

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.04.013

6063 铝合金阳极氧化膜的耐碱腐蚀性能^{*}

郝雪龙, 何耀祖, 樊志罡, 张 婧, 孙泽明

(北京有色金属研究总院 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088)

摘 要: 铝合金建筑型材阳极氧化膜耐碱性能是衡量其质量的重要指标。采用自行研制的耐蚀性电位测量仪对预制不同厚度的 6063 铝合金建筑型材阳极氧化膜进行耐碱腐蚀性能测试,并用金相显微镜、扫描电子显微镜对氧化膜的腐蚀形貌进行观察。结果表明:随着 6063 铝合金阳极氧化膜膜层厚度的增加,其耐碱腐蚀时间逐渐增长;当腐蚀电位达 1 mV 时停止试验,不同膜层厚度的试样腐蚀形貌大致相同。

关键词: 铝合金; 阳极氧化膜; 耐碱腐蚀; 耐蚀性电位测量

中图分类号: TG174.451; TG174.36

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)04-0098-07

Alkali Corrosion Resistance of Anodic Oxide Coating on 6063 Aluminum Alloy

HAO Xue-long, HE Yao-zu, FAN Zhi-gang, ZHANG Jing, SUN Ze-ming

(National Center of Analysis and Testing for Non-ferrous Metals & Electronic Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract: For the aluminum alloy extruded profiles for architecture, the alkali corrosion resistance of its anodic oxide coating is an important index for evaluating its quality. In this paper, the corrosion potential measuring instrument developed by authors was used to test the alkali corrosion resistance of the anodic oxide coating with different thicknesses on the pre-made aluminum alloy architectural profiles, and the corrosion potential during the test process was tested. The morphologies of the samples after the corrosion test were also analyzed by using the optical microscopy and the scanning electron microscopy (SEM). The results show that for the 6063 aluminum alloy, with the increase of its anodic oxide coating thickness, the time of the alkali corrosion resistance increases. As the corrosion potential reaches 1 mV, the corrosion morphologies of the samples with different coating thicknesses are almost the same.

Keywords: aluminum alloy; anodic oxide coating; alkali corrosion resistance; corrosion potential measurement

0 引 言

随着我国经济的快速发展,对建筑铝合金型材的需求日益增加。其中阳极氧化、着色型材因具有抗腐蚀、耐磨、容易着色和装饰效果好等优良性能,被广泛应用于建筑门窗和幕墙^[1-3]。然而,阳极氧化建筑铝型材在实际使用环境中,由于表面常会遭受碱雾、水泥、灰浆等碱性物质的腐蚀,因此阳极氧化膜的耐碱腐蚀性能成为重要

的质量参数^[4-5]。阳极氧化膜耐碱腐蚀性能检测有滴碱法和电位测量法两种^[1],我国以前的标准规定通用的滴碱法是通过工程技术人员利用冒泡观察的方法判定终点,没有可用仪器设备,该方法因操作者的自身素质、经验等原因而存在较大的人为误差。新颁布的国家标准 GB5237.2-2008《铝合金建筑型材第 2 部分:阳极氧化型材》取消了氧化膜的滴碱法。而日本工业标准

收稿日期: 2015-03-18; **修回日期:** 2015-06-17; **基金项目:** *北京市科技项目(51312)

通讯作者: 郝雪龙(1977—),男(汉),高级工程师,博士; **研究方向:** 材料物理性能、腐蚀与防护、电化学及表面处理技术; **Tel:** (010) 8224 1372; **E-mail:** xlhaogrinm@126.com

网络出版日期: 2015-06-23 17:13; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150623.1713.009.html>

引文格式: 郝雪龙,何耀祖,樊志罡,等. 6063 铝合金阳极氧化膜的耐碱腐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 98-104. Hao X L, He Y Z, Fan Z G, et al. Alkali corrosion resistance of anodic oxide coating on 6063 aluminum alloy [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 98-104.

