

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.09.003

铝合金硼酸-硫酸阳极氧化膜性能研究

丁一¹, 丁雪², 张晓林¹, 陈锋¹, 陈喆², 刘剑^{2*}

(1. 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;

2. 四川大学 机械工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 为了对硼酸-硫酸阳极氧化膜层性能进行研究, 采用硼酸-硫酸阳极氧化工艺在 7075、2024、2060 三种牌号铝合金基体上制备阳极氧化膜层, 并通过配置有 EDS 的 Phenom Pro 台式扫描电子显微镜 SEM 对膜层形貌以及元素分布进行表征, 通过接触角测量仪 Germany Dataphysics OCA50 测试膜层亲水性, 通过 ASTM B 117 循环腐蚀盐雾箱进行中性盐雾试验测试耐腐蚀性能, 采用湿性划格法测试油漆附着力。试验结果表明: 硼酸-硫酸阳极氧化制备得到的氧化膜层连续平整, 与基体结合良好, 厚度分别为 1.84 μm 、1.36 μm 、1.14 μm ; 阳极氧化膜层耐腐蚀性能较好, 经过 336 h 盐雾试验后, 仅出现点蚀, 且点蚀数量均小于 5; 阳极氧化膜层油漆结合力良好, 划痕试验后 7075、2024 铝合金未出现掉漆现象, 2060 铝合金出现零星点状掉漆现象。硼酸-硫酸阳极氧化膜层具有优异的综合性能。

关键词: 铝合金; 硼酸-硫酸阳极氧化; 接触角; 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 oxide film of aluminum alloy

Ding Yi¹, Ding Xue², Zhang Xiaolin¹, Chen Feng¹, Chen Zhe², Liu Jian^{2*}

(1. Parts Manufacturing Center, AVIC Chengfei Commercial Aircraft Co, Ltd, Chengdu 610000, China; 2. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610000, China)

Abstract: In order to study the performance of boric acid-sulfuric acid anodic oxidation layer, the anodic oxidation layer was prepared by boric acid-sulfuric acid anodic oxidation process on three kinds of aluminum alloys, namely, 7075, 2024, and 2060, and the morphology of the layer as well as the elemental distribution was characterized by Phenom Pro benchtop scanning electron microscope SEM configured with EDS, and the hydrophilicity of the film layer was tested by contact angle measuring instrument Germany Dataphysics OCA50, and the adhesion of paint was tested by neutral salt spray test by ASTM B 117 cyclic corrosion salt spray chamber. The results of performance test show that: the oxidized layer prepared by boric acid-sulfuric acid anodic oxidation was continuous and smooth, with good combination with the substrate, and the thicknesses is 1.84 μm , 1.36 μm and 1.14 μm . the hydrophilicity of 7075 aluminum alloy deteriorates, while the hydrophilicity of 2024 and 2060 aluminum alloy becomes better. The corrosion resistance of the anodic oxidation layer is better. After 336 h salt spray test, only pitting

收稿日期: 2024-03-11

修回日期: 2024-04-17

作者简介: 丁一 (1993—), 男, 硕士, 工程师, email: 371797308@qq.com.

通信作者: 刘剑, email: liujian@scu.edu.cn.

基金项目: 四川省重点研发项目 (2022YFG0076-LH); 四川大学-遂宁市校市合作专项基金 (2022CDSN-12); 四川大学-泸州市战略合作项目 (2020CDLZ-2); 四川大学-达州市校市合作专项 (2021CDDZ-10)

corrosion occurs and the number of pitting corrosion is less than 5. The anodic oxidation membrane layer has a good combination of paint, and there is no paint loss in 7075 and 2024 aluminum alloys and sporadic spot paint loss in 2060 aluminum alloy after scratching test. The boric acid-sulfuric acid anodic oxide layer has excellent comprehensive performance.

