

稀土盐对铝合金硼硫酸阳极氧化膜层性能的影响

李峰¹, 张建周¹, 马慧媛², 刘慧丛², 朱立群²

(1. 西安飞行自动控制研究所, 西安 710065;

2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: **目的** 研究代替铬酸阳极氧化和稀铬酸氧化膜层封闭处理的工艺。**方法** 在硼硫酸阳极氧化溶液中添加不同的稀土盐对铝合金进行阳极氧化, 采用稀土盐对氧化膜层进行封闭处理, 分析对比膜质量及膜层耐腐蚀性能。**结果** 在硼硫酸阳极氧化溶液中加入稀土 A 盐能够提高氧化膜层的耐腐蚀性能, 用稀土 C 盐溶液对该阳极氧化膜层进行封闭处理, 可以进一步提高氧化膜层的耐腐蚀性能, 耐中性盐雾腐蚀时间达到 336 h。**结论** 稀土 A 盐改进的硼硫酸阳极氧化/C 盐封闭技术有望代替铬酸阳极氧化技术。

关键词: 铝合金; 硼硫酸阳极氧化; 稀土盐; 代铬氧化; 氧化膜层; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0095-05

Study on Impact of Rare Earth Salts on the Properties of Aluminum Alloy Anodic Oxidation Film Prepared in Boron Sulfuric Acid Solution

LI Feng¹, ZHANG Jian-zhou¹, MA Hui-yuan², LIU Hui-cong², ZHU Li-qun²

(1. Xi'an Flight Automatic Control Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the technology of anodic oxidation without chromate acid and sealing the oxidation film without dilute chromic acid. **Methods** The anodic oxidation film was prepared in the boron sulfuric acid anodic oxidation solution containing different rare earth salts, and then sealed in solutions containing rare earth salts. The film quality and corrosion resistance of the films were comparatively analyzed. **Results** Adding rare earth A salt into boron sulfuric acid anodic oxidation solution could improve the anti-corrosion property of the oxidation film, and sealing the as-prepared anodic oxidation film with rare earth C salt could further improve the anti-corrosion property of the oxidation film. This film could be intact after being placed for 336 h in NSS environment. **Conclusion** The boron sulfuric acid anodic oxidation modified by rare earth A salt and sealed by rare earth C salt is expected to replace the chromic acid anodizing technology.

KEY WORDS: aluminum alloy; boron sulfuric acid anodic oxidation; rare earth salt; anodic oxidation without chromic acid; anodic oxidation film; anti-corrosion property

收稿日期: 2014-06-30; 修订日期: 2014-08-26

Received: 2014-06-30; Revised: 2014-08-26

作者简介: 李峰(1986—), 男, 陕西人, 硕士, 工程师, 主要从事材料表面处理工艺技术方面的研究。

Biography: LI Feng(1986—), Male, from Shaanxi, Master, Engineer, Research focus: surface treatment technology.

通讯作者: 刘慧丛(1975—), 女, 河北人, 博士, 副教授, 主要从事功能材料腐蚀与防护等的研究。

Corresponding author: LIU Hui-cong(1975—), Female, from Hebei, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection of functional materials.

铝及铝合金是航空航天工业中应用最广泛的一类有色金属结构材料,它具有密度低、塑性好、易强化、加工性能优异等优点。鉴于航空航天等行业对铝合金材料的高性能需求,常需对铝合金零件进行阳极氧化处理。常用的阳极氧化方法有硫酸阳极氧化、铬酸阳极氧化等,但硫酸阳极氧化会降低铝合金基体材料的疲劳性能,而铬酸阳极氧化虽然获得的氧化膜层耐蚀性好且不降低基体材料的疲劳性能,但使用的铬酸会污染环境,因此迫切需要发展新的阳极氧化工艺来代替铬酸阳极氧化工艺^[1-6]。

