

铝合金阳极氧化膜双向脉冲封闭工艺

赵景茂 王珊珊 郭超 赵旭辉 左禹

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了一种采用双向脉冲电源将铝合金阳极氧化膜在硫酸铝溶液中进行封闭的绿色工艺。通过正交试验得到了最佳的工艺条件,测试了阳极氧化膜在不同 pH 值的 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线,并与沸水封闭、重铬酸钾封闭、氟化镍封闭进行了对比。结果表明,经双向脉冲封闭过的阳极氧化膜可以通过 500 h 的中性盐雾试验,其耐蚀性与传统封闭方法效果相当,有望替代重铬酸盐封闭,并且该封闭工艺适用于处理实验所用含不同元素的铝合金。

关键词: 铝合金; 阳极氧化膜; 封闭

中图分类号: TG113.231

引言

阳极氧化作为铝及铝合金最常用的表面处理手段,在电子、交通、建筑、航空航天等领域得到广泛应用,因此曾被称为铝及铝合金表面处理的“万能”技术。但若要使阳极氧化膜发挥其应有的作用,必须对阳极氧化膜进行适当的封闭处理。常见的封闭方法主要有沸水封闭、铬酸盐封闭、常温镍盐封闭^[1]。其中沸水封闭能耗高,镍盐封闭和铬酸盐封闭对环境有极大污染,使得探索替代上述封闭的工艺方法成为科研工作者的研究热点之一。

自 20 世纪 90 年代中期以来, Mansfeld^[2] 等比较了铝合金阳极氧化后经过铈盐封闭与其他封闭方法的效果,验证了铈盐封闭氧化膜有较好的耐蚀性能,国内外学者还研究了有机酸封孔^[3]、微波水合封孔^[4]、氟锆酸盐溶液封孔^[5]、外加电压封闭^[6]等技术以替代重铬酸盐和镍盐封孔技术。此外,采用不对称正负脉冲电流对硬质铝合金阳极氧化,在获得相同膜层性能的条件下,不仅可较大幅度地提高硬质氧化电解液的温度,同时还可使能耗降低 40% 左右^[7]。本文使用脉冲电源,将阳极氧化膜在硫酸铝溶液中进行封闭处理,使用正交试验研究了最佳的封闭工艺,并测试了铝合金在不同 pH 值溶液中的极化曲线。由于硫酸铝溶液无毒,因此本工艺属于一种绿色封闭工艺。

收稿日期: 2007-05-09

第一作者: 男, 1965 年生, 研究员

E-mail: jingmaozhao@126.com

1 实验部分

1.1 原料

硫酸、丙三醇、重铬酸钾、氢氟酸、硫酸铝, 北京化工厂; 硫酸镍, 北京益利精细化学品有限公司; 草酸, 天津市天大化工实验厂。以上试剂均为分析纯。试样材料为工业纯铝 L3、超硬铝 LC4 和硬铝 LY12, 尺寸为 25 mm × 10 mm × 0.3 mm, 化学成分见表 1。

表 1 铝合金的成分

Table 1 Compositions of aluminum alloys

铝合金	w/%				
	Al	Cu	Mg	Mn	Fe
L3	余量	≤0.015	—	—	≤0.25
LC4	余量	1.4~2.0	1.8~2.8	0.2~0.6	—
LY12	余量	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~0.9	≤0.5

铝合金	w/%			
	Si	Zn	Ni	Ti
L3	≤0.20	—	—	—
LC4	—	5.0~5.7	—	—
LY12	≤0.5	≤0.3	≤0.1	≤0.15

1.2 试样的制备

氧化膜制备工艺: 砂纸打磨→水洗→碱性化学除油→去离子水洗→出光→去离子水洗→阳极氧化→去离子水洗→冷风吹干。

阳极氧化条件: 硫酸阳极氧化, 氧化液 (200 g/L 硫酸、20 g/L 草酸、15 g/L 丙三醇), 氧化电流密度 2.0 A/dm², 氧化时间 60 min, 常温氧化。

沸水封闭: 沸水 (pH = 6.0 ~ 7.5) 中封闭 30 min。

重铬酸钾封闭: 95 ℃ 的 (50 ~ 70 g/L) $K_2Cr_2O_7$ 溶液 (pH = 6 ~ 7) 中封闭 30 min。

氟化镍封闭: 封闭液为 1.2 g/L Ni^{2+} 和 0.6 g/L F^- (pH = 5.5 ~ 6.5), 温度为 $(25 \pm 2)^\circ C$, 封闭时间 20 min, 然后在 60 ~ 70 ℃ 的去离子水中时效熟化 15 min。

