

# 铝合金阳极氧化膜层结构对粘接性能的影响

周科可, 黄燕滨, 桑浩然, 刘谦, 巴国召

(装甲兵工程学院, 北京 100072)

**摘要:** **目的** 研究铝合金阳极氧化膜层厚度与孔径对粘接性能的影响。**方法** 制备铝合金阳极氧化膜层, 配制电解液成分为 120 g/L  $H_2SO_4$ , 60 g/L  $H_3PO_4$ , 7 g/L  $CH_3COOH$ , 温度为 22 °C。通过改变阳极氧化时间和阳极氧化电压, 制备膜层厚度不同和孔径尺寸不同的阳极氧化膜层结构, 对阳极氧化膜试样涂 TS-805 胶粘剂, 加压固化。通过拉伸剪切强度测试和湿热环境耐久性能测试, 评价氧化膜层厚度和孔径对阳极氧化膜粘接性能的影响关系。**结果** 随着膜层厚度的增加, 拉剪强度逐渐升高, 达到一定厚度后, 膜的拉剪强度不再增加反而降低, 当膜层厚度为 9.41  $\mu m$  时, 铝合金粘接件的拉剪强度最高为 25.06 MPa。在膜层厚度一定的情况下, 氧化膜层结构中孔径尺寸对拉剪强度的影响较小; 氧化膜层的湿热环境耐久性能随着氧化时间的增加而提升, 当氧化时间为 30 min 时, 膜层湿热耐久性能最优; 膜层湿热环境的耐久性能受膜层孔径尺寸的影响较小。**结论** 铝合金阳极氧化膜层结构中多孔层的孔深对粘接接头的粘接强度有影响, 膜层过厚在粘接过程中粘接界面易形成气孔而降低粘接的拉剪强度, 膜层厚度的最佳值与选用胶粘剂的黏度和多孔层的孔径有关, 孔径对粘接拉剪强度的影响不明显。铝合金粘接的湿热耐久性能与氧化膜的孔径关系较大, 对同一氧化体系的氧化膜层结构, 孔径越大, 湿热耐久性能越高。氧化电压是控制氧化膜层结构的主要因素, 可以通过控制氧化电压提高氧化膜层粘接的湿热耐久性能。

**关键词:** 铝合金; 阳极氧化; 粘接; 拉剪性能; 耐久性

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)09-0188-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.028

## Effect of Aluminum Alloy Anodic Oxidation Film Structure on the Adhesive Property

ZHOU Ke-ke, HUANG Yan-bin, SANG Hao-ran, LIU Qian, BA Guo-zhao

(Equipment Repair and Remanufacturing Engineering, Beijing 100072, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the effect of the thickness and pore size of the aluminum alloy anodic oxidation film on the adhesive property. **Methods** Aluminum alloy anodic oxidation film was prepared. Electrolyte with 120 g/L  $H_2SO_4$ , 60 g/L  $H_3PO_4$  and 7 g/L  $CH_3COOH$  was prepared at temperature of 22 °C. Anodized layer structures with different film thickness and different pore size were prepared by changing the anodic oxidation time and the method of anodic oxidation voltage. TS-805

