

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.006

纳米陶瓷铝合金硼酸-硫酸阳极氧化工艺性能的研究

张晓林^{1,2}, 李相强³, 丁一², 丁雪⁴, 陈喆⁴, 刘剑^{4*}

(1. 西南交通大学 电气工程学院, 四川 成都 610000; 2. 中航成飞民用飞机有限责任公司 钣金热表中心, 四川 成都 610000; 3. 西南交通大学 物理科学与技术学院, 四川 成都 610000; 4. 四川大学 机械工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 本次通过硼酸-硫酸阳极氧化工艺在纳米陶瓷铝合金表面制备氧化膜层, 结果表明: 经过硼酸-硫酸阳极氧化后, 纳米陶瓷铝合金基体表面形成了一层连续且耐蚀的氧化膜, 厚度 1.51 μm , 氧化膜层经过 336 h 的盐雾试验后, 腐蚀点点数小于 5 个, 阳极氧化后表面亲水性变好, 氧化膜层与水性底漆具有良好的结合力, 油漆附着力测试达到合格。

关键词: 纳米陶瓷铝合金; 硼酸-硫酸阳极氧化; 盐雾试验; 油漆附着力

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Study on the performance of boric acid-sulfuric acid anodic oxidation process of nano-ceramic aluminum alloy

Zhang Xiaolin^{1,2}, Li Xiangqiang³, Ding Yi², Ding Xue⁴, Chen Zhe⁴, Liu Jian^{4*}

(1. School of Electrical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China; 2. Parts Manufacturing Center, AVIC Chengfei Commercial Aircraft Co., Ltd., Chengdu 610000, China; 3. School of Physical Sciences and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China; 4. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this study, an oxidation film layer was prepared on the surface of nano ceramic aluminum alloy using the boric acid sulfuric acid anodizing process. The results showed that after the boric acid sulfuric acid anodizing, a continuous and corrosion-resistant oxide film with a thickness of 1.51 μm was formed on the surface of the nano ceramic aluminum alloy matrix. After 336 h of salt spray test, the number of corrosion points in the oxide film layer was less than 5, and the surface hydrophilicity increased after anodizing. The oxidation film layer has good adhesion with the water-based primer, and the paint adhesion test meets the requirements.

Keywords: nanometer-ceramic aluminum alloy; boric acid-sulfuric acid anodizing; salt-spray test; paint adhesion

铝合金因具有轻重量, 良好的强度、刚度和塑性, 易加工, 技术成熟和成本较低等特点, 成为常用的轻质金属结构材料, 自 20 世纪以来广泛应用于商

用飞机的结构制造中。铝合金在商用飞机上的用量已占重要地位, 进入 21 世纪以来, 随着航空产业的迅速发展, 对飞机结构件要求更轻、更强、更长寿命,

收稿日期: 2023-06-05

修回日期: 2023-07-10

作者简介: 张晓林(1985—), 男, 硕士, 高级工程师, email: 330704124@qq.com

*通信作者: 刘剑, email: liujian@scu.edu.cn

而铝合金的自身缺陷制约了其更广泛的应用^[1,2]。

当前我国国产大型客机所用新型材料如第三代铝锂合金、碳纤维复合材料等主要来源于国外进口^[3,4]。在国际局势不稳定背景下,先进进口材料的供应稳定性存在不确定性,为我国大型客机研制战略带来风险。王浩伟^[5]采用原位自生技术成功研制出原位自生铝基复合材料(纳米陶瓷铝合金),该材料集铝的轻质、钢铁的刚度、陶瓷的膨胀性、石墨的导热性于一体的新型特种铝基复合材料。纳米陶瓷铝合金的问世,对建立和完善我国航空航天工业尤其是民机产业链,抢占民航客机先进材料领域制高点具有重要战略意义^[6,7]。

