

氧化时间对硬铝合金硬质阳极氧化膜性能的影响

庞国星, 陈志勇, 李忠磊, 黄胜洲

(北华航天工业学院 材料工程系, 廊坊 065000)

[摘要] 改变氧化时间,在硬铝合金表面制备硬质阳极氧化膜,研究了氧化时间对硬质阳极氧化膜厚度、硬度和封孔处理后耐腐蚀性能的影响,并采用金相显微镜和扫描电子显微镜分析了氧化膜的表面形貌。结果表明:所得硬质阳极氧化膜具有类似蜂窝状的结构,氧化时间以 60 min 为宜,氧化 60 min 所得的氧化膜综合性能最佳。

[关键词] 硬铝合金; 硬质阳极氧化; 氧化时间; 性能

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0087-03

The Effect of Oxidation Time on Property of Hard Anodic Oxidation Film on Hard Aluminum Alloy

PANG Guo-xing, CHEN Zhi-yong, LI Zhong-lei, HUANG Sheng-zhou

(Department of Material Engineering, North China Institute of
Astronautic Engineering, Langfang 065000, China)

[Abstract] Through changing oxidation time, the hard anodic oxidation film on hard Aluminum alloy was made, and the effect on film thickness, film hardness, film anti-corrosion after sealing treatment was researched with different oxidation time, and the surface appearance was analyzed with microscope and SEM. Results indicate that the obtained hard anodic oxidation film is with alike honeycomb structure, the suitable oxidation time is 60 min. Oxidation film made with 60 min oxidation time is with the optimum comprehensive properties.

[Key words] hard aluminum alloy; hard anodic oxidation; oxidation time; property

铝合金硬质阳极氧化,因其氧化膜具有膜层厚、硬度高、抗腐蚀、耐高温及耐磨性优良等特点而受到广泛的关注,它特别适合于航空航天、光电子产业、汽车工业、海洋舰船、医疗卫生、轻武器等高科技尖端领域,可以代替传统的镀铬工艺^[1-3]。

铝合金硬质阳极氧化可采用不同的电解液,其中采用铬酸电解液的阳极氧化法曾是一种比较常用的方法,但其剧毒的铬离子对环境污染相当严重,已经不再符合当今的环保理念。硫酸电解液阳极氧化法是一种较为简单的方法^[4-6],但要想得到较高质量的阳极氧化膜,必须在很低的温度(一般低于 0℃)下进行,因此需要配备制冷装置,使实际生产应用受到一定的限制。草酸阳极氧化法能得到较厚的硬质阳极氧化膜,且不需要制冷设备,也不会产生较大的污染,但草酸溶液的电阻率比较大,进行阳极氧化时需要很高的槽端电压,能耗大,也不符合当今节能的社会理念^[7-13]。而应用

硫酸和草酸的混合酸电解液,可以综合两者的不同性能,是比较有前途的氧化电解液之一。试验中选择了硫酸-草酸的混合酸作为阳极氧化电解液,并研究了氧化时间对硬质阳极氧化膜的形成和性能的影响,为扩展其应用提供了一定的基础。

1 试验

1.1 阳极氧化

基材采用冷轧态 2A12 硬铝合金试片,其化学成分(质量分数)为:3.8%~4.9% Cu, 1.2%~1.9% Mg, 0.3%~0.9% Mn, 0.3%~0.5% Si, 余量为 Al。

阳极氧化试样的制备工艺流程如下:铝工件→机械抛光后上挂具→除油→水洗→碱蚀→水洗→出光→水洗→硬质阳极氧化→水洗→去离子水洗→染色或电解着色→水洗→去离子水洗→封闭→水洗→下挂具。

[收稿日期] 2010-08-20; **[修回日期]** 2010-10-21

[基金项目] 北华航天工业学院“材料加工工程重点发展学科”资助项目(XK-2010-05-Z)

[作者简介] 庞国星(1963-),男,河北沧州人,博士,教授,主要研究方向为耐磨耐蚀材料及成形技术。

硬质阳极氧化所用电解液的主要成分为:250 g/L 硫酸, 20 g/L 草酸。氧化时,用 SMD-30 型数控双脉冲电镀电源控制电流密度为 $0.5\sim 2.5\text{ A/dm}^2$,槽端电压 40 V,用 85-2B 恒温磁力搅拌器控制电解液温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 。

