

工艺参数对 Al 合金阳极氧化膜腐蚀行为的影响

赵鹏辉 左 禹 白志君

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 用电化学极化和扫描电镜 (SEM) 观察法,研究了电流密度、氧化时间和氧化温度等工艺参数对 LC4 铝合金阳极氧化膜的厚度、显微形貌和在 NaCl 溶液中耐蚀性的影响,讨论了影响氧化膜耐蚀性的机制,提出了提高耐蚀性的最佳阳极氧化工艺参数。

关键词 Al 合金 阳极氧化 工艺参数 耐蚀性

中图分类号 TQ153.6 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0288-04

EFFECTS OF ANODIZING PARAMETERS ON CORROSION RESISTANCE OF ANODIZED ALUMINUM

ZHAO Penghui ,ZUO Yu ,BAI Zhijun

(Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT The influences of anodizing parameters on microstructure ,morphology and corrosion resistance of anodized oxide films of LC4 Al alloy in NaCl solution were investigated by means of SEM and potentiodynamic polarization method. Corrosion mechanism of the anodized film was discussed ,and an optimized anodizing technique was suggested to improve the corrosion resistance of the film.

KEY WORDS Al alloy ,potentiodynamic polarization ,anodizing parameters ,corrosion resistance

近年来,Al 阳极氧化技术得到了快速的发展,为适应不同场合要求的新工艺相继开发出来,例如高温微弧氧化技术^[1];Al 合金表面电解刻蚀图纹的研究^[2]等,并且其应用范围已从传统的领域扩展到磁学,光学,光电学,分离膜等新的技术领域^[3,4]。阳极氧化工艺对于氧化膜的显微组织及其性能有着重要的影响,国内外学者已进行了大量研究,但关于 Al 阳极氧化膜的腐蚀行为研究相对较少且多采用盐雾试验、点滴法或化学浸泡法来评价膜的耐蚀性^[5],硫酸阳极氧化法具有氧化膜孔隙多,有良好的吸附能力的优点,并且生产成本低,操作简单方便,所以目前普遍用于防护-装饰性为目的的阳极氧化处理。本文采用电化学极化和扫描电镜观察法研究了硫酸阳极氧化中电流密度、阳极氧化时间和电解液温度三参数的变化对氧化膜显微组织和腐蚀行为的影响。

1 实验方法

试验材料超硬铝(LC4)成分(mass %):1.4~2.0Cu,1.8~2.8Mg,0.2~0.6Mn,5.0~7.0Zn,0.1~0.25Cr,Fe<0.5,Si<0.5,Al 余量。用 TH-10A 清华紫光脉冲/直流电源作为电解抛光和阳极氧化电源,采用扫描电子显微镜(Cambridge S-250mmK3)观察阳极氧化膜的表面显微形貌及膜的厚度,用 AUTEST 腐蚀测试系统测试氧化膜的电化学行为。

阳极氧化膜制备的工艺流程:300#水砂纸打磨 500#水砂纸打磨 800#水砂纸打磨 水洗 丙酮脱脂除油 碱性化学除油(50 g/L NaOH,2 min,常温) 去离子水洗 出光(200 g/L HNO₃,2 分钟,常温) 水洗 去离子水洗 电解抛光(抛光液:600 ml 85% H₃PO₃,400 ml 98% H₂SO₄ 和 10 ml 分析纯丙三醇,20 A/dm²,70℃,4 min) 流动清水洗 去离子水洗 阳极氧化(180 g/L H₂SO₄,0.5 A/dm²~6.0 A/dm²,5 min~30 min,10~70℃) 去离子水洗 冷风吹干。