阳极氧化工艺可以提高铝合金基体的耐腐蚀性^[8],且阳极氧化后铝合金表面不仅具有优良的物理性能、较高的耐腐蚀性能,而且具有很强的吸附力,着色后,可以获得良好的装饰外观,因此被广泛用于航空、汽车制造领域。铝合金氧化膜的主要成分为 Al_2O_3 ,阳极氧化氧化膜分为阻挡层膜和多孔层膜,1990年美国波音公司 Wong 等人^[9-11]申请了硼酸-

硫酸阳极氧化工艺(BAC5632),硼酸-硫酸溶液未使用含六价铬溶液,具有与铬酸阳极氧化膜相当耐疲劳性能,已在行业中越来越被重视。

1 试验材料及测试方法

1.1 试验材料

本次试验所用基体为纳米陶瓷铝合金 7075-3.5,纳米陶瓷铝合金是一种原位自生纳米陶瓷颗粒增强铝基复合材料,增强相为 TiB₂ 陶瓷颗粒。耐蚀性试片尺寸为 250 mm × 75 mm × 1 mm,油漆附着力试片尺寸为 125 mm × 75 mm × 1 mm。

1.2 试验方法

本次试验工艺流程:溶剂清洗→装挂→碱清洗→冷水洗→温水洗→酸洗→冷水洗→硼酸-硫酸阳极氧化→冷水洗→封闭(稀铬酸盐封闭)→干燥。

表 1 为硼酸-硫酸氧化各个工序的槽液成分及工艺参数,本次阳极化参数为电压 14 V~16 V,温度 24 °C~29 °C,试片表面保持清洁,干燥后,48 h 内喷涂 MS100013 底漆。

表 1 硼酸-硫酸主要工序参数

Tab.1 Main process parameters of boric acid-sulfuric acid

步骤	成分	时间/min
碱清洗	Bonderite C-AK 4215 NCLT Aero	5~15
酸洗	H_2NO_3 Bonderite 2310	5~10
硼酸-硫酸阳极氧化	H_3BO_3 H_2SO_4	18~22
稀铬酸盐封闭	CrO_3 Na_2CrO_4	23~28

1.3 分析方法

本次试验采用荷兰 Phenom G2 台式扫描电子显微镜观察铝合金表面形貌和截面形貌,同时对氧化膜层进行点元素分析。采用接触角测量仪 Germany Dataphysics OCA50 测量阳极氧化前后的接触角。在 ASTM B 117 循环腐蚀盐雾箱进行中性盐雾试验以测试氧化膜的耐腐蚀性能,采用表面从垂直方向倾斜约 6° 连续 336 h 的 5% 盐雾。试验后合格标准:每块不能超过 5 个独立腐蚀点,任一腐蚀点直径不大于 0.8 mm。采用湿性划格法对附着力进行测试。

2 结果与分析

2.1 硼酸-硫酸氧化膜的表面形貌

图 1 显示了不同倍数下纳米陶瓷铝合金 7075-3.5 硼酸-硫酸阳极氧化后的表面形貌,由图 1(a) 观察出氧化膜层连续,无明显裂纹,表面平整,分布不均匀的圆形凹坑。图 1(d) 显示凹坑尺寸最大约 10 μm,深度未超过氧化膜厚度。这是因为封闭前的多孔层氧化膜经过稀铬酸盐封闭后形成了碱式铬酸铝(AlOHCrO_4)或重铬酸铝($(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$),孔壁上会出现一定量氧化铝转变成勃姆石的现象,合理的凹坑数量可以提高膜层与油漆的附着力。

表 2 给出了不同区域的纳米陶瓷铝合金 7075-3.5 硼酸-硫酸阳极氧化膜层表面成分结果。A 区域 (62.22%O、36.27%Al、1.5%S), B 区域 (69.52%O、27.20%Al、1.03%S、0.54%Zn、0.87%Mg、0.68%P), 可以看出纳米陶瓷铝合金经过硼酸-硫酸阳极氧化后表面生成了 Al_2O_3 , 少量的 S 杂质元素为硼酸-硫酸阳极氧化槽液残留, Zn、Mg、P 元素为基体内含元素。

