

2A12 低 H_2SO_4 浓度的硬质阳极氧化膜结构研究

左焕然, 魏晓伟

(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

[摘要] 为进一步研究硬质阳极氧化膜的结构和性能, 采用自制的试验装置分析了 2A12 铝合金在低 H_2SO_4 浓度中的硬质阳极氧化膜结构。结果表明: 在低 H_2SO_4 浓度中所生成的氧化膜的膜层结构与高 H_2SO_4 浓度中所生成的氧化膜的膜层结构不同, 在低 H_2SO_4 浓度中得到的氧化膜膜层比高 H_2SO_4 浓度中得到的氧化膜膜层致密, 疏松程度随 H_2SO_4 浓度的增加而增大。在低 H_2SO_4 浓度中得到的氧化膜的硬度与膜厚都要高于高 H_2SO_4 浓度中所得到的氧化膜的硬度与膜厚, 但氧化膜表面粗糙度也较高 H_2SO_4 浓度中的大。

[关键词] 2A12 铝合金; 低 H_2SO_4 浓度; 硬质阳极氧化膜

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0030-03

Study on Hard Anodic Film Structure on 2A12 Aluminum Alloy in a Low-concentration Sulfuric Acid

ZUO Huan-ran, WEI Xiao-wei

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

[Abstract] In order to further study the fabrics and properties of hard anodic film, analysis of hard anodic film structure on aluminum alloy 2A12 in a low-concentration sulfuric acid was analyzed with special apparatus. The experiment results show that the structure of anodic film in a low-concentration sulfuric acid is totally different as be in a high-concentration sulfuric acid, the density of anodic film in a low-concentration sulfuric acid is higher in a high-concentration sulfuric acid, but the rarefaction of anodic film is reverse. Hardness and thickness of anodic film in a low-concentration sulfuric acid are higher in a high-concentration sulfuric acid, and as well as the roughness of anodic film.

[Key words] 2A12 aluminum alloy; Low-concentrate sulfuric acid; Hard anodic oxidation film

0 引言

硬质铝合金 2A12 是可热处理强化的铝合金, 经固溶处理, 自然时效或人工时效后具有较高的强度。该合金还具有良好的成形能力和机械加工性能, 能够获得各种类型的制品, 因而它是航空工业中使用最广泛的铝合金^[1-3]。在国内, 虽然有很多有关硬质阳极氧化方面的报道^[4-6], 但是对材料 2A12 进行硬质阳极氧化比起铝硅合金、铝镁合金要显得困难些, 并且大多数是采取高浓度硫酸溶液进行氧化处理, 最高浓度甚至达到 350g/L^[7]。对材料 2A12 还有少许微弧阳极氧化方面的文献报道^[8]。匈牙利学者 Csokán 和 Hollo^[9] 早已引入 0.5%~2% (体积比) 低浓度硫酸溶液对铝合金进行阳极氧化并应用于一些工厂。为了满足各行各业对铝合金表面硬质氧化膜作为工件或保护膜的不断需要, 2A12 铝合金硬质阳极氧化技术发展动向必将迅速地向着高速、高效型、低污染型、低能耗型和功能化方向发展。而目前所采用的工艺仍存在硫酸电解液浓度过高、生产过程中产生的酸雾不利于环保等缺陷; 2A12 铝合金阳极氧化膜的质量还

有待改善^[10]。因此, 基于这些问题, 本文就 2A12 铝合金研究了其在低 H_2SO_4 浓度 (1%) 中所生成的氧化膜的膜层结构。

1 试验

1.1 材料和装置

试验材料采用 2A12 (中国民航飞行学院飞机修理厂提供), 其成分及含量 (质量分数) 为: 3.8%~4.9% Cu、1.2%~1.8% Mg、0.3%~0.9% Mn、余量为 Al。试样尺寸为 50mm×50mm×2mm。

采用自制的 WD20-500 型多功能脉冲恒流电源和氧化装置 (见图 1)。该电源可设定氧化时间, 脉冲电源电流输出为 0~500A (脉冲), 并具有恒流特性, 脉冲周期、占空比、脉冲形状均任意可调, 空载电压为 125V 左右, 电源功率在 30kW 左右。在氧化过程中的脉冲电压由计算机记录, 并将其绘制成随氧化时间变化的曲线。用测厚仪 (TT-230 型) 测试膜层厚度、显微硬度计 (HX-1000 型) 测试膜的硬度、扫描电镜 (JSM-5900 型) 等设备进行微观结构分析。