影响硬质氧化膜质量的因素有电解液成分与浓度、温度、电压、电流密度及氧化时间等,文中主要研究氧化时间的影响,因此在氧化时间分别为 40,50,60,70,80 min 的条件下进行 5 组试验,并测试所得硬质阳极氧化膜的各项性能。

1.2 硬质阳极氧化膜性能测试

1) 氧化膜厚度测定。用酒精擦拭试样,采用 TT260 覆层测厚仪,用涡流法(测头型号 N1)进行检测,测量前需先校准仪器。在每个样品的不同部位测 5 个数值,舍弃最大和最小值,再求平均值。

2) 显微硬度测定。用酒精擦拭试样,用显微硬度计测定氧化膜的硬度。在每个样品的不同部位测 5 个数值,舍弃最大和最小值,再求平均值。

3) 耐蚀性检测。根据 GB/T 14952.1—1994 检测硬质阳极氧化膜封孔处理后的耐蚀性,并用磷酸-铬酸质量检测法进行评价。检测过程如下:试片称量记为 m_1 →浸入 5%(体积分数) HNO_3 溶液中 10 min→蒸馏水洗→酒精清洗→干燥→称量记为 m_2 →浸入 $(38\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 的磷酸-铬酸溶液(20 g/L CrO_3 + 35 mL/L H_3PO_4)15 min→蒸馏水洗→酒精清洗→干燥→称量记为 m_3 。则试样单位面积 S 上的平均失重为:

$$\Delta m_{12} = (m_1 - m_2) / S$$

$$\Delta m_{13} = (m_1 - m_3) / S$$

失重越小,即 $1/\Delta m_{12}$ 和 $1/\Delta m_{13}$ 越大,特别是 $1/\Delta m_{13}$ 越大,则阳极氧化膜的耐蚀性越高。

4) 形貌观察。用金相显微镜观察试样的表观形貌,用 S-3400N 扫描电镜观察试样的微观形貌。

2 试验结果分析与讨论

2.1 氧化时间对膜层厚度的影响

氧化时间与氧化膜厚度的关系曲线见图 1。由图 1 可以看出,随着氧化时间的延长,氧化膜逐渐增厚,到 60 min 时,厚度达最大值 $25.9\ \mu\text{m}$,之后厚度则不再增加。这是因为硬铝合金的硬质阳极氧化过程是一个氧化膜的生成与溶解同步进行的过程,在初始阶段,由于氧化膜的生成率大于溶解率,所以会不断增厚;当氧化过程进行到 60 min 后,氧化膜的生成率与溶解率相等,膜厚达到一个相对稳定的值。不过,若氧化时间过长,膜层会变得粗糙、疏松且易脱落,所以氧化时间

一般不超过 60 min。获得最佳的氧化膜厚度也可以通过调整其它氧化工艺参数来实现。

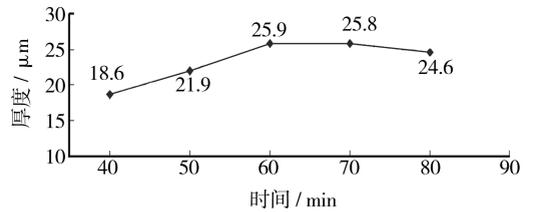


图 1 氧化时间和氧化膜厚度的关系

Fig. 1 The relation between oxidation time and oxidation film thickness

2.2 氧化时间对膜层硬度的影响

氧化时间与氧化膜硬度的关系曲线见图 2。由图 2 可以看出,随着氧化时间的延长,氧化膜的硬度逐渐增加,到 60 min 时出现峰值,之后氧化膜的硬度反而逐渐降低。这是因为在开始阶段,氧化膜的厚度不断增加,硬度则随之增加;但当氧化时间超过 60 min 后,氧化膜厚度不再增加,且由于电解液与氧化膜的作用时间过长,使得氧化膜的溶解量增大、孔隙率增加,从而使氧化膜的硬度降低。综合考虑,氧化时间选择 60 min 左右为宜。

