

铝合金交流电阳极氧化膜的制备工艺研究

李剑虹¹, 李娜²

(1. 辽宁石油化工大学, 抚顺 113001; 2. 东北大学, 沈阳 110004)

[摘要] 以工业纯铝 L2 为实验试样, 通过表面预处理→交流电阳极氧化工艺在其表面制备阳极氧化膜, 考察了氧化时间、氧化电压对氧化膜厚度和硬度的影响, 并对阳极氧化试样的横截面进行 SEM 和 EDS 测试分析。研究表明: 电解液成分 H_2SO_4 质量浓度为 200 g/L、 Al_2O_3 质量浓度为 1 g/L, 交流氧化电压为 12 V, 温度为 $(20 \pm 1)^\circ C$ 的条件下, 可以获得均匀、与基体结合紧密、硬度相对较高的氧化膜; 随着氧化时间的增加, 膜的厚度增加, 但硬度相对降低。

[关键词] 铝合金; 交流电; 阳极氧化膜; 膜厚; 硬度

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0074-03

Process Study on Anodic Oxide Coating Preparation of Aluminum Alloy with Alternating Current

LI Jian-hong¹, LI Na²

(1. Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China;

2. Northeastern University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] As sample, industrial pure aluminum L2 after surface preparation and anodic oxide coating with A. C. was studied. The effect on thickness and hardness of anodic oxide coating by oxidation time and voltage was discussed. Besides, the result of SEM and EDS testing and analysis of the cross section of the sample coated oxide film all show that 200 g/L H_2SO_4 , 1 g/L Al_2O_3 , A. C. 12 V, $(20 \pm 1)^\circ C$ is the optimal condition of anodic oxide coating preparation of aluminum alloy with A. C.. And in this condition, uniform, harder and tighter with the basal body of the sample can be gained. Moreover, more time, thicker film, but less hardness.

[Key words] Aluminum alloy; Alternating current; Anodic oxide coating; Film thickness; Film hardness

铝是有色金属中产量最高、应用范围最广的金属材料。铝及其合金具有质量轻、耐腐蚀、导电和导热性能高、易焊接加工等优点, 在机械、化工、电子、电气、交通、运输、民用建筑、食品轻工业及人们日常生活的各个领域里都获得了广泛的应用^[1]。但铝同时具有硬度和耐磨性较差等缺点, 这限制了铝及其合金的应用。为了解决此类问题, 许多学者进行了大量的研究^[2-6], 研究结果表明: 在表面制备性能优异的化学转化膜可以对铝及其合金起到很好的保护效果, 从而弥补其缺点。而在铝表面的各种转化膜技术中, 阳极氧化膜技术是目前研究最深入、应用最广泛的表面处理技术。本文以工业纯铝 L2 为实验试样, 对其表面进行交流电阳极氧化, 并通过氧化膜厚度、硬度等性能测试以及 SEM 和 EDS 分析确定铝合金交流电阳极氧化膜的制备工艺, 对氧化膜着色的后续研究奠定了基础。

1 实验

1.1 试样及主要试剂

试样为工业纯铝 L2, 尺寸为 3 cm×5 cm, 厚度为 1 mm, 其化学成分见表 1。主要实验试剂包括: 浓硫酸(95%~98%)、氧化铝、氢氧化钠、碳酸钠、十二烷基磺酸钠、浓硝酸(65%~68%)、磷酸(83%)、氧化铬, 均为分析纯。

表 1 工业纯铝 L2 的成分

Tab.1 Composition of industrial pure aluminum L2

元素	Fe	Si	Cu	Mn	Al
质量分数/%	≤0.35	≤0.25	≤0.05	≤0.03	≥99.60

1.2 主要实验仪器与设备

BS124S 型电子天平(北京赛多利斯仪器有限公

司)、IM6E 型电化学工作站(德国 ZAHNER 公司)、79HW-1 型磁力搅拌器(江苏金坛市荣华仪器制造有限公司)、DZF-1B 型真空干燥箱(上海跃进医疗器械厂)、4XB 型双目金相显微镜(上海光学仪器厂)、401MVD 型显微维氏硬度计(沃伯特测量仪器(上海)有限公司)、SSX-500 型扫描电子显微镜(日本岛津公司)。

1.3 交流电阳极氧化膜的制备

1.3.1 表面预处理

采用的碱洗液成分为:氢氧化钠 30 g/L、碳酸钠 10 g/L、十二烷基磺酸钠 0.002~0.003 g/L,碱洗温度为 50~60 °C,碱洗时间 1~3 min。试样经碱洗后,用 500 mL/L 的浓硝酸在室温条件下酸洗 3~5 min。