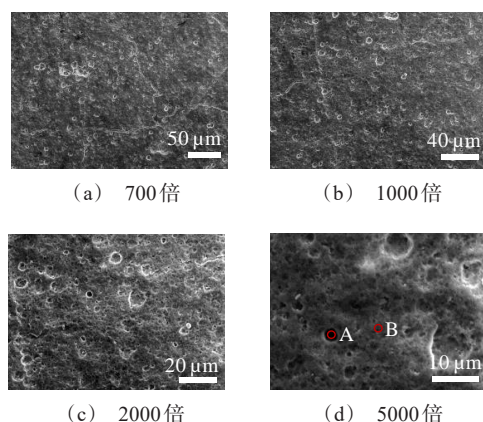


图 1 不同倍数下的表面形貌图

Fig.1 Surface topography at different magnifications

表 2 不同区域阳极氧化膜层表面元素分布

Tab.2 Distribution of elements on the surface of anodizing film in different regions

区域	元素含量/at. %					
	O	Al	S	Zn	Mg	P
A	62.22	36.27	1.5	0	0	0
B	69.52	27.20	1.03	0.54	0.87	0.68

2.2 硼酸-硫酸氧化膜的截面形貌

图 2 所示膜层的截面形貌, 可以观察到基体表

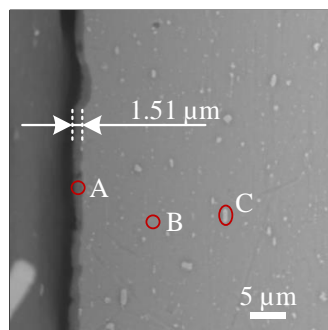


图 2 膜层截面形貌图

Fig.2 Cross-sectional topography of the film

面形成了一层连续的氧化膜层, 氧化膜层厚度 $1.51 \mu\text{m}$ 。表 3 给出了不同区域的元素分布, A 区域 (59.49%O、38.02%Al、0.82%Zn、1.59%Mg) 与表面成分基本保持一致。基体部分 B 区域为纳米陶瓷铝合金的基体相, C 区域 Ti 元素含量高, 为纳米陶瓷铝合金基体中的陶瓷颗粒增强相; 可以看出, 纳米陶瓷铝合金的陶瓷颗粒增强相在基体中均匀分布。

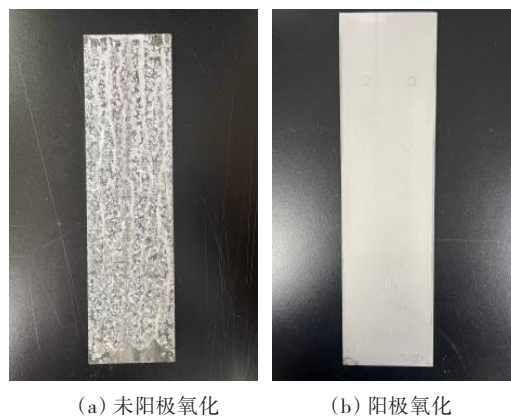
表 3 不同区域阳极氧化膜层截面元素分布

Tab.3 Distribution of elements in different regions of anodizing film cross-section

区域	元素含量/at. %				
	O	Al	Zn	Mg	Ti
A	59.49	38.02	0.82	1.59	0
B	0	93.39	2.27	4.34	0
C	0	67.2	0.92	3.81	28.02

2.3 硼酸-硫酸氧化膜耐蚀性结果

图 3 给出了未经阳极化和经过稀铬酸盐封闭后的纳米陶瓷铝合金 7075-3.5 试片经 336 h 盐雾试验后的宏观照片, 可以观察到未阳极氧化处理的试片表面腐蚀严重, 出现大量腐蚀坑, 表面出现粉末产物。阳极氧化后表面无明显腐蚀痕迹, 说明经过稀铬酸盐封闭的硼酸-硫酸氧化膜层具有优良的耐蚀性能, 可以提高铝合金表面耐蚀性。