美国波音公司的 C M Wong 等于 1990 年取得了一项专利工艺^[7-9],并建立了 MIL-A-8625F 标准,专利中的阳极氧化电解液为 3% ~ 5% H₂SO₄+0.5% ~ 1% H₃BO₃(均为质量分数),在室温条件下获得的铝合金氧化膜层质量为 21.5 ~ 64.6 mg/dm²,具有与铬酸氧化膜相当的耐蚀性,与油漆层的结合力较好,且不会引起铝合金基体疲劳性能的下降,代替铬酸阳极氧化工艺可以大量节约成本^[10-11],但是氧化膜层的耐腐蚀性能仍依赖于不符合环保要求的稀铬酸溶液的封闭^[8-9]。

已有研究表明,稀土盐对铝合金具有良好的缓蚀作用,并且无污染。人们对稀土盐在铝合金化学氧化或者阳极氧化后处理中的作用都有所研究^[12-16],但稀土盐对硼酸-硫酸阳极氧化工艺的影响目前还研究较少,对稀土盐在铝合金阳极氧化过程中的作用还认识得不太深入。文中在铝合金硼硫酸阳极氧化溶液中加入稀土盐,并以稀土盐封闭液对获得的阳极氧化膜层进行封闭,进一步改善膜层的耐腐蚀性能,拟为今后的实际应用打下基础。

1 试验

1.1 硼硫酸阳极氧化

试验用材为 2024 铝合金,成分(以质量分数计)为:0.5% Si, 0.5% Fe, 3.8% ~ 4.9% Cu, 0.3% ~ 0.9% Mn, 1.2% ~ 1.8% Mg, 0.3% Zn, 0.15% Ti, 0.1% Ni, 0.5% (Fe + Ni), 余量 Al。试样尺寸为 100 mm×20 mm×2 mm。

工艺流程如下:除包铝→碱洗→硝酸出光→硼硫酸阳极氧化→封闭。硼硫酸阳极氧化配方及条件为:45 g/L H₂SO₄, 8 g/L H₃BO₃, 添加 0.5 g/L 不同的稀土盐(稀土 A 盐、稀土 B 盐、钇盐、镧盐);温度 25 ~ 30

℃,氧化电压 15 V,时间 20 ~ 30 min。封闭工艺条件为:采用稀土 C 盐,温度 80 ℃,时间 30 min。

1.2 表征及检测

1) 用 Apollo 300 型场发射扫描电子显微镜观察不同阳极氧化膜层的微观表面形貌;用数码相机观察不同阳极氧化膜层的宏观表面形貌。

2) 按照标准 ASTM B117—2009 进行中性盐雾试验(NSS),测试阳极氧化膜层的耐腐蚀性能。条件为:采用 pH 值 6.5 ~ 7.2 的 5% (质量分数) NaCl 溶液,盐雾箱内温度(35±1) ℃。

3) 根据 SJ 1276—77 对铝合金阳极氧化膜层进行点滴腐蚀试验。点滴溶液配方为:K₂CrO₇ 3 g, HCl (密度 1.19 g/cm³) 25 mL, 蒸馏水 75 mL。记录点滴液滴在氧化膜试样表面至其变为绿色的时间,时间越长,则氧化膜层的耐腐蚀性能越好。

5) 用上海辰华 CHI600B 型电化学工作站测试铝合金阳极氧化膜层的交流阻抗曲线。试验中,被测阳极氧化膜层试样的工作面积为 1 cm²,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。测试介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。

6) 将已知面积、质量的阳极氧化膜层试样放入对铝合金基体无浸蚀作用的溶液(20 g/L CrO₃+35 mL/L 磷酸(密度 1.7 g/mL))中,待阳极氧化膜层溶解后,称取试样质量,计算出试样单位面积上的质量损失,以此表示阳极氧化膜层的质量及厚度。

2 结果与讨论

2.1 稀土盐对硼硫酸阳极氧化的影响

分别加入 0.5 g/L 稀土 A 盐、稀土 B 盐、钇盐、镧盐进行铝合金阳极氧化,氧化温度为 25 ℃,氧化时间为 20 min。表 1 是膜质量测试结果,可以看出,这几种稀土添加剂的加入对氧化膜质量没有明显的影响,基本与未加入添加剂时的硼硫酸阳极氧化膜层接近。

