

铝基体对阳极氧化膜的影响

郑丽, 魏晓伟, 罗松  
(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

[摘 要] 对纯铝板和烧结合纯铝这两种成分相同但内部结构不同的材料进行阳极氧化处理,探讨了基体对氧化膜的影响。结果表明:致密的纯铝板经阳极氧化后,氧化膜均匀、连续,较厚且硬度较高;多孔的烧结合铝经阳极氧化后,氧化膜的均匀性和连续性较差,薄且硬度低。

[关键词] 铝基体; 阳极氧化; 膜层均匀性; 膜厚  
[中图分类号] TG174.451 [文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0039-03

Effect of the Aluminum Matrix on Anodic Oxidation Film

ZHENG Li, WEI Xiao-wei, LUO Song

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

[Abstract] The pure aluminum and sintered aluminum which have same composition and different structure was treated by anodic oxidation, the influence of the base body on anodic oxidation film was discussed. The results show that the oxidation film of the pure aluminum is uniform and continuous. The oxidation film of the sintered aluminum is Poor uniformity and continuity. The oxidation film is thin and low hardness.

[Key words] Al matrix; anodic oxidation; film uniformity; thickness

阳极氧化处理对于铝制品而言,是一种有效且易操作的表面处理方法,它能提高铝制品的表面硬度及耐磨性、耐蚀性等性能,还能起到装饰作用<sup>[1-4]</sup>。铝合金的阳极氧化研究一直都较为活跃,氧化工艺方面的研究最为多见,如电解液、温度、氧化电流、电源形式等对阳极氧化膜各种性能的影响,但很少见到关于基体对阳极氧化膜影响的研究,同样少见对烧结合件进行阳极氧化处理的研究<sup>[5-7]</sup>。

文中以用粉末冶金方法制备的烧结合纯铝(多孔、不致密)和普通变形纯铝(致密、无孔)作为基材,对两者进行相同工艺的氧化处理,探讨基体对氧化膜的影响。

1 试验

1.1 烧结合铝的制备

将 50 g 铝粉(纯度>99.90%,60 目)和 10 mL 水玻璃(模数为 2.2,密度为 1.3 g/cm<sup>3</sup>)混和调匀,在 40℃下真空干燥 60 min,取 8 g 装入自制的冲压模具(见图 1)中,在压制机上压制成形。共压制 6 个试样,每

个试样的压制力见表 1。将压制成形的样品在真空烧结合炉中于 620℃真空烧结合 50 min,制得烧结合铝试样。

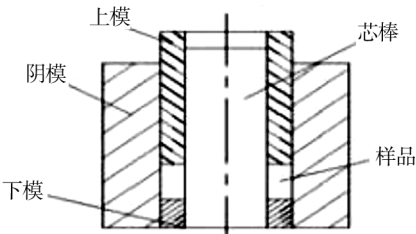


图 1 冲压模具

Fig. 1 Stamping die

表 1 压制烧结合铝试样的压制力

Tab. 1 The pressing force of the sintered aluminum sample

试样编号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
压制力/MPa	2	4	6	8	8	8

1.2 烧结合铝密度和孔隙率的测定

利用阿基米德原理,采用排水法,通过计算得到烧结合铝的相对密度,计算公式如下:

[收稿日期] 2012-10-15; [修回日期] 2012-10-30

[基金项目] 四川省材料加工工程重点学科基金(SZD502-09-01)

[作者简介] 郑丽(1986—),女,四川安县人,硕士生,主攻新材料制备及表面技术。

[通信作者] 魏晓伟(1963—),男,重庆人,教授,主要研究方向为新材料制备。

$$d = \frac{m_2 \times \rho_w}{m_4 - m_4'} \quad (1)$$

式中:  $d$  为相对密度;  $\rho_w$  为水的密度;  $m_2$  为干燥试样在空气中的质量;  $m_4$  为浸油试样在空气中的质量;  $m_4'$  为浸油试样在水中的质量。

孔隙率  $Q$  通过公式(2)算得:

$$Q = \left( 1 - \frac{\rho_s}{\rho_s'} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\rho_s$  为烧结体的密度;  $\rho_s'$  为孔隙率为零的致密材料的密度, 纯铝取  $2.69 \text{ g/cm}^3$ 。

### 1.3 阳极氧化处理及表征

切取表面积与烧结铝试样相同的纯铝板(牌号为1A90, 纯度 99.90%)。阳极氧化前, 纯铝板和烧结铝均只洗净、除油, 未抛光。

将变形纯铝编为 0#, 阳极氧化方案见表 2。0#—4# 的氧化工艺条件一致, 为更准确地对比同工艺条件下不同基体的氧化情况, 将这四个试样同槽处理。5# 和 6# 的氧化时间不同, 故单独处理。

表 2 阳极氧化工艺

Tab. 2 The process of anodic oxidation

项目	变形纯铝		烧结铝				
	0#	1#	2#	3#	4#	5#	6#
氧化时间/min	30	30	30	30	30	40	50
电流密度 /(A · dm <sup>-2</sup> )	4	4	4	4	4	4	4
氧化温度/℃	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2

