

# 2024 铝合金混合酸阳极氧化

戴一帆, 沈士泰, 卢洁琴, 卫国英

(中国计量大学 材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** **目的** 在混合酸溶液中, 对 2024 铝合金进行不同条件下的阳极氧化, 并制备氧化膜, 研究比较氧化膜厚度、表面形貌和耐腐蚀性等。 **方法** 2024 铝合金在硫酸-磺基水杨酸-乳酸体系中进行阳极氧化, 改变氧化时间 (20~60 min) 与氧化电流密度 ( $2.5\sim 4.5\text{ A/dm}^2$ ), 观察氧化膜的表面形貌、显微硬度、厚度、晶体结构以及耐蚀性的变化。 **结果** 每次实验的氧化时间为 40 min 不变, 改变电流密度得到一系列阳极氧化膜, 当电流密度为  $3.0\text{ A/dm}^2$  时, 自腐蚀电位最正, 接近 0.0 V 时膜层的耐蚀性最好。若继续增加电流密度, 则自腐蚀电位会负向移动。当电流密度为  $4.5\text{ A/dm}^2$  时, 自腐蚀电位最负, 为 -1.1 V。保持电流密度为  $2.5\text{ A/dm}^2$  不变, 改变氧化时间, 得到一系列阳极氧化膜, 当氧化时间达到 50 min 时, 氧化膜的耐腐蚀性最好, 自腐蚀电位为 -0.6 V。XRD 分析表明, 氧化膜由  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成。氧化膜的显微硬度和厚度会随着电流密度及时间的增加而增大, 氧化膜硬度、厚度最大分别为 372.3HV、6.8  $\mu\text{m}$ 。 **结论** 当阳极氧化电流密度为  $3.0\text{ A/dm}^2$ 、氧化时间为 50 min 时, 膜层的耐蚀性最好。

**关键词:** 铝合金 2024; 混合酸; 阳极氧化; 抗蚀性; 硬度; 表面形貌

**中图分类号:** TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0198-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.031

## 2024 Aluminum Alloy Anodic Oxidation in Mixed Acid

DAI Yi-fan, SHEN Shi-tai, LU Jie-qin, WEI Guo-ying

(School of Material Science & Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study difference in anodized film thickness, surface morphology, corrosion resistance, etc. by anodizing 2024 aluminium alloy in mixed acid solution and preparing anodized films. The 2024 aluminium alloy was anodized in sulfuric acid - sulfosalicylic acid - lactic acid system. Changes in surface morphology, microhardness, thickness, crystal structure and corrosion resistance were observed by changing oxidation time (20~60 min) and oxidation current density ( $2.5\sim 4.5\text{ A/dm}^2$ ). A series of anodized film was obtained by maintaining the oxidation time at 40 min and changing current density. The self-corrosion potential was the most positive and close to 0.0 V when current density was  $3.0\text{ A/dm}^2$ . The corrosion potential decreased as the current density increased. The corrosion potential was the most negative (-1.1 V) when the current density was  $4.5\text{ A/dm}^2$ . A series of anodized film was obtained by maintaining current density at  $2.5\text{ A/dm}^2$  and changing oxidization time. The corrosion resistance was the best and the self-corrosion resistance was -0.6 V when the oxidization time reached 50 min. The XRD analysis showed that the anodized films were composed of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The microhardness and thickness of the anodized films increased as the current density and oxidization time increased. The anodized layers exhibit the best corrosion resistance provided with the current density of  $3.0\text{ A/dm}^2$  and oxidization time of 50 min.

**KEY WORDS:** 2024 aluminum alloy; mixed acid; anodic oxidation; corrosion resistance; hardness; surface morphology

收稿日期: 2017-04-10; 修订日期: 2017-06-05

Received: 2017-04-10; Revised: 2017-06-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51471156); 浙江省新苗人才计划项目 (2016R409038)

Fund: Supported by the Natural Science Funds of China (51471156) and Zhejiang Xinmiao Talents Program (2016R409038)

通讯作者: 卫国英 (1977—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为磁性材料的电化学制备及防护、材料的表面处理、合金电沉积。

Corresponding author: WEI Guo-ying (1977—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: electrochemical preparation and protection of magnetic materials, surface treatment of materials, alloy electrodeposition.

