

LC4 铝合金表面硬质阳极氧化膜制备及表征

王英才¹, 陈岁元², 刘平平²

(1. 沈阳航天新乐股份有限公司, 沈阳 110004;

2. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘要: 目的 在 LC4 铝合金表面制备硬质阳极氧化膜, 讨论工艺参数对膜层厚度和硬度的影响。方法 对阳极氧化的时间、温度、电流密度及正负脉冲电流时间比等参数进行优化实验, 通过 OM, SEM, XRD 及显微硬度计等对制备的氧化膜层的厚度、硬度、形貌等进行研究。结果 工艺优化后的参数为: 温度 $-2 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 正脉冲电流密度 4 A/dm^2 , 负脉冲电流密度 1 A/dm^2 , 正负脉冲电流时间比 $6:1$, 氧化时间 50 min 。得到由一系列直径约为 50 nm 的管状单元结构组成的氧化膜, 其厚度为 $36\text{ }\mu\text{m}$, 硬度为 420 HV 。结论 制备的阳极氧化膜具有致密的组织结构和高的硬度值。

关键词: LC4 铝合金; 阳极氧化膜; 正负脉冲波形; 硬度

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0037-06

Preparation and Characterization of Hard Anodic Oxidation Film on LC4 Aluminum Alloy Surface

WANG Ying-cai¹, CHEN Sui-yuan², LIU Ping-ping²

(1. Shenyang Hangtian Xinle Co. Ltd, Shenyang 110004, China; 2. Key Laboratory for

Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

ABSTRACT: **Objective** The hard anodic oxidation films were prepared on the surface of the LC4 aluminum alloy and the effects of different parameters on the thickness and hardness of the films were discussed. **Methods** By optimizing parameters of the anodic oxidation time, temperature, current density and the positive and negative pulse time ratio, the thickness, hardness and microstructure of the films were studied by means of OM, SEM, XRD, and hardness tester. **Results** The optimized parameters were: a temperature of $-2 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, a positive pulse current density of 4 A/dm^2 , a negative pulse current density of 1 A/dm^2 , a positive and negative pulse current time ratio of $6:1$, and an oxidation time of 50 min . The structure of the oxide film on LC4 aluminum alloy was composed of a series of tubular cells with a diameter of 50 nm , the thickness of anodic oxidation film was $36\text{ }\mu\text{m}$, and the hardness was 420 HV . **Conclusion** The anodic oxidation film had fine structure and high hardness.

KEY WORDS: LC4 aluminum alloy; anodic oxide film; positive and negative pulse waveform; hardness

收稿日期: 2014-03-17; 修订日期: 2014-06-30

Received: 2014-03-17; Revised: 2014-06-30

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术研究项目 (LT2010031); 沈阳市科技工业攻关项目 (F11-042-2-00)

Fund: Supported by Educational Commission of Liaoning Province of China (LT2010031); Science and technology Industrial research project of Shenyang (F11-042-2-00)

作者简介: 王英才 (1964—), 男, 辽宁沈阳人, 工程师, 主要研究方向为铝合金表面处理。

Biography: WANG Ying-cai (1964—), Male, from Shenyang, Liaoning, Engineer, Research focus: aluminum alloy surface engineering.

LC4 铝合金具有强度高、热处理强化效果好、退火和淬火状态下塑性中等和成形性好等优点,被广泛用于制备缝制机械摩擦零件^[1]。由于 LC4 铝合金表面硬度较低,作为耐磨材料使用时,通常需要在其表面制备阳极氧化膜提高硬度,改善表面耐磨性能^[2-5]。铝合金表面阳极氧化膜的耐磨性能与其表面氧化膜的组织结构紧密相关,该氧化膜由多孔 Al_2O_3 构成, Al_2O_3 结构主要为一系列圆孔为纳米尺寸的管状单元胞^[6]。氧化膜的硬度和耐磨性能取决于氧化工艺和氧化液的配方,国内外对硬质阳极氧化膜的研究取得了许多重要进展^[7-15]。由于影响氧化膜生成的因素较多,有必要对其氧化技术进行深入研究。