JISH8601 中规定采用电位测量和滴碱仪测量两种方法测试膜层的耐碱性能,且均开发了相关设备,采用仪器设备测量耐碱性的方法可以有效消除由实验人员的经验、素质等原因造成的人为误差^[6-9]。

赵景茂等研究了铈盐在电场作用下对铝合金阳极氧化膜的封闭作用及电化学性能^[10],结果表明:该封闭工艺得到的铝合金阳极氧化膜耐蚀性优于传统工艺。王雨顺等采用动电位法研究氧化膜在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能^[11],表明经硫酸-硼酸阳极氧化得到的膜层耐蚀性优于硫酸阳极氧化膜。张鹏等采用电化学极化曲线法研究了铝合金阳极氧化膜的腐蚀性能^[12],结果表明:阳极氧化能够提高其抗均匀腐蚀能力,但对点腐蚀的改善作用有限。

目前,国内未见有关采用电位法测量铝合金阳极氧化膜的耐碱腐蚀性能的研究报道,北京有色金属研究总院根据铝型材阳极氧化膜的特点及耐碱性能检测要求研制出了适用于铝型材阳极氧化膜耐碱性测试的耐蚀性电位测量仪^[13-14],并在我国的相关领域企业中推广。文中采用该设备对建筑用 6063 铝合金型材不同厚度的阳极氧化膜耐碱腐蚀性能进行研究,并分析了其腐蚀形貌。

1 试验与方法

1.1 材料与试剂

试验材料为 100 mm × 76 mm × 1 mm 的 6063 铝合金,热处理状态为 T5,其化学成分见表 1。

表 1 试验用 6063 铝合金的化学组成

Table 1 Chemical composition of the 6063 aluminum alloys (w/%)

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg
Content	0.39	0.35	0.10	0.10	0.59
Element	Cr	Zn	Ti	Al	
Content	0.10	0.10	0.10	Bal.	

采用恒电流控制系统对试样进行硫酸直流阳极氧化,工艺参数为:20%硫酸(质量分数),温度 20 ℃,电流密度 1.2 A/dm²。通过控制氧化时间预制不同厚度级别的阳极氧化膜,其中,氧化时间

分别为 20、35、45 和 60 min,对应的试样记为 1、2、3 和 4 号。阳极氧化处理后,对试样进行常温封孔。

1.2 方法与表征

采用德国 600B 涡流测厚仪测量样品的膜厚,每个样品测量 5 个点取平均值。

采用北京有色金属研究总院研制的耐蚀性电位测量仪测试不同膜层厚度的阳极氧化膜的耐碱腐蚀性能,每个样品测试 5 个位置。试验温度(35±1) ℃,腐蚀介质为 1 mL 的 NaOH 溶液(100 g/L)。先将表面干净的试样放在加热台上,温度恒定后启动设备注液并实时测量、记录腐蚀电位随试验时间的变化情况,当腐蚀电位达到 1 mV 时设备自动停止试验。根据腐蚀电位到达 1 mV 的腐蚀时间判定该膜层耐碱腐蚀性能,并对腐蚀后的形貌及耐碱腐蚀数据进行分析。

1.3 试验原理

图 1 为耐蚀性电位测量仪的示意图。该方法利用铝基体是良导体、阳极氧化膜是高电阻绝缘膜的原理。在铝型材阳极氧化膜表面通过绝缘密封垫连接金属电解池,电解池与铝型材表面接触内径为 3.6 mm,接触面积约为 0.1 cm²。金属电解池与铝合金基体间串联一个 1 Ω 的电阻,在电解池中放入一定浓度的腐蚀介质,铝合金表面阳极氧化膜被侵蚀、溶解,发生电化学反应。当铝合金表面阳极氧化膜被蚀穿后,与基体形成导电回路。通过实时测量电阻两端的电位来判断腐蚀情况。

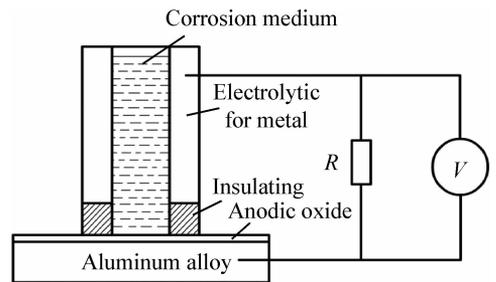


图 1 耐蚀性电位测量仪的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the corrosion resistance potential instrument

2 结果与分析

2.1 阳极氧化膜的厚度

6063 铝合金阳极氧化膜的厚度见表 2。采用不同时间制备的阳极氧化膜的膜层厚度呈递

增现象,分别属于 AA10、AA15、AA20、AA25 厚度等级。其中 AA 代表铝合金阳极氧化膜厚,下文分别采用 AA10、AA15、AA20、AA25 表示 1、2、3 和 4 号试样。