铝及其合金因具有密度低、质量轻、塑性好、易染色、延展性好等优点，近几年来被广泛地应用于多个领域。铝合金的硬度、耐腐蚀性和耐磨性等性能较差，限制了铝合金在各领域中的应用<sup>[1-4]</sup>。为了扩大铝合金的应用范围，延长铝合金的使用寿命，有必要对铝合金进行表面功能化处理<sup>[5]</sup>。目前在工业生产中应用较多也较有成效的铝合金表面处理技术是阳极氧化<sup>[6-8]</sup>。

铝合金在铬酸、硫酸、草酸等传统单一电解液中所得到的阳极氧化膜，其显微硬度通常比较低，综合力学性能不高，无法满足工业生产的要求<sup>[9]</sup>。研究表明，2024 铝合金容易形成 CuAl<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>CuMg 等富铜相，对 2024 铝合金进行普通阳极氧化时，富铜相的存在会导致阳极溶解的速度加快，更容易成为阳极电流聚集中心而被击穿，增加了阳极氧化的难度。为解决该问题，通常在常规的阳极氧化硫酸体系中加入有机弱酸（如柠檬酸、酒石酸等）<sup>[10-11]</sup>，降低富铜相在硫酸溶液中的溶解速率，来进一步提高阳极氧化膜的表面性能。在硫酸溶液中加入有机酸混合溶液，不仅可以提高阳极氧化膜的生长速度，还能拓宽阳极氧化的温度范围，达到了提高铝合金阳极氧化膜性能的目的。

在本文的阳极氧化中，电源的正极连接铝合金（2024 铝合金），电源的负极连接 Al 板。铝合金阳极氧化包括两个过程：膜的生成和氧化膜的化学溶解。当膜的生成速率大于膜的溶解速率时，氧化膜可以不断生长，膜厚不断增加。随着氧化过程的进行，离子迁移越来越困难，膜的生长速率不断降低。氧化过程持续进行，最终成膜过程和溶解过程会达到动态平衡，此时膜厚将不再增加。

本文在混合酸（硫酸-磺基水杨酸-乳酸）体系中对 2024 铝合金进行阳极氧化，实验过程中改变电流密度、氧化时间，系统研究其对 2024 铝合金阳极氧化膜表面形貌、晶体结构、显微硬度、膜层厚度以及耐腐蚀性能的影响。

1 实验

将 2024-T3 铝合金裁成 20 mm×60 mm×0.5 mm 的基片，用不同型号的砂纸由粗到细（600<sup>#</sup>—800<sup>#</sup>—1000<sup>#</sup>—2000<sup>#</sup>—2500<sup>#</sup>—3000<sup>#</sup>—4000<sup>#</sup>）进行打磨，再抛光、除油、水洗，然后碱蚀、水洗及弱酸侵蚀、水洗，再用吹风机吹干以作备用。阴极采用钛板，在表 1 所列电解溶液中进行不同时间及不同电流密度的系列阳极氧化。

阳极氧化电源采用 CCMCTC-GF-10A/100V（额定输出电压 0~100 V，额定输出电流 0~10.0 A，脉冲频率 0~50 Hz，占空比 10%~70%，幅值 10%~30%），阳极氧化温度采用水浴恒温槽控制，数值为 25 ℃。使用涡流测厚仪测量铝合金氧化膜的厚度。使用数显

显微硬度计测量氧化膜的表面显微硬度。采用扫描电镜（SEM，Scanning Electron Microscope ULTRA\*55）对阳极氧化膜进行表面形貌表征。使用 X 射线衍射仪对 2024 铝合金阳极氧化膜进行结构表征。

