

铝合金表面处理新工艺

付宇^{1,2}, 侯明¹, 明平文¹, 衣宝廉¹, 梁成浩³

1. 中国科学院大连化学物理研究所 燃料电池工程中心, 大连 116023;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 大连海事大学 机电与材料工程学院, 大连 116026

摘要:在恒定电流密度下对铝合金进行阳极氧化处理, 所得到的氧化膜比采用恒定电压阳极氧化工艺更加致密; 而在氧化膜上涂敷一层双酚 A 型环氧树脂, 并于 200℃ ~ 230℃ 条件下长时间加热固化封闭. 所得到的膜层, 电绝缘性能良好, 耐腐蚀性能较其他传统封闭工艺显著增强.

关键词:铝合金; 阳极氧化; 环氧树脂封闭

中图分类号: TG 174. 44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2008)01-0065-03

A NEW TECHNOLOGY OF ALUMINIUM ALLOY SURFACE TREATMENT

FU Yu^{1,2}, HOU Ming¹, MING Ping-wen¹, YI Bao-lian¹, LIANG Cheng-hao³

1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

3. Electromechanics and Materials Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026

Abstract: Aluminium alloy was anodized by a constant current density, and the oxide film obtained was more compact than that obtained by constant voltage. Then the oxide film was coated with a film of Bisphenol-A epoxy resin. After this, the epoxy resin film was heat-solidified at 200℃ ~ 230℃ for a long time. The multiple films obtained through this method exhibited good electric insulativity. Also, the corrosion-resistance was greatly enhanced compared with other traditional sealing methods.

Keywords: aluminium alloy; anodic oxidation; epoxy resin sealing

为了提高铝合金材料的应用性能, 通常需要对其进行表面处理. 阳极氧化法被称为铝合金表面处理的“万能”技术, 可以极大提高材料的耐腐蚀性能和电绝缘性能, 对其机理的研究已有不少^[1,2]. 经过阳极氧化处理的铝合金表面为蜂窝状的多孔结构^[3], 容易吸附周围环境中的污染物而引起氧化膜的腐蚀, 影响应用性能. 因此, 必须采用适当的封闭方法, 使氧化膜上的微孔闭合. 常用的封闭方法有沸水封闭、高压蒸汽封闭、重铬酸盐封闭, 以及近期发展的有机酸封闭^[4]、稀土封闭^[5,6]等. 由此可见, 对铝合金阳极氧化膜封闭方法的研究是相关领域的热点.

为此, 我们对铝合金阳极氧化膜的封闭方法进行了新的探索. 环氧树脂具有粘性强、固化收缩率小等优点, 而且固化后的环氧树脂有良好的物理化学性能, 它对金属和非金属材料的表面具有优异的粘接强度, 介电性能良好, 耐化学介质稳定性好, 因而广泛应用于国防、国民经济各部门, 作浇注、浸渍、粘接剂、涂料等用途. 环氧树脂用做铝合金阳极氧

化后的封闭材料, 有望达到比较理想的效果. 因此, 本文对铝合金阳极氧化环氧树脂封闭工艺进行了研究. 首先, 将铝合金恒定电流密度阳极氧化工艺与恒定电压阳极氧化工艺进行对比, 优化阳极氧化工艺; 然后再将不同阳极化封闭方法进行比较; 最后, 优化环氧树脂封闭材料的组成和环氧树脂的固化条件, 并对其应用性能进行评价.

1 实验方法

阳极氧化工艺. 将尺寸为 100 mm × 10 mm × 0.2 mm 的 LY12 铝合金试片, 其组成为 (mass%): 3.8 ~ 4.9Cu, 1.2 ~ 1.8Mg, 0.3 ~ 0.9Mn, 0.5Fe, 0.5Si, 0.3Zn, 0.1Ni, 0.05Ti, 0.1 其它, 余量 Al. 用无水乙醇清洗后, 在 70℃、50 g/L 的 NaOH 溶液中放置 2 min, 以除去试片表面的氧化膜; 再置于 10% HNO₃ (体积比) 中 30 s, 洗去试片表层的浮灰. 然后, 将试片置于 10% H₂SO₄ (体积比) 中, 在 2 A/dm² 的恒定电流密度下阳极氧化 30 min (阴极为铅板), 取出后用去离子水清洗, 晾干. 在干燥后的试片表面均匀涂敷一层双酚 A 型环氧树脂, 担载量为 5.0 mg/cm². 在 200℃ ~ 230℃ 条件下于烘箱中加热 6 h, 然后停止加热, 使样品自然冷却至室温.

