

铝合金硬质阳极氧化工艺的研究

袁海兵, 黄承亚, 谢刚

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

[摘要] 为了研究阳极氧化工艺条件对硬质氧化膜的厚度、耐蚀性、表面形貌的影响。利用正交试验优化了铝合金硬质阳极氧化的工艺条件, 采用扫描电镜(SEM)观察了硬质阳极氧化膜的表面形貌, 并探讨了槽液温度和硫酸浓度对氧化膜耐蚀性的影响。结果表明: 有利于硬质阳极氧化膜厚度增加的最佳工艺条件为: 硫酸浓度 150g/L, 电流密度 $3.5\text{A}/\text{dm}^2$, 氧化时间 180min, 槽液温度 $-5\sim 0^\circ\text{C}$; SEM 照片表明: 硫酸浓度增加, 氧化膜的孔径增大, 孔隙率增加。

[关键词] 铝合金; 硬质阳极氧化; 正交试验; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0046-02

Study on Hard Anodic Oxidation Process for Aluminum Alloy

YUAN Hai-bing, HUANG Cheng-ya, XIE Gang

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Science and Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] The effects of anodic oxidation process on thickness, corrosion resistance and surface morphology of hard oxidation film were studied. Aluminum alloy hard anodizing process was optimized with orthogonal experiments. The surface morphologies of anodic oxidation film were studied by SEM. The effects of anodizing temperature and sulfuric acid concentration on corrosion resisting were tested. The results show that the optimized process which is in favor of increasing hard anodic oxidation film thickness is as follows: sulfuric acid concentration of 150g/L, current density of $3.5\text{A}/\text{dm}^2$, anodizing time of 180min, anodizing temperature of $-5\sim 0^\circ\text{C}$. The SEM photographs show that the aperture and the hole ratio of films will enlarge with the increasement of the sulfuric acid concentration.

[Key words] Aluminum alloy; Hard anodic oxidation; Orthogonal test; Corrosion resistance

0 引言

铝合金硬质阳极氧化属于功能性阳极氧化, 硬质氧化膜硬度高, 耐磨性好, 耐高温, 并且具有优良的电绝缘性和抗蚀性, 因此得到越来越广泛的应用, 如各种铝及其合金活塞、阀体、汽缸、轴承、齿轮、导轨等零件^[1]。低温硫酸法进行硬质阳极氧化工艺简单, 操作方便, 易于控制; 所得氧化膜较厚, 性能优异, 故在工业中得到广泛应用^[2-3]。但目前鲜有专门对硬质阳极氧化工艺条件的研究报道, 本文采用低温硫酸法, 通过正交实验优化铝合金硬质阳极氧化工艺的试验为其工业生产提供了重要的参考依据, 同时对硬质氧化膜的耐蚀性和表面形貌进行了研究与分析。

1 试验部分

1.1 工艺流程

机械打磨→水洗→碱蚀→热水洗→冷水洗→化学抛光→水

洗→硬质阳极氧化→水洗→封孔→水洗。

1.2 试验材料与仪器

铝合金材料牌号为 3003 型, 试样规格为 $75\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$, 所用试剂和药品均为一般实验室所用。

主要仪器及设备: TAKASAGO EX-375H 型直流稳压稳流电源, BC/BD-166 型冰柜, ULT0.12/8 型空气压缩机, QuaNix 4500 型测厚仪, JSM-5910 扫描电镜。

1.3 硬质阳极氧化方法

选用石墨作阴极, 将一定浓度硫酸电解液冷却到指定温度, 通直流电进行阳极氧化, 初始 20min 内, 电流密度从 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 逐渐升到指定电流密度, 电压不作控制, 让其自动变化, 通压缩空气进行搅拌。

1.4 氧化膜质量检测

1) 外观质量 对氧化膜进行 100% 的目视外观检查, 硬质阳极氧化膜外观应为灰黑色或黑色, 表面不应有腐蚀痕迹、烧伤和明显的机械擦伤、暗色的条纹、氧化起泡等缺陷^[4]。

2) 耐蚀性检测 氧化膜经沸水封闭 30min 后, 浸在温度为 30°C 的腐蚀液^[5] (腐蚀液成分为: 20g/L 铬酐, 35mL/L 磷酸) 中浸泡 90min, 取出水洗, 风干, 测量其膜厚, 计算膜厚减少量。