1.3.2 阳极氧化

在强力搅拌条件下,向装有一定体积蒸馏水的电解槽中缓慢加入硫酸和氧化铝溶液,并冷却槽液至工艺规范要求的温度。试样交流电阳极氧化实验装置如图 1 所示,阴极为铝电极,阳极为铝片试样,工艺参数见表 2。为考察试样在硫酸氧化溶液中进行交流电氧化时,氧化时间、氧化电压对膜层性能的影响,分别进行如下 2 项实验:1)固定阳极氧化电压为 10 V,氧化时间在 20~60 min 范围内变化,考察阳极氧化时间对膜厚、膜硬度的影响;2)固定阳极氧化时间为 50 min,氧化电压在 8~18 V 范围内变化,考察阳极氧化电压对膜厚、膜硬度的影响。

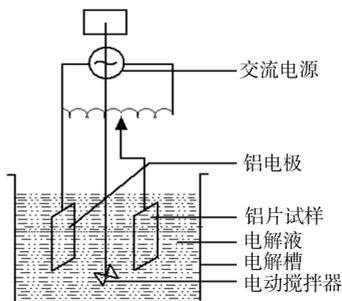


图 1 交流电阳极氧化实验装置

Fig. 1 AC anodic oxidation experiment device

表 2 阳极氧化参数

Tab. 2 Anodic oxidation parameters

温度/°C	H ₂ SO ₄ /(g·L ⁻¹)	Al ₂ O ₃ /(g·L ⁻¹)	阴阳极 面积比	极距/cm
20±1	200	1	8	3

1.4 氧化膜性能测试与表征

1.4.1 性能测试

切割方形试样(实测质量 0.1 mg)浸于 100 °C 磷酸溶液中 10 min,经蒸馏水洗涤、干燥后称量,反复酸浸及称量至质量不再发生变化为止。通过计算得出试样单位面积上膜的质量,进而得出氧化膜的近似厚度。采

用 401MVD 型显微硬度计,以适当的压入速度施加 0.5 kg 载荷于待测氧化膜上,10~15 s 后卸除试验力,测量压痕对角线长度,经计算获得维氏显微硬度值。

1.4.2 SEM 及 EDS 测试

采用 SSX-550 型扫描电镜仪,测试条件为:钨丝灯,分辨率 3.5 nm,加速电压 15 kV,放大倍数 3 000 倍。样品测试前进行镀金处理。通过 SEM 对氧化膜与试样基体结合处的形貌进行观察,通过 EDS 对氧化膜微区的成分进行分析。

2 测试结果分析与讨论

2.1 氧化时间对膜层性能的影响

图 2、图 3 分别为交流电阳极氧化时间与氧化膜厚度、硬度的关系曲线。由图 2 可见,在研究的时间范围内,膜的厚度随氧化时间几乎呈线性增加。

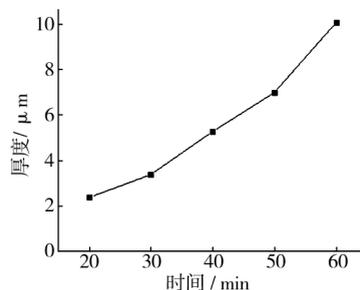


图 2 氧化时间与膜层厚度的关系

Fig. 2 Effect of oxidation time on film thickness

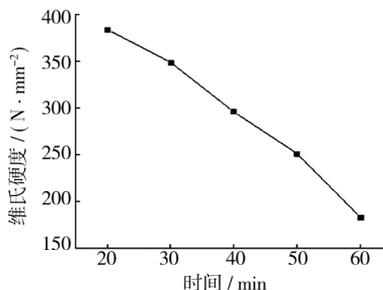


图 3 氧化时间与膜层硬度的关系

Fig. 3 Effect of oxidation time on film hardness

氧化前测得实验用工业纯铝 L2 基体的维氏硬度约 46.5 N/mm²,经阳极氧化后,试样表面的显微硬度提高幅度很大(见图 3),但随氧化时间的增加,硬度几乎呈线性下降。其原因是:1)氧化膜分为阻挡层和多孔层,阻挡层硬度很高,而多孔膜层硬度较低。在氧化初期,阻挡层硬度对膜层硬度的影响占优势,随着氧化时间的延长,多孔层增厚,阻挡层硬度的影响减小,从而导致表面的显微硬度降低;2)在氧化膜的生长过程中,成膜反应和溶膜反应同时进行,一定时间内成膜速度大于溶膜速度,膜层厚度不断增加,随着氧化膜层向

