

## LY12 铝合金低温硬质阳极氧化工艺研究

高丽, 黎学明, 李武林, 杨文静

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

**[摘要]** 温度对铝合金硬质阳极氧化膜的质量有显著影响,低温条件下制备的氧化膜质量远优于常温氧化膜。研究了低温( $-6\sim-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ )条件下 LY12 铝合金硬质阳极氧化工艺,分析了氧化温度、时间、电流密度对氧化膜颜色、厚度、显微硬度的影响,探讨了氧化电流密度与氧化电压的关系。结果表明,在氧化温度 $-6\sim-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 $1.6\sim1.8\text{ A/dm}^2$ 、氧化时间 60 min 的条件下对 LY12 铝合金进行硬质阳极氧化,可以达到工件硬质阳极氧化膜厚 $35\sim45\text{ }\mu\text{m}$ 、硬度 $380\sim450\text{ HV}$ 的要求,且氧化膜颜色深而均匀,主要含 C, O, Al, P, S 元素。

**[关键词]** LY12 铝合金; 低温阳极氧化; 硬质阳极氧化

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0090-03

### Process of Hard Anodic Oxidation Films on LY12 Aluminum Alloy at Low Temperature

GAO Li, LI Xue-ming, LI Wu-lin, YANG Wen-jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**[Abstract]** The temperature had a remarkable influence on the quality of hard anodic oxidation films on aluminum alloys, and particularly, the quality of anodic oxidation films prepared at low temperature was far better than that prepared at room temperature. The preparation technology of hard anodic oxidation on LY12 aluminum alloy at low temperature was studied. The effects of oxidation temperature, oxidation time, and current density on the color, film thickness, and micro-hardness of oxidation films were investigated respectively, and the relation between oxidation current density and oxidation voltage was discussed as well. Results show that the hard anodic oxidation film has an uniform and dark surface with a thickness of  $35\sim45\text{ }\mu\text{m}$  and a hardness of  $380\sim450\text{ HV}$ , when the anodic oxidation film is obtained at temperature of  $-6\sim-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , current density of  $1.6\sim1.8\text{ A/dm}^2$  and oxidation time of 60 min. The surface compositional analysis reveals that the anodic oxidation film consists of C, O, Al, P, and S, whereas no copper element is detected.

**[Key words]** LY12 aluminum alloy; low-temperature oxidation films; hard anodic oxidation films

LY12 铝合金是一类密度小、强度高的有色金属,广泛用于航空、化工、电子、机械制造等领域。为了提高 LY12 铝合金的耐蚀性、耐磨性及延长其使用寿命,常采用电化学方法在铝合金表面形成一层硬度高、耐磨性好、与基体结合牢固、绝缘性好的硬质阳极氧化膜<sup>[1-3]</sup>。李鑫庆等<sup>[4]</sup>归纳总结了铝合金硬质阳极氧化工艺的研究进展,其工艺为温度 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 $2.7\sim4.0\text{ A/dm}^2$ 、硬质阳极氧化膜厚度 $25\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 。苏纪文等<sup>[5]</sup>采用氧化温度 $-4\sim-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、硫酸质量浓度 $200\sim300\text{ g/L}$ 、时间 $1\sim1.5\text{ h}$ 、电流密度 $4.0\text{ A/dm}^2$ 的硬质阳极氧化工艺,获得了硬度高、膜层厚的氧化膜,但氧化膜仍存在易被击穿、工件烧蚀、膜色泽不均匀等缺

陷。左焕然等<sup>[6]</sup>在 $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下比较了不同浓度的硫酸对氧化膜性能的影响,发现在低浓度的硫酸介质中生成的膜层更厚,硬度更高;但在低浓度硫酸介质中获得的氧化膜,其粗糙度高于在高浓度硫酸介质中获得的氧化膜。从现有的低温阳极氧化工艺来看,电解液中采用的硫酸浓度大都较高<sup>[7-8]</sup>,且有些体系中还含有铬、磷、胺等有毒、有害的物质<sup>[9-10]</sup>。因此,绿色、环保、无污染的铝合金硬质阳极氧化工艺是未来的发展方向。