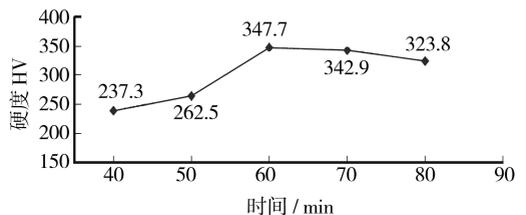


图 2 氧化时间与氧化膜硬度的关系

Fig. 2 The relation between oxidation time and oxidation film hardness

2.3 后处理及氧化时间对膜层耐蚀性的影响

硬铝合金阳极氧化膜是一种具有蜂窝状的多孔膜,需进行氧化膜的封闭处理,以降低其表面活性,这一处理也称为封孔处理。常用的硬质阳极氧化膜封闭处理有沸水封闭、常温金属盐封闭和铬酸盐封闭。对于酸性硬质阳极氧化膜,可在 15 g/L 重铬酸钾溶液(pH 值为 6~7.5,用碳酸钠或氢氧化钠调节)中于 $90\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ 封闭处理 15 min,氧化膜经封闭后呈现黄绿色,其抗蚀性较高。

氧化时间与氧化膜耐蚀性的关系曲线见图 3 和图 4。可以看出, $1/\Delta m_{12}$ 和 $1/\Delta m_{13}$ 在开始阶段均随氧化时间的延长而增大,说明耐蚀性增加,而超过 60 min 后耐蚀性逐渐降低。原因与前述氧化时间影响氧化膜硬度的原因类似,均是因为时间过度延长使氧化膜的厚度不再增加,而使膜层孔隙率增大,使氧化膜的耐蚀

性降低。

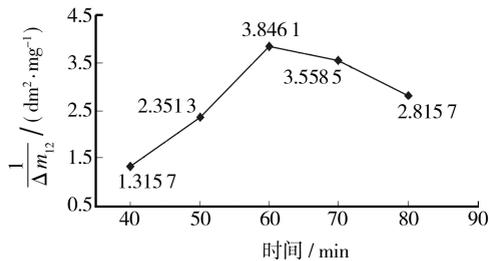


图 3 氧化时间与 $1/\Delta m_{12}$ 的关系

Fig. 3 The relation between oxidation time and $1/\Delta m_{12}$

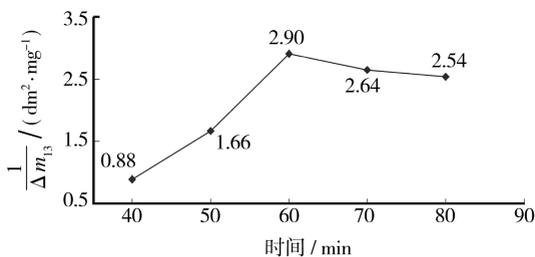
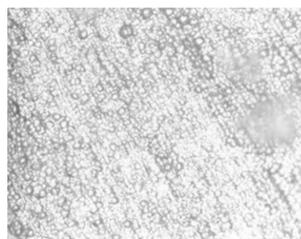


图 4 氧化时间与 $1/\Delta m_{13}$ 的关系

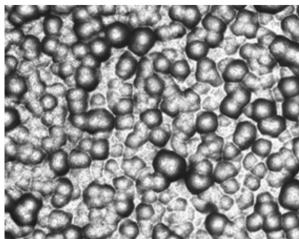
Fig. 4 The relation between oxidation time and $1/\Delta m_{13}$