基体不断延伸,多孔层的孔壁逐渐变薄,孔径逐渐增大,导致显微硬度随氧化时间的增加呈下降趋势。

实际应用中,要求氧化膜具有一定的厚度、膜孔径及硬度,膜的厚度、膜孔径尤其影响膜的着色度。因此,氧化时间的长短要根据对膜的要求来确定,膜厚度要求大,所需阳极氧化时间就长,但膜层硬度相对较低;反之,氧化时间短,膜厚度小,但膜层硬度相对较高。例如,对膜进行无机盐着色,阳极氧化时间选择 60 min 为佳;而黑镍镀膜着色则选择氧化时间 40 min 为宜。

2.2 氧化电压对膜层性能的影响

图 4、图 5 分别为交流电阳极氧化电压与氧化膜厚度、硬度的关系曲线图。由图 4、图 5 可以看出,氧化膜厚度和硬度随着氧化电压的升高呈现先增加后减小的趋势,在电压值达到 12 V 时,膜厚和膜层硬度均达到最大值。这是因为在一定电压范围内,氧化电压越大,氧化膜的阻挡层越厚,而多孔层的产生和增长是建立在阻挡层不断向铝基体延伸的基础上的,阻挡层越厚,则产生的多孔层越厚。电压达到一定值后继续增大,则膜孔内热效应增大,使膜层的溶解加快,氧化膜厚度随之降低,而且形成的氧化膜层也由疏松变成粉状或砂粒状,导致膜层硬度随之下降。除此之外,实验发现电极反应的剧烈程度随电压的升高而加大。综合上述各因素,确定最佳交流氧化电压为 12 V。

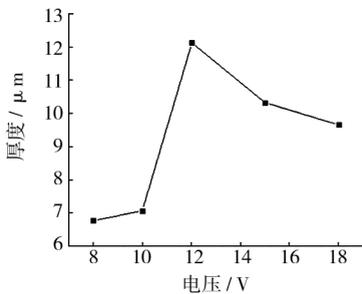


图 4 氧化电压对膜层厚度的影响

Fig. 4 Effect of oxidation voltage on film thickness

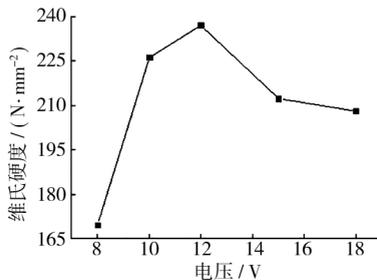


图 5 氧化电压对膜层硬度的影响

Fig. 5 Effect of oxidation voltage on film hardness

2.3 SEM 和 EDS 分析

图 6 为在氧化电压 12 V 下氧化 40 min 后所得试

样的横截面 SEM 照片,图 7 为氧化膜的 EDS 谱图,氧化膜微区元素成分见表 3。图 6 上从左至右依次为铝基体、氧化膜,可见实验条件下生成的氧化膜均匀,且与基体结合紧密。图 7 中清晰可见 O, Al 和 S 的特征峰,结合表 3 可知,阳极氧化膜中主要含 O 和 Al,二者的质量分数之和达 92.477%,此外,还含有少量 S,这是由于电场中 SO_4^{2-} 更易吸附于氧化物表面并进入到膜层内部所致。

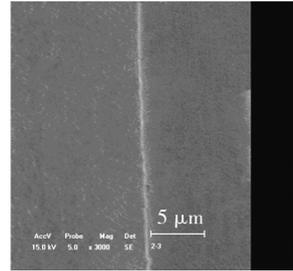


图 6 试样的横截面 SEM

Fig. 6 Cross section SEM photo of anodic oxide coating

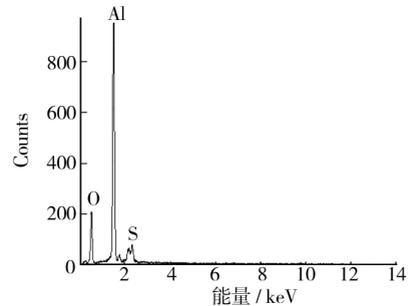


图 7 氧化膜的 EDS 分析

Fig. 7 EDS analysis of anodic oxide coating

表 3 氧化膜的成分

Tab. 3 Elemental composition of anodic oxide coating

元素	O	Al	S
质量分数/%	41.017	51.460	7.523
原子数分数/%	54.483	40.531	4.986

SEM 和 EDS 分析结果均表明,本实验条件下,试样表面可生成较好的氧化膜。

3 结论

研究表明,电解液中 H_2SO_4 质量浓度为 200 g/L、 Al_2O_3 质量浓度为 1 g/L,交流氧化电压为 12 V,温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下,可以获得均匀、与基体结合紧密、膜硬度相对较高的氧化膜。

[参考文献]

- [1] 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.