在传统 LY12 铝合金硬质阳极氧化工艺的基础上,笔者提出一种硫酸浓度较低,含适量低毒添加剂的低温硬质阳极氧化工艺,通过优化工艺条件,获得了颜色较深、色泽均匀、无裂纹的氧化膜。

**[收稿日期]** 2010-07-27; **[修回日期]** 2010-09-22

**[作者简介]** 高丽(1982—),女,安徽宿州人,硕士生,主攻材料物理与化学。

## 1 实验

### 1.1 硬质阳极氧化膜的制备

所用试样为  $60\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的 LY12 铝合金,其化学成分(质量分数)为:Al 91.4%~93.7%,Cu 3.8%~4.9%,Mg 1.2%~1.8%,Fe 0.5%,Si 0.5%,Zn 0.3%,Mn 0.3%~0.9%。

硬质阳极氧化的工艺流程如下:脱脂与除油→水洗→化学抛光→酸洗→水洗→硬质阳极氧化→水洗→沸水封闭→吹干。脱脂与除油、化学抛光、酸洗采用参考文献[2]中的工艺。硬质阳极氧化液的主要组分为: $\text{H}_2\text{SO}_4$  100~150 g/L,甘油 20~25 g/L,添加剂 5~10 g/L。各步所用溶液均用分析纯化学药品和蒸馏水配制,水洗过程也采用蒸馏水。

阳极氧化时,用 S-212 恒速搅拌器搅拌氧化液,用 HB171500SC 5 A/150 V 直流稳定电源控制电流密度(1.0~3.0 A/dm<sup>2</sup>),采用 DLSB30L/80 低温冷却液循环泵控制阳极氧化液温度为 -6~-9 °C,氧化时间为 20~70 min。

### 1.2 氧化膜理化性质表征

用 ED-300 涡流测厚仪测量膜厚,测 5 个不同点,取平均值。用 HX-1000 显微硬度计测试膜的硬度,测 5 个不同点,取平均值。用 VEGA II LMU 扫描电子显微镜(SEM)观察膜的形貌并进行能谱分析,激发电压 20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对氧化膜理化性质的影响

温度是影响 LY12 铝合金硬质阳极氧化膜性能的重要参数<sup>[1]</sup>。铝合金的阳极化反应是一个放热过程,随着阳极氧化膜的形成,槽液温度将逐步升高;而温度升高后,氧化膜溶解速度加快,易引起过度腐蚀,使氧化膜疏松掉粉,膜的厚度和硬度明显降低。反之,温度较低时,氧化膜硬度、耐磨性都比较好,且膜层规整、均匀,颜色较深。当槽液温度降至 -9 °C 后,氧化膜颜色加深,逐渐由灰黑色向纯黑色过度,但氧化膜层脆性变大,甚至出现裂纹,难以满足工业需求。

实验中为了提高氧化膜的硬度和色泽度,除采用低温阳极氧化外,还在电解液中加入了甘油等添加剂,以避免膜层冰裂。

### 2.2 电流密度对氧化电压的影响

图 1 给出了电流密度在 1.0~3.0 A/dm<sup>2</sup> 变化时,LY12 铝合金阳极氧化电压的变化情况。分析图 1

可知,施加电流后的开始阶段,氧化电压急剧升高,为膜的生长阶段,电流密度越高,氧化电压达到首个峰值的时间越短。其原因是在铝合金表面生成了一层致密、无孔的氧化膜(即阻挡层),氧化膜具有很高的电阻,阻碍了电流通过及氧化反应的继续进行<sup>[12]</sup>。随着阳极化过程的进行,氧化电压先略微下降,然后趋于平稳。电压下降与阻挡层膨胀,凹处电化学和化学溶解后出现孔穴,电阻下降有关。当氧化时间进一步延长时,氧化电压迅速升高,且电流密度越大,电压升高的速度越快,此时氧化膜溶解速度加快,甚至局部被击穿,产生灼烧膜,出现“烧膜”现象,这就是曲线 d 电压突然下降的原因。