(a) 未阳极氧化 (b) 阳极氧化

图 3 腐蚀后宏观形貌

Fig.3 Macroscopic morphology of film after corrosion

图 4 给出了氧化膜表面腐蚀点微观形貌, 试片局部用放大镜观察有 3 个微小的腐蚀点, 图 4(a) 显示腐蚀点尺寸约 $500 \mu\text{m}$, 腐蚀点形貌呈不规则形状, 腐蚀坑内出现腐蚀产物堆积, 高倍数观察下腐蚀点内部出现龟裂状, 且出现更微小的腐蚀点, 尺寸约为 $8 \mu\text{m}$, 在腐蚀过程中氧化膜出现龟裂分别从横向

和纵向延伸,随着盐雾时间的延长,氧化膜逐渐被溶解,腐蚀性离子逐渐穿过氧化膜层到达基体,对基体产生腐蚀,腐蚀产物逐渐从被破坏的氧化膜处堆积、扩散、增厚,出现裂纹。

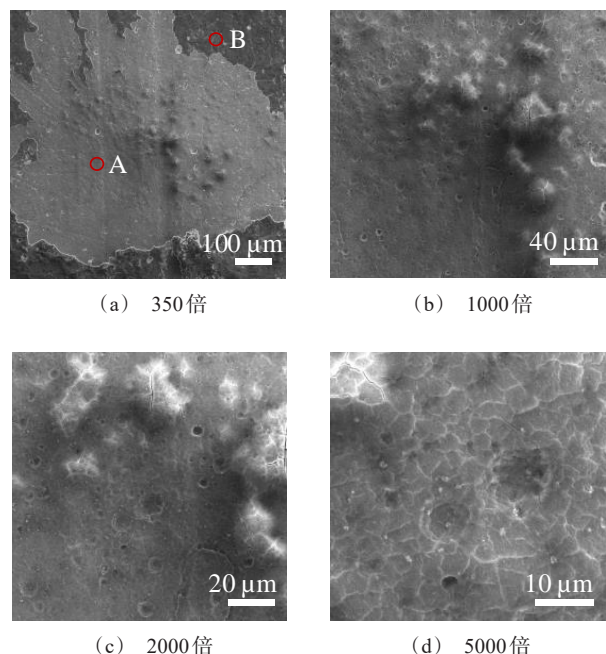


图4 不同倍数下的腐蚀形貌图

Fig.4 Corrosion topography of film at different multiples

表4给出了不同区域的腐蚀点成分,A区域(59.80%O、37.86%Al、0.89%Zn),B区域(71.68%O、27.77%Al、1.03%S、0.89%Zn),腐蚀点处Al含量的增加是表面氧化膜在长时间盐雾腐蚀中溶解导致。

表4 盐雾后不同区域氧化膜层表面元素分布

Tab.4 Distribution of elements on the surface of anodizing film in different regions after salt spray

区域	元素含量/at. %					
	O	Al	S	Zn	Mg	P
A	59.80	37.86	0	0.89	0	0
B	71.68	27.77	1.03	0.55	0	0

2.4 硼酸-硫酸氧化膜的油漆附着力结果

对经过稀铬酸盐封闭后的硼酸-硫酸阳极氧化试片干燥处理后,对试片表面进行喷漆处理,漆层厚度小于20 μm。采用湿性划格法对膜层油漆附着力进行测试,图5给出了两种试片的宏观结果图。图5(a)可以观察到未做阳极化处理的纳米陶瓷铝合金基体,经过划痕测试后表面出现零星点状掉漆现象,