采用动电位扫描方法测定极化曲线,温度25℃,

国家自然科学基金(59971005)及国家重点基础研究发展规划(G19990650)资助项目

收到初稿:2001-07-21;收到修改稿:2001-09-18

作者简介:赵鹏辉,男,1972年生,硕士研究生

Tel:010-64434818 E-mail:zuoy@mail.buct.edu.cn

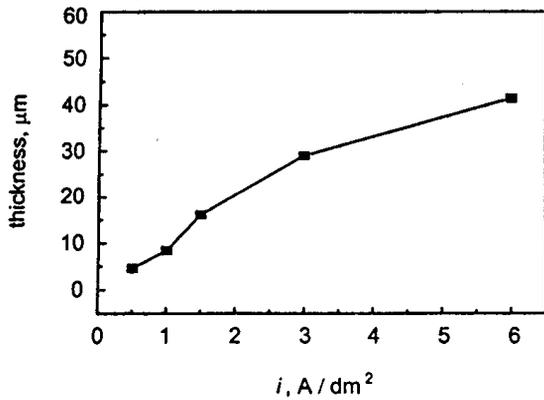


Fig. 1 Relationship between film thickness and anodizing current density (30 min, 20)

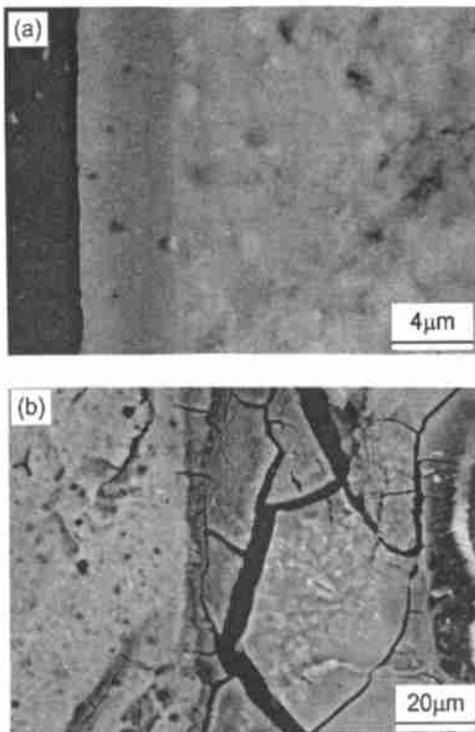


Fig. 2 SEM observation on cross section of anodized film, a) 0. 5 A/dm², 20 ;b) 6. 0 A/dm², 25

扫描速度 0. 66 mV/s, 三电极体系, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 在中性 1 mol/L NaCl 溶液中, 当开路电位基本稳定后, 进行阳极极化. 由于氧化膜导电性差, 在进行膜表面和横截面观察前, 对试样作真空喷碳处理.

2 结果与讨论

2. 1 电流参数对阳极氧化膜结构和耐蚀性的影响

图 1 显示氧化电流对氧化膜厚度的影响, 可以看出, 超硬铝 LC4 的阳极氧化膜厚度随电流密度的增大而增厚. 当电流密度为 0. 5 A/dm² 时, 生成的氧化膜较薄, 其膜的断面 SEM 像见图 2a, 左边是靠

近电解液一侧的氧化膜. 当电流密度较小时, 膜厚增加较快; 当电流密度超过 3. 0 A/dm² 后, 膜的生长速度下降, 这主要是由于电流密度增大导致氧化膜的溶解速度提高, 同时在较大的氧化电流密度下, 由于阳极表面附近产生剧烈的焦耳热, 使该处的电解液温度升高, 膜孔内温升也加快, 产生应力微裂纹. 从图 2b 的照片上可看到氧化膜横截面微观结构中产生明显的微裂纹. 对氧化膜表面观察发现, 当电流密度大于 3. 0A/dm² 时, 膜的颜色开始发生变化, 原来无色透明的膜呈微黄且发暗, 颜色不均匀; 当电流密度达到 6. 0 A/dm² 时, 氧化膜表面较暗, 且边角发灰, 甚至局部蜕皮.