高硬度氧化膜的制备与铝合金的成分、氧化液的成分、氧化电源波形及氧化工艺参数紧密相关。因此,文中以 LC4 超硬铝合金为基体,采用正负波形氧化技术制备高硬度阳极氧化膜,研究工艺参数对氧化膜组织结构的影响。

1 实验

1.1 LC4 铝合金表面硬质阳极氧化膜的制备

将 LC4 铝合金制作成 $43\text{ mm} \times 38\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的长方体试样,依次经过 15% (体积分数,后同) 硫酸溶液 $25 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 脱脂 \rightarrow 8% (质量分数) NaOH 溶液 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 碱蚀 $3 \sim 4\text{ min} \rightarrow$ 25% 硝酸溶液 $25 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 $1 \sim 3\text{ min} \rightarrow$ 78% 磷酸+15% 硫酸+7% 硝酸混合溶液 $110 \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 $1 \sim 3\text{ min} \rightarrow$ 水洗。分别用 100[#], 240[#], 400[#], 800[#], 1000[#], 1500[#], 2000[#] 的砂纸进行机械打磨,使样品表面光滑无明显缺陷,再用粒度为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石进行抛光,备用。

氧化膜的制备采用恒流法,氧化电源波形为正负脉冲波形,如图 1 所示, t_1 为正脉冲波形宽度, t_2 为负

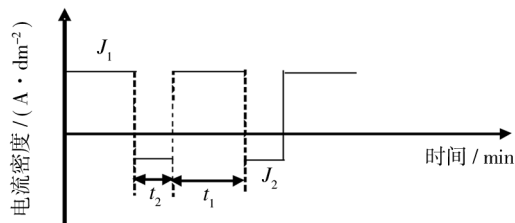


图 1 电源正负脉冲波形示意

Fig. 1 The positive and negative pulse waveform diagram of power output

脉冲波形宽度。实验采用 PKB-6M-20-10 稳压稳流电源,输出电压为 $0 \sim 100\text{ V}$,输出电流为 $0 \sim 200\text{ A}$,输出功率为 20 kW 。实验所用试剂为化学分析纯,氧化电解液配方如下:硫酸 $200 \sim 350\text{ g/L}$,草酸 5 g/L ,硫酸铝 3 g/L ,乙酸钠 8 g/L 。

1.2 LC4 铝合金表面硬质阳极氧化膜的表征

用 Wilson Wdper 401MVDTM 数显显微维氏硬度计测量氧化膜的硬度,载荷为 50 N ,加载时间为 10 s ,测定 $3 \sim 5$ 个点,取平均值。利用 Shimadzu-SSX-550, Supra35 型扫描电镜和 OLYMPUS-GX71 倒置式系统光学显微镜进行显微组织形貌观察。

2 结果与分析

2.1 电流密度和硫酸质量浓度对氧化膜性质的影响

分别在硫酸质量浓度为 $210, 350\text{ g/L}$ 的氧化液 (其他成分质量浓度不变) 中进行正负脉冲波形电流密度的优化,正向电流密度分别为 $2, 3, 4, 5\text{ A/dm}^2$ 。其他参数为:负向电流密度 $J_1 = 1\text{ A/dm}^2$,氧化时间 40 min ,正负电流时间比 $t_1 : t_2 = 4 : 1$,起始温度 $-2\text{ }^\circ\text{C}$,电流缓起时间 180 s 。