表 2 6063 铝型材阳极氧化膜性能检测

Table 2 Performance test of the 6063 aluminum anodic oxide films

Sample No.	Thickness/ μm	Specifications
1	12	AA10
2	17	AA15
3	20	AA20
4	25	AA25

2.2 耐碱腐蚀性能

图 2 为耐蚀性电位测量仪测得的不同厚度试样的腐蚀电位随时间变化曲线。曲线 1~5 为同一试样 5 个位置的重复测量曲线。图 2(a) 为厚度为 AA10 等级的阳极氧化膜的腐蚀电位曲线。

开始试验时电位为 0,约 15 s 之后开始产生电位变化,如图 2(a) 中箭头所示;15 s 后电位开始逐渐升高至 1 mV,停止试验。

图 2(b) 为厚度为 AA15 等级阳极氧化膜的腐蚀电位曲线。从 18 s 开始腐蚀电位开始升高,并逐渐升高到 1 mV。其中箭头所示位置的腐蚀电位随时间增加的最迅速,这和该试样膜层的厚度不均匀是有关的。

图 2(c) 为厚度为 AA20 的阳极氧化膜的腐蚀电位曲线。试验开始时电位为 0,经过 34 s 电位开始升高,并逐渐达到 1 mV。图 2(d) 为厚度为 AA25 的阳极氧化膜的腐蚀电位曲线。经 40 s 后腐蚀电位开始升高。

由图 2 可知:铝合金阳极氧化膜耐碱腐蚀试验开始时,电位保持在 0 mV 一段时间,随着腐蚀的进行,腐蚀介质侵入材料表面并发生反应,产生局部点蚀,铝合金与电解池在电介质的作用下产生原电池反应,进而产生电流,随着点蚀的范围增大,腐蚀电位逐渐升高,最终腐蚀电位达到 1 mV 停止试验。