图 3 是不同电流密度下的氧化膜在 1 mol/L NaCl 体系中的腐蚀行为, 可以看到, 当电流密度从 0. 5 A/dm², 1. 0 A/dm², 1. 5 A/dm² 依次增大时, 氧化膜在 NaCl 溶液中的阳极极化电流逐渐减小; 但是电流密度过高之后 (3. 0 A/dm²), 阳极极化电流反而增大了. 这主要是当电流密度较小时, 膜生成缓慢, 膜层较薄且不致密, 所以耐蚀性能较差; 电流密度在 1. 5 A/dm² 附近时生成的膜较厚并且致密, 耐蚀性能较好. 但是电流密度过高之后, 由于多孔氧化膜孔隙的表面密度 (n) 与电流密度 (J) 有关^[6]: $\ln n = p \ln J + p$, 当电流密度提高后, 多孔氧化膜孔隙的表面密度增大, 使得氧化膜疏松. 此外, 高电流密度下也可能造成局部缺陷, 如微裂纹, 这些因素都有利于侵蚀性离子进入膜内发生腐蚀, 使其耐蚀性能下降.

2. 2 氧化时间对膜的结构和耐蚀性的影响

膜的表面颜色随氧化时间的延长发生了变化, 达到 60 分钟时, 膜表面略微发黄, 达到 90 分钟时, 膜表面为褐色, 这可能是由于合金中的元素锰和硅

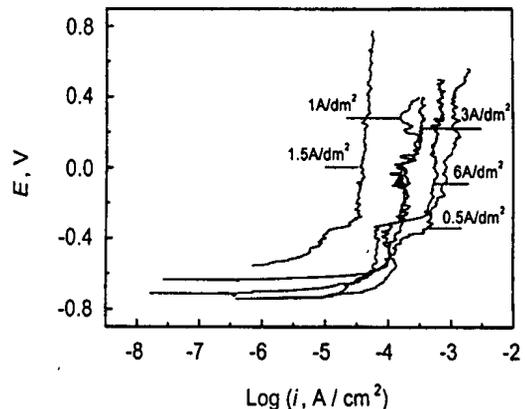


Fig. 3 Anodic polarization curves of anodized films with different current densities in 1 mol/L NaCl solution

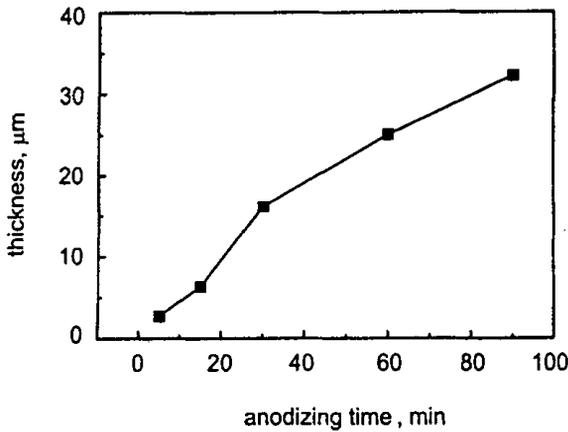


Fig. 4 Film thickness versus anodizing time (1.5 A/cm², 20 °C)