电性能测试. 将接触调压器, 保险丝 (0.5 A) 与试片构成回路, 从 0 V 开始不断加大电压. 试片表面膜层被外电压

收稿日期: 2006-11-14 初稿; 2007-02-05 修改稿

作者简介: 付宇 (1978 -), 男, 博士研究生, 研究方向为质子交换膜燃料电池和金属材料的腐蚀与防护.

Tel: 0411 - 84379346 E-mail: fuyu@dicp.ac.cn

击穿时,电路中电流瞬间增大,使保险丝熔断,断路前的最大电压即为膜层的击穿电压。

热震实验. 于室温下将试片放入马福炉中,加热到 100℃,保持 1 h,然后升温到 200℃,保持 4 h. 停止加热,使试片迅速冷却到室温. 再将试片加热,如此循环 5 次,观察表面膜层有无脱落或裂纹,以检验膜层的结合力。

腐蚀实验. 采用等效 ISO3210-1983 的方法,配制腐蚀溶液如下:溶解 20 g CrO₃ 和 35 ml H₃PO₄ 于 500 ml 水中,移入 1000 ml 容量瓶;以水稀释至刻度,混合均匀. 将试片竖直浸入腐蚀溶液中,温度控制在 (38 ± 1)℃,每次腐蚀时间为 15 min. 腐蚀后取出试片清洗,烘干后称量. 计算试片单位面积的质量损失,并与采用传统阳极化工艺(阳极氧化溶液为体积比 10% H₂SO₄ 溶液,15 V 恒定电压下处理 30 min;沸水中封闭处理 30 min)处理的试片进行比较。

为了更全面评价试片的腐蚀行为,于室温下对试片在 0.5 mol/L H₂SO₄ 腐蚀溶液中的电化学行为进行了研究. 实验采用传统的三电极体系,以饱和 KCl 甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,处理过的试片为工作电极. 试片边缘用石蜡封闭,露出面积控制在 1 cm². 电化学实验于 25℃ 在 Princeton 的 PARSTAT2273 电化学工作站上进行. 开路稳定 30 min 后,进行动电位极化扫描,扫描速度为 2 mV/s;然后再于 1.0 V 外加电压下测量腐蚀电流随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化工艺的影响

分别采用了恒定电流密度 (2 A/dm²) 阳极氧化工艺 (A),和恒定电压 (15 V) 阳极氧化工艺 (B) 处理铝合金试片,将氧化后的试片浸于 70℃ 条件下的 10% NaOH 溶液中,根据反应生成的气泡判断氧化膜开始脱落的时间,依此来定性比较氧化膜的致密性. 结果显示:工艺 A 出现气泡的时间为 5 min ~ 8 min,工艺 B 出现气泡的时间性 < 1 min.

可见,采用恒定电流密度阳极氧化工艺比采用恒定电压阳极氧化工艺所获得的氧化膜更加致密。

2.2 封闭方法的选择

铝合金试片经恒定电流密度阳极氧化 (2 A/dm²) 后,对其进行封闭处理,并与几种常用的铝阳极氧化封闭方法,如沸水封闭、二次盐封闭等的封闭效果进行比较。

S1 - 常温,5% NaCO₃ 溶液浸渍 10 min,去离子水清洗,80℃ 20 g/L 乙酸镍溶液 10 min; S2 - 50 g/L NiSO₄ · 7H₂O 溶液于 80℃ 浸渍 15 min,去离子水清洗,5 g/L K₂CrO₄ 溶液 80℃ 浸渍 10 min; S3 - 沸水封闭 30 min; S4 - 1.1 g/L NiSO₄, 2.0 g/L NH₄F, 1.0 g/L (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, 1.0 g/L ZnSO₄, pH6, 25℃, 10 min; S5 - 双酚 A 型环氧树脂封闭, 220℃, 6 h.