采用电化学工作站（PARSTAT2273）进行极化曲线测试。极化曲线测试在常温下进行，采用三电极体系，以铝合金阳极氧化试样（2.5 cm×1 cm）为工作电极，Pt|Hg(l)|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s)|KCl（饱和）为参比电极，Pt 板电极为对电极，电解液为 3.5%NaCl 溶液。实验开始前，对 Pt 电极进行抛光、清洗和干燥。极化曲线测试的扫速为 1 mV/s，扫描范围为-1.5~0.5 V。

表 1 2024 铝合金阳极氧化电解液组分及条件  
Tab.1 Anodized electrolyte composition and conditions of Al 2024

乳酸/ (g·L <sup>-1</sup> )	磺基水杨 酸/(g·L <sup>-1</sup> )	硫酸/ (g·L <sup>-1</sup> )	温度/℃	电流密度/ (A·dm <sup>-2</sup> )	时间/ min
40	180	160	25	2.5~4.5	20~60

2 结果与讨论

2.1 电流密度对 2024 铝合金阳极氧化膜的影响

按照表 1 的阳极氧化溶液，对 2024 铝合金进行阳极氧化，控制氧化时间不变（40 min），在不同的电流密度下，得到一系列阳极氧化膜。表 2 为不同电流密度下制得的氧化膜的厚度及硬度。在样品表面均匀地选取 10 个点进行氧化膜厚度的测量，取平均值作为氧化膜的厚度。在氧化时间不变的情况下，氧化膜的硬度、厚度随着电流密度的增加而增加。当氧化电流密度为 2.5~4.5 A/dm<sup>2</sup> 时，氧化膜的硬度变化较显著，硬度增加明显，由 180.2HV 增加到 372.3HV；氧化膜厚度也有所增加，由 4.8 μm 增加到 6.8 μm。

表 2 不同电流密度膜层的显微硬度和厚度  
Tab.2 Microhardness and thickness of anodized films under different current density

电流密度/ (A·dm <sup>-2</sup> )	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
显微硬度(HV)	180.2	195.5	230.2	353.6	372.3
厚度/μm	4.8	5.0	5.6	6.1	6.8

从图 1 可以看出，随着电流密度的增大，自腐蚀电位先正向移动，当电流密度达到 3.0 A/dm<sup>2</sup> 时，自腐蚀电位最正，接近 0.0 V，然后自腐蚀电位负向移动、变小，说明电流密度过大后，所得到的阳极氧化膜的耐腐蚀性会降低。当电流密度为 4.5 A/dm<sup>2</sup> 时，自腐蚀电位最低，为-1.1 V。由图 1 可知，氧化时间为 40 min、氧化电流密度为 3.0 A/dm<sup>2</sup> 时，2024 铝合金阳极氧化膜层的耐蚀性最好。

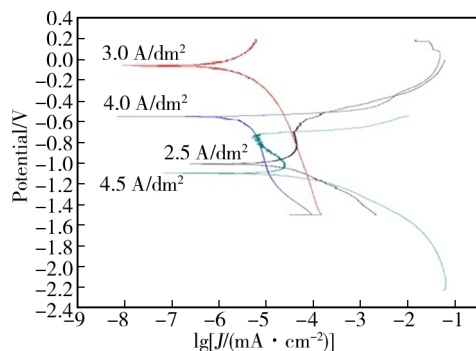


图1 不同电流密度下 2024 铝合金阳极氧化膜对应的极化曲线 (氧化时间 40 min, 室温)

Fig.1 Polarization curves of 2024 Al alloy anodized films under different current density (oxidization time of 40 min, room temperature)

图 2 为改变电流密度得到的硬质阳极氧化膜的表面形貌。通过阳极氧化表面处理后, 氧化膜表面普遍存在纳米级孔洞。氧化时间为 40 min 时, 随着电流密度的增加, 氧化膜表面的孔洞数量会增加, 且孔