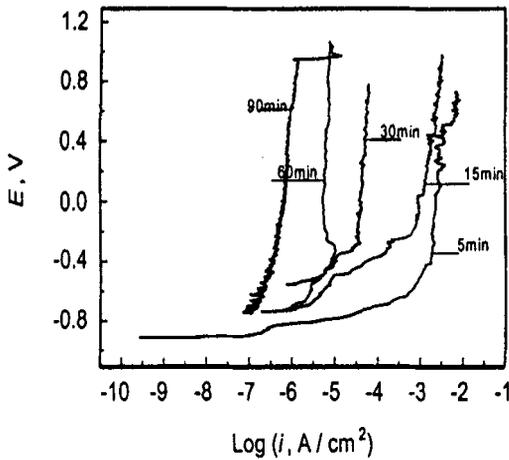


Fig. 5 Effect of anodizing time on polarization curve of the films

造成的^[7]。从图 4 可以看出,超硬铝 LC4 的阳极氧化膜厚度随氧化时间的延长而增厚;随时间延长,膜厚增加速度减缓。由于阳极氧化是一个放热反应,随着时间的延长,试样附近的电解液温度上升,不利于膜的增长。同时在氧化膜的增长过程中,Al³⁺ 离子通过先生成的固态膜向膜与溶液的界面迁移,而 OH⁻ 离子, O²⁻ 离子则通过膜朝着相反的方向向铝基体与膜界面迁移,后者决定了铝基体与膜界面上新膜的生长^[8],随膜厚的增加,膜的电阻加大,导电性能下降;离子的迁移速度也减小,膜厚的增加减慢。

图 5 显示阳极氧化时间对氧化膜在 1 mol/L NaCl 体系中的极化行为的影响,随氧化时间延长,氧化膜厚度增加,其阳极极化电流逐渐减小,耐蚀性能也逐渐提高。从氧化时间为 5 分钟到 30 分钟,极化电流明显减小,相差 25 分钟的氧化时间,其腐蚀电流之差达到两个数量级。氧化时间为 90 分钟的氧化膜虽然开始时极化电流较小,但当极化电位达到 1000 mV 左右时,出现了极化电流突增的现象,极化结束后,在扫描电镜下发现了小孔。这可能也

是由于阳极氧化的放热效应导致试样附近的电解液温度上升,使得氧化膜的致密性下降甚至产生缺陷,因此氧化时间过长对氧化膜耐蚀性的提高无益。

2.3 电解液温度对膜厚和耐蚀性的影响

随着电解液温度的上升,膜的颜色发生了明显的变化,电解液温度为 -30 时,氧化膜无色透明;电解液温度为 50 时,膜变为灰色;达到 70 时,膜变为黑色并且产生“起粉”现象,在膜横截面的扫描电镜照片上几乎看不到膜。图 6 表明,当电解液温度较低时,阳极氧化膜的厚度随电解温度的上升而增厚;但是当电解液温度超过 30 后,膜厚度反而随温度升高而下降;其原因是电解液温度过高时,膜的溶解速度升高,此时膜的溶解速度远远大于膜的生成速度,膜的溶解占主导地位而使氧化膜溶解,同时膜的表面在高温的硫酸槽液中容易发生腐蚀。

图 7 是不同电解液温度下生成的氧化膜在 1 mol/L NaCl 体系中的阳极极化曲线,可以看到,电解液温度为 20 时生成的膜的极化电流最小,其孔蚀电位也明显高于 30 生成的膜的孔蚀电位;达到 50 后,膜发生了活性溶解。电解液温度过低,生成

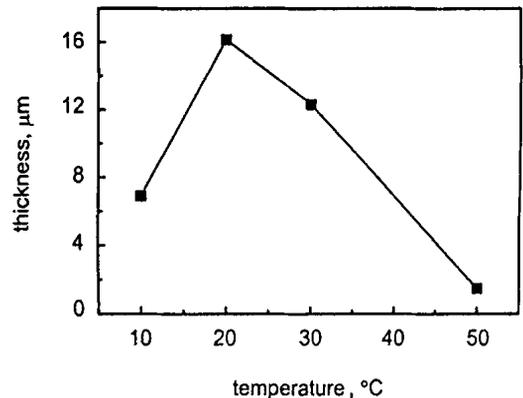


Fig. 6 Effect of anodizing temperature on film thickness (1.5 A/cm², 30 min)

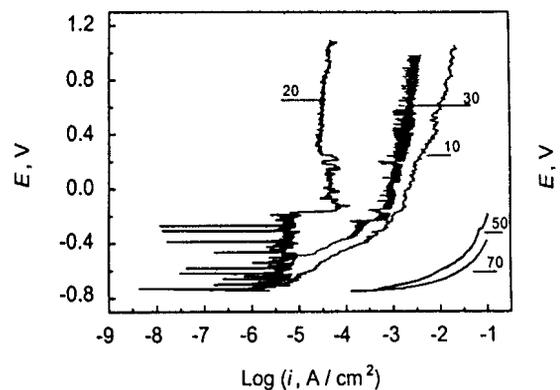


Fig. 7 Polarization curves of anodized films formed in 1 mol/L NaCl solution at different temperatures. The numbers near the curves represent anodizing temperature (°C)