2.4 氧化膜的形貌

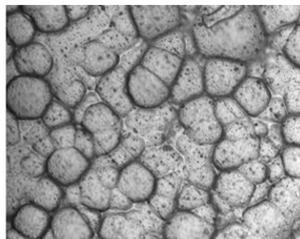
铝阳极氧化膜具有规则的结构,形成正六边形柱状而与蜂窝非常相似,由于阳极氧化过程中不断有气体排出,因此每一个六棱柱的中间都有一个圆孔。氧化 60 min 所得膜层的表观形貌及扫描电镜图像见图 5 和图 6。



a 10 °C



b 15 °C

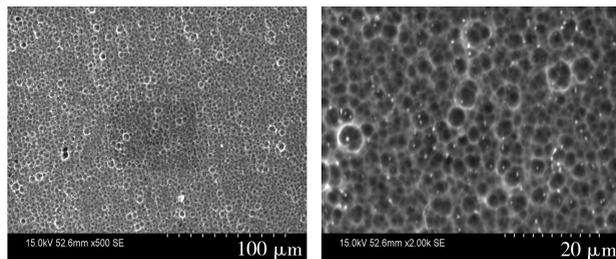


c 20 °C

图 5 硬质阳极氧化膜的表观形貌(500×)

Fig. 5 The surface morphology structure of hard anodic oxidation film

在 500 倍金相显微镜下观察硬质阳极氧化膜,可以看到蜂窝状膜均匀分布于基体表面之上。对比不同温度下制备的氧化膜,可以看出,随着温度的升高,表



a 500 ×

b 2000 ×

图 6 硬质阳极氧化膜的 SEM 形貌

Fig. 6 The surface SEM morphology structure of hard anodic oxidation film

面六边形细胞结构逐渐变粗,亦即孔隙逐渐变大。硬铝合金在空气中也会迅速生成天然氧化膜,但这种膜极薄且不是完全连续的,没有阳极氧化膜致密的结构和一定的厚度。除了厚度外,阳极氧化膜与天然氧化膜的最大区别是膜层结构。由图 5 和图 6 可知,阳极氧化膜具有类似蜂窝状的结构,这使它具有一些特别的性质,从而使其具有较好的着色性能和其他深加工性能,比如电解着色、作为纳米材料电沉积模板等,吸附润滑剂后,其耐磨性还会得到前所未有的提高,而这类膜经封闭处理后又具有较高的抗蚀性能。

3 结论

硬质阳极氧化膜的厚度随氧化时间的延长先增加,而后基本趋于稳定值;膜层的硬度和耐蚀性也随氧化时间的延长先增加,当氧化时间大于 60 min 后反而下降。因此,氧化时间以 60 min 为宜。

[参 考 文 献]

- [1] 吴月画,杨家祥. 铝合金涡轮盘的硬质阳极氧化处理工艺研究[J]. 表面技术,2005,34(3):46-47.
- [2] 王艳芝. 铝及其合金阳极氧化技术研究的进展[J]. 材料保护,2001,34(9):25-26.
- [3] 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):28-32.
- [4] 胡传炳. 表面处理手册[M]. 北京:北京工业大学出版社,2004:10-15.
- [5] 张俊程. 铝及铝合金的瓷质氧化工艺[J]. 电镀与精饰,1994,16(6):18-19.
- [6] 徐金来,罗韦因,刘均泉. 铝及铝合金仿木纹着色技术[J]. 表面技术,2006,35(1):48-49.
- [7] 曹鹏军,许海东,范培耕,等. 铝合金的转化膜处理工艺研究[J]. 表面技术,2003,32(2):20-22.
- [8] 韩国东. 高硅高铜铝合金硬质阳极氧化技术[J]. 表面技术,1999,28(5):31-33.

惰性的氧化物沉淀到基材表面,减缓了腐蚀的电极反应进行,从而起到了缓蚀效果^[10]。

图 4、图 5 显示随着 KH560 溶液中稀土金属盐浓度不断提高,膜层耐侵蚀时间由 7 s 左右分别延长到约 20 s,15 s,与经过低浓度 KH560 处理后加热干燥的试样性能相当。

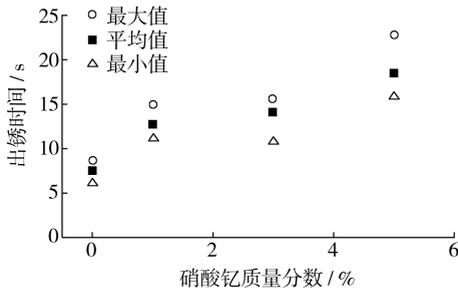


图 4 硝酸钇浓度对膜层防锈性能的影响
Fig. 4 Effect of concentration of yttrium nitrate on rust-proof ability of film