采用自制的 WD20-600 型铝合金硬质阳极氧化设备进行阳极氧化处理。该设备由脉冲恒流氧化电源、氧化槽、搅拌系统、制冷系统等组成。试样均采用特制的铝夹具夹装, 各夹具的导通性无差别且都与试样牢固接触。氧化槽液由 20% (质量分数) 的硫酸和添加剂 A 配制而成。

阳极氧化处理完成后, 截取试样横断面, 经磨平、抛光后, 在 XJP-6A 显微镜下观察氧化膜的形貌, 并利用图像分析软件测量膜厚。用 MVC-1000JMT1 显微硬度计测量阳极氧化膜的硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极氧化膜形貌

图 2 给出了阳极氧化膜的微观形貌。由图 2a 可见, 纯铝板经阳极氧化处理后, 氧化膜连续、均匀, 与基体相交处较为平直。纯铝板为致密材料, 虽在氧化前没有经过表面抛光处理, 但是表面状态比烧结铝好, 所以膜层较为均匀、平直且连续。

如图 2b—e 所示, 1#—4# 试样的氧化膜层都不均

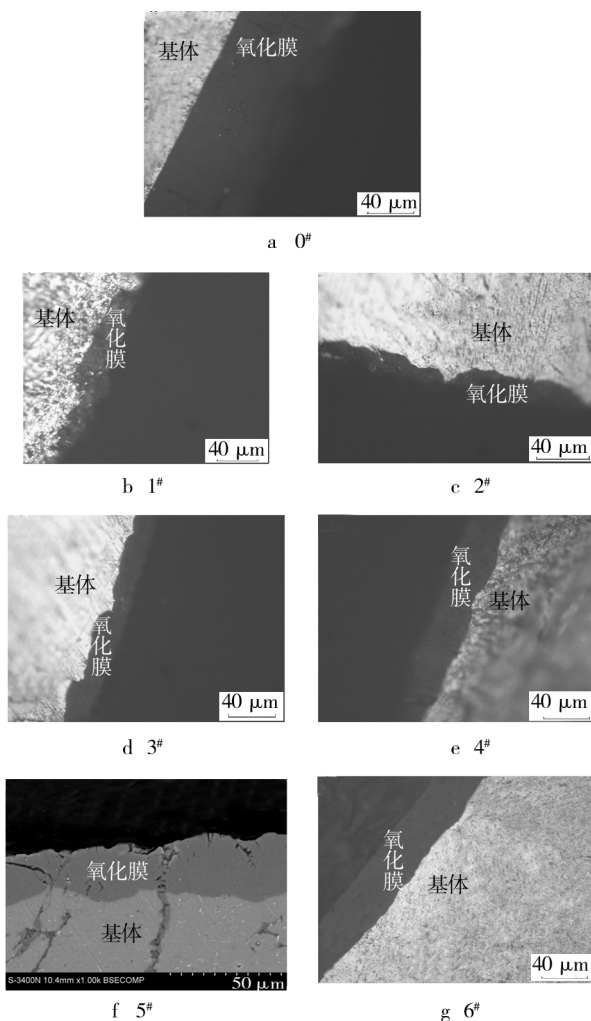


图 2 氧化试样截面微观形貌

Fig. 2 Morphology of anodic oxide sample cross-section

匀、不连续, 与基体相交处不平直。烧结铝表面的状态较差, 存在孔隙, 在压制和烧结过程中还产生了各种缺陷, 这就造成了氧化膜层的不均匀、不连续, 甚至出现断裂。在烧结铝的制备过程中, 选择水玻璃作为粘结剂, 水玻璃含 Si 元素, 对于铝及铝合金而言, 一定量的 Si 存在于基体中会影响阳极氧化膜的形貌和性能。实验中所用水玻璃的模数和密度均较低, 加入量也较少, 且纯铝粉纯度大于 99.90% 以上, 经 JQ-9 型多元素一体化分析仪分析, 烧结铝的含 Si 量为 0.055% (质量分数, 后同), 而所用纯铝板的含 Si 量为 0.06%, 这说明两种铝基材的化学成分一致, 烧结铝的化学成分控制在纯铝范围。由此可知, 化学成分并非影响实验结果的因素。从 1# 试样至 4# 试样, 制样的压制力由 2 MPa 升至 8 MPa, 由 b 图至 e 图可看出, 膜层逐渐变得连续、均匀, 但即使是 8 MPa 压制力制得的多孔铝, 氧化膜层也不像致密纯铝板氧化膜那样连续、均匀。4#—6# 试样的压制工艺和烧结工艺基本相同, 只是氧化时间逐渐延长, 从 e 图至 g 图可以看出, 氧化时间越长, 得到的氧化膜越厚, 并且越规整。