收稿日期: 2016-07-16; 修订日期: 2016-08-04

Received: 2016-07-16; Revised: 2016-08-04

作者简介: 周科可 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为腐蚀防护。

**Biography:** ZHOU Ke-ke(1991—), Male, Master, Research focus: corrosion prevention.

通讯作者: 黄燕滨 (1961—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为再制造工程。

**Corresponding author:** HUANG Yan-bin(1965—), Male, Master, Professor, Research focus: remanufacturing engineering.

adhesive coating was sprayed on anodic oxide film and then pressurized for solidification. Effects of thickness and pore size of oxide film layer on the adhesive property of anodic oxide film were evaluated by tensile shear strength test and hot and humid environment endurance test. **Results** Tensile shear strength increased with the increase of membrane thickness. At a certain thickness, it would not increase but decrease. When the membrane layer thickness was 9.41  $\mu\text{m}$ , the tensile shear strength was up to 25.06 MPa. When the film thickness was up to a certain value, pore size influenced the tensile shear strength less. Hot and humid environment durability would be improved with the increase of oxidation time. When the oxidation time was 30 min, the hot and humid environment durability was best. It was less affected by the pore size. **Conclusion** Hole depth of porous layer in anodic oxidation film has an effect on bonding strength of the adhesive-bonded joint. Too thick membrane layer may cause pores on the adhesive bonding interface in the bonding process and further reduce the tensile shear strength of adhesive layer. The optimal thickness is related to the viscosity of selected adhesive layer and the pore of porous layer. Pore size has unapparent effect on the bonding shear strength. Hot and humid environment durability of the aluminum alloy is greatly related to the pore size of oxide film. For the oxide film layer structure of the same oxidation system, the larger the pore size is, the higher the hot and humid environment durability is. Oxidation voltage is the main factor to control oxide film layer structure. It can improve the hot and humid environment durability of oxide film layer by controlling the oxidation voltage.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; anodic oxidation; adhesion; tensile shear strength; durability

铝合金由于其优异的物理化学性能和力学性能，在制造领域以及国防等方面有着极为广泛的应用<sup>[1]</sup>。铝合金粘接的连接方式因结构轻、成本低、连接效率高等优点而倍受青睐<sup>[2]</sup>，作为结构材料进行粘接的范围也越来越广。在对轻量化要求较高的两栖车辆制造领域，在海洋苛刻环境和干湿交替腐蚀环境的作用下，两栖车辆中负重轮的铝合金构件易在使用过程中出现橡胶脱落和整体剥离等损坏。影响铝合金和橡胶粘接强度的主要因素包括粘接物的表面状态、胶粘剂性质和粘接工艺等三个方面<sup>[3-6]</sup>，其中铝合金表面的结构和状态是影响粘接力的关键因素，因此对铝合金进行粘接之前，要对其表面进行处理。

铝合金表面处理主要除去铝基体在自然环境下表面形成的一层质地疏松的氧化膜层，经过处理改变铝合金表面形貌，增加表面粘接的相对面积，同时提高表面的活化能，增加粘接界面上的机械啮合

作用<sup>[7-12]</sup>。本文采用磷/硫酸系阳极氧化处理方法对负重轮采用的铝合金进行处理，测试表面处理后铝合金的粘接性能和湿热环境耐久性能，并对微观结构和粘接界面进行观察和分析，探究阳极氧化膜的表面形貌、结构等物理状态对粘接性能的影响<sup>[13-15]</sup>。

1 试验

1.1 试样制备

两栖车辆负重轮采用 2 系铝合金，牌号为 2A50，主要成分如表 1 所示，根据不同的实验要求，拉伸剪切实验的试片尺寸为 100 mm×25 mm×2 mm，楔子实验的试样尺寸为 150 mm×25 mm×2 mm，腐蚀实验等其他实验的试样尺寸为 100 mm×25 mm×3 mm。胶粘剂采用北京天山公司生产的 TS-805 胶粘剂，固化条件：室温，24 h。

表 1 实验用 2A50 铝合金化学成分  
Tab.1 Chemical component of 2A50 aluminium alloy used for experiment

Type	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni	Al
2A50	0.7~1.2	0.7	1.8~2.6	0.4~0.8	0.4~0.8	0.30	0.15	0.10	Other

铝合金粘接试样的制备工艺流程包括预处理、阳极氧化和封孔处理三个阶段，预处理包括除油、脱脂、碱蚀和酸洗中和等步骤。

除油：实验采用丙酮作为有机溶剂除油，将试片浸入盛有丙酮溶液的烧杯中，并将烧杯置于超声

波清洗机中清洗 20 min，后取出试片并用去离子水清洗。除油合格的标准为试片表面的水膜形状保持 30 s，且当表面完全浸润后，不会出现水膜破裂的现象。

脱脂：采用 22 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，15 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，5

g/L NaOH 配制的化学溶液,在水浴锅中恒温 50 °C 的条件下浸泡 5 min,对铝合金表面进行脱脂处理,其对铝合金基体无伤害,能进一步除去铝合金表面的油脂和污垢,一般不能除去表面的氧化膜。