径增大。膜层增厚, 膜层表面变得不均匀, 比较粗糙。随着膜层的增厚, 氧化膜的电阻将会增大, 在相同氧化面积的情况下, 电流密度越大, 电压越高。随着电压的增大, 阳极氧化膜的孔径越来越大, 主要原因是氧化电压越大, 阻挡层越厚, 而多孔层的产生和增长与阻挡层密切相关<sup>[12-14]</sup>。随着电流密度的增大, 阻挡层的溶解能力越大, 所以在相同时间内, 氧化膜中产生的孔径越大。

由图 2 可知, 氧化电流密度由 2.5 A/dm<sup>2</sup> 增加到 4.0 A/dm<sup>2</sup> 时, 氧化膜的孔径由 40 nm 增加到 90 nm; 当氧化电流密度高于 3.0 A/dm<sup>2</sup> 时, 膜层表面的孔隙明显增加, 纳米级空洞增多。这是因为微孔的电阻小, 阳极氧化反应在孔底部进行, 当通过微孔的电流密度增大时, 热量从内部扩散到外部很困难, 因此热量会集聚, 导致孔底部的温度升高, 孔径增大。孔径越大, 纳米级空洞越多, 氧化膜越容易被腐蚀。所以当氧化电流密度高于 3.0 A/dm<sup>2</sup> 时, 膜层的耐蚀性较差, 这与上述极化曲线的结果相一致。

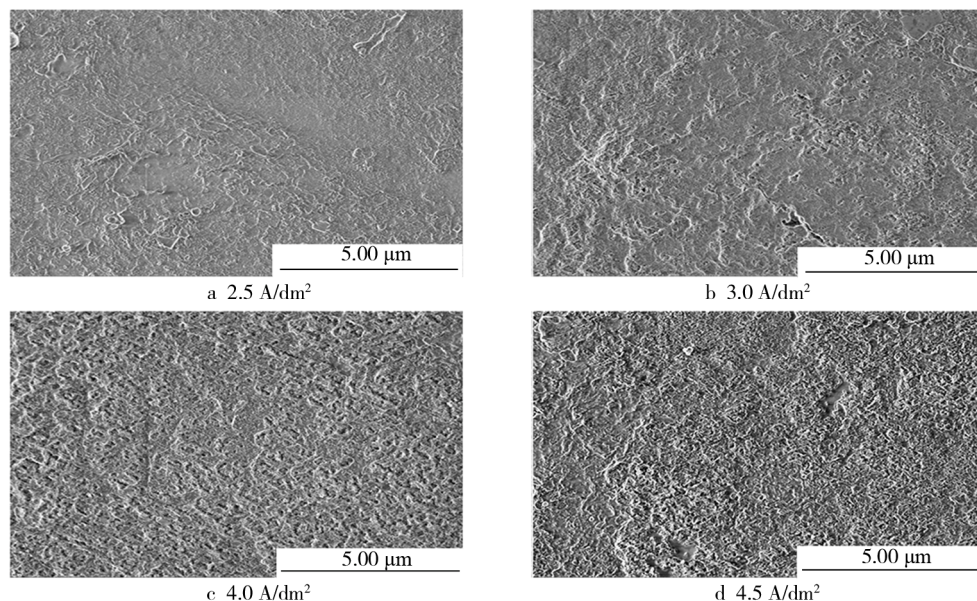


图 2 不同电流密度下氧化膜的表面形貌 (氧化时间 40 min, 室温)

Fig.2 Surface morphology of anodized layers under different current density (oxidization time of 40 min, room temperature)

由图 3 可知, 当阳极氧化时改变电流密度, 氧化膜的晶相会受到较大的影响。氧化时间为 40 min、电流密度为 2.5~4.5 A/cm<sup>2</sup> 时, 氧化膜表面  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相的峰强度变化较明显。电流密度为 2.5 A/cm<sup>2</sup> 时,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相峰的强度最高, 说明该电流密度最有利于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成。随着电流密度的增加,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相峰的强度有所下降, 但随着电流密度的增大,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相逐渐增强, 见图 3。由于  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属于六方晶系, 在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构中, 氧离子占据密排六方节点的位置, 铝离子填充在八面体间隙中, 晶体排布较致密, 所以此晶相的存在使膜层的硬度较高, 表面

