂 ZL-990 质量含量为 30~35% 的水溶液中 10 s,拿出后用冷风吹干或自然晾干。

1.2 防霉膜耐热性能和防水性能测试

将 3A21 铝合金本色阳极氧化膜经防霉剂封闭处理后,进行切片,将其分别置于烘箱中 100 °C 和 200 °C 热处理 2 h,然后自然冷却后取出。

在样品表面滴加水滴考察其亲水性能。此外,将所有样品浸泡水中,然后拿出观察样品表面的防霉薄膜是否溶解,考察防霉薄膜的耐水和防水性能。

1.3 形貌和结构测试

分别使用 Bruker D-8 型 X-射线衍射仪和 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜分析待测样品的晶体

结构和微观形貌。

1.4 霉菌试验

采用 CEEC-MJ-225 试验箱依据 GJB150.10A 标准第 10 部分进行霉菌试验。试验条件:温度 30.0±1.0 °C,湿度 95.0%±5.0%,周期 28 d。试验菌种:黄曲霉(AS3.3950)、黑曲霉(AS3.3928)、绳状青霉(AS3.3875)、杂色曲霉(AS3.3885)、球毛壳霉(AS3.4254)和短柄帚霉(AS3.3985)。对 3A21 铝合金本色阳极氧化膜进行防霉剂封闭处理后待用,选取三个外形和结构完好的样品作为三组平行试验的试样样品。按照 GJB150.10A 准备对照样品,霉菌试验开始后将其与试验样品同时放入试验箱。

霉菌试验的外观影响的评定:等级 0,材料无霉菌生长;等级 1,材料微量霉菌生长;等级 2,材料轻度霉菌生长;等级 3,材料中度霉菌生长;等级 4,材料严重霉菌生产。

2 结果与讨论

2.1 霉菌试验结果

对照样品 7 d 后其表面 90% 以上出现厚重的霉菌生长,长霉等级确定为 4 级,证明试验有效。试验样品于 28 天后取出,样品表面无变化,并未有霉菌生长,长霉等级为 0 级。

图 1 为 3A21 铝合金阳极氧化膜霉菌试验前后的外观形貌照片。从外观上看,3A21 铝合金氧化膜平整,且表面色泽均匀。在处理前,其表面形成了一层致密平整均匀且透明的薄膜,说明防霉处理后并未改变氧化膜外观和色泽。霉菌试验后,样品表面外观与试验前基本一致,没有腐蚀现象发生,且霉菌均未生长在基体表面,因此长霉等级确定为 0 级。

2.2 防霉膜的结构分析

图 2 是 3A21 铝合金本色阳极氧化膜经防霉封闭前后的 X 射线衍射图谱,其中(a)图为氧化膜原样

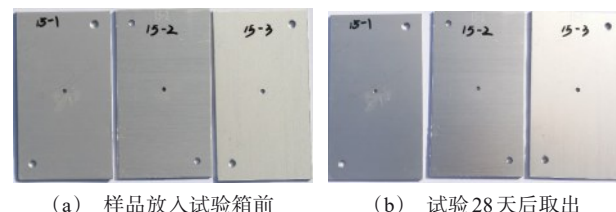


图1 3A21 铝合金本色阳极氧化膜样品霉菌试验前后照片
(三个平行实验样品)

Fig.1 Photos of 3A21 aluminum alloy samples with natural anodic oxidation film before and after mould test (three parallel experimental samples)

品,(b)图为防霉封闭后样品的测试结果。如图(a)所示,氧化膜原样品在 38.472° 、 44.738° 和 65.133° 处出现了高而尖的特征峰,分别对应Al的(111),(200)和(220)晶面(JCPDS No. 04-0787)。由图2(b)可知,经防霉处理后样品在 19.73° 、 24.26° 、 28.94° 、 37.50° 和 40.08° 处出现了 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的(102),(004),(104),(020)和(204)晶面的特征峰(JCPDS No. 42-0248);此外,在 20.26° 、 22.96° 处出现的特征峰主要对应于 SiO_2 的(100),(101)晶面(JCPDS No. 50-1431)。此外,封闭剂中的树脂等高分子聚合物并没有相应的衍射峰出现,这可能是由于其含量较低或是主要以非晶态有机物的形式存在。XRD测试结果表明,在经过防霉封闭处理后,3A21铝合金本色阳极氧化膜表面形成一层结构薄膜,其主要成分为纳米 SiO_2 和多硅酸锂。

