

# 2A12 铝合金硬质阳极氧化及膜层性能研究

钱建才, 许斌, 邹洪庆, 吴厚昌, 吕基成, 方敏

(西南技术工程研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 对混合酸电解液体系中 2A12 铝合金硬质阳极氧化膜层的制备及性能进行研究。**方法** 采用以硫酸为主的混合酸电解液体系, 对 2A12 铝合金进行硬质阳极氧化, 研究混合酸电解液主要成分对 2A12 硬质阳极氧化膜层性能的作用和影响。**结果** 在硫酸的溶解、有机酸吸附以及添加剂的耦合作用下, 混合酸电解液避免了 2A12 铝合金硬质阳极氧化膜制备过程中存在的烧蚀现象, 膜层平均硬度达到 400HV0.05 以上。WX 添加剂能够明显改善 2A12 铝合金硬氧化膜层的耐蚀性能, 经过 168 h 的中性盐雾试验, 仅出现了 5% 的白霜, 但与相同厚度的 7A04 铝合金硬质阳极氧化膜层相比, 耐蚀性较差。**结论** 建议制备有耐蚀性要求的硬质阳极氧化膜层时选用铜含量较低的铝合金材料。

**关键词:** 2A12 铝合金; 硬质阳极氧化; 耐蚀性; 显微硬度

**中图分类号:** TG174.451

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2014)05-0037-05

## Preparation and Properties of Hard Anodic Oxide Coating on 2A12 Aluminium Alloy

QIAN Jian-cai, XU Bin, ZOU Hong-qing, WU Hou-chang, LYU Ji-cheng, FANG Min

(Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense,  
Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the properties of hard anodic oxide coatings on 2A12 aluminum alloy prepared in electrolyte of hybrid acids. **Methods** Hard anodic oxide coatings were prepared on 2A12 aluminum alloy surface in electrolyte of hybrid acids dominated by sulfuric acid. The effects of hybrid acids were analyzed and characterized. **Results** The results showed that the phenomenon of ablation could be avoided by the acts of  $H_2SO_4$ , organic acids and additive agents. The surface hardness of coating prepared in electrolyte of hybrid acids was above 400HV0.05. Additive agent WX could increase the corrosion resistance of hard anodic oxide coatings on 2A12 aluminum alloy surface. Only 5% corrosion area of hard anodic oxide coating on 2A12 aluminum alloy surface was observed after 168 h of neutral salt spray test. Hard anodic oxide coatings on 7A04 aluminum alloy surface showed better corrosion resistance compared with the coatings on 2A12 aluminum alloy surface. **Conclusion** Aluminum alloys with lower Cu content are suggested for preparing hard anodic oxide coatings with better corrosion resistance.

**KEY WORDS:** 2A12 aluminum alloy; hard anodizing; corrosion resistance; micro-hardness

2 系铝合金材料添加了铜元素, 其强度、硬度及机械加工性能大幅提高, 因此在航空航天、汽车、电子等领域具有广泛的应用。然而由于铜含量较高, 2 系

铝合金在硬质阳极氧化过程中, 局部会因  $CuAl_2$  等相溶解过快而成为电流聚集的中心, 从而过热并发生溶解, 击穿烧毁零件, 因此 2 系铝合金硬质阳极氧化比

收稿日期: 2014-04-20; 修订日期: 2014-05-28

Received: 2014-04-20; Revised: 2014-05-28

作者简介: 钱建才(1980—), 男, 河北唐山人, 工程师, 主要从事金属材料腐蚀防护的相关研究。

**Biography:** QIAN Jian-cai (1980—), Male, from Tangshan, Hebei, Engineer, Research focus: corrosion and protection of metals.

较困难<sup>[1-2]</sup>。在常规直流电源对2系铝合金进行硬质阳极氧化的实际生产中,经常由于材料成分不均匀、选用的热处理状态不恰当、淬火不彻底等问题,导致零部件大比例烧损<sup>[3-5]</sup>,目前解决该问题主要从电源和电解液两个方面着手<sup>[6-14]</sup>。通过改变电源的电流形式,需要对现有电源及相关设备进行改造升级,费用较高。2A12铝合金铜含量较高(铜质量分数3.8%~4.9%),是典型的铝铜合金材料,在硫酸电解液体系中进行阳极氧化时易发生烧蚀现象。文中主要采用有机酸及WX复合添加剂对硫酸电解液体系进行改进,拟获得膜厚均匀、硬度及耐蚀性明显提高的硬质阳极氧化膜层。