Key words: aluminium alloy; boric acid-sulfuric acid anodizing; contact angle; salt spray test; paint adhesion

铝合金具有密度小、强度高、加工成型性能好等优点,在航空航天、交通运输等领域得到了广泛的应用^[1]。但是铝的化学活性高,在大气中容易被氧化生成一层疏松、不均匀的自然氧化薄膜^[2],在苛刻的服役条件下会加剧铝合金的表面腐蚀。因而在实际应用中,需要对铝合金进行表面强化。目前,铝合金表面处理技术主要有阳极氧化、微弧氧化、化学镀/电镀等^[3-5],在实际工业生产中应用较多的是阳极氧化法,可以显著提高铝合金的硬度和耐腐蚀性^[6-8]。

阳极氧化技术起源于20世纪20年代,G.D.Bengough首次提出了铬酸阳极氧化(CAA)^[9],此后迅速发展出草酸阳极氧化(OAA)^[10]、硫酸阳极氧化(SAA)^[11]、磷酸阳极氧化(PAA)^[12]等多种体系。其中,硫酸由于具有工艺简单、成膜速率快等优点,是最为常用的阳极氧化电解液。随着工业的发展,传统的硫酸阳极氧化膜层已经很难满足铝合金更高的性能要求。许多学者对阳极氧化电解液成分进行改进,例如硼酸-硫酸阳极氧化(BSA)^[13]、酒石酸-硫酸阳极氧化(TSA)^[14]等。刘佑厚^[15]研究了硼酸-硫酸溶液作为电解液对不同铝合金进行阳极氧化的工艺及性能,表明硼酸-硫酸阳极氧化

膜的疲劳寿命明显高于硫酸阳极氧化膜,而接近于铬酸阳极氧化膜,具有良好的应用前景。Nan等^[16]对7050基体进行硼酸-硫酸阳极氧化,电化学测试结果表明提高了耐腐蚀性。白子恒等^[17]通过海洋大气试验证实硼酸-硫酸阳极氧化工艺能够提供7050铝合金耐腐蚀性能。Saeedikhani等^[18]采用硫酸、硼酸和磷酸的混合电解液对2024-T3铝合金进行阳极氧化处理,提高了耐腐蚀性能和耐久性。刘慧丛等^[19]在硼酸-硫酸电解液中加入硅溶胶能够提高氧化膜的性能。本文采用硼酸-硫酸阳极氧化在不同铝合金基体上制备阳极氧化膜,铝合金基体选择7075、2024以及第三代铝锂合金2060,对氧化膜层性能进行研究,对硼酸-硫酸阳极氧化工艺的实际应用推广具有重要意义。

1 实验

本次试验选用三种牌号铝合金,7075、2024和2060铝锂合金,化学成分如表1所示。有两种规格的试样,分别为用于耐腐蚀性能测试的试样,尺寸规格为250 mm*75 mm*1 mm,用于油漆附着力测试的试样,尺寸规格为125 mm*75 mm*1 mm。

表1 试验材料化学成分(w/w%)

Tab.1 Chemical composition of experimental materials

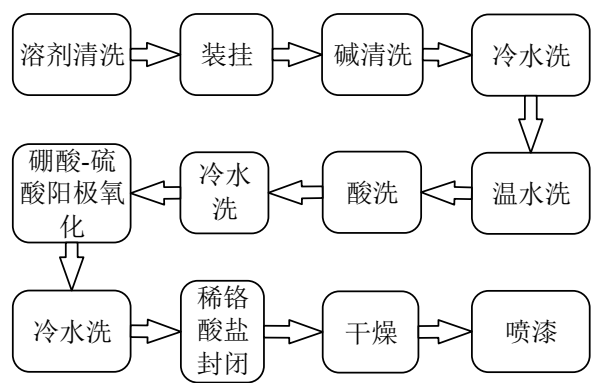
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ag	Li	Zr	Al
7075	0.4	0.5	1.2~2.0	0.3	2.1~2.9	0.18~0.28	5.1~6.1	0.2	—	—	—	Bal.
2024	0.5	0.5	3.8~4.9	0.3~0.9	1.2~1.8	0.1	0.25	0.15	—	—	—	Bal.
2060	0.07	0.07	3.4~4.5	0.1~0.5	0.6~1.1	—	0.3~0.5	0.1	0.05~0.5	0.6~0.9	0.05~0.15	Bal.