**碱蚀:** 铝合金表面在自然状态下易形成疏松多孔的氧化膜层,通过配制 50 g/L 的 NaOH 溶液,在水浴锅恒温 30 °C 的条件下浸泡 3 min,彻底清除铝合金表面的自然氧化膜,同时提高铝合金表面的活化能,形成光散射的浸蚀表面和均匀的活化亚光外观。

**酸洗:** 配制体积分数为 25% HNO<sub>3</sub> 溶液,在水浴锅恒温 25 °C 的条件下浸泡 5 min,对试样进行酸洗处理,以中和碱蚀处理后残留在铝合金表面的碱液,避免试样发生二次氧化,同时去除碱蚀过程中未参加反应吸附在试样表面的杂质。硝酸溶液具有反应均匀且迅速的特点,同时硝酸能够去除硫酸不能除去的杂质,酸洗处理后的试样表面平整光亮,同时可提高表面的活化能,改变表面粗糙度。

**磷/硫酸系阳极氧化:** 在外接恒压直流电源的情况下,以铝合金为阳极,铅为阴极置于电解液中生成具有多孔型结构的膜层,电解液成分为 120 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60 g/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 7 g/L CH<sub>3</sub>COOH,温度为 22 °C。

**封孔:** 阳极氧化膜层的多孔型结构易吸附环境中的水分及其他杂质,封孔处理可降低膜层在自然环境下受到的污染,提高膜层的性能,一般采用沸水封孔的封闭方式对阳极氧化膜进行处理。为了研究氧化膜膜层厚度与膜层孔径对粘接性能的影响,采取不同的氧化时间和氧化电压来处理。

## 1.2 性能测试及组织观察

1) 根据 GB/T 13936—92《硫化橡胶与金属粘接拉伸剪切强度测定方法(金属对金属)》测试铝合金的拉剪强度,实验仪器为 CMT 4303 型微机控制电子万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司),拉伸速度为 5 mm/min,实验温度为 23 °C,记录试样剪切破坏的最大负荷和粘接接头的破坏类型。

2) 测试铝合金湿热环境耐久性能采用楔子实验,根据 ASTM3762—79《铝合金表面胶接耐久性(楔子实验)标准测试方法》标准进行,实验以 20 mm/min 的速度将楔子打入胶缝,之后室温环境下放置 12 h,裂纹扩展达到平衡后,用 4 倍放大镜

观察记录初始裂纹长度  $a_0$ ,后将试样置于 YWX/Q-150 型湿热试验箱中进行湿热实验,调整试验箱温度至 50 °C,相对湿度为 95%,每隔 1 h 记录裂纹总长度  $a$ 。

## 2 结果及分析

### 2.1 不同氧化时间对铝合金拉剪强度的影响

在恒定电压 20 V、电流 0.69 A 的条件下,阳极氧化膜层厚度和粘接接头的拉剪强度如图 1,可知随氧化时间的增加,膜层厚度逐渐增大,氧化膜层厚度对粘接强度有较大影响,随着膜层厚度的增加,拉剪强度逐渐增大,达到一定厚度后,膜层拉剪强度随着膜层厚度的增加而降低,在阳极氧化时间为 20 min、膜层厚度为 9.41 μm 时,铝合金粘接件的拉剪强度最高,为 25.06 MPa。

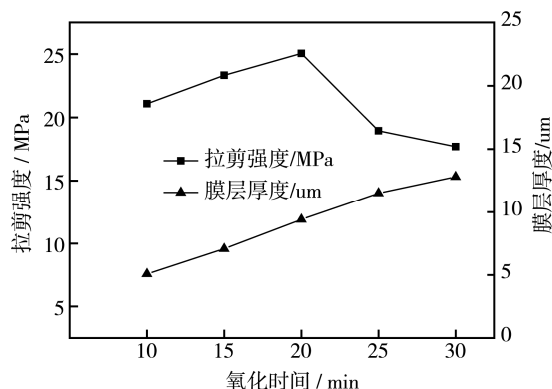


图 1 相同阳极氧化电压不同氧化时间的拉剪强度与膜厚  
Fig.1 Tensile shear strength and film thickness under same anodic oxidation voltage but different oxidation time