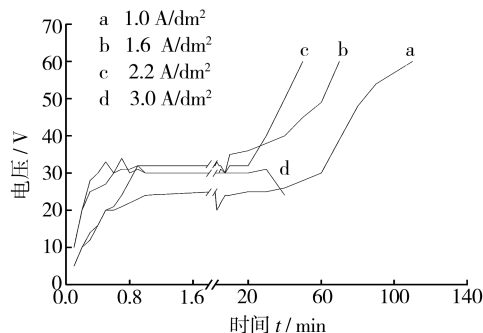


图 1 不同电流密度下的电压-时间关系  
Fig. 1 The relationship between voltage and time with different current density

### 2.3 氧化时间对膜层厚度和硬度的影响

硬质阳极氧化膜的厚度和硬度与氧化时间、电解液浓度、电流密度等因素密切相关<sup>[12]</sup>。图 2 是在电解液浓度和电流密度一定的情况下,氧化膜的厚度、硬度随阳极氧化时间的变化规律。由图 2 可见,随着氧化时间的延长,氧化膜的膜厚和硬度均是先增加,后减小。在反应开始阶段,由于铝和氧之间存在较大亲和力,铝合金的表面立即生成一层致密、无孔且具有很高的绝缘电阻的阻挡层,即氧化膜形成,此时氧化膜层生长速度较快,因此厚度和硬度逐渐增加。不过,氧化时间

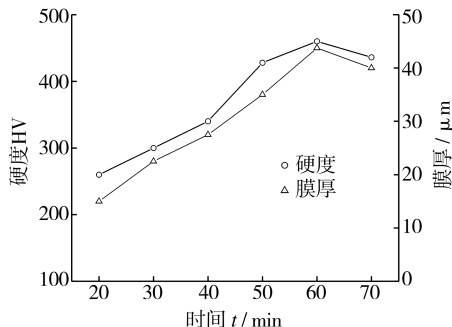


图 2 氧化时间对氧化膜硬度和厚度的影响  
Fig. 2 The effect of oxidation time on the thickness and hardness of oxidation films

较短时,膜层非常薄,其致密度、光洁度、色泽均达不到要求。当氧化时间为 60 min 时,膜的厚度和硬度都达到最大值。氧化时间进一步延长,氧化膜的厚度和硬度均下降,这是因为膜层较厚时,膜层中的孔较深,电解液到达孔底较为困难,不易与基底反应形成氧化膜,但是氧化膜的化学溶解速度却加快了;此外,此时的氧化膜疏松,易脱落。根据工件硬质阳极氧化膜厚  $35\sim 45\ \mu\text{m}$ ,硬度  $380\sim 450\text{HV}$  的要求,实验中一般控制氧化时间在 60 min 左右。

## 2.4 电流密度对膜层厚度和硬度的影响

图 3 为阳极氧化膜的厚度和硬度随电流密度的变化规律。可见开始反应时,电流密度不是很大,膜的生长速度很慢;随着电流密度的加大,氧化膜的生长加快,缩短了氧化时间,减少了膜层溶解量,膜的硬度和耐磨性也随之增加,膜的厚度达到一个极值;当电流密度增加到一定值后,膜的厚度反而减小,膜层变薄而疏松,直接影响到膜的硬度。

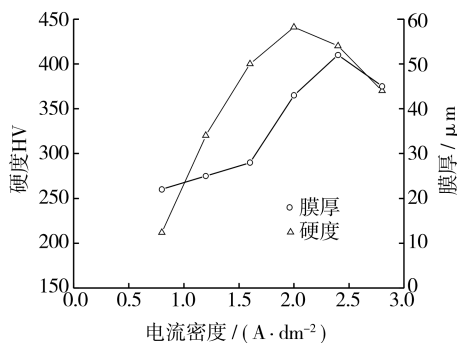


图 3 电流密度对氧化膜硬度和厚度的影响

Fig. 3 The effect of oxidation current density on the thickness and hardness of oxidation films