采用硼酸-硫酸阳极氧化工艺在铝合金基体上制备阳极氧化膜,试验工艺流程如图1(a)所示,各工序所用的槽液成分及处理时间如表2所示。本次阳极氧化试验所用参数为电压14~16 V,温度24~29℃。

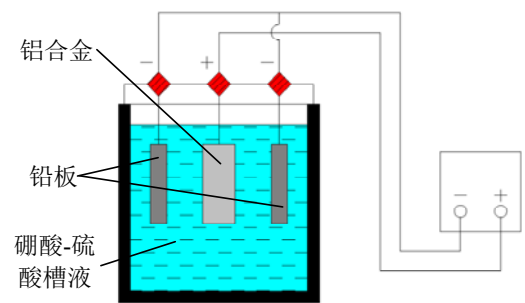
阳极氧化后,采用荷兰Phenom Pro台式扫描电子显微镜SEM观察铝合金阳极氧化层表面形貌、截面形貌以及腐蚀点微观形貌,成像方式为二次电子,加速电压设置为15 kV,配置有能谱仪EDS能够

对铝合金进行元素分析。采用接触角测量仪Germany Dataphysics OCA50测量铝合金表面接触角,具体地,在样品表面放置3 μL水滴,待水滴稳定后,通过测量仪软件对图像进行拟合分析得到静态接触角。对每个样品进行三次测量,并取平均值以减小误差。在ASTMB 117循环腐蚀盐雾箱中进行中性盐雾试验测试阳极氧化膜的耐腐蚀性能,采用5%的NaCl溶液,测试表面从垂直方向倾斜约6°,试验连续进行336 h后观察表面腐蚀情况。采用湿性划

格法测试试样油漆附着力。



(a) 工艺流程图



(b) 装置示意图

图 1 阳极氧化工艺流程图及装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of anodizing process and device

表 2 硼酸-硫酸阳极氧化主要工序参数

Tab.2 Main process parameters of boric acid-sulfuric acid anodizing

工序	槽液成分	时间/min
碱清洗	Bonderite C-AK 4215 NCLT Aero	5~15
酸洗	H ₂ NO ₃ Bonderite 2310	5~10
硼酸-硫酸阳极氧化	H ₃ BO ₃ H ₂ SO ₄	18~22
稀铬酸盐封闭	CrO ₃ Na ₂ CrO ₄	23~28

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化膜形貌

如图2所示为在三种铝合金基体上制备的阳极氧化膜的表面形貌。从图2(a1)、(b1)、(c1)可以看出，三种铝合金基体上制备的阳极氧化膜层表面均较为平整，没有明显的裂纹，膜层表面分布有大小不一的孔洞，这是由于制备过程的酸性环境，氧化膜层形成过程中伴随着局部溶解，随着反应的进行逐渐形成多孔结构^[20]。在不同铝合金基体上制备的阳极氧化膜层，其孔洞的大小、数量和分布也存在着明显的差异，7075铝合金膜层表面孔洞较少且分布均匀，2024铝合金膜层表面孔洞数量较多，2060铝合金膜层表面孔洞局部聚集分布。由图2(a2)、(b2)、(c2)可以看出，膜层表面孔洞最大尺寸分别为8.29 μm、23.77 μm、8.11 μm。