相同阳极氧化电压处理的膜层结构中孔径相差不大,随着氧化时间的增加,膜层厚度增加,微观表现为膜层结构中多孔层厚度增加。在膜层表面涂胶粘剂加压固化阶段,胶粘剂开始渗入膜层的多孔层结构中形成机械啮合,提高了膜层粘接的拉剪强度。多孔层结构中在孔径相差不大的情况下,多孔层的深度越大,胶粘剂渗入到孔层底部的时间越长,随着时间的延长,胶粘剂的流动性变差并固化,停止流动。因此,在孔径确定的情况下,胶粘剂渗入多孔层的深度有最大值,当多孔层厚度大于这个深度时,胶粘剂不能渗入到孔层底部,致使多孔层在粘接过程中存在空气,形成气孔缺陷。气孔缺陷形成的粘接界面使粘接的拉剪强度降低。此外,文献资料显示,氧化膜层过厚时,膜层外表面因化学

溶解时间过长, 结构疏松, 机械稳定性差, 易脱落, 造成疏松膜层与胶粘剂形成的复合界面成为粘接接头的弱界面层。

2.2 不同氧化电压对铝合金拉剪强度的影响

实验通过控制不同的阳极氧化电压来制备孔径不同的氧化膜层结构, 为减少氧化膜层厚度对实验拉剪强度测量的影响, 采取控制氧化时间的方法制备厚度相近的氧化膜, 以此探究孔径对铝合金拉剪强度的影响。经前处理后的试样在不同电压下阳极氧化, 电压与稳态电流结果如表 2 所示。

表 2 不同电压阳极氧化时电流稳态值  
Tab.2 Stable current value under different oxidation voltage

Voltage/V	Steady-state current/A
12	0.15
14	0.43
16	0.55
18	0.61
20	0.69
22	1.52

由表 2 可以看出, 当氧化电压为 12 V 时, 氧化电流为 0.15 A, 此时膜层成膜较困难, 膜层厚度较薄, 膜层主要是阻挡层结构, 表面光滑; 当氧化电压大于 20 V 时, 氧化电流急剧变大, 氧化膜的生长过程不可控, 易出现烧膜现象。图 2 是不同氧化电压下厚度相近的氧化膜层的拉剪强度, 可知当电压为 12 V、制备膜层较光滑时, 胶粘剂与表面的机械啮合作用不明显, 此时铝合金的拉剪强度较低, 低于普通砂纸打磨后铝合金的拉剪强度。在膜层厚度相差不大的情况下, 氧化电压对铝合金拉剪强度的影响不明显, 铝合金的拉剪强度与氧化膜层的真实表面积有关, 膜层的真实表面积越大, 胶粘

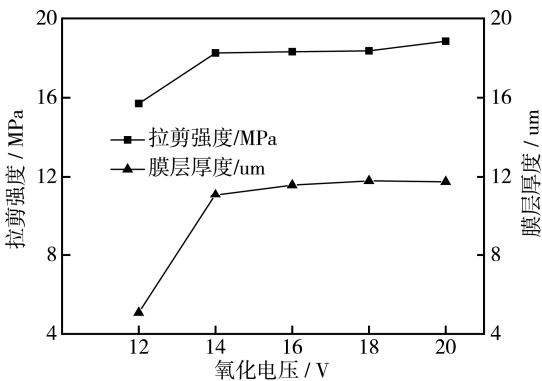


图 2 不同氧化电压下厚度相近的氧化膜层的拉剪强度  
Fig.2 Tensile shear strength of oxidation films with similar thickness under different oxidation voltage