出现上述现象的原因是:膜的生长过程涉及电化学反应与化学反应的协同作用。当电化学反应的速率大于化学反应速率时,膜呈净生长,膜厚增加;反之,氧化膜会溶解,膜厚度减小。单纯的膜生长过程是一个电化学反应,遵循法拉第定律,选择较大的电流密度似乎有利于膜的生长,但施加大的电流密度相当于增加了一个大的电场助溶作用,对膜的性能不利,也就是电流过大时会出现烧膜现象,严重时烧毁工件;若电流密度过低,氧化膜受到氧化液的化学溶解时间较长,会降低膜层的硬度。所以,在实验中合适的电流密度为  $1.6\sim 1.8\ \text{A}/\text{dm}^2$ ,以保证氧化膜的性能。

## 2.5 氧化膜的表面形态与化学组成

从宏观和微观两个方面观察不同电流密度下所得的氧化膜(微观形貌见图 4)。发现随着电流密度增大,膜的颜色依次加深,空隙率依此减少,规整度和致密度越来越好。相比之下,图 4c 样品的表面色泽度和

光滑度最好,致密度较好。

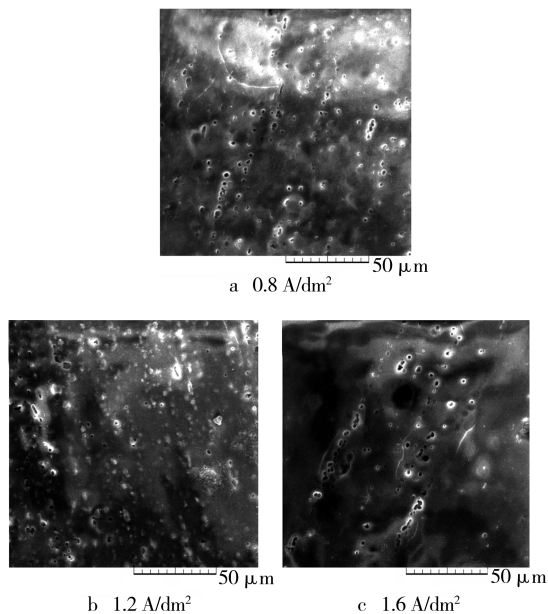


图 4 不同电流密度下所得膜层的表面形貌

Fig. 4 The surface micrograph of oxidation film in different current density

电流密度为  $1.6\ \text{A}/\text{dm}^2$  时所得氧化膜表面的组成成分见图 5,可知膜层中含有 C, O, Al, P 和 S 等元素。O 和 Al 是膜的主要成分,而 P, S 和 C 可能来自电解液。未发现铜元素,表明氧化膜中 Cu 含量较低,这是因为在化学抛光过程中,铝合金表面的 Cu 被化学溶解,从而导致铝合金表面 Cu 含量较低<sup>[13]</sup>。

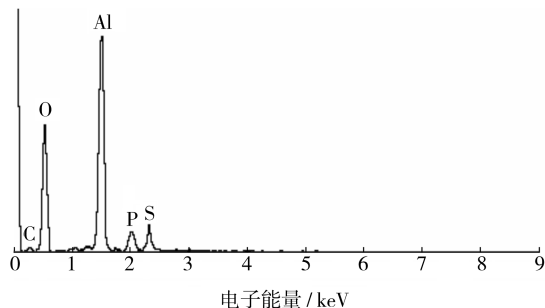


图 5 氧化膜致密部分的 EDS 分析

Fig. 5 The EDS spectrum of the tight zone of oxidation film

## 3 结论

在  $-6\sim -9\ ^\circ\text{C}$  的低温条件下对 LY12 铝合金进行硬质阳极氧化,采用  $1.6\sim 1.8\ \text{A}/\text{dm}^2$  的电流密度和 60 min 的氧化时间,可以达到工件硬质阳极氧化膜厚  $35\sim 45\ \mu\text{m}$ ,硬度  $380\sim 450\text{HV}$  的要求,且制备的氧化膜表面光滑,色泽均匀,主要含有 C, O, Al, P, S 等元素。

(下转第 96 页)