图 2 是在硫酸质量浓度为 350 g/L 的电解液中,正脉冲电流密度变化对氧化膜层厚度与硬度的影响。可以看出,随着正脉冲电流密度的增加,氧化膜的厚

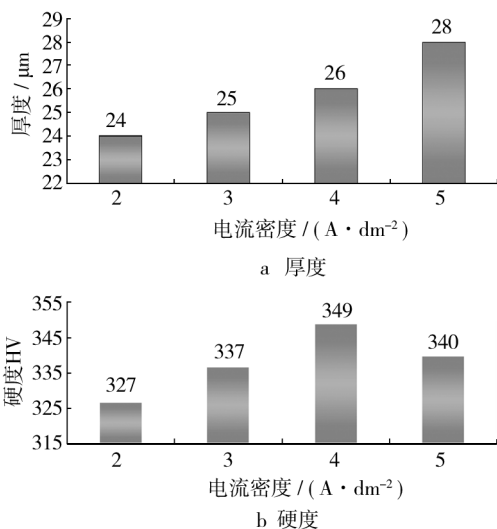


图 2 硫酸质量浓度为 350 g/L 时电流密度对氧化膜层的影响

Fig. 2 The effect of the current density on the oxide film with a mass concentration of $350\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$

度由 24 μm 增加到 28 μm ;膜层的硬度从 327HV 增加到最高 349HV,硬度的变化范围较大,且出现了先增长后下降的趋势。这是由于在阳极氧化的过程中,刚通电时,在铝合金表面很快生成一层薄而致密的氧化膜,随着电阻的增加,电压急剧升高至一定值,氧化膜较薄的部位被击穿,促使电流通过,氧化过程继续进行。同样条件下,电流密度增加,氧化膜生成速率加快;反之,膜层生成减慢。氧化膜的生成同时还与电解液的温度、样品的局部温度变化有关。

图 2 说明硫酸质量浓度为 350 g/L 时,氧化膜的硬度整体水平较低,属于低硬度氧化膜层。分析原因可能是氧化过程中,膜层在硫酸溶液中溶解较多,膜层孔隙度增大,硬度降低;同时,膜层溶解的过程伴随着放热,导致氧化膜组织粗化,造成膜的硬度降低。

为了获得高的硬度,将硫酸质量浓度调整为 210 g/L,进行同样参数的优化实验。在调整后的电解液中,正向电流密度分别为 2,3,4,5,6 A/dm^2 。其他参数如下:氧化时间为 40 min,负向电流密度 $J_2 = 1 \text{ A}/\text{dm}^2$,正负电流时间比 $t_1 : t_2 = 4 : 1$,起始温度 $-2 \text{ }^\circ\text{C}$,缓起时间 180 s。

图 3 是在硫酸质量浓度为 210 g/L 电解液中,正脉冲电流密度变化对氧化膜层厚度与硬度的影响。随着正脉冲电流密度的增加,氧化膜的厚度增加。氧化膜的硬度并非线性增加,当正向电流密度 $J_1 = 4 \text{ A}/\text{dm}^2$ 时,硬度最高,达到 386HV,厚度为 27 μm ,之后氧化膜的硬度降低。结果表明:电流密度低,表面光亮,氧化效率低;电流密度高,膜生成速度快,膜组织粗化,硬度降低。

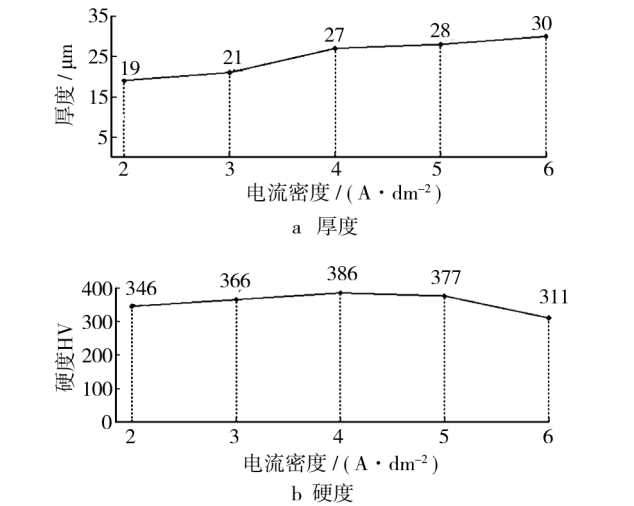


图 3 硫酸质量浓度为 210 g/L 时电流密度对氧化膜层的影响
Fig. 3 The effect of the current density on the oxide film with a mass concentration of 210 g/L H_2SO_4