剂与氧化膜的机械啮合作用以及形成化学键力的概率越高, 拉剪强度越优异。膜层的真实表面积和膜层结构的孔隙率关系较大。氧化电压改变了膜层的孔径大小, 而孔隙率是由孔径和晶胞尺寸共同决定的, 孔隙率与孔径是此消彼长的对立依附关系, 因此, 铝合金的拉剪强度主要受膜层厚度的影响, 膜层孔径对拉剪强度的影响较小。

2.3 不同氧化时间对铝合金粘接耐久性的影响

铝合金阳极氧化在恒定电压 20 V、电流 0.69 A 的条件下, 粘接接头的湿热环境耐久性能与氧化时间的关系如图 3 所示, 由图 1 可知, 随着氧化时间的增加, 氧化膜层厚度逐渐增加, 由于氧化电压不变, 其膜层结构中孔径尺寸相同。粘接接头在湿热环境下前 1 h 内, 总裂纹长度显著增长, 随着实验时间的增加, 总裂纹长度的变化趋于平缓, 约 24 h 后, 裂纹扩展基本达到平衡, 总裂纹长度基本不再增加。

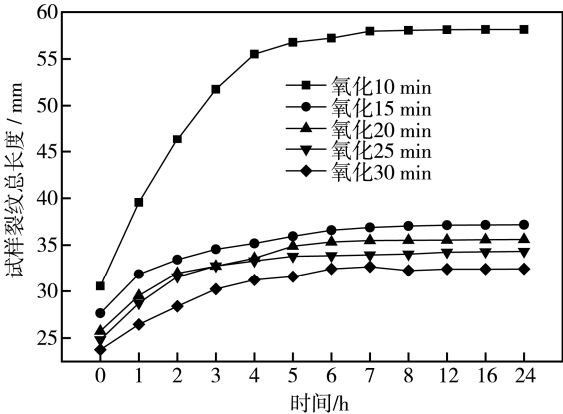


图 3 相同氧化电压不同氧化时间下氧化膜层的湿热环境耐久性  
Fig.3 Hot and humid environment durability of oxidation film under same oxidation voltage but different oxidation time

从实验结果可以看出, 膜层厚度不同的氧化膜层的湿热耐久性能相差不大, 当氧化时间为 30 min 时, 湿热耐久性能最优, 膜层较薄时, 湿热耐久性能最差。楔子试验中嵌入的楔子给粘接界面持续施加垂直于粘接面的拉应力, 拉剪试验中施加的外力是平行于粘接面的剪切力, 阳极氧化膜层的形成是由于电解过程中氧化膜的溶解和生成过程的宏观体现, 随着氧化时间的增加, 氧化膜层的持续溶解会形成枝状氧化膜层, 其与胶粘剂形成的啮合作用承受平行拉应力的能力较强, 故在宏观表现上拉剪

强度较低而湿热耐久性能较好。

## 2.4 不同氧化电压对铝合金粘接耐久性的影响

图 4 是膜层厚度相近、氧化电压改变的条件 下,即孔径尺寸不同的阳极氧化膜层结构粘接的湿 热环境耐久性试验结果,可知氧化电压为 12 V 时, 湿热耐久性能最差,其裂纹扩展区的破坏类型为界 面破坏。由于电压较低,成膜的电流较小,形成的 氧化膜层结构较为致密,多孔层结构与胶粘剂形成 的机械啮合作用和化学键作用较差,承受拉应力和 剪切力均较差。在湿热的环境中,水分子从裂纹尖 端渗入到氧化膜-胶层界面,在温度较高的条件下 与氧化铝结合形成水合氧化铝,促使氧化膜体积膨 胀,产生内应力,楔子提供的外应力与其相互作用 促使粘接界面失效,因此水在楔子尖端沿粘接界面 的扩散速度是影响粘接接头失效速度的关键因素。 随着氧化电压的增加,多孔层结构的孔径增加,水 分子在孔洞中形成物理吸附作用,加快水分子与氧 化膜的水解化合作用,致使氧化膜体系膨胀,孔径 越大,水分子吸附得越多,因此随着氧化电压的增 加,铝合金粘接的湿热环境耐久性能逐渐降低。