表 1 稀土盐对硼硫酸阳极氧化膜层质量的影响
Tab.1 Effect of rare earth salt on weight per unit area of boron sulfuric acid anodic oxidation film

添加剂	质量/(mg·dm ⁻²)	添加剂	质量/(mg·dm ⁻²)
未加入	62.16	镧盐	64.31
稀土 A 盐	62.03	钇盐	64.60
稀土 B 盐	64.19		

图 1 是未添加和添加不同稀土盐获得的阳极氧化膜(未封闭)经过 336 h NSS 试验后的照片。可以看出,所有阳极氧化膜均存在不同程度的腐蚀点,相比而言,添加稀土 A 盐的阳极氧化膜层腐蚀程度较轻,腐蚀点较少。这说明稀土盐的添加可能会改善氧化膜的耐腐蚀性能,但是由于没有进行氧化膜层的封闭处理,所以还是达不到通过 336 h NSS 试验的要求。

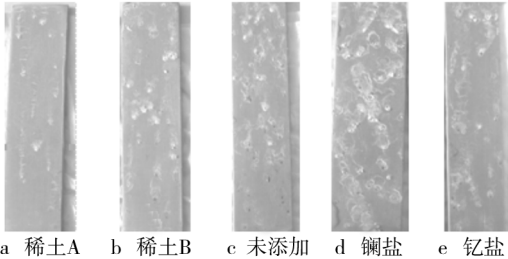


图 1 不同铝合金阳极氧化膜(未封闭)盐雾试验后的照片
Fig. 1 Photos of anodic oxidation film prepared from different solutions after being exposed in neutral salt spray

图 2 是上述 5 种铝合金阳极氧化膜层的电化学阻抗谱(EIS)。可以看出,加入稀土 A 盐获得的阳极氧化膜层具有更好的耐腐蚀性能。结合 NSS 试验与膜质量分析结果,认为在硼硫酸溶液中加入稀土 A 盐作为氧化添加剂不失为一种好的选择。

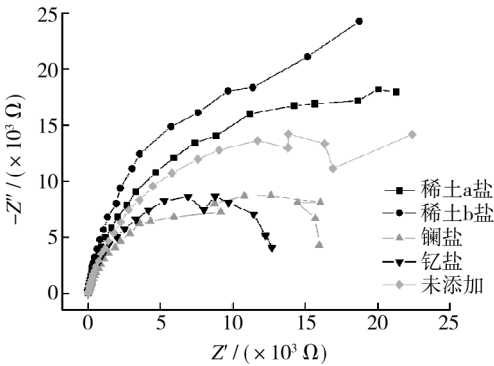


图 2 不同阳极氧化溶液获得的铝合金阳极氧化膜层的电化学阻抗谱图
Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of anodic oxidation film prepared in different solutions

2.2 工艺条件对硼硫酸阳极氧化的影响

要提高铝合金氧化膜层的耐腐蚀性能,需进行封闭处理。文中对氧化工艺参数进行了综合试验,以达到代替铬酸阳极氧化工艺的目的。以氧化温度、氧化时间、氧化液稀土 A 盐浓度、封闭液稀土 C 盐浓度为变量进行正交试验,正交试验设计及膜质量测试结果见表 2。可以看到,由于阳极氧化工艺条件不同,氧

化膜层的质量也明显不同,只有 1—5 号正交试验条件下获得的氧化膜层才能满足 MIL-A8625F 标准要求(铬酸氧化替代工艺的膜层质量范围为 21.5 ~ 64.6 mg/dm²)。

表 2 正交试验方案及膜质量测试结果
Tab. 2 Mass of anodic oxidation film prepared in orthogonal experiment

编号	因素				膜质量/ (mg · dm ⁻²)
	氧化时 间/min	氧化温 度/℃	稀土 A 盐质量 浓度/(g · L ⁻¹)	稀土 C 盐质量 浓度/(g · L ⁻¹)	
1	15	22	0.3	5	51.5
2	15	26	0.5	10	64.8
3	15	30	0.7	20	51.9
4	20	22	0.5	20	60.5
5	20	26	0.7	5	63.1
6	20	30	0.3	10	87.6
7	30	22	0.7	10	93.2
8	30	26	0.3	20	99.1
9	30	30	0.5	5	124.7