2.2 阳极氧化膜厚度

通过测量得知,0<sup>#</sup>试样的平均膜厚为 50 μm,1<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>试样最厚处依次为 12,18,24,30,33,36 μm。一般而言,阳极氧化膜的厚度与氧化电流和时间成正比,它们存在如下关系: $\delta_a = kJt$  ( $k$  为比例常数, $J$  为电流密度, $t$  为氧化时间)。纯铝板和烧结铝同槽实验,电流密度和氧化时间均相同,但氧化膜厚度却有较大差别。分析原因如下:结合表 3 数据和图 3 可见,烧结铝的孔隙率较大,多孔材料在烧结后期,通孔消失,内部闭孔变大,闭孔在一般的处理中不易球化,呈不规则形,而孔隙的形态、分布和大小均对材料的性能产生影响,这其中也包括导电性,电流不能从孔隙处穿过,孔隙越多,材料内部颗粒的接触面就越少,使得导电性下降,而致密金属的导电性较多孔材料的好,因此即使是施加相同的电流密度,烧结铝实际获得的氧化电流也不如纯铝板的多,所以膜层较薄。此外,烧结铝表面不致密、存在孔隙和缺陷也是影响膜厚的原因,因为在阳极氧化过程中,存在着膜的生长和溶解这两个同时发生的逆过程,只有膜的生长速度大于溶解速度才能实现膜的增厚,材料表面的状态会影响最初膜的生成。

表 3 试样相对密度和孔隙率  
Tab.3 The relative density and the average porosity of sample

试样	相对密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	孔隙率/%
1 <sup>#</sup>	1.6458	39
2 <sup>#</sup>	1.6791	38
3 <sup>#</sup>	1.7497	35
4 <sup>#</sup>	1.8363	32
5 <sup>#</sup>	1.8416	32
6 <sup>#</sup>	1.8829	30

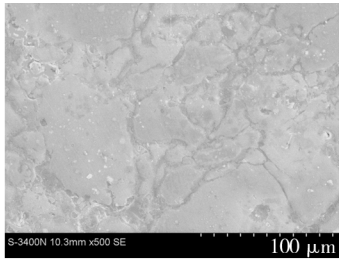


图 3 烧结铝内部的 SEM 形貌

Fig. 3 The SEM morphology of the sintered aluminum

从 1<sup>#</sup>试样至 4<sup>#</sup>试样,压制力逐渐增大,膜厚也逐渐增加。这是由于压制力增大,烧结铝相对密度增加,孔隙率降低,导电性增强,而且大的压制力所得烧结件的表面较致密,成膜相对更为容易。4<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>试样的氧化时间不同,其它制备条件相同,可见随氧化时间的延长,膜厚增加,这与一般规律相符合。

2.3 阳极氧化膜的显微硬度

测试结果显示,纯铝板氧化试样的平均硬度为

330HV,烧结铝氧化试样的显微硬度普遍低于 100HV。氧化膜层的硬度与电解槽液、电流密度、槽液温度都有关系,但在相同工艺条件下,硬度存在这么大的差别,应该是由于基体硬度不同的缘故,烧结铝的硬度低于致密铝,在其上生成的氧化膜的硬度也会偏低。

3 结论

- 1) 基体本身以及其表面状态对阳极氧化膜的均匀性和连续性有影响,纯铝板所得的氧化膜均匀、连续、平直,烧结铝所得氧化膜的均匀性和连续性较差。
- 2) 在相同的工艺条件下,烧结铝阳极氧化膜较纯铝板氧化膜薄。
- 3) 基体的硬度对阳极氧化膜的硬度有影响。

[ 参 考 文 献 ]

[1] LOPEZ V,OTERO E,BAUTISTA A,et al. Sealing of Anodic Films Obtained in Oxalic Acid Baths[J]. Surface and Coatings Technology,2000,124(1):76—84.  
[2] LIU P S,YU B,HU A M,et al. Development in Applications of Porous Metals[J]. Transation Nonferrous Metal Society of China,2001,11(5):629—638.  
[3] MASUDA H,ASOH H,WATANABE M,et al. Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina[J]. Adv Mater,2001,13(3):189—192.  
[4] 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(3):71—74.  
[5] 李淑英,宋琛. 多孔阳极氧化铝膜的最佳制备工艺研究[J]. 表面技术,2006,35(3):33—35.  
[6] 张胜涛,曹阿林,李文坡,等. 功能性多孔氧化铝膜的应用研究进展[J]. 表面技术,2009,38(1):73—75,83.  
[7] 韩克,欧忠文,蒲滕,等. 铝及铝合金硬质阳极氧化的研究进展[J]. 表面技术,2011,40(5):92—95.

(上接第 20 页)

[9] CHOI H M,KANG B S,CHOI W K,et al. Effect of the Thickness of Plasma-sprayed Coating on Bond Strength and Thermal Fatigue Characteristics [J]. Journal of Materials Science,1998,33:5895—5899.  
[10] AHRENS M,LAMPENSCHERF S,VASSEN R,et al. Sintering and Creep Processes in Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology,2004,13(3):432—442.