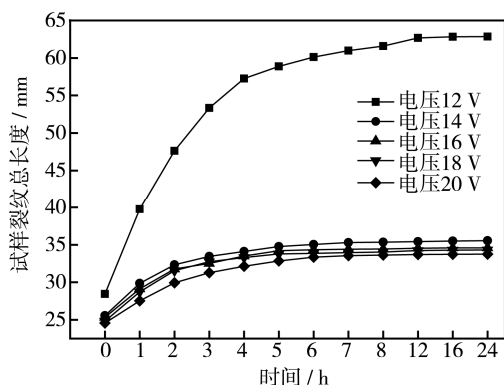
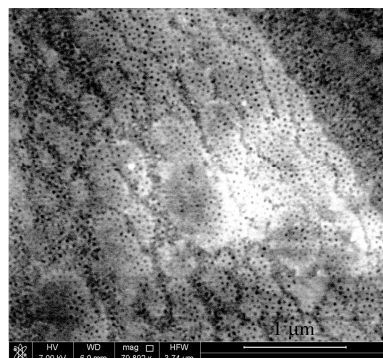


图 4 不同氧化电压下厚度相同的氧化膜层湿热环境耐久性  
Fig.4 Hot and humid environment durability of oxidation films with same thickness under different oxidation voltage

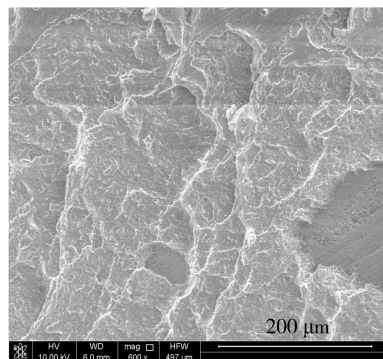
## 2.5 表面形貌观察与分析

图 5 是在氧化电压为 20 V、电流为 0.69 A 的 条件下,氧化 25 min 后膜层表面形貌图,可以看 出,铝合金阳极氧化膜表面的沟壑状增加了粘接界 面的相对表面积,有利于提升粘接界面的拉剪强 度,同时多孔状的结构有利于胶粘剂分子渗入孔状 内部形成机械啮合作用,较大程度地提升膜层的拉 剪性能和湿热环境耐久性能。由图 5b 粘接界面破

坏形貌图可以看出,拉剪破坏类型属于混合破坏, 表明多孔层阳极氧化膜层的粘接性能优异,能够提 升铝合金表面的拉剪强度和湿热环境耐久性能。



a 氧化膜层表面形貌



b 粘接界面破坏形貌

图 5 铝合金表面微观结构

Fig.5 Aluminum alloy surface micro structure. a) Oxide film layer surface topography, b) Bonding interface topography

## 3 结论

1) 铝合金阳极氧化膜层结构中多孔层的孔深 对粘接接头的粘接强度有影响,在粘接过程中,膜 层过厚易在粘接界面形成气孔而降低粘接的拉剪 强度,膜层厚度的最佳值与选用的胶粘剂黏度和多 孔层孔径有关,孔径对粘接拉剪强度的影响不明 显。

2) 铝合金粘接的湿热耐久性能与氧化膜的孔 径关系较大,对同一氧化体系的氧化膜层结构,孔 径越大,湿热耐久性能越高。氧化电压是控制氧化 膜层结构的主要因素,可以通过控制氧化电压来提 高氧化膜层粘接的湿热耐久性能。

## 参考文献

- [1] 李建国, 石磊. 铝在高新技术产业的应用[J]. 世界有色 金属, 2011(3): 66—67.  
LI Jian-guo, SHI Lei. Aluminum in the Application of