图 3 是正交试验中 9 种阳极氧化膜层经过 336 h NSS 试验后的宏观形貌照片。与图 1 相比可见,经过稀土 C 盐封闭处理的氧化膜层耐腐蚀性能明显好于未封闭的氧化膜层,5,6,9 号阳极氧化膜层表面基本上未见腐蚀点。图 4 是 9 种阳极氧化膜层的点滴腐蚀试验结果,同样可以看出 5,6,9 号氧化膜层的耐腐蚀性能较好,与 336 h NSS 试验结果一致。结合表 2

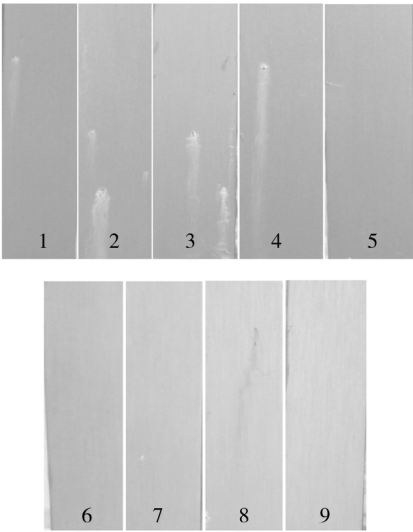


图 3 正交试验的氧化膜层经 NSS 试验后的表面照片
Fig. 3 Surface photos of different anodic oxidation film after being exposed in salt spray environment

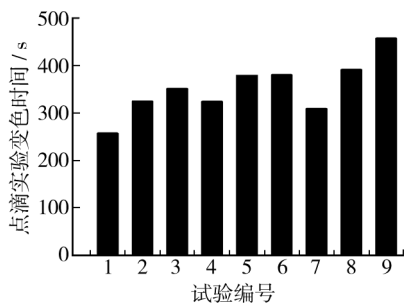


图 4 正交试验的氧化膜层点滴腐蚀试验结果

Fig. 4 Dropping corrosion test results of different anodic oxidation film

中的膜质量数据,发现 6 号和 9 号的氧化膜层较厚,不满足铬酸阳极氧化替代工艺所要求的膜质量指标,所以认为 5 号正交试验工艺是铝合金铬酸阳极氧化的较佳替代工艺。

将含稀土 A 盐的优化阳极氧化工艺和硼硫酸阳极氧化工艺获得的膜层(均经过封闭处理)进行中性盐雾腐蚀试验,经过 336 h NSS 试验后,表面均没有出现腐蚀点,如图 5 所示。添加稀土 A 盐的膜层耐蚀性略好,这主要是由于采用了稀土 C 盐进行封闭处理,提高了耐腐蚀性能。稀土 C 盐封闭可以取代硼硫酸阳极氧化膜层目前常用的稀铬酸封闭工艺。

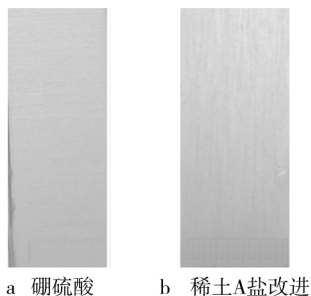


图 5 含稀土 A 盐阳极氧化和硼硫酸阳极氧化的耐蚀性对比
Fig. 5 Comparison of anti-corrosion properties of oxidation film modified by rare earth A salt and boron sulfur anodic oxidation film

在铝合金阳极氧化溶液中添加稀土盐,溶液的温度变化是否会影响氧化膜层的性能也是一个值得重视的问题。图 6 是改变含稀土盐氧化溶液温度获得的阳极氧化膜层微观形貌,可以看出,不同氧化温度下获得的氧化膜层表面形貌没有明显差异,表面都存在一些小颗粒,相比之下,氧化温度为 27 ℃ 时获得的阳极氧化膜层表面颗粒较少,且膜层比较致密。这些颗粒可能与稀土盐封闭处理有关,结合 NSS 试验和氧化膜层点滴腐蚀试验的结果,认为稀土盐封闭有利于