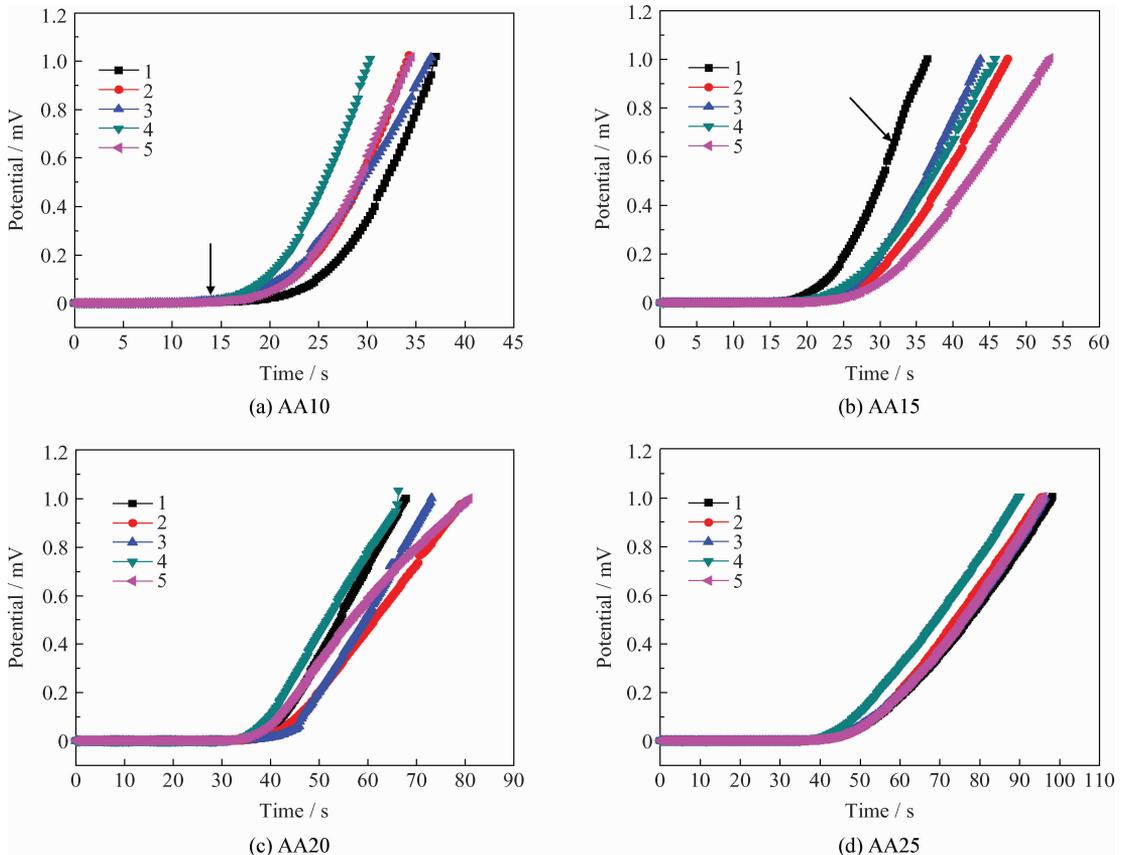


图 2 6063 铝合金阳极氧化膜耐碱腐蚀电位曲线(曲线 1,2,3,4,5 代表同一试样的 5 个测试位置)

Fig. 2 Alkali corrosion potential curves of the 6063 aluminum alloy anodic oxide coatings (Curve 1,2,3,4 and 5 represent the five test positions in one sample)

表 3 为铝合金阳极氧化膜的耐碱腐蚀时间。耐碱腐蚀时间与膜层厚度成正比,且随着阳极氧化膜层厚度的增加而增加。厚度为 AA20 以上的样品耐碱腐蚀性能明显优于 AA15 和 AA10。铝合金阳极氧化膜耐碱腐蚀电位达到 1 mV 所用平均时间由 33.7 s 增长为 95.2 s,增长了 3 倍。

图 3 为不同厚度等级的 6063 铝合金阳极氧化膜耐碱腐蚀时间分布图。根据数据分布情况可知:膜厚为 AA10 和 AA25 的铝合金阳极氧化膜的耐碱腐蚀时间较接近,标准差也较小。由此可见:使用耐蚀电位测量仪对铝合金阳极氧化膜进行耐碱性能测试的数据重现性较好。

表 3 6063 铝合金阳极氧化膜的耐碱腐蚀结果

Table 3 Alkali corrosion test results of the 6063 aluminum alloy anodic oxide coatings

Specification	Corrosion time/s					Average corrosion time /s	Standard deviation
	1	2	3	4	5		
AA10	37.0	34.2	36.2	30.2	30.7	33.7	2.780
AA15	36.5	47.5	44.2	53.2	43.7	45.0	5.442
AA20	67.0	80.0	73.0	66.0	80.0	73.2	6.046
AA25	98.0	96.0	96.0	90.0	96.0	95.2	2.713

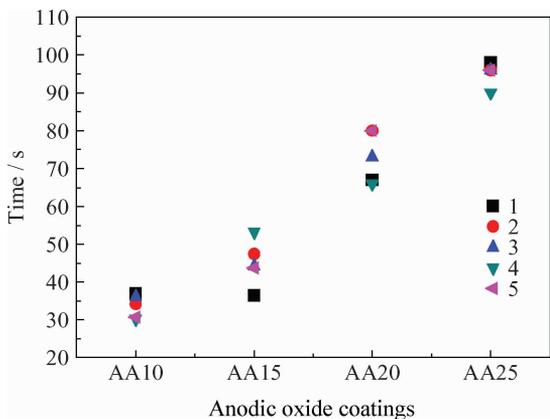


图 3 不同厚度阳极氧化膜的耐碱腐蚀时间

Fig. 3 Alkali corrosion times of anodic oxide coatings with different thicknesses

2.3 耐碱腐蚀形貌

不同厚度的铝合金阳极氧化膜耐碱腐蚀形貌如图 4 所示。图中圆圈的位置为铝合金阳极氧化膜耐碱腐蚀的试验位置,采用万用表测量该点,电流导通,说明该处铝合金表面阳极氧化膜已被腐蚀穿,露出了导电性好的铝合金基体。

图 5 为铝合金阳极氧化膜的腐蚀形貌。由图可知:铝合金型材加工留下的表面痕迹,腐蚀后已经消失。不同膜厚等级的铝合金阳极氧化膜试样腐蚀形貌相似,可以判断其腐蚀情况相同。