通过对图 2 和图 3 的分析表明,电解液中硫酸质量浓度的大小决定了膜的溶解和生长速率。硫酸质量浓度较高的电解液中,膜层的溶解速率较大,孔隙率高,但膜的生长速率大;反之,膜层硬度高,表面色泽较好。因此,如果想获得高硬度的氧化膜,电解液中硫酸质量浓度不宜过高。

从图 3 可知,硫酸质量浓度为 210 g/L,正向电流密度为 4 A/dm^2 时,氧化膜硬度值最高,为 386HV。因此,优化后的工艺参数为:硫酸质量浓度为 210 g/L (其他不变), $J_1 : J_2 = 4 : 1$, $t_1 : t_2 = 4 : 1$ 。

2.2 氧化时间对氧化膜硬度与厚度的影响

在硫酸质量浓度为 210 g/L 的电解液中,氧化时间分别为 30,40,50,60,70 min。其他参数为:正向电流密度 4 A/dm^2 ,负向电流密度 1 A/dm^2 ,正负电流时间比 4 : 1,起始温度 $-2 \text{ }^\circ\text{C}$,缓起时间 180 s。

图 4 为不同氧化时间的条件下制备的氧化膜的金相及硬度压痕照片。可以看出,随着阳极氧化时间的延长,氧化膜的厚度不断增加。在氧化膜增厚到一定程度时,氧化膜的生长速率降低。其原因是由于膜

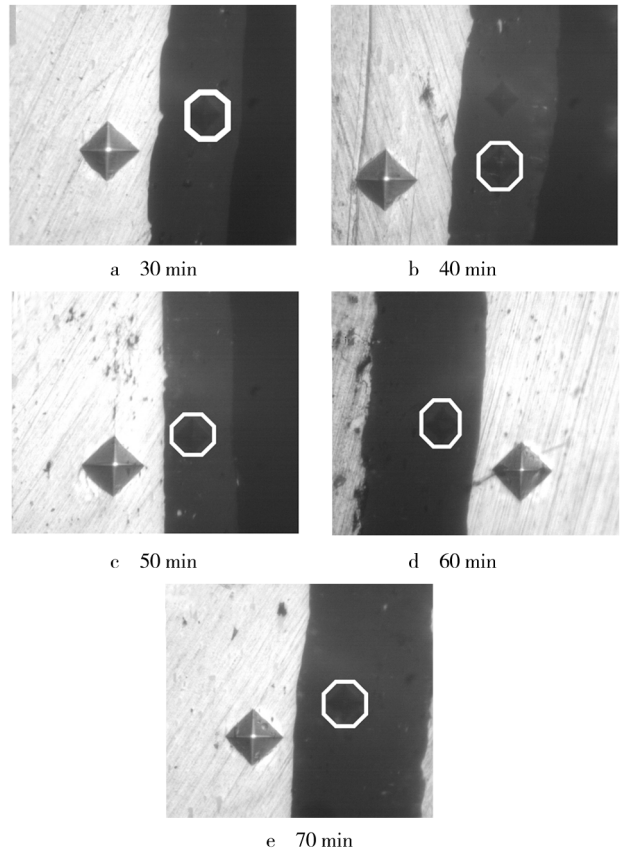


图 4 不同氧化时间下氧化膜及其硬度压痕照片
Fig. 4 The hardness impress photos of the film with different oxidation time

层厚度增加,电阻加大,导电率降低,导致成膜速率相应下降;而氧化膜的溶解速率则随时间的延长而增加。氧化时间越长,电流密度越大,则氧化膜越厚;电流密度和电解时间之积越大,氧化膜也越厚。