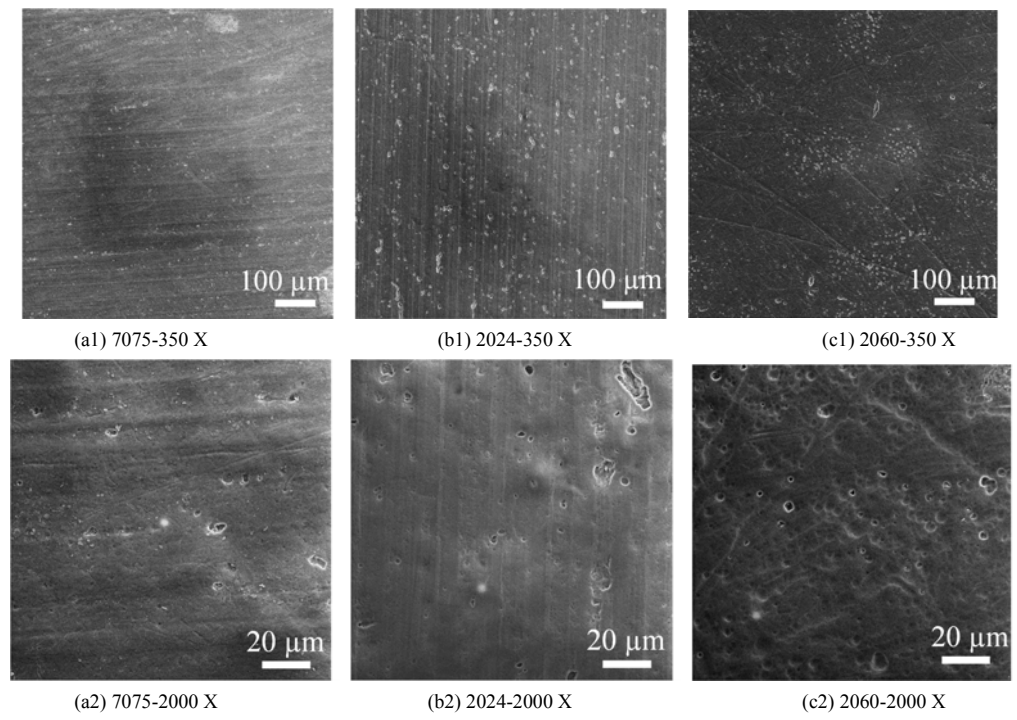


图 2 阳极氧化膜表面形貌

Fig.2 Surface topography of anodized film

如图3所示为阳极氧化膜层的截面形貌及EDS点扫描元素分析结果。可以看到铝合金基体表面都形成了一层连续的氧化膜层,膜层与基体界面结合良好,没有观察到明显缺陷,7075、2024、2060铝合金基体上氧化膜层厚度分别为1.84 μm 、1.36 μm 、1.14 μm 。对膜层处A区域进行EDS点扫,结果证实