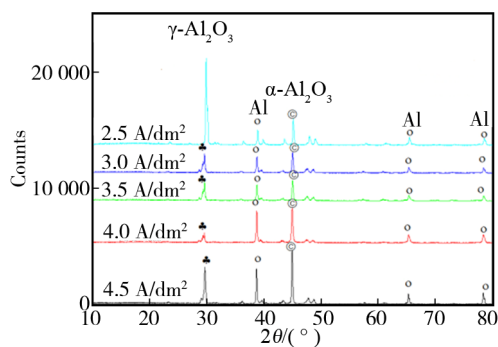


图 3 不同电流密度下氧化膜的 XRD 图

Fig.3 XRD image of anodized films under different current density



形貌表现为膜层较致密。而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  属于等轴晶系，密度比  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  略低，为  $3.47\text{ g/cm}^3$ 。在此晶系中，氧负离子按面心立方密堆积方式排列，铝离子分布在尖晶石的其他位置，膜层中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的存在使膜层硬度增加，表面形貌更致密，无疏松现象。对比氧化膜显微硬度可知，当电流密度为  $4.5\text{ A/cm}^2$  时，氧化膜硬度最高，这是因为氧化膜表面  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相增强，与显微硬度测试相符合。

2.2 氧化时间对 2024 铝合金阳极氧化膜的影响

在表 1 所示的阳极氧化溶液中对 2024 铝合金进行阳极氧化，控制电流密度为  $2.5\text{ A/cm}^2$  不变，改变氧化时间制得一系列阳极氧化膜。表 3 为不同氧化时间下氧化膜的厚度与硬度，可知在电流密度相同的情况下，2024 铝合金氧化膜的显微硬度和膜层厚度随时间的增加而增加。

当电流密度为  $2.5\text{ A/dm}^2$  时，不同阳极氧化时间所得到的阳极氧化膜的极化曲线见图 4，可知随着硬质阳极氧化时间的增大，膜层的耐蚀性相差不大。自腐蚀电位先正向偏移，阳极氧化膜的耐腐蚀性略增强<sup>[15]</sup>，当氧化时间达到 50 min 时，自腐蚀电位最正，为  $-0.6\text{ V}$ ；当氧化时间继续增加时，氧化膜的自腐蚀电位负向移动，膜层的耐蚀性略降低。相对之下，在电流密度为  $2.5\text{ A/dm}^2$ 、氧化时间为 50 min 时，氧化膜的耐腐蚀性最好。

由图 5 可知，通过阳极氧化处理后，纳米级的孔洞会出现在铝合金表面，随着氧化时间的增加，孔径

和孔隙的变化不大，膜层孔径为 40 nm 左右。极化曲线的测试结果可知，不同氧化时间下的膜层的耐蚀性相差不大，基本一致。

表 3 不同氧化时间膜层的硬度和厚度  
Tab.3 Hardness and thickness of anodized films being anodized for different time

时间/min	显微硬度（HV）	厚度/ $\mu\text{m}$
20	110.6	4.2
30	170.3	4.5
40	180.2	4.8
50	186.9	5.8
60	346.9	6.5

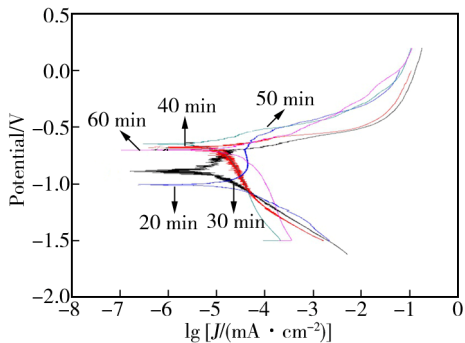


图 4 不同氧化时间得到的 2024 铝合金阳极氧化膜的极化曲线（电流密度  $2.5\text{ A/dm}^2$ ，室温）  
Fig.4 Polarization curves of 2024 Al alloy anodized layers being anodized for different oxidation time (current density of  $2.5\text{ A/dm}^2$ , room temperature)