1.3 双向脉冲电解封闭

等幅脉冲, 负向工作比 60%, 封闭时间 30 min, 鼓入空气, 封闭液为硫酸铝溶液。

1.4 电化学测试

电化学测试采用三电极体系, 以铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 工作电极用 HY914 快速粘接剂涂封, 试样暴露面积约为 1 cm^2 。使用 Potentiostat/Galvanostat Model 273A 测定铝合金阳极氧化封闭后在 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线, 电位扫描速率为 0.66 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

极化曲线上的维钝电流的大小反映了阳极氧化膜封孔之后的耐蚀性效果。采用 $L_{16}(4^5)$ 正交表设计实验, 各因素水平见表 2。通过正交试验得到的各因素对维钝电流的影响如表 3 所示。

表 2 阳极氧化膜封闭正交试验表

Table 2 Orthogonal tests for sealing anodic film

实验编号	因素					$J_{\text{维钝}} \times 10^9 / A \cdot \text{cm}^{-2}$
	A	B	C	D	E	
1	1	25	10	20	600	57.72
2	1	50	20	40	700	1.31
3	1	100	30	60	800	0.23
4	1	200	35	80	900	0.15
5	2	25	20	60	900	0.27
6	2	50	10	80	800	0.21
7	2	100	35	20	700	3.49
8	2	200	30	40	600	1.56
9	3	25	30	80	700	0.81
10	3	50	35	60	600	0.94
11	3	100	10	40	900	30.17
12	3	200	20	20	800	5.53
13	4	25	35	40	800	0.26
14	4	50	30	20	900	2.81
15	4	100	20	80	600	1.4
16	4	200	10	60	700	1.7

A 为 $\rho(\text{Al}^{3+})$, g/L; B 为脉冲频率, Hz; C 为负向工作比, %; D 为 T, ℃; E 为脉冲电压, mV

由表 3 可以看出, 负向工作比对封闭效果的影响最为显著, 其次为温度和封闭电压。负向电流工

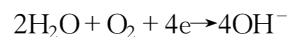
表 3 维钝电流密度影响因素的方差分析表

Table 3 Variance analysis of current density of influencing factors

分析项目	A	B	C	D	E
K_1	59.41	59.06	89.8	69.55	61.62
K_2	5.53	5.27	8.51	33.3	7.31
K_3	37.45	35.29	5.41	3.14	6.23
K_4	6.17	8.94	4.84	2.57	33.4
S^2	513.6	473.7	1310.7	754.1	514.6

K_1 、 K_2 、 K_3 和 K_4 分别代表每个因素在 1、2、3 和 4 水平下实验值的总和, S^2 为实验值的方差

作时, 一方面促使溶液中的溶解氧与水分子发生如下反应:



同时负向电压还有利于溶液中的 Al^{3+} 向阳极氧化膜内的迁移, 并与 OH^- 反应形成沉淀封孔。

在较高温度下, 除了上述封闭过程外, 还存在水与氧化物化合生成勃姆石的过程。勃姆石和氢氧化物的共沉淀填充了多孔的阳极氧化膜, 将孔隙封住, 有效地阻挡侵蚀性离子在膜内的迁移, 提高了氧化膜的耐蚀性。当脉冲电压超过 900 mV 时, 封闭效果下降, 原因可能是电压过高, 造成氧化膜部分脱落, 出现局部腐蚀。而脉冲频率和 Al^{3+} 浓度对氧化膜耐腐蚀性影响不大。正交试验所得到的最佳工艺条件如表 4 所示。

表 4 脉冲电流封闭的最佳工艺条件

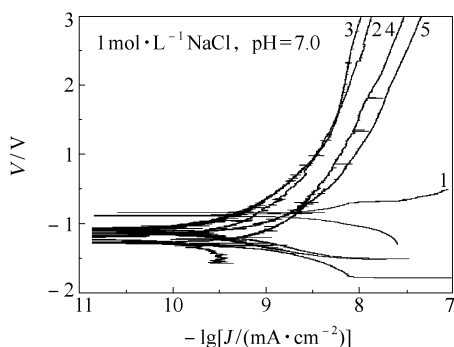
Table 4 Optimized conditions for the pulse current sealing method