铝合金基体经硼酸-硫酸阳极氧化后表面生成了 Al_2O_3 。对铝合金基体EDS分析表明,铝合金基体中都存在合金元素富集的第二相(区域C)。

以上结果表明,在不同铝合金基体上制备的阳极氧化膜层的形貌和膜层厚度略有差异,铝合金基体中合金元素成分也会对阳极氧化膜产生影响。

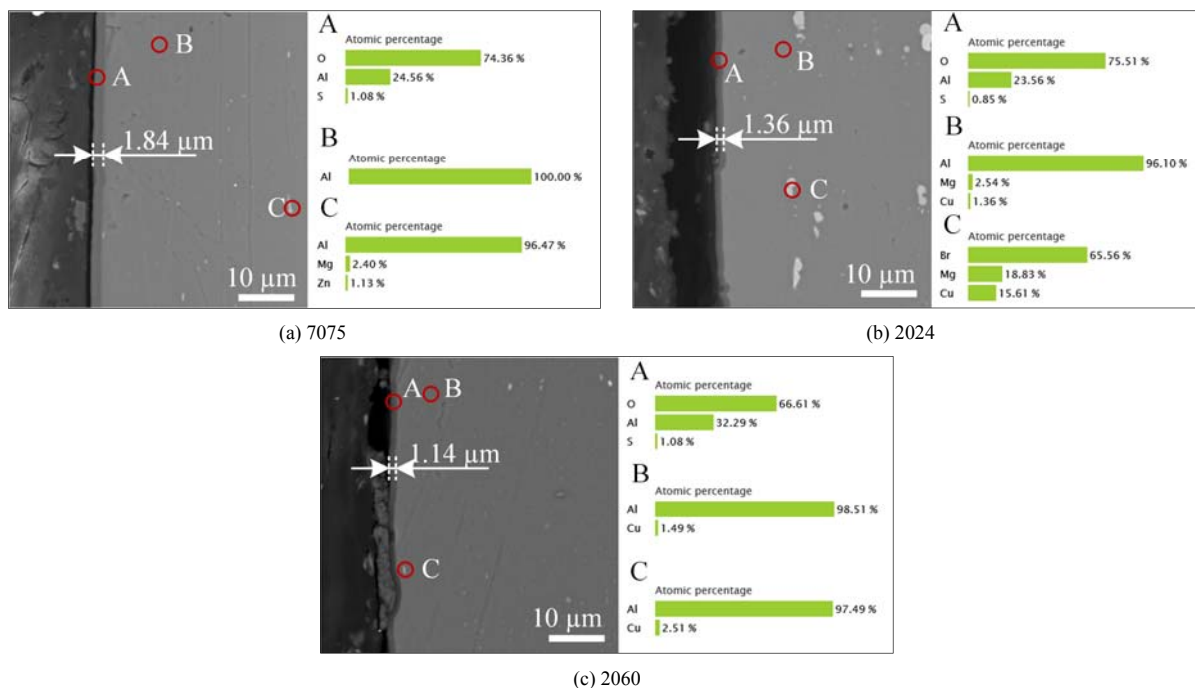


图3 阳极氧化膜截面形貌

Fig.3 Cross-section topography of anodized film

2.2 亲水性试验结果

如图4所示为阳极氧化前后接触角测量结果。图4(a1)、(a2)为7075铝合金阳极氧化前后接触角,阳极氧化前接触角为79.7°,阳极氧化后接触角为87.2°,接触角略有增大;图4(b1)、(b2)为2024铝合金接触角,阳极氧化前为91.2°,阳极氧化后为70.5°,接触角有所减小;图4(c1)、(c2)为2060铝合金接触角,阳极氧化前为75.8°,阳极氧化后为71.6°,接触角略有减小。接触角大小反应了膜层的亲水性,接触角越小亲水性越好,表明阳极氧化后7075亲水性变差,而2024和2060亲水性变好。

2.3 耐腐蚀性试验结果

如图5所示为试样经336 h盐雾试验后的宏观照片、SEM照片以及EDS面扫描元素分布图。图5(a1)、(a2)、(a3)为宏观照片,可以看到三种试样表面均没有出现大面积腐蚀,仅出现点蚀,且腐蚀点数量均小于5,7075、2024、2060分别有1、2、3个微小的

腐蚀点,阳极氧化后试样的耐腐蚀性较好。图5(a2)、(b2)、(c2)为腐蚀点微观形貌,均可以观察到形状不规则的腐蚀凹坑,凹坑附近可以观察到氧化膜出现龟裂,表明了腐蚀的扩展;图5(a3)、(b3)、(c3)为红色方框标出区域的局部放大图,观察到非腐蚀坑区域(a3)表现出龟裂形貌,而腐蚀坑内(b3、c3)出现腐蚀产物的堆积。图5(a4)、(b4)、(c4)为EDS面扫元素分布结果,可以观察到腐蚀坑处合金元素富集(7075试样中Zn元素,2024、2060试样中Cu元素),表明腐蚀易发生在合金元素富集区。麻彦龙^[21]对酒石酸-硫酸阳极氧化AA2099-T8合金耐腐蚀性研究表明,第二相颗粒的阳极氧化行为不同于铝合金基体,从而破坏了阳极氧化膜的连续性,成为腐蚀的萌生部位。图3可以观察到,三种铝合金基体中都可能存在合金元素富集的第二相颗粒,化学成分显著不同于基体,导致阳极氧化过程中出现氧化膜缺陷,破坏膜层完整性,试样发生点蚀。