## 1 实验

### 1.1 基材处理

所用基材包括2A12及7A04铝合金,试板尺寸均为105 mm×55 mm×3 mm。前处理流程为:320<sup>#</sup>~600<sup>#</sup>水磨砂纸打磨(去除包铝层)→脱脂(丙酮浸泡2 min,用脱脂棉擦拭干净)→水洗→冷风吹干→热处理→时效处理→碱洗(50 g/L NaOH+5 g/L 葡萄糖酸钠,50~60℃,30~60 s)→水洗→酸洗出光(300 mL/L HNO<sub>3</sub>,室温下3 min)→水洗。

热处理具体方法为:于室温放入热处理炉内,以20℃/min升温至500~505℃,恒温15~30 min,迅速取出后淬火(室温纯水),再冷风吹干,进行不少于96 h的自然时效处理。7A04铝合金试板采用T6热处理状态。

### 1.2 硬质阳极氧化

电解液采用了以下3种配方:1)硫酸270 g/L, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10 g/L,丙三醇15 g/L;2)硫酸270 g/L,草酸25 g/L,柠檬酸15 g/L, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10 g/L,丙三醇15 g/L;3)硫酸270 g/L,草酸25 g/L,柠檬酸15 g/L, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10 g/L,丙三醇15 g/L, WX添加剂25 g/L。氧化采用恒电流法,参数为:最大电流密度2.5 A/dm<sup>2</sup>,电解液温度-2~0℃,时间60 min,压缩空气搅拌。

改变3种配方中某些组分的浓度,对2A12铝合金进行硬质阳极氧化,分析电解液组分对膜层硬度及表现质量的影响。

采用配方2和配方3对2A12铝合金进行硬质阳极氧化,同时采用配方2对7A04铝合金进行硬质阳

极氧化,氧化工艺参数相同,控制膜层厚度均为(30±3) μm,氧化完成后用含氟封闭剂进行封闭处理,对比分析硬质阳极氧化膜层(以下简称硬氧化膜层)的耐蚀性。

### 1.3 测试分析

采用德国EPK公司的Mini Test600涂镀层测厚仪测定膜层厚度;采用HM-MT1000型显微硬度计测定膜层的表面显微硬度;采用KY-1000B扫描电镜对膜层表面形貌进行分析,并用LinK ISIS型能谱仪对膜层进行能谱分析。采用FY-10E盐雾试验箱,按照GB/T 10125—1997进行中性盐雾试验,以分析膜层的耐蚀性。

## 2 结果与分析

### 2.1 电解液成分对膜层性能的影响

#### 2.1.1 硫酸

硫酸是电解液的主要组成部分,其含量对硬氧化膜层的性能有明显影响。图1为配方1中的硫酸含量对2A12铝合金硬氧化膜层硬度的影响。可以看出,当硫酸含量为200 g/L时,硬氧化膜层的平均硬度达到396HV0.05,随着硫酸含量的增加,硬氧化膜层的硬度呈下降趋势。这主要是由硫酸的溶解作用造成的。此外在实验过程中发现,硫酸含量减少虽然可以提高膜层硬度,但同时会增加2A12铝合金试样烧损的机率。这是因为硫酸含量的减少使电解液导电率和整体溶解能力下降,相比于其他区域,富CuAl<sub>2</sub>相等局部区域溶解过快,成为了电流聚集的中心,从而使该部位的膜层过热而烧毁零件;硫酸含量增加,使电解液整体溶解能力提高,减小了富CuAl<sub>2</sub>相等局

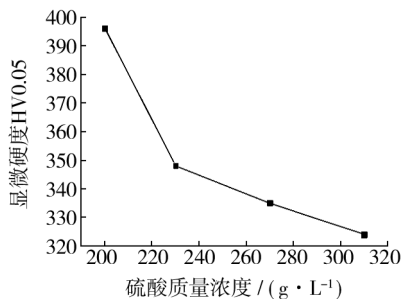


图1 硫酸浓度对氧化膜硬度的影响

Fig. 1 Effect of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations on the micro-hardness of oxide coatings

部区域与其他区域的溶解速度差,提高了 2A12 铝合金硬质阳极氧化的成功率。

图 2 为采用配方 1 获得的 2A12 铝合金硬氧化膜层。可见采用硫酸虽然能够制备出硬质阳极氧化膜,但膜层外观颜色差异较大,表面粗糙。膜层厚度测试表明,膜厚范围为 26 ~ 43 μm,分布不均匀,离散性大。硬度测试表明,膜层硬度为 235 ~ 305HV0.05,平均值为 285HV0.05。