- New and High Technology Industries[J]. World Nonferrous Metals, 2011(3): 66—67.
- [2] 黄燕滨, 仲流石, 宋高伟, 等. 阳极氧化在铝合金表面粘接技术中的应用综述[J]. 装备环境工程, 2012, 9(3): 71—74.  
HUANG Yan-bin, ZHONG Liu-shi, SONG Gao-wei, et al. Application of Anodic Oxidation in Surface Bonding Technology of Aluminum[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(3): 71—74.
- [3] 翁熙祥, 梁志杰. 金属粘接技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 3—5.  
WENG Xi-xiang, LIANG Zhi-jie. Technology of Metal Bonding[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 3—5.
- [4] SARGENT J P. Durability Studies for Aerospace Applications Using Peel and Wedge Tests[J]. International Journal of Adhesive and Adhesion, 2005, 4: 247—249.
- [5] 郭忠信. 铝合金结构粘接[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993: 5—7.  
GUO Zhong-xin. Aluminum Alloy Structure Bonding[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1993: 5—7.
- [6] PARK S Y, CHOI W J. Recent Trends in Surface Treatment Technologies for Airframe Adhesive Bonding Processing: A Review (1995—2008)[J]. The Journal of Adhesion, 2010, 86: 197—198.
- [7] WEIH M A, SIVERLING C E, SEXSMITH F H. Einfluss von Mischungsbestandteilen auf Die Bindung von Elastomeren am Metallen[J]. Gummi Fasern, Kunststoffe, 1987, 40(10): 558—561.
- [8] 栗付平, John G Williams, 王力. 高分子胶粘剂与金属粘接的界相理论及其研究进展[J]. 粘接, 2007, 8(2): 1—3.  
LI Fu-ping, WILLIAMS J G, WANG Li. Research Progress on Interphase Theory for Bonding between Polymer Adhesive and Metal[J]. Adhesion in China, 2007, 8(2): 1—3.
- [9] 杨孚标, 肖加余, 曾竟成, 等. 阳极化处理对铝合金表面粘接性能的影响[J]. 机械工程材料, 2006, 30(8): 52—56.  
YANG Fu-biao, XIAO Jia-yu, ZENG Jing-cheng, et al. The Effect of Aluminum Alloy on Its Adhesive Bonding[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2006, 30(8): 52—56.
- [10] 张金生. 铝合金阳极氧化膜表面状态与粘接性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.  
ZHANG Jin-sheng. Study of Anodic Film Surface State of Aluminum Alloys and Its Adhesive Performance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007.
- [11] 胡伟, 蔡如琳, 谭利敏, 等. 几种机械表面处理方法对6013铝合金接头粘接胶接性能的影响[J]. 粘接, 2014, 35(1): 45—49.  
HU Wei, CAI Ru-lin, TAN Li-min, et al. Effect of Mechanical Surface Treatments on Bonding Property to 6013 Aluminum Alloy[J]. Adhesion, 2014, 35(1): 45—49.
- [12] 李文刚, 石宝文. 阳极氧化法处理的铝合金与橡胶粘合性能研究[J]. 新技术新工艺, 2008, 11: 22—24.  
LI Wen-gang, SHI Bao-wen. Anodic Oxidation of Aluminum Alloy and Rubber Adhesive Performance Research[J]. New Technology & New Process, 2008, 11: 22—24.
- [13] 马胜利, 徐可为, 葛利玲, 等. 多孔型铝阳极氧化膜显微形貌与结构[J]. 材料保护, 1999, 32(8): 6—7.  
MA Sheng-li, XU Ke-wei, GE Li-ling, et al. Morphology and Structure of Porous Anodic Film on Aluminum Substrate[J]. Material Protection, 1999, 32(8): 6—7.
- [14] VRUBLEVSKY I, PARKOUN V, SCHRECKENBACH J. Analysis of Porous Oxide Film Growth on Aluminum in Phosphoric Acid Using Reanodizing Technique Applied[J]. Surface Science, 2005, 242(3/4): 333—336.
- [15] 刘锦春, 姜尚奇, 陈忠海, 等. 橡胶与金属粘接性能的影响因素[J]. 粘接, 2003, 24(5): 10—13.  
LIU Jin-chun, JIANG Shang-qi, CHEN Zhong-hai, et al. Factors of Influencing Bonding Properties of Rubber and Metal[J]. Adhesion in China, 2003, 24(5): 10—13.