3) 氧化膜的厚度采用 QuaNix 4500 型测厚仪测量。

4) 用 JSM-5910 型扫描电镜观察氧化膜表面结构与形貌。

[收稿日期] 2007-06-26

[作者简介] 袁海兵 (1979-), 男, 湖北襄樊人, 硕士, 从事铝合金硬质氧化及摩擦学表面处理研究。

1.5 正交试验设计及结果

本正交试验考察了硫酸浓度(A)、电流密度(B)、氧化时间(C)、槽液温度(D)4个因素,每个因素选定4个水平,用 $L_{16}4^5$ 正交表来安排试验,以硬质阳极氧化膜的膜厚为主要考察指标,其结果见表1。

表1 铝合金硬质阳极氧化工艺正交实验设计及结果

Table 1 Orthogonal test design and results of aluminum alloy hard anodic oxidation process.

所在列	1	2	3	4	试验结果
因素	硫酸浓度 A/(g · L ⁻¹)	电流密度 B/(A · dm ⁻²)	氧化时间 C/min	槽液温度 D/℃	膜厚/μm
实验1	150	2.0	90	-10 ~ -5	47
实验2	150	2.5	120	-5 ~ 0	74
实验3	150	3.0	150	0 ~ 5	118
实验4	150	3.5	180	5 ~ 10	125
实验5	200	2.0	120	0 ~ 5	54
实验6	200	2.5	90	5 ~ 10	50
实验7	200	3.0	180	-10 ~ -5	107
实验8	200	3.5	150	-5 ~ 0	112
实验9	250	2.0	150	5 ~ 10	75
实验10	250	2.5	180	0 ~ 5	100
实验11	250	3.0	90	-5 ~ 0	70
实验12	250	3.5	120	-10 ~ -5	98
实验13	300	2.0	180	-5 ~ 0	89
实验14	300	2.5	150	-10 ~ -5	77
实验15	300	3.0	120	5 ~ 10	67
实验16	300	3.5	90	0 ~ 5	65
均值1	91.000	66.250	58.000	82.250	
均值2	80.750	75.250	73.250	86.250	
均值3	85.750	90.500	95.500	84.250	
均值4	74.500	100.000	105.250	79.250	
极差	16.500	33.750	47.250	7.000	

2 结果与讨论

2.1 硬质阳极氧化膜厚度反应条件的优化

从表1可以看出,得到最佳氧化膜厚度的工艺条件为 $A_1B_4C_4D_2$,即硫酸浓度为150g/L,电流密度为3.5A/dm²,氧化时间为180min,槽液温度为-5~0℃,从极差分析可知,4个因素的影响次序为C>B>A>D,即氧化时间对膜厚的影响最大,电流密度其次,槽液温度对膜厚的影响最小。因此,延长氧化时间和增加电流密度是增加氧化膜厚度的主要方法,即通过控制这两个因素将可以有效地控制氧化膜厚度。如图1(反应条件为:硫酸浓度150g/L,槽液温度-5~0℃)的单因素分析可以看出,随着氧化时间的增加,氧化膜厚度几乎成线性增长;相同的氧化时间内,电流密度增加,氧化膜厚度也增加。但是在实验中发现氧化时间过长,则膜层粗糙,疏松易脱落;电流密度过大,则发热量大,氧化膜的硬度和耐磨性降低,影响氧化膜的质量。因此,一般电流密度不超过4A/dm²,氧化时间不超过180min。

2.2 氧化温度对硬质阳极氧化膜耐蚀性的影响

如前所述,氧化温度对氧化膜厚度影响不大,但对于氧化膜

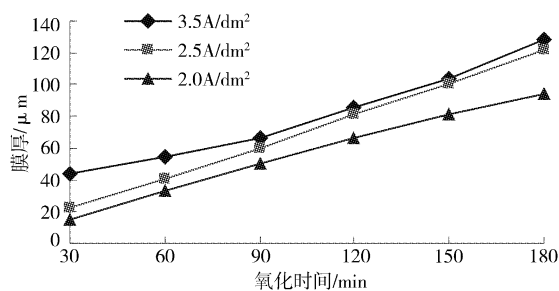


图1 不同电流密度膜厚与氧化时间的关系

Figure 1 The relation of film thickness and anodizing time, current density 的性能影响很大。如图2所示(实验条件为250g/L硫酸,电流密度为2.0A/dm²,氧化时间90min),随着氧化温度的增加,氧化膜的膜厚减少量逐渐增加,即腐蚀量增加,耐腐蚀性变差;原因可能是随着温度的增加,氧化膜变疏松,孔径增大,孔口扩张,氧化膜的硬度和耐磨性能降低;而且温度过高,工件易被烧蚀,氧化膜溶解速度加快,膜层质量变差,极易被腐蚀液腐蚀;另外,沸水封孔处理中,水中的Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻等也会降低氧化膜的耐蚀性。