提高氧化膜层的耐腐蚀性能。

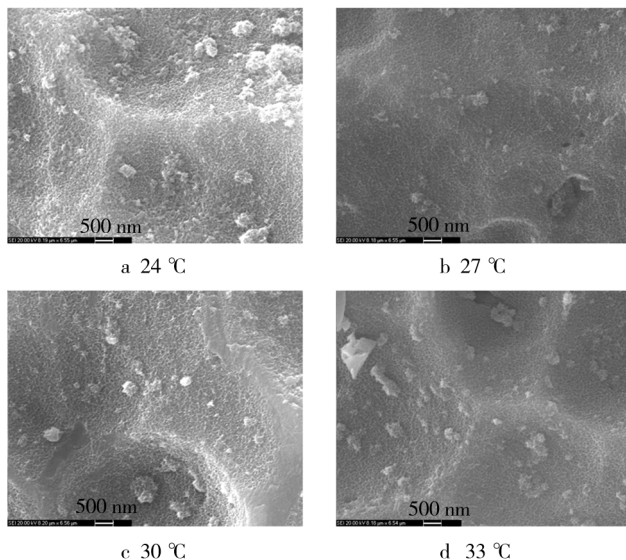


图 6 不同温度条件下所得阳极氧化膜层的微观形貌

Fig. 6 Microscopic morphology of anodic oxidation film prepared at different temperature

图 7 是改变含稀土 A 盐的氧化液的温度所得阳极氧化膜层的交流阻抗谱。可以看出,在 27 ℃ 和 30 ℃ 条件下获得的阳极氧化膜层容抗弧半径较大,阻抗值也较大,说明其耐腐蚀性较好,与图 6 的分析结果非常吻合,表明稀土盐封闭有利于提高该阳极氧化膜层的耐腐蚀性能。这可能与含稀土盐的氧化溶液获得的氧化膜层结构多孔有关,同时也与稀土盐封闭溶液在氧化膜层封闭过程中的作用机制有关。

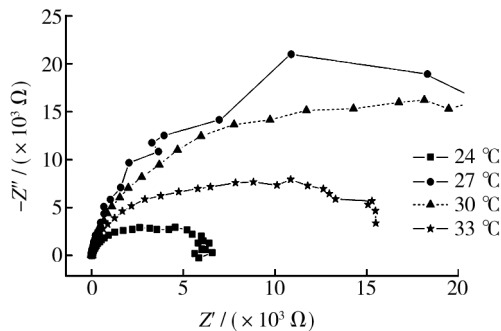


图 7 不同温度条件下所得阳极氧化膜层的交流阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of anodic oxidation film prepared at different temperature