图5是不同氧化时间下制备的氧化膜厚度和硬度的对比。当氧化时间为50 min时,氧化膜厚度为30 μm ,硬度最高,为398HV。随着氧化时间的增加,膜层硬度值先升高后降低。在通电开始的十几秒内,阳极上生成连续、无孔的薄膜。随着氧化时间的增加,厚度增加,在铝合金表面生成阻挡层。此阶段氧化膜的形成速度远大于溶解速度,表现为硬度增加。因此,硬度增加是因为在通电阶段的初期生成了致密、连续的氧化膜。但随着氧化时间的增加,电解液温度升高,膜的溶解速率增大,膜层局部被击穿,这些部位首先被溶解,形成孔隙,无孔层变成了多孔隙层,膜层开始变薄,硬度也随之降低。

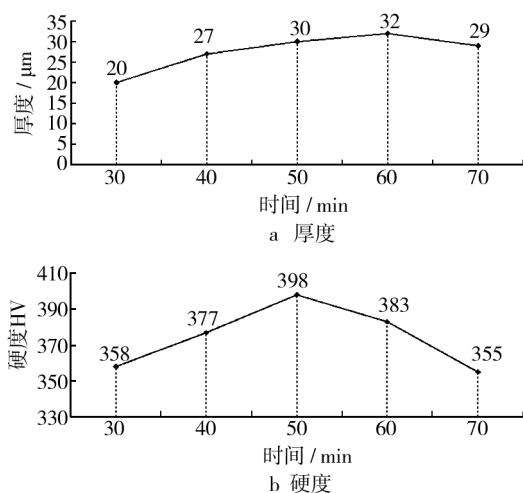


图5 不同氧化时间下氧化膜厚度和硬度的对比

Fig. 5 Comparison chart of thickness and hardness of the oxide film under different oxidation time

2.3 正负电流时间比对膜层氧化膜硬度与厚度的影响

在硫酸质量浓度为210 g/L的电解液中,考察正负电流时间比分别为3:1,4:1,5:1,6:1,7:1时对膜层氧化膜硬度与厚度的影响,其他参数为:正向电流密度4 A/dm²,负向电流密度1 A/dm²,氧化时间50 min,起始温度-2 $^{\circ}\text{C}$,缓起时间180 s。

图6是在不同正负电流时间比的条件下制备的氧化膜的金相照片。图中显示,随着正向电流时间的增长,氧化膜的厚度逐渐增加。

图7是不同正负电流时间比条件下制备的氧化

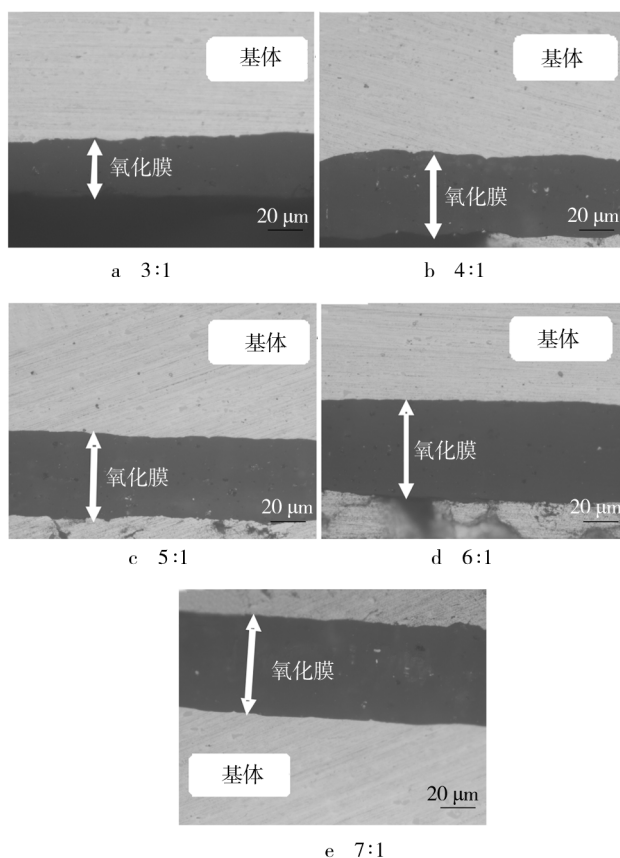


图6 不同正负电流时间比下制备的氧化膜金相照片

Fig. 6 The photograph of the film prepared at different positive and negative current time