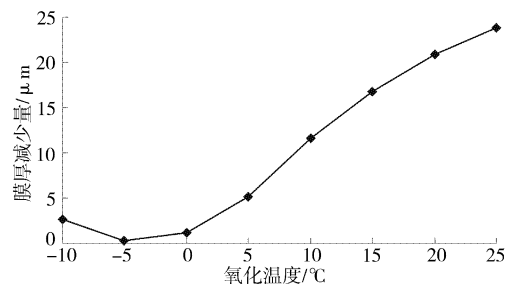


图2 氧化温度对腐蚀量的影响

Figure 2 The effect of anodizing temperature on corrosion quantity

2.3 硫酸浓度对硬质阳极氧化膜耐蚀性的影响

在铝合金硬质阳极氧化过程中,硫酸浓度一般为200~300g/L,硫酸浓度低,膜的生长速度较慢,生成的氧化膜致密,耐腐蚀性好,如图3所示(反应条件为:电流密度3.0A/dm²,氧化时间120min,槽液温度-5~0℃),硫酸浓度升高,氧化膜耐蚀性降低;这是由于高硫酸浓度会加速氧化膜的溶解,膜的生成速度相应减慢,孔径变大,孔隙率增加,腐蚀液更易进入氧化膜的孔洞中,加速氧化膜的溶解。

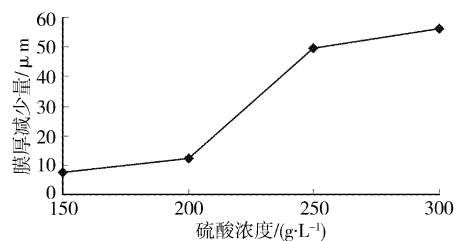


图3 硫酸浓度对腐蚀量的影响

Figure 3 The effect of sulfuric acid concentration on corrosion quantity .

2.4 硬质阳极氧化膜表面形貌观察

图4a、图4b是在电流密度为3.0A/dm²,氧化时间为90min,槽液温度为-5~0℃,硫酸浓度分别是150g/L和300g/L (下转第58页)

涂层氧化速率下降,但是直到 700h 仍然保持着增重状态,说明涂层在经过 840℃、700h 的高温氧化后没有出现失效。

3 结 论

1) 采用不同的保护气体对涂层的组织和性能影响很大,采用空气作为保护气体时,涂层容易被氧化,涂层在弯曲过程中涂层出现了剥落现象。而采用 N_2 作为保护气体时,涂层的硬度略低,但是仍然满足使用要求,而且涂层的弯曲性能良好。

2) 采用 N_2 作为保护气体,涂层与基体的结合强度达到了 95MPa。

3) $\text{CoCrTaAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层具有良好的抗氧化性能,经过 840℃、700h 的高温氧化后没有出现失效。

[参 考 文 献]

[1] 杨细瑛. 爆炸喷涂技术的现状及应用[J]. 焊接技术, 2001, 30(2): 8-9

- [2] 唐建新, 张爱斌, 陈建平, 等. 爆炸喷涂工艺原理分析[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 33-34
- [3] 许磊, 张春华, 张松, 等. 爆炸喷涂研究的现状及趋势[J]. 金属热处理, 2004, 29(2): 21-25
- [4] Brandl W, Toma D, et al. The oxidation behaviour of HVOF thermal sprayed MCrAlY coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94/95: 21-26
- [5] Brandl W, Toma W, Grake H J. The characteristics of alumina scales formed on HVOF sprayed MCrAlY coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 10-15
- [6] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 两种 NiCrAlY 涂层 1050℃ 恒温抗氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 339-342
- [7] 武颖娜, 华伟刚, 纪爱玲, 等. 爆炸喷涂技术制备热障涂层研究[J]. 金属学报, 2002, 38(10): 1082-1086
- [8] Zhao Lidong, Parco Maria, Lugscheider Erich. Wear behaviour of Al_2O_3 dispersion strengthened MCrAlY coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184: 298-306
- [9] 阎洪. 金属表面处理新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 10