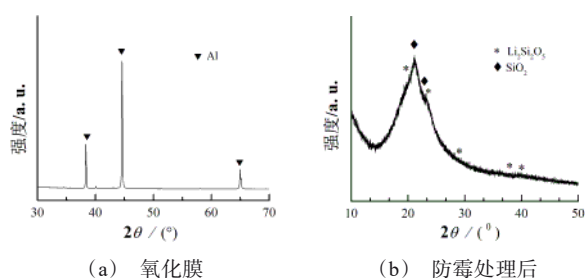


图2 3A21 铝合金本色阳极氧化膜样品的XRD图谱

Fig.2 XRD pattern of 3A21 aluminum alloy sample with natural anodized film

2.3 防霉薄膜的形貌及耐热性能

图3是3A21铝阳极氧化膜样品经不同条件处理后的外观形貌。对比图3(a)和图3(b)可以看出,样品经过防霉处理后,表面形成一层均匀透明的薄膜,对原来样品外观颜色无影响。经过 100°C 处理两个小时后,外观并无明显变化。而经过 200°C 处理两个小时后,可以看出样品表面颜色发黄,且出现了褐色斑点。原因可能是膜层里的树脂和高分子聚合物在 200°C 下发生了化学反应,生成其它产物。可见 200°C 高温环境对膜层产生了一定的影响。

图4是3A21铝合金本色阳极氧化膜原样和在不同条件下处理后样品的SEM测试结果。原样表面的形貌如图4(a)所示,从图中可以看出原样品表面比较粗糙,凹凸不平。样品经过防霉封闭处理后令其自然干燥,SEM测试结果如图4(b)所示,可以看出在样品表面上形成了一层硬质薄膜,因此其表面变得平整。图4(c)、(d)是样品经 100°C 和 200°C

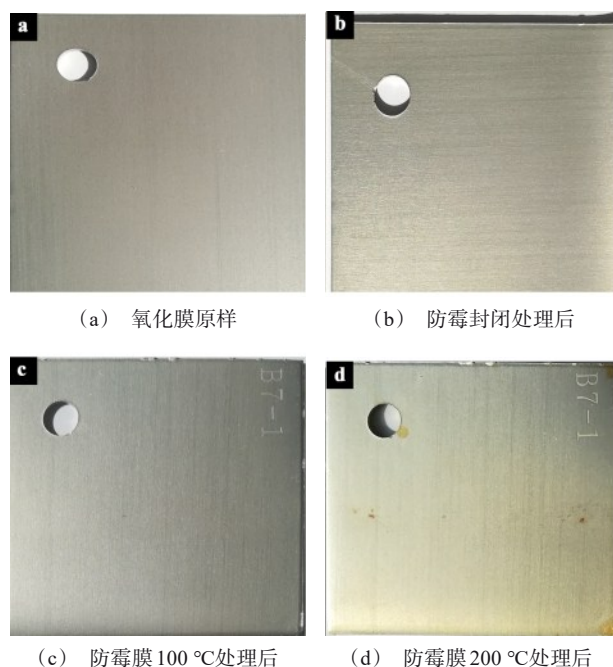


图3 3A21 铝合金本色阳极氧化膜防霉薄膜的热处理前后的外观形貌照片

Fig.3 Appearance morphologic photos of 3A21 aluminum alloy before and after heat treatment with natural anodized film

热处理2 h后形貌。图4c中可以看出,经过 100°C 热处理后,样品表面上的凸起减少了很多,原因可能是高温环境下膜层中的水分进一步蒸发,从而使膜层更加致密,分布更加均匀,从而使表面更趋于平滑。但是继续升高温度至 200°C 后,膜层表面不但不再平整,还出现了一些缺陷和裂纹,见图4(d)。插图e是图(d)的高倍SEM图像,膜层表面呈海绵状,而且存在很多的微孔。这可能是在 200°C 的高温下,表面薄层的树脂、高分子聚合物发生了化学反应,产生了微孔结构,破坏了膜层表面的完整性。

2.4 防水实验

将3A21铝合金氧化膜经防霉处理后的样品晾干后平放,在不同部位各滴一滴去离子水,每个样品滴五滴,密封后静置1个小时。实验发现水滴与样品平面的接触角为钝角,说明防霉涂层具有一定的亲水性能。将水滴吹干后,样品表面没有变化。