实验因素	最佳实验条件
$\rho(\text{Al}^{3+})/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2
脉冲频率/Hz	50
负向工作比/%	35
T/℃	80
脉冲电压/mV	800

2.2 不同封闭方法和溶液酸碱性对铝合金耐腐蚀性的影响

L3 铝合金经不同方法封闭后的极化曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出, L3 铝合金未经封闭处理时试样阳极极化电流很高, 经阳极氧化后绿色封闭与重铬酸钾封闭的维钝电流大小相当, 且略低于沸水封闭和氟化镍封闭。表明绿色封闭质量与重铬酸

钾封闭的质量相近,而好于沸水封闭和氟化镍封闭。这是由于在氟化镍封闭过程中,只有氧化膜中吸收足够数量的镍才能够达到最佳的封闭效果。沸水封闭对于所用水的水质要求较高,许多离子在氧化膜的沸水封闭中有着不同程度的不良影响,并且需要严格控制 pH 值。重铬酸钾封闭后的氧化膜呈黄色,不适用于装饰性使用,并且在潮湿环境中可能褪



1—空白试样; 2—脉冲电流封闭; 3—重铬酸钾封闭; 4—沸水封闭; 5—氟化镍封闭

图 1 L3 铝合金经不同方法封闭后在中性条件下的极化曲线

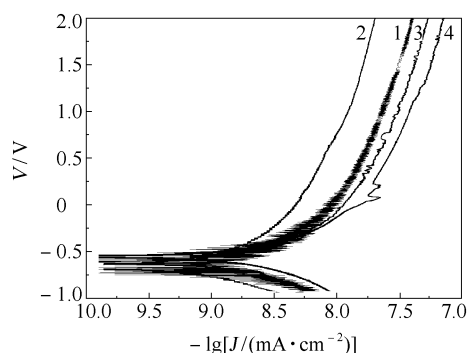
Fig. 1 Polarization curves of anodized L3 aluminum alloy sealed by different methods in neutral solution

色。图 2 是在酸性和碱性溶液中铝合金的极化曲线。由图 2 可以看出在 pH=2.0 的 NaCl(1 mol/L)溶液中, L3 铝合金阳极氧化膜经绿色脉冲封闭后的耐蚀效果要优于其他方法。在 pH=12.0 的 NaCl(1 mol/L)溶液中, 脉冲封闭与重铬酸钾封闭、冷封闭的效果相当, 而沸水封闭的效果较差。

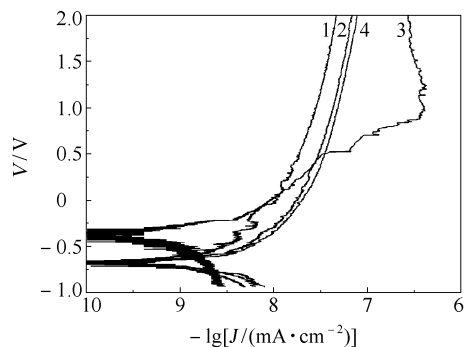
2.3 脉冲电流封闭的不同铝合金的耐腐蚀性分析

图 3 为工业纯铝 L3、超硬铝 LC4、硬铝 LY12 采用绿色脉冲电流封闭后的极化曲线。由于硬铝 LY12 含有较多的 Cu、Zn、Mn 等元素, 这些元素在阳极氧化过程中进入氧化膜, 以至于阳极氧化层缺陷及杂质较多, 导致封闭后水合氧化物和氢氧化物不均匀, 膜层的封闭质量要比纯铝的封闭效果差。但是从图 3 依然可以看出, 经绿色脉冲封闭后的 3 种铝合金阳极氧化膜在 1 mol/L NaCl (pH=7.0)溶液中所测的维钝电流都在同一数量级上, 表明绿色脉冲封闭可以运用到其他铝合金的封孔中。

L3 铝合金阳极氧化膜在中性盐雾中放置 500 h 后, 表面的平整度和光亮度没有明显的改变, 如图 4 所示。此外, 使用脉冲电流封闭铝合金还具有处理速度快、能耗低等优点, 该方法有可能作为一种替代重铬酸钾封闭的新型工艺。



(a) pH=2.0



(b) pH=12.0

1, 2, 3, 4 与图 1 中的一致

图 2 氧化封闭后的 L3 铝合金在不同 pH 值溶液中极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of anodized L3 aluminum alloy sealed by different methods in acidic and basic solutions