1.2 试验方法

将 2A12 试样进行预处理: 碱性除油→去离子水洗→装挂具→酸洗→水洗, 清洗后在氧化槽中进行氧化。

[收稿日期] 2008-03-05

[作者简介] 左焕然 (1976-), 女, 湖南邵阳人, 硕士, 研究方向为高性能结构材料。

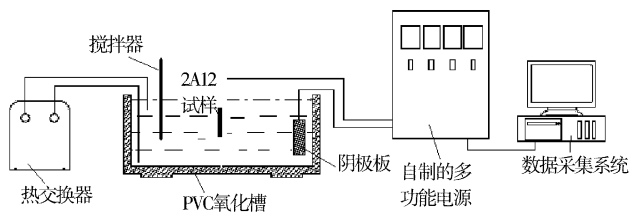


图 1 2A12 试样硬质氧化装置示意图
Figure 1 Schematic diagram of special apparatus for the hard anodize of 2A12 sample

2 试验结果与讨论

2.1 不同 H_2SO_4 浓度下硬质阳极氧化膜膜厚与硬度

表 1 是在 2 种不同 H_2SO_4 浓度的电解液中,在槽液温度为 $-1^\circ C$,电流密度为 $2.0 A/dm^2$ 的条件下,进行阳极氧化 60min 后所得到的 2A12 硬质阳极氧化的膜厚、硬度和表观颜色的情况。由表 1 可知,在高 H_2SO_4 浓度(20% 质量分数)条件下阳极氧化膜的硬度较低、膜层厚度较小,表观颜色为本色。而在低 H_2SO_4 浓度(1% 质量分数)的条件下,膜层厚度和硬度都较大,氧化膜的表观颜色也随之而变化(从本色向黑色变化)。两者相比较,高浓度硫酸(20%)中得到的氧化电压为 $0 \sim 51V$,硬度为 386HV,厚度为 $57\mu m$ 。低浓度硫酸(1%)中得到的氧化电压为 $0 \sim 69V$,硬度为 512HV,厚度为 $54 \sim 68\mu m$ 。显然,在低 H_2SO_4 浓度(1%)条件下得到的氧化膜的硬度与厚度都高于高 H_2SO_4 浓度(20%)条件下所得到的氧化膜的硬度与厚度。

表 1 2A12 在不同 H_2SO_4 浓度下的阳极氧化膜结果
Table 1 The results of anode oxidation film on 2A12 in different concentration H_2SO_4

硫酸的质量 分数/%	温度 / $^\circ C$	电流 / $(A \cdot dm^{-2})$	电压 /V	硬度 HV	厚度 / μm	表观颜色
20	-1	2	$0 \sim 51$	386	57	本色、有冰裂纹
1	-1	2	$0 \sim 69$	512	$54 \sim 68$	纯黑色

图 2a 为 2A12 在 H_2SO_4 浓度为 1%、温度为 $-1^\circ C$ 时氧化电压与时间的关系曲线。图 2b 为 2A12 在 H_2SO_4 浓度为 20%、温度为 $-1^\circ C$ 时氧化电压与时间的关系曲线。从图中的关系曲线可知,在高浓度硫酸(20%)中得到的氧化电压大致为 $0 \sim 51V$,在低浓度硫酸(1%)中得到的氧化电压大致为 $0 \sim 69V$,在低浓度硫酸(1%)中的氧化电压与时间的关系曲线规律与在高浓度硫酸(20%)中氧化的时间电压曲线相似。但低浓度硫酸(1%)中氧化电压稍高一些。

文献[11]表明:电压升高,膜中的静电场强增加,导致膜孔底部的电子应力增大,电场助溶能力变强,加速了酸液对膜孔底部的溶解,使孔洞更加向纵深发展,孔洞变深,最终使多孔层变厚。因此,比较图 2a 与图 2b 可得,溶液的 H_2SO_4 浓度较低时,氧化电压较高,从而进一步说明了在低浓度硫酸(1%)中所得到的膜厚和硬度较高浓度硫酸(20%)中得到的膜厚与硬度要高。

2.2 不同 H_2SO_4 浓度下阳极氧化膜的微观形貌

2 种 H_2SO_4 浓度条件下所得的阳极氧化膜表面的微观形貌如图 3 所示。由图可见,在低 H_2SO_4 浓度(1%)中得到的氧化

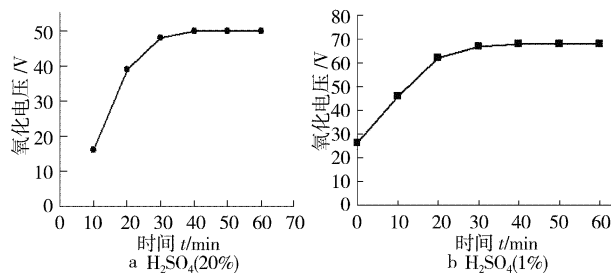


图 2 2A12 在不同 H_2SO_4 浓度下阳极氧化的时间电压关系

Figure 2 The relationship between voltage and time of 2A12 anode oxidation with different concentration H_2SO_4