膜的厚度和硬度对比。可以看出,当正负脉冲时间比为6:1时,制备的氧化膜的硬度值最高,为420HV,此时膜层厚度为36 μm 。由此可见,正负脉冲波形中的正负脉冲时间比对形成膜的厚度和硬度具有重要的影响。

铝阳极氧化反应过程中,Al₂O₃膜形成时,会发生氧的析出和氧化膜的化学溶解。不对称正负脉冲电流氧化使得样品表面发生阳极氧化和相应溶解,当电流为负半周时,由于阴极还原电流的通过,阳极样品膜孔底部将析出大量氢气,降低样品表面的温度,有利于致密氧化膜的生成。同时,样品阴极电流还会使膜孔底部的阻挡层发生还原而减薄,以及将因氢离子迁入膜孔内,造成氢离子局部浓度增加而加快底部阻挡层的化学溶解,使阻挡层减薄。因此,采用不对称正负脉冲电流对LC4铝合金进行阳极氧化,只要阳/阴极电流比例参数优化正确,当样品由阳极转换为阴极时,析出的氢气可有效地减少因膜阻产生的热。氢气泡在样品表面破裂时起到了快速散热的作用,从而减缓样品表面氧化膜的化学溶解速度,降低膜的孔隙

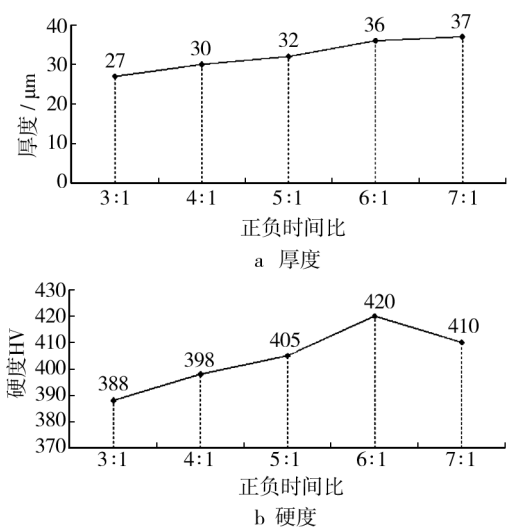


图 7 不同正负电流时间比下氧化膜的厚度和硬度对比
Fig. 7 Comparison chart of thickness and hardness of the oxide film at different positive and negative current time

率,提高膜组织的致密性,达到提高膜层硬度的目的。因此不对称正负脉冲电流硬质阳极氧化工艺具有可在较高电解液温度条件下获得高硬度阳极氧化膜的特点。

综上所述,优化后的工艺参数为:正向电流密度 4 A/dm^2 ,负向电流密度 1 A/dm^2 ,氧化时间 50 min ,正负脉冲波形时间比 $6:1$,氧化温度 $-2\sim0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在该条件下,实验制备的氧化膜层的硬度最高为 420 HV ,膜层厚度为 $36\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.4 氧化膜层的显微结构与分析

图 8 是在优化的参数条件下制备的氧化膜表面和横截面的扫描电镜照片。图 8a 中硬质氧化膜膜层的小孔分布比较均匀,呈现比较规律的蜂窝状密排结构,由一系列有圆孔的管状单元胞组成,管状结构的直径约为 50 nm ,在管状结构聚集而成的相邻单元周围又存在形状不规则、尺寸为几百纳米的缝隙和孔