3 结论

1) 在铝合金铬酸替代阳极氧化工艺——硼硫酸阳极氧化中,向溶液中加入稀土 A 盐对氧化膜层的单位质量(厚度)没有明显影响,但可以提高膜层的耐腐

蚀性能。

2) 采用稀土 C 盐溶液代替稀铬酸封闭液对含稀土盐的阳极氧化膜层进行封闭处理,氧化膜层可以通过 336 h 的中性盐雾腐蚀试验。

参考文献

- [1] 孙振起,黄明辉. 正交试验法优化铝锂合金表面处理工艺研究[J]. 表面技术,2011,40(3):68—70.
SUN Zhen-qi, HUANG Ming-hui. Orthogonal Experiment Selection of the Parameters of the Aluminum Lithium Alloy Surface Anodization[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 68—70.
- [2] 孙衍乐,宣天鹏,徐少楠,等. 铝合金的阳极氧化及其研发进展[J]. 电镀与精饰,2010(4):18—21.
SUN Yan-le, XUAN Tian-peng, XU Shao-nan, et al. Research Advances on Anodic Oxidation of Aluminum Alloy[J]. Plating and Finishing, 2010(4):18—21.
- [3] ZHANG L, THOMPSON G, CURIONI M, et al. Anodizing of Aluminum in Sulfuric Acid/Boric Acid Mixed Electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(4): C179—C184.
- [4] JUHL A D. Overview of Anodizing in the Aerospace Industry[J]. Metal Finishing, 2010, 108(2):20—21.
- [5] 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,2000,22(6):4.
LIU You-hou, JING Yu-lan. Research of Anodize Process on Aluminum Alloys in Boric Acid-Sulfuric Acid[J]. Plating and Finishing, 2000, 22(6):4.
- [6] BENSALAH W, ELLEUCH K, FEKI M, et al. Optimization of Tartaric/Sulphuric Acid Anodizing Process Using Doehlert Design[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 207:123—129.
- [7] 杨景伟,赵永岗,孙杰,等. 铝合金铬酸阳极氧化后表面缺陷分析[J]. 表面技术,2014,43(2):72—74,94.
YANG Jing-wei, ZHAO Yong-gang, SUN Jie, et al. Defect Analysis of the Aluminum Alloy Substrate after Chromic Acid Anodizing[J]. Surface Technology, 2014, 43(2):72—74,94.
- [8] 王帅星,赵晴,杜楠,等. 铈盐对铝合金硼酸/硫酸阳极氧化膜的封闭效应[J]. 中国有色金属学报,2012,22(4):1132—1141.
WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, DU Nan, et al. Sealing Effect of Cerium Salt on Boric-Sulfuric Acid Anodic Film of Aluminum Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4):1132—1141.
- [9] 于美,陈高红,刘建华,等. 己二酸对铝合金硫酸阳极氧化疲劳性能的影响[J]. 金属热处理,2011,36(6):50—53.
YU Mei, CHEN Gao-hong, LIU Jian-hua, et al. Effect of Adipic Acid on Fatigue Performance of Sulfuric Anodizing for Aluminum Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(6):50—53.
- [10] SPADAFORA S J, PEPE F R. A Comparison of Boric-Sulfuric Acid Anodize and Chromic Acid Anodize Processes[J]. Metal Finishing, 1994, 92(4):53—57.
- [11] 王加余,李澄,尹成勇,等. 硼硫酸-草酸电解液降压阳极氧化疏孔膜层制备及表征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(2):154—158.
WANG Jia-yu, LI Cheng, YIN Cheng-yong, et al. Prepare and Characterization of Aluminum Oxide Films by Under-voltage Process in Boric-Sulfuric-Oxalic Acids Electrolyte[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(2):154—158.
- [12] 刘建华,刘洲,于美,等. 3种溶液体系下铝合金阳极氧化膜的性能[J]. 中国有色金属学报,2012,22(7):2031—2039.
LIU Jian-hua, LIU Zhou, YU Mei, et al. Properties of Aluminum Alloy Anodic Films Formed in Three Kinds of Solutions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7):2031—2039.
- [13] SAEEDIKHANI M, JAVIDI M, YAZDANI A. Anodizing of 2024-T3 Aluminum Alloy in Sulfuric-Boric-Phosphoric Acids and Its Corrosion Behavior[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9):2551—2559.
- [14] 颜杰红,彭超. 苯甲酸钠含量对硼酸-硫酸阳极氧化膜形貌和性能的影响[J]. 材料保护,2013,46(10):18—19.
YAN Jie-hong, PENG Chao. Effect of Sodium Benzoate Content of Boric Sulfuric Acid Anodized Film Morphology and Properties[J]. Materials Protection, 2013, 46(10):18—19.
- [15] 孙衍乐,宣天鹏,许少楠,等. 硫酸铈对铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰,2011,33(2):37—40.
SUN Yan-le, XUAN Tian-peng, XU Shao-nan, et al. Influence of Cerous Sulfate on Corrosion Resistance of Anodic Oxidation Film on Aluminum Alloy[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(2):37—40.
- [16] 张培,赵旭辉,唐聿明,等. 铝阳极氧化膜的微观结构及沸水封闭处理对膜层显微硬度的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(5):45—47,51.
ZHANG Pei, ZHAO Xu-hui, TANG Yu-ming, et al. Influence of Microstructure and Water Sealing on Microhardness of the Anodic Film on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(5):45—47,51.