膜膜孔较小(见图 3a)。在高 H_2SO_4 浓度(20%)中得到的氧化膜中有较大的氧化膜孔(见图 3b),氧化膜的颜色几乎为本色状态。且氧化膜中间出现大面积孔蚀,这可能是由于硫酸浓度高,对氧化膜的溶解速度增大而造成的。

比较图 3a 和图 3b 可得,随着 H_2SO_4 浓度的增加,2A12 的微观形貌会发生明显的变化,疏松程度随 H_2SO_4 浓度的增加而增大。

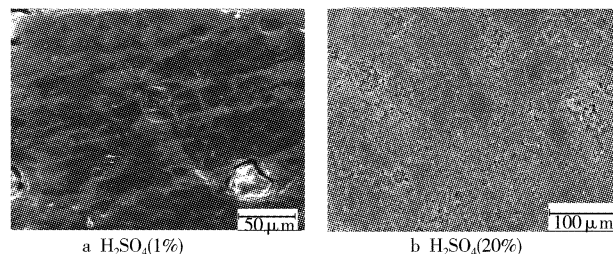


图 3 2A12 在不同 H_2SO_4 浓度下硬质阳极氧化膜的微观形貌

Figure 3 The microstructure of 2A12 hard anodic oxidation film in different concentration H_2SO_4

图 4 为不同 H_2SO_4 浓度条件下所得的阳极氧化膜层截面形貌。从图中可看出,在低 H_2SO_4 浓度(1%)中得到的氧化膜膜层(见图 4a)明显比高 H_2SO_4 浓度(20%)中得到的氧化膜膜层(见图 4b)致密。从而进一步说明了 2 种不同 H_2SO_4 浓度条件下所得氧化膜的微观形貌区别。

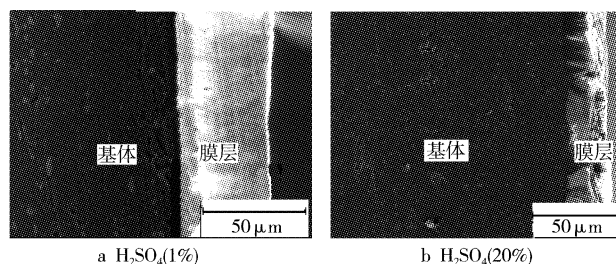


图 4 不同 H_2SO_4 浓度下 2A12 硬质阳极氧化膜层截面形貌

Figure 4 The section topography of 2A12 hard anodic oxidation films in different concentration H_2SO_4

图 5 为 2A12 在 1% H_2SO_4 、 $2A/dm^2$ 和 $-1^\circ C$ 处理后的氧化膜的 SEM 微观形貌,从图中可见,与高 H_2SO_4 浓度(20%)处理后的氧化膜的形貌有较大的差别(见图 3b)。在低 H_2SO_4 浓度(1%)中氧化处理时,氧化膜孔有合并的现象或趋势,在其余部分,氧化膜较致密。对致密部分进行能谱分析表明,以氧和铝元素为最主要,说明应为 Al_2O_3 (见图 5a)。对孔洞中的物质进行

分析也得到相同的结果(见图 5b)。

上述的分析表明:低硫酸浓度下得到的氧化膜与高硫酸浓度下得到的氧化膜大不相同,低硫酸浓度时,氧化膜更致密,同时 EDS 分析表明氧化膜中有 C 和 SO_4^{2-} 存在(见图 5a),吸附性可能更强,膜层颜色转变为黑色。但有关这一点还需进行进一步的研究。

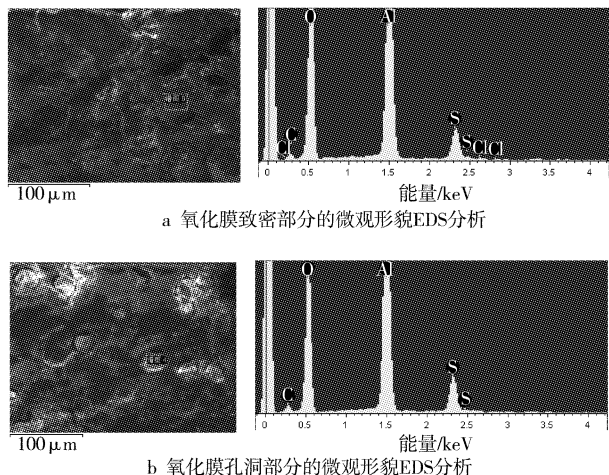


图 5 2A12 低 H_2SO_4 浓度下阳极氧化膜的微观形貌 EDS 分析
Figure 5 The surface topography of 2A12 anode oxidation films with low concentration(EDS) H_2SO_4