将经过不同封闭方法处理的阳极氧化试片放入腐蚀溶液 (K₂Cr₂O₇, 48 g/L, 盐酸 400 ml/L, 去离子水余量) 中,观察出现第一个腐蚀气泡的时间,结果如表 1 所示. 该实验结果表明,使用环氧树脂对铝阳极氧化封闭的效果要远远好于其他几种方法。

2.3 环氧树脂固化条件的优化

研究了不同的树脂组成,包括环氧树脂固化剂以及稀释剂的添加对封闭效果的影响,并对环氧树脂的固化工艺进行了优化. 选用各种不同的固化剂,环氧树脂体系几乎可以在 0℃ ~ 180℃ 温度范围内固化;而纯环氧树脂则很难固化. 为此,将固化温度都设定在 220℃.

A - 双酚 A 型环氧树脂 + 乙酸乙酯稀释 (体积比 3:1), 220℃, 30 min; B - 双酚 A 型环氧树脂 + 缩胺 - 105 环氧固化剂 + 乙酸乙酯稀释 (体积比 3:1:1) 220℃, 30 min; C - 双酚 A 型环氧树脂, 220℃, 浸涂, 烘干, 封闭 5 次 (累计 8 min, 未固化); D - 双酚 A 型环氧树脂, 220℃, 30 min; E - 双酚 A 型环氧树脂, 220℃, 6 h.

将不同工艺封闭的铝阳极氧化试片放入腐蚀溶液 (K₂Cr₂O₇, 48 g/L, 盐酸 400 ml/L, 去离子水余量) 中,观察试片出现第一个腐蚀气泡的时间。

表 2 为不同封闭处理工艺的腐蚀时间比较 (A - 双酚 A 型环氧树脂 + 乙酸乙酯, 体积比 3:1, 220℃, 30 min; B - 双酚 A 型环氧树脂 + 缩胺-105 环氧固化剂 + 乙酸乙酯, 体积比 3:1:1, 220℃, 30 min; C - 双酚 A 型环氧树脂, 220℃, 封闭 5 次, 累计 8 min; D - 双酚 A 型环氧树脂, 220℃, 30 min; E - 双酚 A 型环氧树脂, 220℃, 6 h)

从表 2 可以看出,固化剂和稀释剂的加入并没有显著增强环氧树脂封闭的耐腐蚀性能. 这很可能是在加热固化的过

Table 1 Comparison of corrosion-resistance of samples made by different sealing methods

封闭方法	S1	S2	S3	S4	S5
发生腐蚀时间, min	35	180	30	10	>600

Table 2 Comparison of corrosion time of samples sealed by different methods

固化条件	A	B	C	D	E
发生腐蚀时间, h	4	2	1	0	30

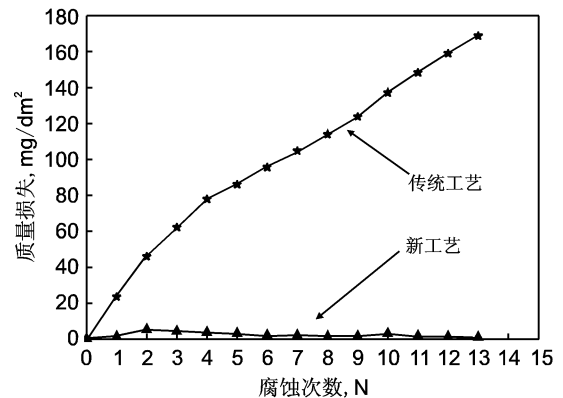


Fig. 1 Comparison of corrosion behavior of samples prepared by different technologies according to ISO3210-1983

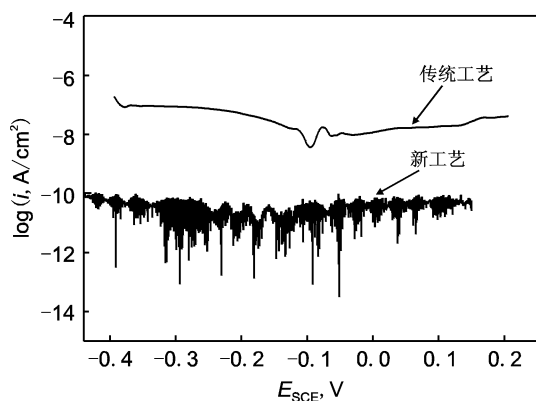


Fig. 3 Potentiodynamic behavior of samples prepared by different technologies in 0.5 mol/L H_2SO_4 at $(25 \pm 0.5) ^\circ C$.