将不同厚度的阳极氧化膜腐蚀位置制成截

面试样,抛光后进行扫描电镜观察,得到不同厚度阳极氧化膜的腐蚀截面形貌,如图 6 所示。

图 6(a)为厚度等级为 AA10 的阳极氧化膜腐蚀后的截面形貌。从图中可以看到铝合金基体与阳极氧化膜有较明显的界面,通过标尺测量到阳极氧化膜的厚度为 11 μm。而涡流测厚仪测得的平均膜厚为 12 μm,这是因为试验过程中铝合金表面阳极氧化膜被腐蚀后膜层厚度变小的缘故;铝合金阳极氧化膜层接近一半被腐蚀掉,且腐蚀深度达到铝合金基体。可见,试验停止条件为腐蚀电位达到 1 mV 较准确。

图 6(b)为 AA15 铝合金阳极氧化膜腐蚀后的截面形貌,铝合金基体与阳极氧化膜的界面明显,停止试验时均腐蚀到了铝合金基体。图 6(c)(d)分别为厚度等级为 AA20、AA25 的铝合金阳极氧化膜腐蚀后的截面形貌,铝合金表面膜层与基体界线清晰,阳极氧化膜大部分被腐蚀掉,腐蚀进行到膜层与基体交界处后未见继续向基材深处腐蚀。图 6(b)(c)(d)腐蚀时间较长,铝合金表面阳极氧化膜腐蚀严重,氧化膜的厚度也明显变薄,亦不能表示为原始制备的阳极氧化膜厚度,因而没有在图中进行测量厚度。

对比可知:腐蚀均已达到铝合金基体位置,这说明试验过程中设置的腐蚀电位达 1 mV 停止试验是正确的。试验加载腐蚀介质的同时开始计时,由于开始试验时,铝合金表面阳极氧化膜为绝缘体,不能与基体构成导通回路,此时腐蚀电位为

“0”；阳极氧化膜在碱液的作用下开始腐蚀，产生点蚀坑，并且随着腐蚀时间的延长，表面蚀坑不断增多且加深，并逐渐腐蚀到铝合金基体，形成电回路，腐蚀电位开始升高；随着腐蚀的深入，腐蚀电流也

逐渐增加，腐蚀电位达到 1 mV 时停止试验观察腐蚀截面发现不同厚度的试样都腐蚀到铝合金基体，表明采用达到腐蚀电位阈值的腐蚀时间评价该膜层的耐碱腐蚀性能是科学可靠的。