3 结 论

1) 低 H_2SO_4 浓度中所生成的氧化膜的膜层结构与高 H_2SO_4 浓度中所生成的氧化膜的膜层结构完全不同。在低 H_2SO_4 浓度(1%)中得到的氧化膜膜层比高 H_2SO_4 浓度(20%)中得到的氧化膜膜层致密,并对低 H_2SO_4 浓度(1%)条件下所生成的氧化膜膜层致密部分与孔洞部分分别进行能谱分析表明,以氧和铝元素为最主要,说明应为 Al_2O_3 。

2) 同时 EDS 分析表明低 H_2SO_4 浓度(1%)条件下的氧化膜中有 C 和 SO_4^{2-} 存在,吸附性可能更强,膜层颜色转变为黑色。疏松程度随 H_2SO_4 浓度的增加而增大。

3) 在低 H_2SO_4 浓度中得到的氧化膜的硬度与膜厚都要高于高 H_2SO_4 浓度中所得到的氧化膜的硬度与膜厚。且氧化膜层粗糙度也较高 H_2SO_4 浓度中的大,其机制还有待于作进一步的研究。

[参 考 文 献]

- [1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册[M]. 北京:中国标准出版社,1989. 92
- [2] 胡传妍. 表面处理手册[M]. 北京:北京工业大学出版社,2004. 2-8
- [3] 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. 5-6
- [4] 安家菊,魏晓伟. 大电流下铝合金快速硬质阳极氧化工艺的研究[J]. 电镀与涂饰,2005,24(6):29-31
- [5] 朱琪敏,王炯敏. 铝及其合金硬质阳极氧化整体着色工艺[J]. 材料保护,2003,36(6):51-52

料保护,2003,36(6):51-52

- [6] 王平,魏晓伟. 多孔型阳极氧化膜的形成机理[J]. 表面技术,2005,34(6):28-29,32
- [7] 张允诚,胡如南,向荣. 电镀手册(上册)[M]. 北京:国防工业出版社,1997. 909
- [8] Luo Zhuangzi, Zhang Zhaozhu, Liu Weimin, et al. Tribological properties of solid lubricating film/micro-arc oxidation coating on Al alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(6): 1231-1236
- [9] Uma Rani R, Sharma A K. Studies on the development of a conductive surface on dielectric anodic film[J]. Galvanotechnik, 2004, 95(3): 588-602
- [10] 康育华. 一次 LY12 氧化膜耐高压不合格的事故分析[J]. 电镀与环保,2002,22(2):40
- [11] 徐源, Thom. G E. 多孔型铝阳极氧化膜孔洞形成过程的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,1989,9(1):1-10

(上接第 11 页)

式存在,摩擦过程中在薄膜表面流动起到润滑作用,从而降低了摩擦因数。

3) Si_3N_4 硬度较 GCr15 硬度高,摩擦相同距离,其磨损量较少。 Si_3N_4 磨损表面无明显划痕,较为平滑。GCr15 磨损表面有明显划痕,并出现部分剥落。

[参 考 文 献]

- [1] 白秀琴,李健. 低温磁控溅射与普通多弧离子镀 TiN 薄膜的摩擦学性能比较[J]. 中国表面工程, 2006, (19):12-16
- [2] 李光,孙跃,夏立芳,等. 类金刚石碳膜的摩擦学性能及摩擦机制[J]. 金属热处理,2001, (26):1-4
- [3] Liu Y, Erdemir A, Meletis EI. An investigation of relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coating[J]. Surf. Coat. Technol., 1996, (86/87):564
- [4] 关世瑛. TiN 薄膜对碳钢和铬钢耐磨性影响的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报,2002, (8):87
- [5] 邱万奇,刘正义. 电弧离子镀 TiN 薄膜中的缺陷及其形成原因[J]. 中国表面工程,2006,19(1):43-46
- [6] 张俊彦. 薄膜/涂层的摩擦学设计极其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2006, (26):387-396
- [7] 沟引宁,孙鸿,黄楠,等. 磁过滤真空弧源沉积技术制备 C/C 多层类金刚石及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报,2006, (2): 121-124
- [8] Lu Fuhsing, Chen Hongying. XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere[J]. Thin Solid Films,1999, (355/356):374-379

《表面技术》杂志

欢迎点击进入:

www.bmjs2007.com