(上接第 47 页)

的条件下所得的氧化膜 SEM 照片。比较两图可以看出, 硫酸浓度增加, 氧化膜的孔径变大, 孔隙率增加, 这是由于硫酸浓度较高时增加了对氧化膜的溶解能力, 更易形成多孔质结构, 有利于氧化膜的染色处理。

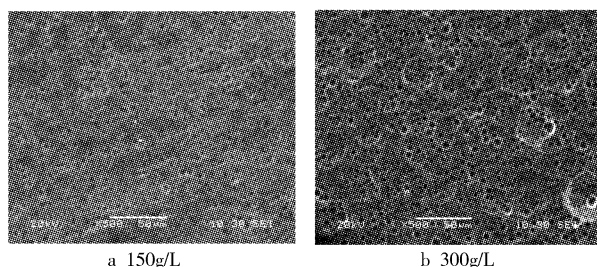


图 4 在不同硫酸浓度下生成的硬质阳极氧化膜表面 SEM 照片
Figure 4 SEM pictures of the surface of hard anodic oxidation film in different sulfuric acid concentration

图 5a、图 5b 是在硫酸浓度为 200g/L, 电流密度为 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$, 槽液温度为 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 时, 反应时间分别为 120min 和 150min 时硬质氧化膜表面的 SEM 照片。从图 5a 中可以清楚地看到氧化膜的多孔结构中存在部分孔洞之间互相联合, 靠近表面的孔壁被溶解, 从而形成 1 个个凹坑, 这些凹坑中又包含多个孔洞, 从而形成 1 种复合凹孔结构; 从图 5b 中又可看出, 随着反应时间的延长, 这些凹坑之间又互相贯通, 从而形成凹槽结构, 或称为棒状结构。原因可能是氧化时间太长, 硫酸对氧化膜表面的溶蚀作用太久, 从而使靠近表面的孔壁被部分浸蚀形成凹坑, 相邻凹坑的边沿被浸蚀形成了大的凹坑或凹槽结构。

3 结 论

1) 正交实验分析结果表明: 有利于硬质阳极氧化膜厚度提高的最佳工艺为: 硫酸浓度 150g/L, 电流密度 $3.5\text{A}/\text{dm}^2$, 氧化时

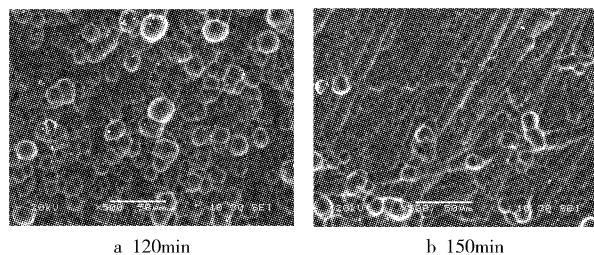


图 5 在不同氧化时间内生成的硬质阳极氧化膜的表面 SEM 照片
Figure 5 SEM pictures of the surface of hard anodic oxidation film in different anodizing time.

间 180min, 氧化温度 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$; 氧化时间对氧化膜厚度影响最大, 电流密度其次, 氧化温度对膜厚的影响不明显; 通过控制氧化时间和电流密度可以有效地控制氧化膜的厚度。

2) 硬质阳极氧化膜的耐腐蚀性随氧化温度和硫酸浓度的增加而降低。

3) SEM 分析结果表明: 硫酸浓度增加, 氧化膜的孔径增大, 孔隙率增加; 随着氧化时间的延长, 在氧化膜表面上形成凹坑和凹槽结构。

[参 考 文 献]

- [1] 任锐, 贺子凯. 铝硬质阳极氧化新工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(4): 11-13
- [2] 李雪芹. 铝合金硬质阳极氧化工艺改进[J]. 内燃机配件, 2003, (5): 26-27
- [3] 吴敏, 孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 13-15
- [4] 苏纪文, 李琪敏. 铝及铝合金硬质阳极氧化[J]. 四川兵工学报, 2002, 23(3): 31-35
- [5] 许旋. 正交实验法优化铝合金阳极氧化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(6): 26-28