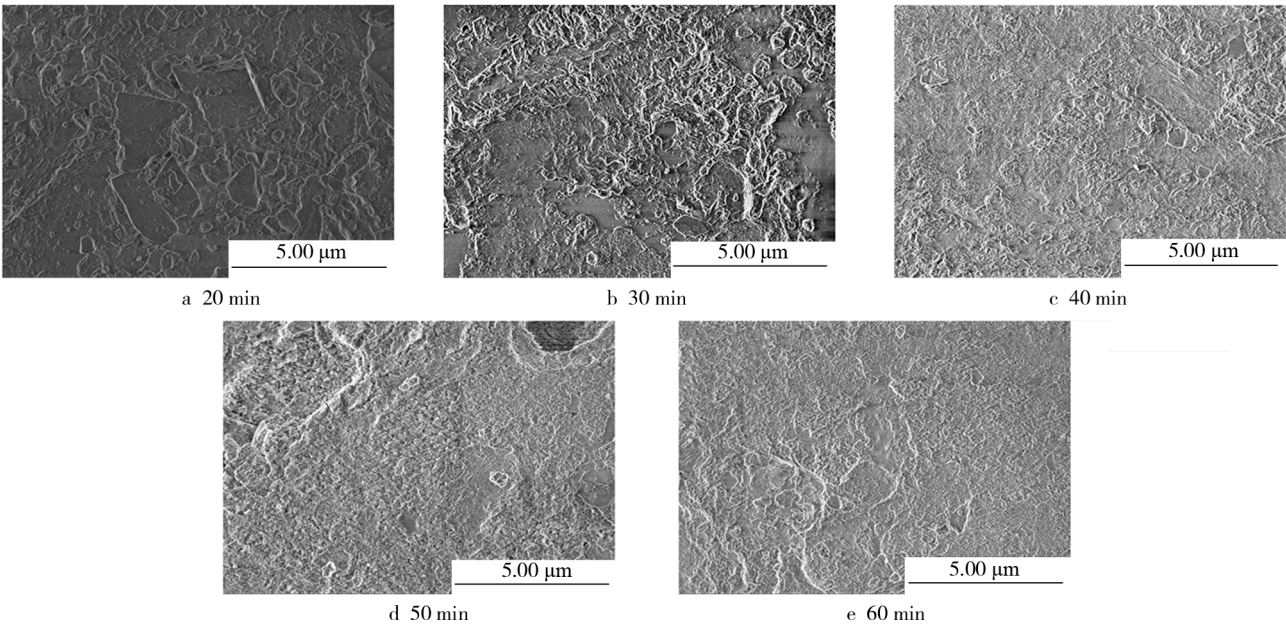


图 5 不同氧化时间下的 2024 铝合金阳极氧化膜表面形貌（电流密度  $2.5\text{ A/dm}^2$ ，室温）  
Fig.5 Surface morphology of 2024 Al alloy anodized layers being anodized for different oxidation time (current density of  $2.5\text{ A/dm}^2$ , room temperature)

### 3 结语

1) 制得的氧化膜的主要组成为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。

2) 随着电流密度及氧化时间的增大, 氧化膜层的硬度及厚度随之增大, 最大硬度和厚度分别为 372.3HV、6.8  $\mu\text{m}$ 。

3) 固定氧化时间为 40 min, 当电流密度为 3.0 A/dm<sup>2</sup> 时, 氧化膜的自腐蚀电位最正, 为 0.0 V, 其耐蚀性最好。

4) 固定电流密度为 2.5 A/dm<sup>2</sup>, 当氧化时间为 50 min 时, 氧化膜的自腐蚀电位最正, 该系列中该条件下的氧化膜耐蚀性最佳。