图 2 配方 1 制备的硬质阳极氧化膜  
Fig. 2 Hard anodic coating prepared by formula 1

2.1.2 有机酸

草酸和柠檬酸等有机酸会在正电场的作用下,在铝的表面发生物理或化学吸附,从而对电解液的传质产生一定的隔离作用。由于这些吸附会优先发生在铝合金表面的活性点上<sup>[15]</sup>,因此能缓解 2A12 铝合金富 CuAl<sub>2</sub> 等相局部的电流集中,使这些区域的溶解速度得到一定程度的抑制,减少膜层局部过热现象的发生。吸附作用使得电流在铝合金表面的分布更加均匀,增加了样板表面的极化电压,提高了膜层制备的电压范围,从而使膜层更加致密,可有效改善膜层质量。

图 3 为分别采用配方 1 和配方 2 制备 2A12 铝合金硬氧化膜层的电压-时间曲线。可以看出,未添加草酸等有机酸的配方 1 制备膜层的电压范围为 20 ~ 45 V,而添加了有机酸的配方 2 制备膜层的成膜电压范围可以达到 20 ~ 65 V。实验研究表明,当草酸含量

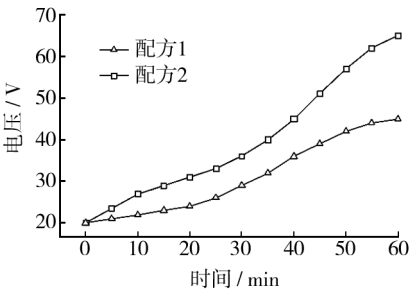


图 3 采用配方 1,2 制备硬氧化膜层的电压-时间曲线  
Fig. 3 The voltage-time curves of hard anodic coatings prepared by formula 1 and 2

为 20 ~ 30 g/L,柠檬酸含量为 10 ~ 20 g/L 时,制备的硬氧化膜层外观一致,硬度分布均匀。

图 4 为采用配方 2 制备的硬氧化膜层。可见采用混合酸制备的硬氧化膜层外观颜色一致。膜层厚度测试表明,膜厚范围为 35 ~ 38 μm,分布均匀,离散性小。硬度测试表明,膜层硬度范围为 320 ~ 330 HV0.05,平均值 325HV0.05。分析认为,采用添加有机酸的混合酸电解液制备出的硬氧化膜层在膜层外观、膜层厚度均匀性及硬度均匀性等性能方面,明显优于硫酸电解液制备的硬氧化膜层。

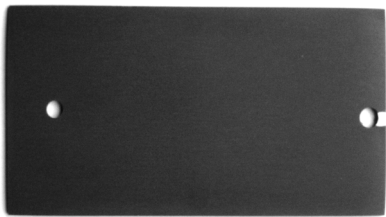


图 4 配方 2 制备的硬质阳极氧化膜  
Fig. 4 Hard anodic coating prepared by formula 2

2.1.3 添加剂

由 2.1.1 小节的分析可知,由于硫酸对硬氧化膜层的溶解作用,随着硫酸含量的增加,硬氧化膜层的硬度呈下降趋势。WX 添加剂是西南技术工程研究所自行研发的复合添加剂,能有效降低硬氧化膜层在较高硫酸浓度电解液中的溶解速率,防止膜层过度溶解,提高膜层的平均硬度。图 5 为配方 3 中的 WX 添加剂含量对膜层硬度的影响。可以看出,WX 添加剂为 5 g/L 时,膜层平均硬度为 325HV0.05,添加剂没有明显改善膜层性能。增加添加剂的含量,可以显著改善膜层性能,当添加剂含量增加至 25 g/L 时,膜层硬度达到 402HV0.05;但当添加剂含量超过 25 g/L 时,对膜层硬度的改善效果不明显。

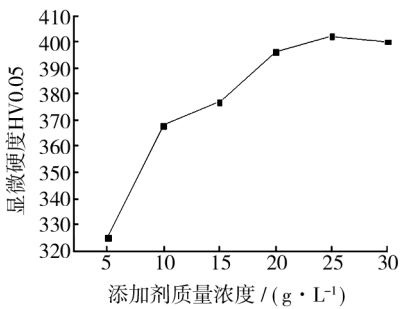


图 5 WX 添加剂含量对阳极氧化膜硬度的影响  
Fig. 5 Effect of WX concentration on the micro-hardness of oxide coatings