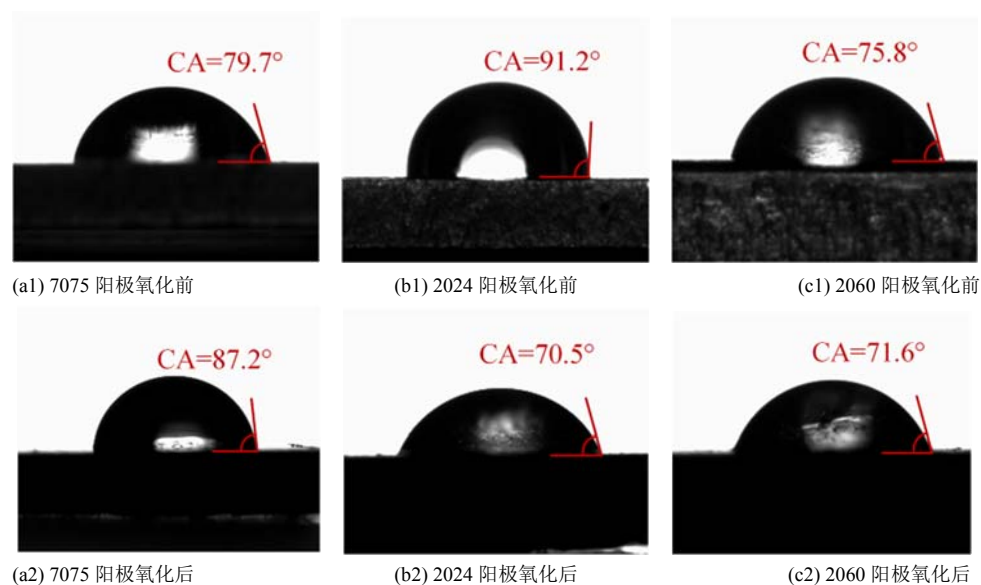


图 4 接触角测试结果

Fig.4 Contact angle test results

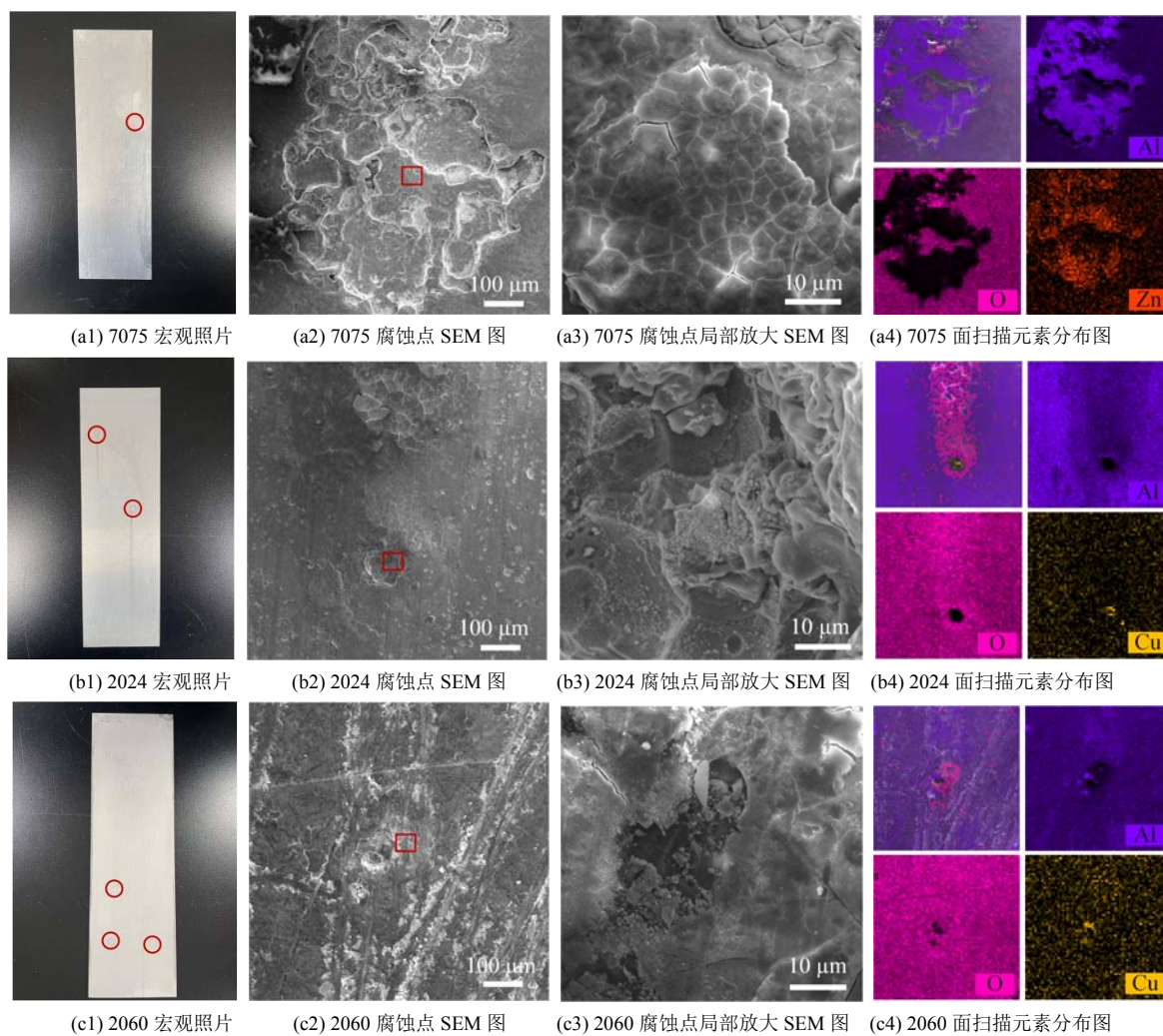


图 5 盐雾试验结果图

Fig.5 Results of salt spray test

2.4 油漆附着力试验结果

对经过稀铬酸盐封闭后的硼酸-硫酸阳极氧化试样进行表面喷漆处理,漆层厚度小于 $20\text{ }\mu\text{m}$,采用湿性划格法对膜层油漆附着力进行测试,图6所示为测试宏观结果图。图6(a)为7075铝合金试样,可以观察到经过划痕测试后试样表面未出现掉漆现象;图6(b)为2024铝合金试样,同样没有出现掉漆现象,油漆附着力良好;图6(c)为2060铝合金试样,试样表面出现零星点状掉漆现象,划痕测试不合格。



图6 油漆附着力测试结果图

Fig.6 Results of paint adhesion test

3 结论

通过硼酸-硫酸阳极氧化工艺在7075、2024、2060三种牌号铝合金基体上制备阳极氧化膜层,对膜层进行表征以及性能测试,结果表明:

(1) 7075、2024、2060铝合金试样经硼酸-硫酸阳极氧化后,表面形成连续平整的氧化膜,氧化膜厚度分别为 $1.84\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.36\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.14\text{ }\mu\text{m}$;

(2) 硼酸-硫酸阳极氧化后,7075铝合金亲水性变差,而2024、2060铝合金亲水性变好;

(3) 硼酸-硫酸阳极氧化后铝合金耐腐蚀性能较好,经336 h盐雾试验后点蚀数量均小于5,铝合金基体中合金元素富集的第二相颗粒易成为腐蚀的萌生部位;

(4) 硼酸-硫酸阳极氧化后,提高了基体与油漆的附着力,7075、2024铝合金试样经划痕测试后未出现掉漆现象,划痕测试合格,2060铝合金试样出现零星点状掉漆现象,划痕测试不合格。

以上结果表明硼酸-硫酸阳极氧化能够显著提升铝合金耐腐蚀性能及油漆附着力,具有实际应用价值。