然后再将所有将样品浸泡至水中,一小时后取出晾干,结果样品表面的防霉膜层并未溶解或发生裂纹破损的现象,膜层平整完好。说明此防霉膜层具有很好的防水功能。

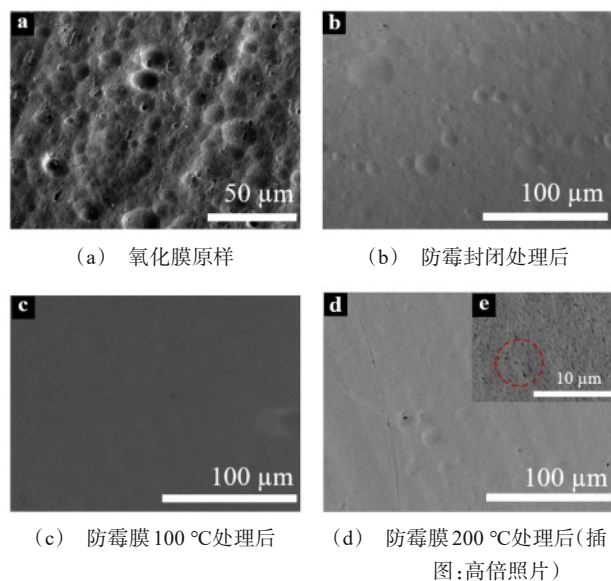


图 4 3A21 铝合金本色阳极氧化膜的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of 3A21 aluminum alloy with natural anodic oxidation film

2.5 防霉机理初探

3A21 铝合金氧化膜进行表面防霉处理,干燥后氧化膜表面形成一层透明不影响外观的薄膜,其主要成分为多硅酸锂和二氧化硅。该薄膜除具有自干性,耐热性能好,对无机涂层中残存的亲水基团起到一定的屏蔽作用,还可以抑制涂层在冷热交替时的收缩。防霉处理后的薄膜一旦形成就不会溶解,因此具有很好的防水功能,且与镀层和涂层结合力良好,杜绝镀层和涂层与水分接触,可提高其隔湿性和阻气性等等,有效的隔绝了水分和湿气,阻止了霉菌在表面的生长。此外,防霉保护膜本身不包含无机盐、氮素化合物、碳素化合物等霉菌生长所需的各种营养成分。因此,经防霉剂封闭处理后,3A21 铝合金氧化膜拥有优异的防霉性能。

3 结论

经过防霉剂处理后,3A21 铝合金本色阳极氧化膜表面均生成一层透明的致密平整的干膜,此膜层具有一定的亲水性和很好的防水功能,且样品的外观形貌和色泽并未发生变化。霉菌试验结果表明,处理后的样品表面无霉菌生长,评定为 0 级。XRD 测试结果表明,防霉层是以纳米 SiO_2 和多硅酸锂为主的保护薄膜。耐热测试结果表明,防霉膜层在 100 °C 环境中是能长时间保护好基材,防止基材发生霉菌腐蚀。

参考文献

- [1] 徐松,刘会彬,尚洪帅. 稀土 Ce 盐在铝合金表面成膜工艺中的研究进展[J]. 天津化工, 2021, 35(2): 1-3.
Xu S, Liu H B, Shang H S. The study progress of rare earth cerium salt in surface film process of aluminum alloy[J]. Tianjin Chemical Industry, 2021, 35(2): 1-3 (in Chinese).
- [2] 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, 12(4): 82-88.
Zhao L H, Duan Y P. Mould resistance of protective layer on high-strength alloy structural steel and high-strength aluminum alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 82-88 (in Chinese).
- [3] 孙佳孝,杨可,王秋雨,等. 5356 铝合金 TIG 电弧增材制造组织与力学性能[J]. 金属学报, 2021, 57(5): 665-674.
Sun X J, Yang K, Wang Q Y, et al. Microstructure and mechanical properties of 5356 aluminum alloy fabricated by TIG arc additive manufacturing[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(5): 665-674 (in Chinese).
- [4] 余美琼. 铝及铝合金表面处理技术新进展[J]. 化学工程与装备, 2008, 6: 84-88+95.
Yu M Q. Recently progress on surface treatment technology of aluminum and its alloys[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2008, 6: 84-88+95 (in Chinese).
- [5] 李晨景. 黑曲霉对 7075 铝合金腐蚀行为的影响及其防护方法的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
Li C J. Effect of aspergillus niger on corrosion behavior of 7075 aluminum alloy and its protection methods[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019 (in Chinese).
- [6] 祁怀伟,吴心元,王亮兵,等. 6061 铝合金阳极氧化膜的抗霉菌研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(11):39-42.
Qi H W, Wu X Y, Wang L B, et al. Study on the anti-mold performance of 6061 aluminum alloy anodic oxidation film[J]. Plating and Finishing, 2020, 42(11): 39-42 (in Chinese).
- [7] 霍品,赵景茂. 在电场作用下稀土元素对铝合金阳极氧化膜的封闭作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1): 1-4.
Huo P, Zhao J M. Sealing effect of REE on anodic film of aluminum alloy under electric filed[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(1): 1-4 (in Chinese).
- [8] 端木慧,李红玲,刘坤. 稀土在金属表面处理工艺中的应用与发展[J]. 广州化工. 2012, 40(20): 14-15.
Duan M H, Li H L, Liu K. Review on the application and progress of rare earth in surface treatment process of metals[J]. Guangzhou Chemical Industry. 2012, 40(20): 14-15 (in Chinese).