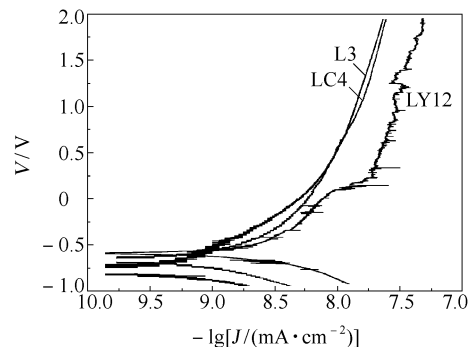


图 3 不同铝合金经脉冲电流封闭后在 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of different anodized aluminum alloys sealed by pulse current sealing methods in 1 mol/L NaCl solution

3 结论

(1) 脉冲电流封闭的最佳工艺为: 脉冲频率 50 Hz, 正负工作比为 60:35, 电压 800 mV, 封闭温度 80 °C, 2 g/L Al^{3+} 溶液, 封闭 30 min。负向工作比和温度对于绿色脉冲电流封闭后阳极氧化膜的耐蚀效果

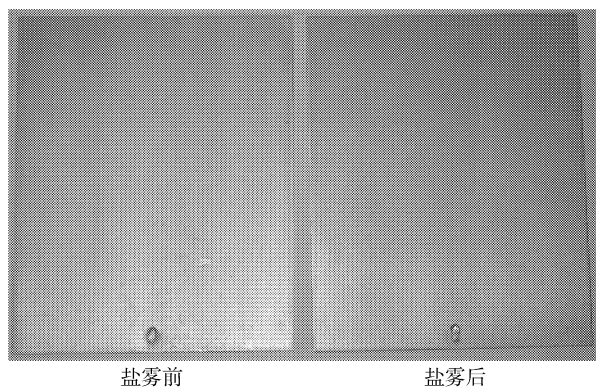


图 4 脉冲封闭的 L3 铝合金阳极氧化膜中性盐雾试验前后的表面形貌

Fig. 4 Picture of neutral salt fog test of the oxide film sealing by the pulse method

影响最为显著。

(2)绿色脉冲封闭的阳极氧化膜的耐蚀性与沸水封闭、重铬酸钾封闭、氟化镍封闭方法封闭的阳极氧化膜具有可比性,并且还具有良好的耐酸碱腐蚀能力。

(3)在不同铝合金阳极氧化膜上进行的脉冲电

流封闭效果差别不大,基本上适用于实验所用含不同元素的铝合金。经脉冲电流封闭的 L3 铝合金阳极氧化膜可以经受 500 h 的中性盐雾试验。

参考文献:

- [1] 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: 9.
- [2] Mansfeld F. Surface modification of aluminum alloys in molten salts containing CeCl_3 [J]. Thin solid films, 1995, 270(1-2): 417-421.
- [3] 赵鹏辉, 左禹. 硬脂酸封闭工艺参数对铝阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(5): 30-31, 39.
- [4] 王祝堂. 阳极氧化膜新封孔法——微波水合封孔[J]. 轻金属, 2000, 6(6): 52-55.
- [5] 张永光. 铝阳极氧化膜无镍常温封孔[J]. 矿冶工程, 2001, 21(4): 61-63.
- [6] 赵景茂, 郭超, 左禹, 等. 铝合金阳极氧化膜外加电压封闭法: 中国, CN1641076[P]. 2005-07-20.
- [7] 周海晖, 邓伟, 陈昭智, 等. 不对称正负脉冲电流铝阳极氧化研究[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(5): 1-5.

A pulse current sealing method for an anodic film on aluminum alloy

ZHAO JingMao WANG ShanShan GUO Chao ZHAO XuHui ZUO Yu

(College of Materials and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new pulse sealing treatment, involving the use of an asymmetric pulse power supply to seal the anodic film on an Al substrate immersed in a solution of aluminum sulfate, has been developed. Potentiodynamic polarization was employed in order to compare the performance of the new method with other methods, including boiling water sealing, potassium dichromate sealing and nickel fluoride sealing, in corrosion inhibition of anodic oxide films in neutral, acidic and basic solutions of 1 mol/L NaCl. Pulse sealing made the anodic film more uniform and provided the same corrosion resistance as traditional potassium dichromate sealing and can thus provide a green alternative to this environmentally hazardous process. The oxide film sealed by the pulse method was unaffected by a 500 h neutral salt fog test.

Key words: aluminum alloy; anodic film; sealing