#### 参考文献:

- [1] 莫伟言. 铝和铝合金常温脉冲硬质阳极氧化工艺研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.  
MO Wei-yan. Study on Pulse Hard Anodizing Processing for Aluminum and Aluminum Alloy[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2010.
- [2] 杨笠, 周培山. 铝及其合金阳极氧化膜形成机理研究[J]. 信息记录材料, 2016, 17(4): 146-148.  
YANG Li, ZHOU Pei-shan. Study on the Formation Mechanism of Anodic Oxide Films on Aluminum and Its Alloys[J]. Information Technology Material, 2016, 17(4): 146-148.
- [3] 陈亮, 陈松, 冒爱荣. 铝合金阳极氧化工艺条件的优化[J]. 广州化工, 2015, 43(23): 128-129.  
CHEN Liang, CHEN Song, MAO Ai-rong. Optimization of Process Conditions of Aluminum Alloy Anodic Oxidation[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(23): 128-129.
- [4] 夏海渤, 毛祖国, 张德忠. 铝合金高耐蚀复合钝化膜的制备及性能[J]. 材料保护, 2016, 49(7): 52-55.  
XIA Hai-bo, MAO Zu-guo, ZHANG De-zhong. Preparation and Properties of High Corrosion Resistant Composite Passivation Film on Aluminum Alloy [J]. Material Protection, 2016, 49(7): 52-55.
- [5] 刘哲. 铝合金在碱性介质中着色工艺和膜层耐蚀性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.  
LIU Zhe. Study on the Aluminum Alloy Coloring in Alkaline Solution and Corrosion Resistance of Colored Films[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [6] 时军. 6063 铝合金阳极氧化耐蚀性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2013.  
SHI Jun. Research on the Corrosion Resistance of 6063 Aluminum Alloy Anodic Oxidation[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2013.
- [7] CANDAN S, UNAL M, KOC E. Effect of Titanium Addition on Mechanical and Corrosion Behaviors of AZ91 Magnesium Alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 1958-1963.
- [8] 姚轩. 浅谈化学材料的表面处理[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2014(5): 26.  
YAO Xuan. Discussion on the Surface Processing Chemicals[J]. China Petroleum and Chemical Industry Standards and Quality, 2014(5): 26.
- [9] 张培. 铝合金阳极氧化膜结构、制备工艺及显微硬度的关系研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.  
ZHANG Pei. Study on the Relation of Aluminum Alloy Anode Oxidation Membrane Structure, Preparation Process and Microhardness[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Industry, 2013.
- [10] 孟栋. 稀土对铝合金硫酸-草酸阳极氧化的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.  
MENG Dong. The Influence of Rare Earth on Anodic Oxidation of Aluminum Alloy in Sulfuric Acid-oxalic Acid[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [11] 郭艳, 董国君, 王桂香, 等. 柠檬酸钠对 AD31 镁合金阳极氧化膜耐腐蚀性的影响[J]. 轻金属, 2008(3): 47.  
GUO Yan, DONG Guo-jun, WANG Gui-xiang, et al. Effects of Sodium Citrate on Performance of Anodic Films on AZ31 Mg Alloy[J]. Light Metals, 2008(3): 47.
- [12] 李鑫庆, 余静琴, 谢蕴丹. 铝及其合金阳极氧化的最新进展[J]. 金属加工(热加工), 2005, 13(9): 19-23.  
LI Xing-qing, YU Jing-qin, XIE Yun-dan. Recent Advance of Aluminum and Its Alloy Anodic Oxidation[J]. Machinist Metal Cutting (Heat Treatment), 2005, 13(9): 19-23.
- [13] SULLIVAN J P O, WOOD G C. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminum [J]. Proceeding of the Royal Society London A, 1970, 317: 511-543.
- [14] 滕敏, 李垚, 赫晓东. 铝合金材料表面改性研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2014, 12(3): 12-17.  
TENG Min, LI Yao, HAO Xiao-dong. Recent Advance of Surface Modification of Aluminum Alloys [J]. Aerospace Material Process, 2014, 12(3): 12-17.
- [15] 方北龙. 常温和低温下铝的阳极氧化研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 51-52.  
FANG Bei-long. Research on Auminum Anodizing at Ordinary and Low Temperatures[J]. Surface Technology, 2006, 35(2): 51-52.