的膜太薄不利于膜的耐蚀;在 20 时,生成的氧化膜较厚,其耐蚀性最好;温度进一步升高后由于膜溶解速度加快,膜层疏松,严重时产生“起粉”现象。另一方面,氧化膜中的微孔孔径(D_b)是槽温(t)的函数^[6]: $\ln D_b = g \ln t + g'$,即槽液温度升高使氧化膜中的微孔孔径变大,侵蚀性离子更容易向膜内迁移扩散,容易引起小孔腐蚀或其他类型的腐蚀。故槽液温度在 20 以上时氧化膜的耐蚀性下降。

综上所述,对于硫酸(180 g/L)阳极氧化工艺,下述条件对提高氧化膜耐蚀性最有利:电流密度 1.5 A/dm²,20 ,氧化时间 30 分钟~60 分钟。

3 结论

1 随阳极氧化电流密度增加,膜的表面颜色由无色透明变为有色的氧化膜,膜厚度呈上升趋势,但电流密度超过 3.0 A/dm² 后膜中出现缺陷,耐蚀性能下降。

2 随氧化时间延长,膜的颜色由无色透明变为有色,膜厚增加,但速度逐渐减缓;氧化时间过长可能导致膜中产生缺陷并发生孔蚀。

3 电解液温度 10 或 30 都不利于膜的形成和膜的耐蚀;在 20 附近进行氧化最有利于膜的增长和耐蚀性能的提高。

参考文献:

- [1] 薛文彬,邓志威,来永春. 电镀与精饰,1996,18(5):3
- [2] 安茂忠. 哈尔滨:哈尔滨工业大学博士论文,1999.10
- [3] 马胜利,井晓天. 兵器材料科学与工程,1998,21(4):54
- [4] 曾曙. 天津:天津大学博士论文,1998.6
- [5] 李淑英,王华. 表面技术,2000,29(4):9
- [6] Patermarakis G, Moussoutzanic K. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(3):737
- [7] 吴纯素. 化学转化膜. 北京:化学工业出版社,1988.27
- [8] Shimizu K, Kobayashi K, Thompson G. E. Corrosion Science, 1987,27(1):83

欢迎订阅《腐蚀科学与防护技术》

《腐蚀科学与防护技术》是全国性核心学术刊物,由中国科学院金属研究所主办、金属腐蚀与防护国家重点实验室和国家金属腐蚀控制工程技术研究中心承办。自 1989 年创刊以来,刊物的质量及水平迅速提高。目前,已成为中国自然科学核心期刊、中国科技论文统计用刊、入编中国科学引文索引;并被国内外检索性刊物摘引收录(如《中国冶金文摘》,Chemical Abstracts,Corrosion Abstracts,MA 等)。主要刊登金属腐蚀与防护领域中有创见的研究报告、综述、技术报告、研究简报、失效分析、经验交流等稿件,适于科研、教学、工程技术人员阅读参考。全部文章均附英文摘要,图题及表题也用英文标出,以飨国内外不同读者并便于国际检索。本刊为双月刊,国内定价:9.00 元/本,全年 54.00 元。邮发代号:8-64。请您在邮局《全国报刊目录》的辽宁部分查找。在邮局未订到者,可与本编辑部联系补订,订单函索即寄;平寄加邮费 6.00 元/年,挂号加邮费 18.00 元/年。信汇或从邮局汇款均可。

收款单位:中国科学院金属研究所

开户银行:工商银行沈阳市大南分理处 33010073092490027 - 32

地 址:沈阳市文萃路 62 号 110016 电话:(024)23893476

E - mail :cspt @icpm. syb. ac. cn