结果不合格;图5(b)显示纳米陶瓷铝合金经过硼酸-硫酸阳极氧化后,未出现掉漆现象,油漆附着力良好,符合划痕实验合格标准。

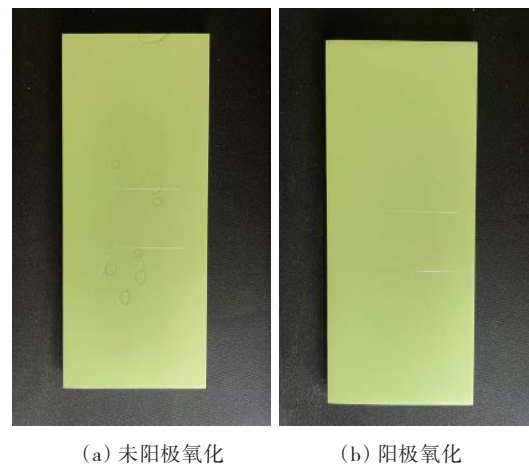


图5 油漆附着力测试结果

Fig.5 Results of paint adhesion test

2.5 硼酸-硫酸氧化膜的亲水试验结果

图6为接触角测量仪测量不同试样表面接触角的测试结果图。图6(a)为未阳极氧化试样,接触角为84.4°,图6(b)为阳极氧化后试样,接触角为53.4°。试样经硼酸-硫酸阳极氧化后接触角减小,由于接触角越大其润湿性越差,液滴接触面积越小,表明阳极氧化后,铝合金试样亲水性变好。

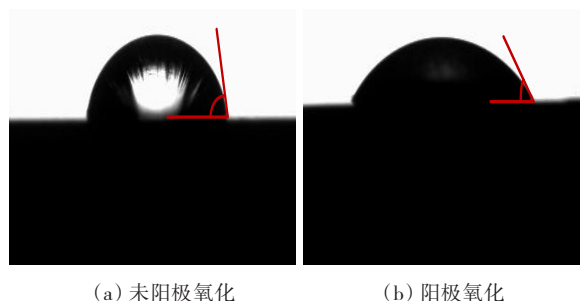


图6 接触角测试结果

Fig.6 Results of contact angle test

3 结论

(1)纳米陶瓷铝合金经过硼酸-硫酸阳极氧化工艺处理后,表面形成了连续且平整的氧化膜(Al_2O_3),氧化膜层表面有不均匀的尺寸小于10 μm的凹坑。

(2)经过稀铬酸盐封闭后,纳米陶瓷铝合金耐腐蚀性能增强,盐雾试验336 h后,氧化膜层腐蚀点

个数小于 5 个,腐蚀点内部氧化膜层出现龟裂现象。

(3)纳米陶瓷铝合金经过氧化处理后,提高了基体与油漆的附着力,划痕实验测试结果达到 8 级以上。亲水性测试显示阳极氧化后试样亲水性变好。

参考文献

- [1] Dursun T, Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys[J]. *Materials & Design*, 2014, 56: 862-871.
- [2] 刘牧东. 航空铝合金材料低温裂纹扩展研究现状与展望[J]. *航空工程进展*, 2020, 11(1):10-19.
- [3] Altun H, Sen S. The effect of PVD coatings on the wear behaviour of magnesium alloys[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(10): 917-921.
- [4] Ardelean H, Frateur I, Zanna S, et al. Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(12): 3030-3038.
- [5] 王浩伟. 原位自生陶瓷颗粒增强铝基复合材料制备及应用[J]. *航空制造技术*, 2021, 64(16): 14-26.
- [6] 王会强. 铝合金表面磁控溅射 ZrN、TiN、TiCN 彩色纳米薄膜工艺的研究[D]. 石家庄: 河北农业大学, 2014.
- [7] Jin J, Duan H J, Li X H. The influence of plasma nitriding on microstructure and properties of CrN and CrNiN coatings on Ti6Al4V by magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2017, 136: 112-120.
- [8] 冒佳卫. 阳极氧化及封孔处理对 2024 铝合金耐腐蚀性能的影响[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.
- [9] Hu M, Shen M L, Liu Z L, et al. Self-ion bombarded Cr films: Crystallographic orientation and oxidation behaviour[J]. *Corrosion Science*, 2018, 143: 212-220.
- [10] Ferreira F, Serra R, Oliveira J C, et al. Effect of peak target power on the properties of Cr thin films sputtered by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 249-256.
- [11] 徐克刚. 氮化铬渗氮复合工艺研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2013.