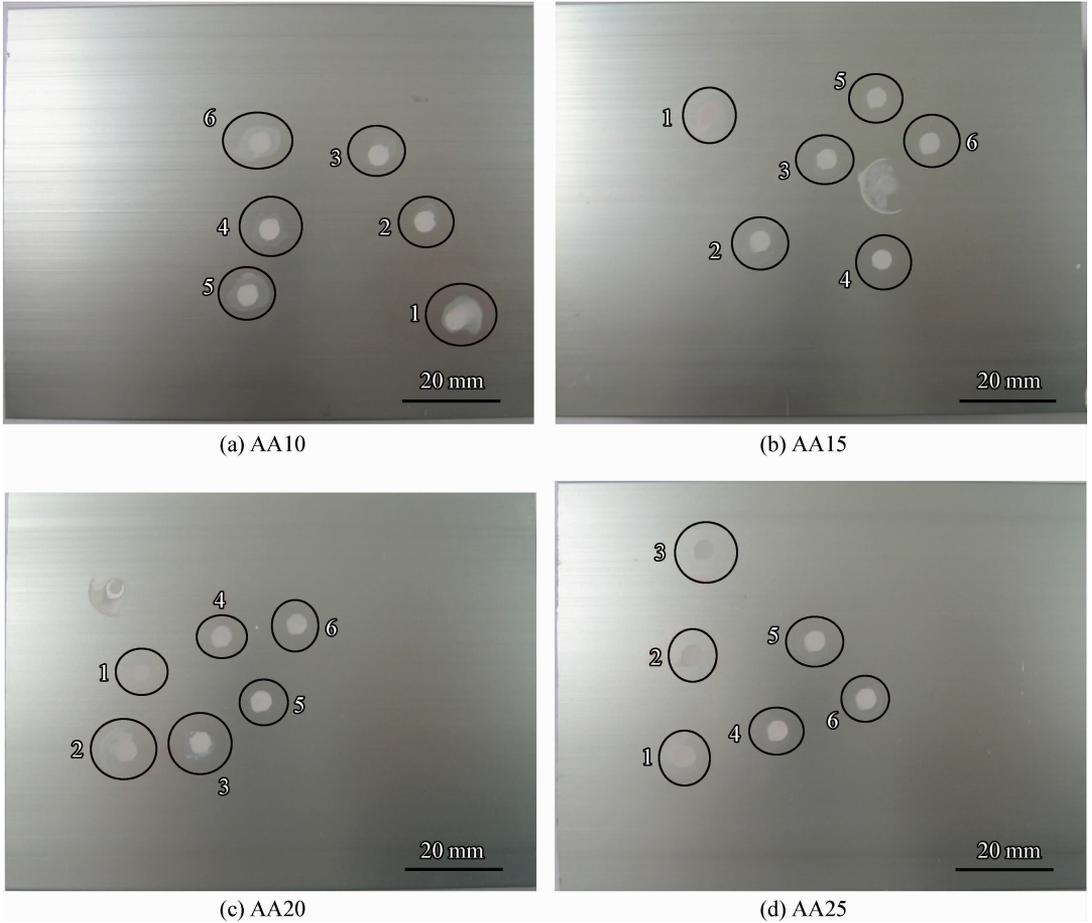


图 4 不同厚度的阳极氧化膜耐碱腐蚀形貌 (1 mV)

Fig. 4 Morphologies of the alkali corrosion anodic oxide coatings with different thicknesses (1 mV)

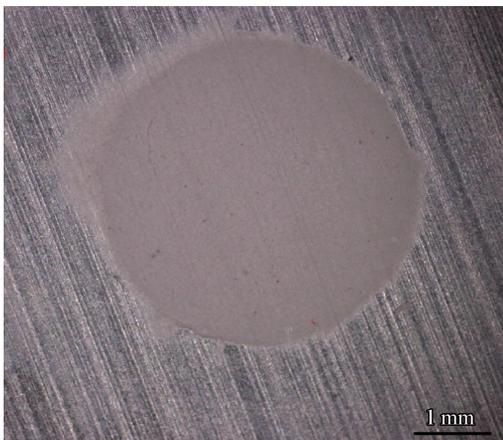


图 5 6063 铝合金阳极氧化膜的腐蚀形貌

Fig. 5 Corrosion morphology of the 6063 aluminum anodic oxide coatings

3 结 论

(1) 采用恒电流控制法进行硫酸直流阳极氧化,通过控制阳极氧化时间参数制备了分别属于 AA10、AA15、AA20 和 AA25 4 种厚度级别的铝合金阳极氧化膜。