以上试验结果表明2060铝合金试样表现出不同于7075及2024铝合金试样的油漆附着力,而油漆附着力受到基材表面润湿性与粗糙度的影响。由图4可以看到,阳极氧化后三种铝合金的润湿性并没有太大差异,由图2可以观察到7075、2024铝合金阳极氧化膜表面孔洞均匀分布,而2060铝合金膜层表面孔洞分布不均匀,表现为局部聚集的状态,这可能会对油漆附着力产生影响。

参考文献:

- [1] 侯悦,田原,赵志鹏等. 海洋工程用铝合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(05): 1-14.
Hou Yue, Tian Yuan, Zhao Zhipeng, et al. Corrosion and Protection of Aluminum Alloy for Marine Engineering[J]. Surface Technology, 2022, 51(05): 1-14. (in Chinese)
- [2] 周鼎华. 铝合金表面处理技术新进展[J]. 热处理技术与装备, 2006, 27(4): 10-15.
Zhou Dinghua. Recently Progress on Surface Treatment Technology of Aluminum Alloys[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2006, 27(4): 10-15. (in Chinese)
- [3] 韩克,欧忠文,蒲滕等. 铝及铝合金硬质阳极氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(05): 92-96.
Han Ke, Ou Zhongwen, Pu Teng, et al. Development of Hard Anodizing of Aluminum and Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(05): 92-96. (in Chinese)
- [4] Simchen F, Sieber M, Kopp A, et al. Introduction to plasma electrolytic oxidation-an overview of the process and