2.2 表面形貌及成分分析

图 6 是采用配方 2 电解液制备的 2A12 铝合金硬质阳极氧化膜的 SEM 形貌,可以看到表面有很多岛状或线状的突起结构存在。表 1 分别为区域 B 及岛状区域 A 的 EDS 分析结果,可见岛状区域 A 的 C 元素含量明显高于区域 B。由电解液成分可知,硬氧化膜层中的 C 元素主要由有机酸提供,结合 2.1.2 小节关于有机酸的作用分析认为,岛状或线状突起结构应该是 2A12 铝合金中的富 CuAl<sub>2</sub> 相区域,由于有机酸在活性区域的优先吸附,使得这些区域内的 C 元素含量明显偏高,降低了活性区域的溶解速率。

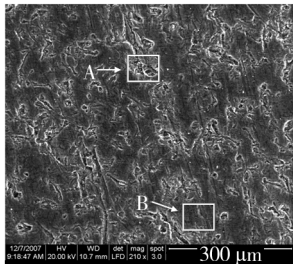


图 6 硬质阳极氧化膜 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of hard anodic coating

表 1 图 6 中区域 A 和 B 的膜层成分

Tab. 1 EDS test results of area A and B in Fig. 6

区域	元素的质量分数%			
	C	O	Al	S
A	0.82	56.06	37.56	5.56
B	0.40	56.67	37.58	5.35

2.3 膜层耐蚀性分析

表 2 给出了几种硬氧化膜层的耐中性盐雾性能试验结果。可以看出,采用配方 2 对 2A12 铝合金进行硬质阳极氧化,试样经 72 h 中性盐雾试验后出现了腐蚀现象,144 h 后的腐蚀面积达到 7%;而采用配方 3 对 2A12 铝合金进行硬质阳极氧化,试样经 144 h 中性盐雾试验后仅出现了 2% 的腐蚀,168 h 后的腐蚀面积为 5%;采用配方 2 对 7A04 铝合金进行硬质阳极氧化,试样经 168 h 中性盐雾试验后未出现明显变化。结合图 4 及表 2 的分析可以看出,WX 添加剂明显提高了 2A12 硬氧化膜层的硬度,改善了膜层的耐蚀性能。同时从表 2 还可以看出,虽然 WX 添加剂明显改善了 2A12 硬氧化膜层的耐蚀性,但由于 2A12 铝合金材料本身特点的问题,其硬氧化膜层仍然存在薄弱区域,与相同厚度的 7A04 铝合金硬氧化膜层相

比,耐蚀性仍然较差。

表 2 耐中性盐雾试验结果

Tab. 2 Results of neutral salt spray test

试样	24 h	48 h	72 h	144 h	168 h
2A12 硬氧化膜层(配方 2)	无变化	无变化	3% 白霜	7% 白霜	
2A12 硬氧化膜层(配方 3)	无变化	无变化	无变化	2% 白霜	5% 白霜
7A04 硬氧化膜层(配方 2)	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化

3 结论

1) 采用以硫酸为主要组分,添加草酸、柠檬酸及 WX 添加剂的电解液体系,能够通过常规直流电源在 2A12 铝合金表面制备出外观一致、厚度均匀且具有较高硬度的硬质阳极氧化膜层,而且制备过程中表现出稳定性好、烧损率低的特点。

2) 以 2A12 为代表的铝铜合金材料由于本身特点的问题,制备的硬质阳极氧化膜层存在薄弱区域,耐蚀性较差。建议制备有耐蚀性要求的硬质阳极氧化膜层时,选用其他铜含量较低的铝合金材料。

参考文献

[1] 王祝堂. 铝材及其表面处理手册[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1992:304—307.  
WANG Zhu-tang. Aluminum and Its Surface Treatment Manual [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1992:304—307.

[2] 周金保. 铝铜合金阳极氧化发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(1): 50—53.  
ZHOU Jin-bao. Current Status of Anodic Oxidation of Aluminum-Copper Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2001, 20(1): 50—53.

[3] 陆兴元. 2A12 硬铝合金零件硬质阳极氧化工艺的改进[J]. 材料保护, 2001, 34(5): 49—50.  
LU Xing-yuan. Hard Anodizing of 2A12 Aluminum Alloy Parts[J]. Materials Protection, 2001, 34(5): 49—50.

[4] 郭志刚. 铝铜合金硬质阳极氧化[J]. 电镀与涂饰, 1997, 16(3): 33—36.  
GUO Zhi-gang. Hard Anodizing of Al-Cu Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 1997, 16(3): 33—36.