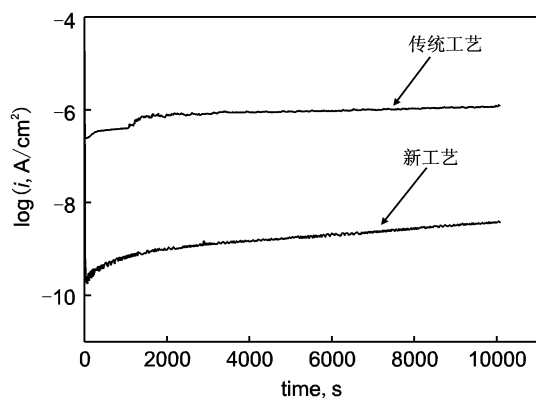


Fig. 4 Transient currents of samples prepared by different technologies in 0.5 mol/L H_2SO_4 at $(25 \pm 0.5) ^\circ C$.

程中,固化剂和稀释剂受热挥发,导致环氧树脂膜层中有孔隙存在.而纯环氧树脂的固化效果与加热时间密切相关.只有加热固化时间足够,使环氧树脂完全固化形成致密膜层,才能达到比较理想的封闭效果.

2.4 性能评价

试片的击穿电压大于 200 V,说明本文制备的材料电绝缘性能良好.热震实验的结果也表明,制备的复合膜层与基体的结合力很好,经过 5 次热循环,没有出现膜层脱落、裂纹等情况,可以很好的满足使用要求.

采用等效 ISO3210-1983 的方法,将本文采用的新工艺与传统的铝阳极氧化封闭工艺的耐腐蚀性能进行对比,结果如图 1 所示.可见,在实验条件下,传统工艺制备的试片腐蚀明显,试片失重随着腐蚀时间的增加而显著增加;采用新工艺制备的试片,在实验条件下则几乎没有腐蚀发生,腐蚀曲

线在开始阶段有轻微波折,很可能是由实验误差引起的.

试片于室温下在 0.5 mol/L H_2SO_4 腐蚀溶液中的动电位极化曲线示于图 2.新工艺制备的试片在 -0.45 V 到 0.15 V 的电势范围内,腐蚀电流在 $10^{-10} A/cm^2$ 到 $10^{-12} A/cm^2$ 的小范围内波动,处于钝化状态;而传统工艺制备的试片,其腐蚀电流要大 2 到 3 个数量级.图 3 所示的试片瞬时电流随时间变化曲线,显示出同样的信息.外加 1.0 V 恒定电压时,新工艺制备的试片在 3 h 实验时间内,腐蚀电流保持在 $10^{-9} A/cm^2$ 左右;而相同腐蚀条件下,采用传统工艺制备的试片,其腐蚀电流要高 3 个数量级.显然,新工艺制备的试片,在实验条件下的耐腐蚀能力得到显著增强.

因此,无论是采用等效 ISO3210-1983 的铝阳极氧化质量检测方法,还是在 0.5 mol/L H_2SO_4 腐蚀溶液中采用电化学评价手段,新工艺制备的试片都显示出极好的耐腐蚀性能,相比于传统工艺有极大的提高.

3 结论

1. 在恒定电流密度下对铝合金进行阳极氧化处理,然后用纯环氧树脂加热固化封闭,制备出了耐腐蚀性能和电绝缘性能都很理想的复合膜层;
2. 铝合金恒定电流密度下的阳极氧化工艺所获得的氧化膜比在恒定电压条件下得到的氧化膜更加致密;
3. 环氧树脂固化剂的加入对提高铝合金阳极氧化膜的耐腐蚀性能没有积极的作用,而温度和时间等固化条件,对使用纯环氧树脂封闭的效果影响很大.

参考文献:

- [1] G Paternarakis, N Papandreadis. Effect of the structure of porous anodic Al_2O_3 films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(10): 1413.
- [2] G E Thompson. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 297: 192.
- [3] 李金桂. 防腐蚀表面工程技术[M], 北京: 化学工业出版社, 2003. 19.
- [4] G P Shulman, A J Bauman. Organic acid sealants for anodized aluminum-A new method for corrosion protection[J]. *Metal Finishing*, 1995, 93(7): 16.
- [5] 李久青, 卢翠英. 铈盐在铝合金阳极氧化后处理工序中的应用[J], 北京科技大学学报, 1998, 20(3): 281.
- [6] 于兴文, 曹楚南, 严川伟. LY12 铝合金阳极氧化稀土后处理的研究[J], 高技术通讯, 2000, 12(10): 57.