- applications[J]. *Coatings*, 2020, 10(7): 628.
- [5] Sudagar J, Lian J S, Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings-a critical review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 571: 183-204.
- [6] 时军. 6063 铝合金阳极氧化耐腐蚀性能研究[D]. 扬州: 扬州大学机械工程学院, 2013.
- Shi Jun. Study on the corrosion resistance of 6063 aluminum alloy anodic oxidation[D]. Yangzhou: School of Mechanical Engineering Yangzhou University, 2013. (in Chinese)
- [7] Candan S, Unal M, Koc E. Effect of Titanium Addition on Mechanical and Corrosion Behaviors of AZ91 Magnesium Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 1958-1963.
- [8] 姚轩. 浅谈化学材料的表面处理[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2014(5): 26.
- Yao Xuan. Surface treatment of chemical materials[J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*. 2014(5): 26. (in Chinese)
- [9] 姚寿山, 李戈扬, 胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- Yao Shoushan, Li Yiyang, Hu Wenbin. Surface Science and Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2004. (in Chinese)
- [10] Sulka G D, Stepniowski W J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(14): 3683-3691.
- [11] Hu N P, Dong X C, He X Y, et al. Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide[J]. *Corrosion Science*, 2015, 97: 17-24.
- [12] Arrowsmith D J, Clifford A W, Moth D A. Phosphoric acid anodizing of aluminum[J]. *Transactions of the IMF*, 1985, 63(1): 41-46.
- [13] Thompson G Z, Zhang L, Smith C J E, et al. Boric/sulfuric acid anodizing of aluminum alloys 2024 and 7075 film growth and corrosion resistance[J], 1999, 55(11): 1052-1061.
- [14] MA Y, ZHOU X, LIAO Y, et al. Effect of Anodizing Parameters on Film Morphology and Corrosion Resistance of AA2099 Aluminum-Lithium Alloy[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(7): C369-C376.
- [15] 刘佑厚, 井玉兰. 铝合金硼酸-硫酸阳极氧化工艺研究[J]. *电镀与精饰*, 2000(06):8-11.
- Liu Youhou, Jin Yulan. Research of Anodize Process on Aluminum Alloys in Boric Acid-Sulfuric Acid[J]. *Plating and Finishing*, 2000(06):8-11. (in Chinese)
- [16] Nan D U, Wang S X, Zhan Q, et al. Effect of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7): 1655-1660.
- [17] 白子恒, 黄运华, 李晓刚等. 硫酸硼酸阳极氧化处理的 7050 铝合金在工业海洋大气中的腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(6): 580-586.
- Bai Zihen, Huang Yunhua, Li Xiaogang, et al. Environmental Corrosion in Industrial-marine Atmosphere at Qingdao of 7050 Al-alloy anodized in Boric-and Sulfuric-acid Electrolyte[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2016, 36(6): 580-586. (in Chinese)
- [18] Saeedikhani M, Javidi M, Vafakhah S. Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in electrolyte of sulfuric-boric-phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(03): 711-721.
- [19] 刘慧丛, 李峰, 张建周等. 硅溶胶对 LY12CZ 铝合金硼硫酸阳极氧化的影响[J]. *材料工程*, 2016, 44(07): 49-53.
- Liu Huicong, Li Feng, Zhang Jianzhou, et al. Effect of Silica Sol on Boric-sulfuric Acid Anodic Oxidation of LY12CZ Aluminum Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(07): 49-53. (in Chinese)
- [20] 王平, 魏晓伟. 多孔型阳极氧化膜的形成机理[J]. *表面技术*, 2005, 34(6): 28-29.
- Wang Ping, Wei Xiaowei. Research on Mechanism of Film Forming of Porosity Anodic Oxide[J]. *Surface Technology*, 2005, 34(6): 28-29. (in Chinese)
- [21] 麻彦龙. 非均匀微观组织对 AA2099-T8 新型铝锂合金及其阳极氧化膜耐腐蚀性能的影响[J]. *中国材料进展*, 2015, 34(12): 928-932.
- Ma Yanlong. Effect of Heterogeneous Microstructure on Corrosion Resistance of AA2099-T8 Aluminum-Lithium Alloy and its Anodic films[J]. *Materials China*, 2015, 34(12): 928-932+937. (in Chinese)