[5] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化的常见缺陷[J]. 轻合金加工技术, 1998, 26(5): 29—32.  
ZHU Zu-fang. The Common Surface Defects of Anodized A-



- luminum Alloys [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 1998, 26(5): 29—32.
- [6] 左焕然, 魏晓伟. 2A12 低  $H_2SO_4$  浓度的硬质阳极氧化膜结构研究[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 30—32.
- ZUO Huan-ran, WEI Xiao-wei. Study on Hard Anodic Film Structure on 2A12 Aluminum Alloy in a Low-concentration Sulfuric Acid[J]. Surface Technology, 2008, 37(3): 30—32.
- [7] 莫伟言, 石玉龙. 2A12 铝合金常温脉冲硬质阳极氧化电解液配方优化[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(9): 30—32.
- MO Wei-yan, SHI Yu-long. Optimization of Electrolyte Formula of Pulse Hard Anodic Oxidation for 2A12 Aluminum Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(9): 30—32.
- [8] 佟晓静. 铝铜合金硬质阳极氧化工艺技术[J]. 机械, 2008, 35(5): 68—70.
- TONG Xiao-jing. A Technology of Aluminum Copper Zinc Alloy Hard Anodic Oxidation[J]. Machinery, 2008, 35(5): 68—70.
- [9] 庞国星, 陈志勇, 李忠磊, 等. 氧化时间对硬铝合金硬质阳极氧化膜性能的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(6): 87—89.
- PANG Guo-xing, CHEN Zhi-yong, LI Zhong-lei, et al. The Effect of Oxidation Time on Property of Hard Anodic Oxidation Film on Hard Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2010, 39(6): 87—89.
- [10] 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. Study on Application of Double Plus Power in Hard Anodic Oxidation for Aluminum Alloys [J]. Painting and Electroplating, 2011(6): 28—30.
- [11] 李剑虹, 李娜. 铝合金交流电阳极氧化膜的制备工艺研究[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 74—76.
- LI Jian-hong, LI Na. Process Study on Anodic Oxide Coating Preparation of Aluminum Alloy with Alternating Current [J]. Surface Technology, 2010, 39(1): 74—76.
- [12] 王弟珍. 铝合金交流硬质阳极氧化技术的研究和应用[J]. 涂装与电镀, 2008(2): 23—26.
- WANG Di-zhen. Study and Application on Technology of Alternating Hard Anodic Oxidation for Aluminum Alloy [J]. Painting and Electroplating, 2008(2): 23—26.
- [13] 王慧, 王浩伟. 铝铜合金阳极氧化新工艺[J]. 上海交通大学学报, 2005, 39(11): 1803—1806.
- WANG Hui, WANG Hao-wei. A New Process of Aluminum-Copper Alloy Anodizing [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2005, 39(11): 1803—1806.
- [14] 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.
- HAN Ke, OU Zhong-wen, PU Teng, et al. Development of Hard Anodizing of Aluminum and Aluminum Alloy [J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 92—95.
- [15] 张振邦. 铝材硬质阳极氧化若干问题探讨[J]. 材料保护, 1996, 29(1): 20.
- ZHANG Zhen-bang. Discussion on Some Problems of Hard Anodizing of Aluminum [J]. Materials Protection, 1996, 29(1): 20.

(上接第10页)

- [15] 辛煜, 范叔平, 宁兆元, 等. 偏压对多弧离子镀 TiN 膜层的影响[J]. 表面技术, 1997, 26(1): 8—10.
- XIN Yu, FAN Shu-ping, NING Zhao-yuan, et al. Effect of Bias Voltage on TiN Film Deposited by AIP [J]. Surface Technology, 1997, 26(1): 8—10.
- [16] 袁琳, 高原, 张维, 等. 负偏压对多弧离子镀 TiN 薄膜的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 20—22.
- YUAN Lin, GAO Yuan, ZHANG Wei, et al. Effect of Negative Bias Voltage on TiN Coating Deposited by MAIP [J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 20—22.
- [17] ABRAMOFF M D. Ram, Image Processing with ImageJ [J]. Biophotonics International, 2004, 11(7): 36—42.
- [18] BOXMAN R. Macroparticle Contamination in Cathodic Arc Coatings: Generation, Transport and Control [J]. Surface & Coatings Technology, 1992, 52(1): 39—50.
- [19] DAI H L. Effects of Pulsing Frequencies on Macro-particle Contamination During Pulsed Vacuum Arc Deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(15): 6545—6549.
- [20] WARCHOLINSKI B A. An Analysis of Macroparticle-related Defects on CrCN and CrN Coatings in Dependence of the Substrate Bias Voltage [J]. Vacuum, 2012, 86(9): 1235—1239.