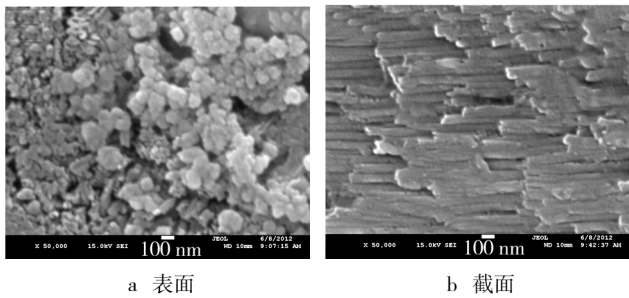


图 8 氧化膜层 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of the oxide film

隙。图 8b 中可以看出氧化膜呈管状,有良好的方向性和均匀性,每个管对应一个氧化膜的单元胞结构,表明了阳极氧化膜是由纳米尺寸单元胞结构组成。

因此,在优化的工艺参数条件下,利用正负脉冲波形制备的氧化膜结构致密,硬度达到了 420 HV ,有效改善了材料的耐磨性能。

3 结论

1) 在低质量浓度的硫酸电解液中,采用优化的工艺可以得到 LC4 超硬铝合金阳极氧化膜,膜厚度为 $36\text{ }\mu\text{m}$,硬度为 420 HV 。电解液配方为:硫酸 210 g/L ,草酸 5 g/L ,硫酸铝 3 g/L ,乙酸钠 8 g/L 。工艺参数为:温度 $-2\sim0\text{ }^{\circ}\text{C}$,正脉冲电流密度 4 A/dm^2 ,负脉冲电流密度 1 A/dm^2 ,正负脉冲宽度电流时间比 $6:1$,氧化时间 50 min 。

2) 氧化膜的结构为小孔均匀分布的膜层,呈现较规律的蜂窝状密排结构,由一系列管状单元胞组成。管状结构的直径约为 50 nm ,在管状结构聚集而成的相邻单元周围又存在形状不规则的、尺寸为几百纳米的缝隙和孔隙。正负脉冲波形制备的阳极氧化膜具有致密的组织结构,是硬度提高的主要原因。

参考文献

[1] 陈岁元,王静,梁京,等. LC4 表面纳米 SiC 和 PTFE 双颗粒复合阳极氧化膜的制备[J]. 东北大学学报(自然科学版),2013,34(3):352—356.
CHEN Sui-yuan,WANG Jing ,LIANG Jing ,et al. Preparation of Composite Anode Oxide Film with Nano-SiC and PTFE Double Particles on the Surface of LC4 Aluminum Alloy[J]. Journal of Northeastern University, 2013, 34(3): 352—356.
[2] 王彬,苏艳. 铝合金大气腐蚀行为及其防腐措施研究进展[J]. 装备环境工程,2012,9(2):64—69.
WANG Bin, SU Yan. Research Progress in Atmospheric Corrosion Behavior and Anticorrosion Measures of Aluminum Alloy [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012,9(2):64—69.
[3] 纪红,李永丰. 铝合金阳极氧化膜耐磨性测试的研究[J]. 电镀与精饰,2013,35(1):30—40.
JI Hong, LI Yong-feng. Research on Abrasive Resistance Test of Aluminum Alloy Anodic Oxide Coating[J]. Plating & Finishing,2013,35(1):30—40.
[4] AERTS T,DIMOGHERONTAKIS T,DE G I,et al. Influence