与研究的重点。

[参 考 文 献]

- [1] Bell T, Kinali M, Munsterman G. Physical metallurgy aspects of the austenitic nitrocarburising process [J]. Heat Treatment of Metals, 1987, (2): 47-51.
- [2] 胡德昌. 稀土元素在气体碳氮共渗中的作用研究[J]. 宇航材料工艺, 1992, (1): 25-30.
- [3] 陈文华, 秦展琰. 稀土对 45 钢软氮化性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 1998, 30(2): 215-219.
- [4] 丁定远, 程先华, 许志华. 稀土元素对软氮化过程催渗、组织和性能的影响及生产应用[J]. 稀土, 1990, 11(6): 27-32.
- [5] 尹付成, 洪振声. 稀土对模具钢低温氮碳共渗层性能的影响[J]. 机械工程材料, 2000, 24(1): 17-19.
- [6] 石淑琴, 李文英, 蒋敦斌, 等. 稀土合金化氮碳共渗工艺的研究[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2002, 22(2): 56-59.
- [7] 中国机械工程学会热处理学会. 热处理手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- [8] 河田一喜, 杨如生. 氨基软氮化法[J]. 国外金属热处理, 1999, (5): 19-24.
- [9] 李泉华. 高速钢圆拉刀氮碳硫氧共渗[J]. 金属热处理, 1997, (10): 11-13.
- [10] 何宁, 潘良贤, 姚炎. 多元共渗处理提高高速钢刀具加工钛合金的切削性能[J]. 航空学报, 1992, 13(12): B686-B687.
- [11] 周上祺. 快速深层渗氮处理工艺[P]. 中国专利: ZL911007261.6, 1996-03-02.
- [12] 赖福贵. 材料、装炉量和氨分解率对气体渗氮效果的影响[J]. 金属热处理, 1999, (1): 43-44.
- [13] Bell T. Source Book on Nitriding[M]. OH: ASM Metals Park, 1977.
- [14] 胡明娟, 潘健生, 毛立忠, 等. 高速钢刀具可控渗氮[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(1): 31-36.
- [15] 赵茂程, 潘一凡, 陆荣鉴. 气体渗氮中的氮势控制[J]. 热加工工艺, 2005, (5): 31-32.
- [16] 谢黎雄. 氮势控制技术及其应用[J]. 金属热处理, 2002, 27(5): 25-27.
- [17] Stratton P. Surface engineering with carbon and nitrogen [J]. Mater. World, 1995, 3(11): 530-533.
- [18] 潘健生, 朱文琴, 胡明娟, 等. 奥氏体氮碳共渗层组织的金相观察[J]. 材料热处理学报, 1991, 12(4): 9-16.
- [19] 程晓敏, 陶应龙, 吴兴文. 奥氏体氮碳共渗层的相组成与氮浓度分布[J]. 金属热处理, 2003, 28(7): 28-31.
- [20] 杨学斌, 乔毅南, 孔翠荣. 奥氏体氮碳共渗层中的 Fe-N-C 贝氏体[J]. 热加工工艺, 1995, (6): 21-23.
- [21] 周上祺, 范秋, 林任勤, 等. 快速深层渗氮工艺的设计[J]. 金属热处理, 1998, (3): 2-4.
- [22] 谢飞, 马宝钿, 何家文. 钢的快速深层渗氮研究进展[J]. 材料导报, 1998, 12(5): 19-22.
- [23] 陈玉华, 吴晓春, 汪宏斌. 喷丸对 H13 钢等离子渗氮处理的影响[J]. 金属热处理, 2008, 33(6): 47-49.
- [24] 葛利玲, 路彩虹, 井晓天, 等. 40Cr 钢表面纳米化组织与性能的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 11-13.
- [25] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375(37): 38-45.
- [26] 冯淦, 石连捷, 吕坚, 等. 低碳钢超声喷丸自纳米化的研究[J]. 金属学报, 2000, 36(3): 300-303.
- [27] 卑多慧, 吕坚, 顾剑锋, 等. 表面纳米化预处理对低碳钢气体渗氮行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 19-24.
- [28] 佟伟平. 纯 Fe 和 38CrMoAl 钢的表面纳米化及其低温氮化行为的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2003.
- [29] 陈磊, 揭晓华, 于能, 等. 35 钢表面增压喷丸纳米化对气体软氮化的影响[J]. 热加工工艺, 2009, 38(22): 130-132.

(上接第 76 页)

- [2] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化工艺技术应用进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [3] Tsangaraki-Kaplanoglou I, Theohari S Dimogerontakis Th, Kallithrakas-Kontos N. An investigation of electrolytic coloring process of anodized aluminum coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2 749-2 759.
- [4] 赵景茂, 谷丰, 赵旭辉, 等. 铝阳极氧化膜的半导体特性[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 147-148.
- [5] 赵艳, 李玉海. 铝合金微弧氧化工艺研究[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 51-53.
- [6] 刘忆, 刘凤霞. 工业纯铝硬质阳极氧化的工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 35-36.