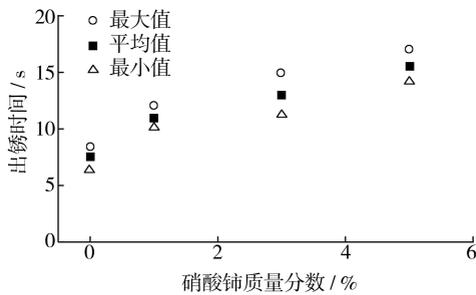


图 5 硝酸铈浓度对膜层防锈性能的影响
Fig. 5 Effect of concentration of cerous nitrate on rust-proof ability of film

3 结论

Q235 钢试样在水解 6 h 的 10% KH560 溶液中浸涂 30 s,在 100 °C 环境中干燥 1 h 可以获得最佳的

防锈性能,耐点滴液侵蚀时间约为 70 s;常温干燥试样的防锈性能不如经过加热干燥的试样。

在 10% KH560 的溶液中加入硝酸铈和硝酸钇后,试样的防锈性能有明显的提高,与经过低浓度 KH560 溶液处理后加热干燥的试样相当。

[参 考 文 献]

- [1] 康娟. 身边的化学[M]. 北京:中国林业出版社,1997.
- [2] 李志林,韩立兴,陈泽民. 水基防锈剂的研究进展[J]. 表面技术,2006,35(5):51-53.
- [3] Van Ooij W J, Subramanian Vijay. Method of Preventing Corrosion of Metals Using silanes: US, 6261638 [P]. 2001.
- [4] Zhu D, Van Ooij W J. Enhanced Corrosion Resistance of AA 2024-T3 and Hot-dip Galvanized Steel[J]. Electrochim Acta,2004,49:1113-1125.
- [5] Danqing Zhu, Wim J, van Ooij. Corrosion Protection of Metals by Water-based Silane Mixtures of Bis-[trimethoxysilylpropyl] Amine and Vinyltriacetoxysilane [J]. Progress in Organic Coatings,2004,49(1):42-53.
- [6] Ooij van W J, Zhu D, Stacy M, et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes[J]. Tsinghua Science and Technology,2005,10:639-664.
- [7] Ferreira M G S, Duarte R G, Montemorb M F, et al. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers For-pre-treatments on Galvanised Steel [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49:2927-2935.
- [8] Van Ooij W J, Child T. Protecting Metals with Silane Coupling Agents[J]. Chemtech,1998,28(2):26-35.
- [9] 孙曰圣,贺晓慧,吴琴芬,等. 稀土元素对涂料催干性能的影响及其机理[J]. 稀土,2000,21(5):27-30.
- [10] Vignesh Palanivel, Huangb Y, Ooij Wim J van. Effects of Addition of Corrosion Inhibitors to Silane Films on the Performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution [J]. Progress in Organic Coatings,2005,53:153-168.

(上接第 89 页)

- [9] Zhou W Q, Shan D, Han E H, et al. Structure and Formation Mechanism of Phosphate Conversion Coating on Die-Cast AZ91D Magnesium Alloy [J]. Corrosion Science,2008,50(2):292-337.
- [10] 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.
- [11] Takenaka T, Habazaki H, Konno H. Formation of Black Anodic Films on Aluminum in Acid Electrolytes Containing Titanium Complex Anion[J]. Surf Coat Technol, 2003,170:155-159.

- [12] Zhang Jin-sheng, Zhao Xu-hui, Zuo Yu, et al. The Bonding Strength and Corrosion Resistance of Aluminium Alloy by Anodizing Treatment in a Phosphoric Acid Modified Boric Acid/Sulfuric Acid Bath[J]. Surface and Coatings Technology,2008,202:3149-3151.
- [13] Dom Ingues L, Fernandes J C S, Cunha Belom Da, et al. Anodizing of Al 2024T3 in a Modified Sulphuric Acid / Boric Acid Bath for Aeronautical Applications[J]. Corrosion Science,2003,45:1149-1151.