- of the Anodizing Temperature on the Porosity and the Mechanical Properties of the Porous Anodic Oxide Film[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 7310—7317.
- [5] 郑丽, 魏晓伟, 罗松. 铝基体对阳极氧化膜的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 39—42.
- ZHENG Li, WEI Xiao-wei, LUO Song. Effect of the Aluminum Matrix on Anodic Oxidation Film[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 39—42.
- [6] CHEN S Y, KANG C, WANG J, et al. Synthesis of Anodizing Composite Films Containing Superfine Al_2O_3 and PTFE Particles on Al Alloys[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(22): 6518—6525.
- [7] 张栋, 张文静, 乐永康, 等. 铝合金表面阳极氧化膜的制备及其摩擦性能[J]. 材料保护, 2009, 42(3): 10—14.
- ZHANG Dong, ZHANG Wen-jing, LE Yong-kang, et al. Preparation and Tribological Properties of Anodic Aluminum Alloy Surface Oxide Film[J]. Materials Protection, 2009, 42(3): 10—14.
- [8] 陈岁元, 杨永泽, 梁京. 铝合金表面高耐磨自润滑硬质阳极氧化膜的制备[J]. 东北大学学报, 2010, 31(12): 1722—1724.
- CHEN Sui-yuan, YANG Yong-ze, LIANG Jing. Preparation of High Wearability and Self-lubricating Anode Oxide Film on Al Alloy[J]. Journal of Northeastern University, 2010, 31(12): 1722—1724.
- [9] MA S L, LUO P, ZHOU H H, et al. Preparation of Anodic Film on 2024 Aluminum Alloy in Boric Acid-containing Mixed Electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China: English Edition, 2008, 18(4): 825—830.
- [10] SANTOS A, FORMENTIN P, FERRE-BORRULL J, et al. Nanoporous Anodic Alumina Obtained without Protective Oxide Layer by Hard Anodization[J]. Materials Letters, 2012, 67(1): 296—299.
- [11] WEI Xiao-wei, CHEN Chao-yin. Influence of Oxidation Heat on Hard Anodic Film of Aluminum Alloy[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2012, 22(11): 2707—2712.
- [12] ZHANG W J, ZHANG D, LE Y K, et al. Fabrication of Surface Self-lubricating Composites of Aluminum Alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(2): 2671—2674.
- [13] 刘莉, 周英杰, 赵冬梅. 双脉冲电源在铝合金硬质阳极氧化中的应用研究[J]. 涂装与电镀, 2011(6): 28—30.
- LIU Li, ZHOU Ying-jie, ZHAO Dong-mei. Application of Double Pulse Power Supply in the Hard Anodic Oxidation of Aluminum Alloy[J]. Coating and Electroplating, 2011(6): 28—30.
- [14] 钱建才, 李兵, 敖辽辉. 2A12 铝合金表面聚苯胺/阳极氧化膜复合层电化学性能研究[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 20—23.
- QIAN Jian-cai, LI Bing, AO Liao-hui. Electrochemical Behavior of Polyaniline/Anodized Composite Coating on 2A12 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 20—23.
- [15] 黄燕滨, 仲流石, 宋高伟. 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, 9(3): 71—75.
- HUANG Yan-bin, ZHONG Liu-shi, SONG Gao-wei. Application of Anodic Oxidation in Surface Bonding Technology of Aluminum[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(3): 71—75.
-
- (上接第 23 页)
- [18] 宋义斌, 朱文苑. 芳纶涂敷物及其对芳纶复合材料性能的影响[J]. 合成纤维, 2008(8): 14—18.
- SONG Yi-bin, ZHU Wen-yuan. Coating of the Aramid Fiber and Its Effects on the Performance of Reinforced Composite[J]. Synthetic Fiber in China, 2008(8): 14—18.
- [19] 余锦涛, 郭占成, 冯婷, 等. X 射线光电子能谱在材料表面研究中的应用[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 119—124.
- YU Jin-tao, GUO Zhan-cheng, FENG Ting, et al. Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy in Material Surface Research[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 119—124.
- [20] ZHANG S H, HE G Q, LIANG G Z, et al. Comparison of F-12 Aramid Fiber with Domestic Aramid Fiber III on Surface Feature[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(7): 2104—2109.
- [21] 姚明, 刘志雷, 周建萍, 等. 碳纤维表面接枝纳米 SiO_2 的工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 70—74.
- YAO Ming, LIU Zhi-lei, ZHOU Jian-ping, et al. Process Research of Nano-silica Grafting onto Carbon Fiber Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 70—74.