(2) 随着阳极氧化膜层厚度的增加其腐蚀电位达到 1 mV 时的耐碱腐蚀时间也逐渐增加,耐碱腐蚀性能也越好。

(3) 不同厚度的阳极氧化膜层经过腐蚀且腐蚀电位到达 1 mV 后的腐蚀形貌大致相同,且均腐蚀到铝合金基体。

(4) 该方法简单易行、重复性稳定性好、相对

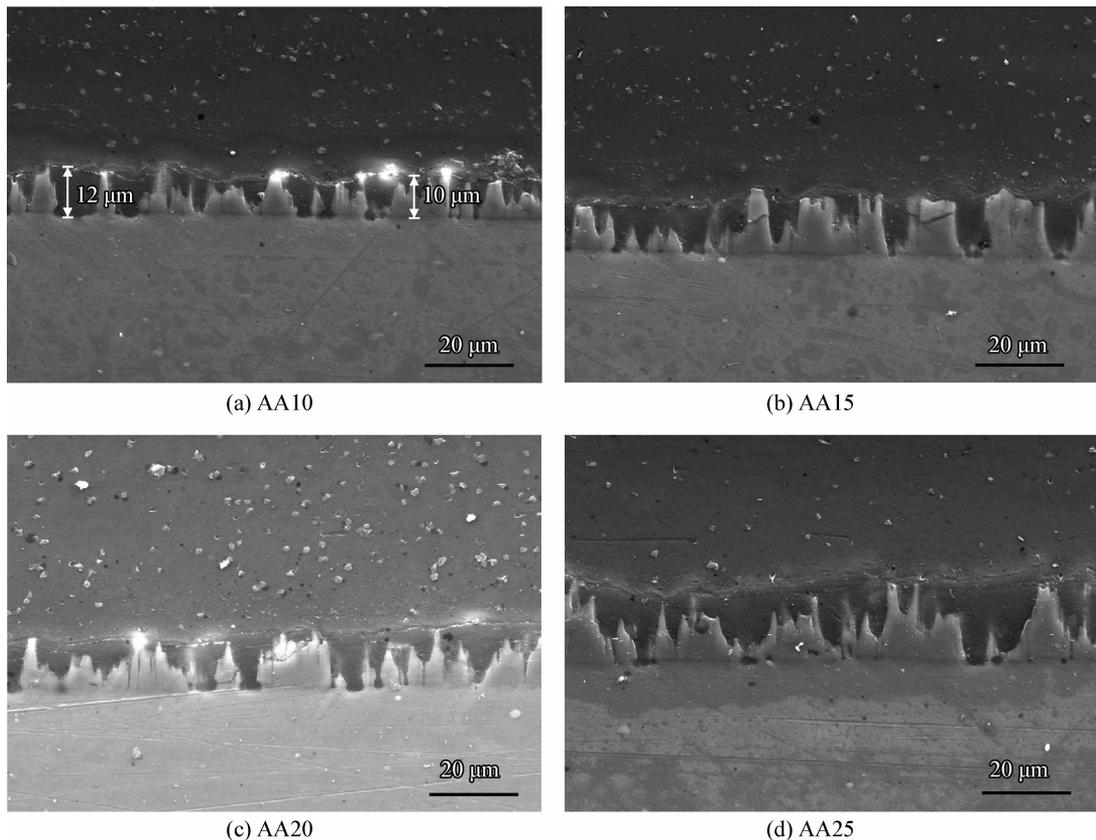


图6 6063 铝合金阳极氧化膜的腐蚀截面形貌

Fig. 6 Cross section corrosion morphologies of the aluminum alloy anodic oxide coatings

偏差小,同时该方法具有试验时间短、劳动强度低、人为误差小的优点,为相关产品质量评价提供了快速有效的检测方法。

参考文献

- [1] 朱祖芳. 铝合金表面处理膜层性能及测试 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
Zhu Z F. Aluminum alloy surface treatment coating performance and testing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012 (in Chinese).
- [2] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Zhu Z F. Anodic oxidation of aluminum alloy and surface treatment technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese).
- [3] 朱祖芳. 铝合金建筑型材阳极氧化电泳复合膜的性能分析及质量评价 [J]. 材料保护, 2008, 41(6): 47-50.
Zhu Z F. Performance analysis and evaluation of the quality of architectural aluminum alloy anodizing electrophoresis composite membrane [J]. Materials Protection, 2008, 41(6): 47-50 (in Chinese).
- [4] 朱祖芳. 铝合金建筑型材表面处理技术发展问题之我见 [J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(11): 8-11.
Zhu Z F. Review about development of surface treatment technology for aluminium alloy architectural profile [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, 35(11): 8-11 (in Chinese).
- [5] 韦艳琴, 王战武. 铝合金建筑型材的检测方法研究 [J]. 硅谷, 2011(19): 100-103.
Wei Y Q, Wang Z W. Study on the detection method of aluminum alloy extruded profiles for architecture [J]. Silicon Valley, 2011(19): 100-103 (in Chinese).
- [6] 王莉. 准确快捷的氧化膜阻变(碱斑)试验 [J]. 中国科技信息, 2014(10): 165-166.
Wang L. Oxidation resistance fast and accurate variable (alkaline) test [J]. China Science and Technology Information, 2014(10): 165-166 (in Chinese).
- [7] Anodic oxide coatings on aluminium and aluminium alloys: JISH 8601-99 [S]. Tokyo: Japanese Standards Association, 1999.
- [8] 卢继延, 戴悦星. 铝合金建筑型材阳极氧化膜滴碱试验方法的探讨 [C]. 广州: 铝型材技术国际论文集, 2004.
Lu J Y, Dai Y X. Test methods of architectural aluminum alloy anodic oxide film dripping alkali [C]. Guangzhou: International Paper Aluminum Technology, 2004 (in Chinese).
- [9] 朱祖芳. 铝合金建筑型材阳极氧化膜的性能分析与质量评

价 [J]. 电镀与涂饰, 2008(4): 30-33.