表 6  性能检测结果  
Tab.6 The results of performance testing

检测项目	未改性涂料	有机硅改性涂料	复合改性涂料	检测标准
表干时间/min	90	50	40	GB/T 13477.5—2002
拉伸强度/MPa	1.56	2.21	11.89	GB/T 16421—1996
冲击强度/(kg·cm)	32	45	50	GB/T 1732—1993
贮存稳定性	不合格	合格	合格	GB/T 6753.3—1986
附着力	2 级	2 级	1 级	GB/T 9286—1998
吸水率/%	25.53	20.13	12.15	GB/T 1738—1979
硬度	HB	HB	B	GB/T 6739—1996
耐水性	有起皮	合格	合格	GB/T 1733—1993
耐酸性	有起皮	合格	合格	GB/T 1763—1979
耐碱性	有起皮	合格	合格	GB/T 1763—1979

3  结论

1) 制备聚氨酯预聚体的单体 TDI 和 DL2000 的最佳配比是 NCO/OH 物质的量比为 2:1。

2) 制备有机硅和环氧树脂复合改性的聚氨酯涂料时,有机硅、环氧树脂、增塑剂的加入量分别为 8%,7%,5%(均为质量分数),反应时间为 50 min,反应温度为 60 ℃,可获得性能较好的改性聚氨酯涂料,涂膜具有较高的力学强度、良好的附着力、较低的吸水率、较好的热稳定性和耐酸碱性能。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 陈精华,刘伟区,宣宜宁,等.有机硅改性聚氨酯的合成与性能[J].广州化学,2003,28(4):6—11.

[2] 刘鸿志,甘文君,丁德润.有机硅改性聚氨酯乳液的研制[J].热固性树脂,2005,20(2):22—24.

[3] 姜伟峰,赵士贵,戚云霞,等.有机硅-聚氨酯共聚物的研究进展[J].山东化工,2006,35(1):15—18.

[4] 李桂林.环氧树脂与环氧涂料[M].北京:化学工业出版社,2003:126—131.

[5] 王德中.环氧树脂生产与应用[M].北京:化学工业出版社,2001:59—60.

(上接第 92 页)

[ 参 考 文 献 ]

[1] 徐瑞东.铝合金常温脉冲硬质阳极氧化膜性能的研究[J].材料保护,2003,36(9):34—35.

[2] 查康,魏晓伟.铝合金 2A12 在低硫酸浓度下脉冲硬质阳极氧化工艺研究[J].热加工工艺,2008,37(24):24—25.

[3] 查康,顾琳.不同硫酸浓度对 2A12 脉冲硬质阳极氧化工艺的影响[J].铸造技术,2008,29(7):952—954.

[4] 李鑫庆.铝及其合金阳极氧化的最新发展[J].机械工人热加工,2005(9):19—21.

[5] 苏纪文.铝及铝合金硬质阳极氧化[J].四川兵工学报,2002,23(3):31—34.

[6] 左焕然.2A12 低 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度的硬质阳极氧化膜结构研究[J].表面技术,2008,37(3):30—32.

[7] 涂益川.恒定电流密度下铝合金的硬质阳极氧化[J].电镀与涂饰,2000,19(2):13—15.

[8] 周春华.2A12-T4 铝合金板硬质阳极氧化试验[J].轻合金加工技术,2008,36(9):40—42.

[9] 张养宁.铝合金硫酸阳极氧化膜棕红色印迹成因分析[J].火箭推进,2009,35(4):49—52.

[10] 李捷.铝及铝合金硬质阳极氧化技术的发展[J].表面工程资讯,2007(1):3—5.

[11] Ma Song-jiang,Luo Peng,Zhou Hai-hui,et al. Preparation of Anodic Films on 2024 Aluminum Alloy in Boric Acid-containing Mixed Electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals,2008(18):825—830.

[12] 安茂忠.电镀理论与技术[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004:280—281.

[13] Zhou X,Thompson G E,Habazaki H,et al. Copper Enrichment in Al-Cu Alloys Due to Electropolishing and Anodic Oxidation [J]. Thin Solid Films, 1997, 293(1): 327—332.