Zhu Z F. Performance analysis and quality assessment of anodic coatings on aluminum alloy architectural shapes [J]. Electroplating & Finishing, 2008(4): 30-33 (in Chinese).

[10] 赵景茂, 陈胜利, 赵旭辉, 等. 铈盐在电场作用下对 LY12 铝合金阳极氧化膜的封闭作用 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 28-34.

Zhao J M, Chen S L, Zhao X H, et al. The sealing effect of cerium salt on anodic film of LY12 aluminum alloy under electric filed [J]. China Surface Engineering, 2008, 21 (1): 28-34 (in Chinese).

[11] 王雨顺, 周俊凤, 丁毅, 等. 铝合金两种阳极氧化工艺的氧化膜性能对比 [J]. 轻合金加工技术, 2010, 38(6): 50-55.

Wang Y S, Zhou J F, Ding Y, et al. Performance comparison between anodizing-oxide Al-alloy films produced by different anodizing processes [J]. Light Alloy Pabrigation Technology, 2010, 38(6): 50-55 (in Chinese).

[12] 张鹏, 陈朝轶, 刘静, 等. 2024 铝合金阳极氧化膜腐蚀性能研究 [J]. 铸造技术, 2012, 33(9): 1061-4.

Zhang P, Chen Z Y, Liu J, et al. Study on properties of 2024 aluminum alloy anodic oxide film of corrosion [J]. Casting Technology, 2012, 33(9): 1061-4 (in Chinese).

[13] 郝雪龙, 樊志刚, 张红菊, 等. 铝合金阳极氧化膜耐碱性性能研究 [C]. 绍兴: 全国有色金属理化检验与仪表仪器应用研讨会会议论文集, 2014, 11.

Hao X L, Fan Z G, Zhang H J, et al. The alkali resistance of anodic oxidation film on aluminum alloy [C]. Shaoxing: The National Nonferrous Metal Physical and Chemical testing and Instrumentation applications, 2014, 11 (in Chinese).

[14] 郝雪龙, 何耀祖, 孙泽明, 等. 耐蚀性电位测量仪 [P]. 中国: ZL201330641196.9, 2013-12-23.

Hao X L, He Y Z, Sun Z M, et al. Corrosion potential measuring instrument [P]. China: ZL201330641196.9, 2013-12-23 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)

• 本刊理事长单位介绍 •

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心于 2007 年 11 月 16 日经科技部批准依托兰州交通大学和兰州大成科技股份有限公司组建, 是我国镀膜行业第一个也是唯一一个国家工程中心。

中心坚持“自主创造核心技术, 引领行业技术进步”的创新理念, 提出了“绿色镀膜”、“绿色镀膜新材料”、“绿色镀膜新能源(聚光太阳能)”等新技术理念, 以绿色镀膜技术、绿色镀膜新材料、绿色镀膜新能源的自主创新为主要研究方向, 以绿色镀膜关键技术创新为核心, 不断拓展绿色镀膜工艺技术应用新领域, 集中攻关绿色制造、清洁生产关键共性基础技术和系统集成问题, 形成一批具有自主知识产权的绿色镀膜工艺技术和成套装备, 实现了“出一流人才、创一流技术、造一流装备”的创新目标, 形成了“以关键技术创新支撑工程技术研发, 以工程技术研发促进成果产业化, 以成果产业化收益再支持关键技术创新”的独具特色的技术创新体系。

中心研发了 8 类 20 种型号的产品并全部实现了产业化推广; 获得 1 项国家科技进步二等奖、4 项甘肃省科技进步一等奖, 其它省部级科技进步一等奖 1 项、二等奖 5 项; 申请专利 40 件, 其中发明专利 23 件; 获得授权专利 29 件, 其中发明专利 15 件; 获得 11 项软件著作权; 获得 5 项国家重点新产品和 14 项软件产品; 制定并实施了 8 项国内首部企业技术标准。

中心聚集了一批优秀创新人才, 形成了一支专业结构、年龄结构、学历结构合理, 多学科交叉, 具有可持续创新能力的创新团队, 被信息产业部评为“全国信息产业科技创新先进集体”, 2009 年被中央四部委联合授予“全国专业技术人才先进集体”荣誉称号。

中心已成为技术先进、特色鲜明的绿色镀膜技术研究开发和技术创新基地、工程技术咨询与信息中心、绿色镀膜装备产业化示范基地、绿色镀膜技术检验与测试基地。