

添加剂对铝合金阳极氧化膜形成的影响

许 旋* 罗 一帆

(华南师范大学化学系 广州 510630)

摘 要 研究 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 等不同离子和有机物对铝合金氧化膜的作用. 结果表明,在基液中添加阳离子、阴离子和有机物(酒石酸、柠檬酸、苹果酸等)对氧化膜厚度和硬度都有不同程度的提高,有机物的作用尤其显著,而三者的组合可作为铝合金阳极氧化宽温添加剂. 电镜结果显示, 35°C 下硫酸基液中形成的氧化膜松散而不致密,氧化膜厚度和硬度都较低,而加入宽温添加剂于硫酸基液中,由于宽温添加剂有减缓氧化膜溶解的作用,使氧化膜在较高温度下也能形成较厚和较硬的氧化膜.

关键词 铝合金, 阳极氧化膜, 添加物

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002) 04-0355-04

铝合金阳极氧化膜已广泛地应用于防腐、表面装饰、过滤薄膜,此外 Al_2O_3 膜上电沉积某些金属,可用作垂直磁记录材料^[1]. 目前铝合金的阳极氧化,一般采用硫酸阳极氧化工艺,形成的氧化膜层较厚,硬度较高,电解液成分简单,操作方便. 但在生产中要求电解液的温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的范围内,而电解液的温度高于 25°C 时,氧化膜会变得疏松,氧化膜薄而脆,硬度小,耐磨性差. 为了控制电解液的温度,通常采用冷水机组对电解液进行降温,以保证氧化膜的质量. 因此,投资大,耗电量多. 为了降低成本,人们对铝合金阳极氧化的宽温添加剂进行了研究,然而这些添加剂只能在 25°C 以下才能使用,在较高温度时所形成的氧化膜的厚度和硬度都无法达到要求. 为此,本文采用扫描电子显微镜研究了在 35°C 下形成的氧化膜,结合氧化膜的厚度和硬度,探讨了阳离子 (Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 等)、阴离子 (PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 等)和一些有机物(酒石酸、柠檬酸、苹果酸等)对阳极氧化得到的氧化膜性能的影响,为进一步研究铝合金阳极氧化宽温添加剂提供参考数据.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验用 6063 型铝合金,试剂和药品均为工业品级,阳极氧化宽温添加剂为我们自制.

可控硅整流电源,恒温水浴; HX-1 型显微硬度计, KY-1000 B 型 SEM 扫描电镜(带有电子探针).

1.2 铝合金氧化膜制备

按照铝合金生产企业的一般工艺,在阳极氧化槽内分别加入不同类型的添加剂,并在不同的温度下制备铝合金氧化膜.

1.3 阳极氧化膜的厚度和硬度测定

参照有关覆盖层横断面显微镜测厚和显微硬度实验方法的国家标准^[2,3],用显微硬度计测量氧化膜的厚度(W)和硬度(Hv),各测 10 点取平均值,所用载荷为 0.392~0.588 N.

2 结果与讨论

2.1 添加剂对氧化膜的作用

硫酸作基液时,膜厚和硬度随着硫酸浓度的提高而下降,表明硫酸对氧化膜的溶解作用随浓度的增加而加快. 因此,要增加膜厚和硬度,应用较低的硫酸浓度. 然而,硫酸浓度低时由于稀溶液的电阻较大,以及反应产生的热较多,引起阳极及表面溶液温度升高过快,使硫酸溶解作用加快,不利于膜的生

长. 所以,单纯利用降低硫酸浓度来提高膜厚和硬度是不可取的^[2,3]

以浓度为 100 g /L的硫酸电解液为基液,在阳极电流密度为 1.5 A/dm²,电解时间为 1.5 h的条件下,测得不同温度时所得氧化膜的厚度(图 1曲线 1)和硬度(图 2曲线 1). 结果表明,在低温时,得到的氧化膜的厚度较厚而硬度也较大,但随着温度的升高,厚度和硬度明显下降;在 35℃时,氧化膜的厚度降至 13μ m,而硬度也只有 163 HV. 因此,在温度较高时,无法得到较厚和硬度较大的氧化膜.

2.1.1 阳离子的作用 在 100 g /L的硫酸电解液基液中,加入阳离子 Na⁺、K⁺、Fe³⁺、Ni²⁺和稀土离子,在阳极电流密度为 1.5 A/dm²,电解时间为 1.5 h的条件下,测得不同温度时所得氧化膜的厚度(图 1)和硬度(图 2). 结果发现,在低温时,得到的氧化膜的厚度和硬度都比不加宽温添加剂的基液稍大一些,随着温度的升高,厚度和硬度下降,其曲线的变化规律大致相同.

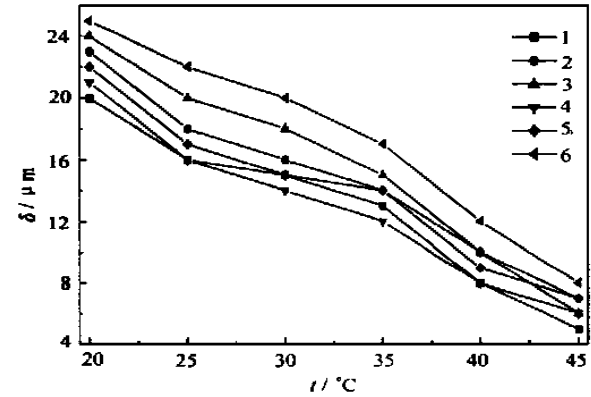


图 1 阳离子对氧化膜厚度的影响

Fig. 1 Effects of cations on the thickness of oxidation film

1. none; 2. Ni²⁺; 3. Fe³⁺; 4. Na⁺; 5. K⁺; 6. rare earth ion

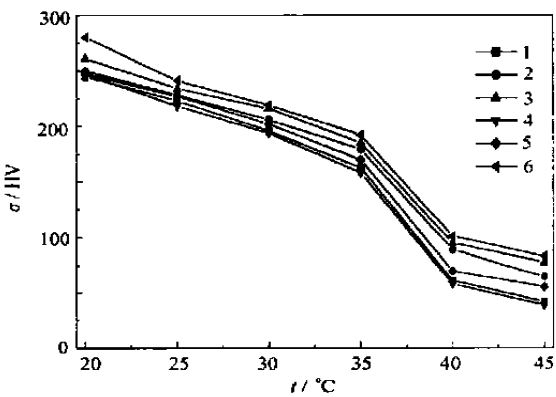


图 2 阳离子对氧化膜硬度的影响

Fig. 2 Effects of cations on the hardness of oxidation film

curve 1~ 6 see Fig. 1

阳离子对阳极氧化膜形成的作用主要是利用阳离子的导电性,增强电解液在阳极氧化时的导电能力,提高电流密度,加快成膜速度. 同时,阳离子还参与成膜过程,用电子探针分析其所形成的氧化膜膜的化学成分,发现溶液中添加的阳离子都存在于氧化膜内. 从图 1和图 2来看,稀土离子对氧化膜的厚度和硬度增加得较多,可能与膜层的元素组成有关. 此外,由于各种离子的化学性质不同,其对氧化膜形成作用也有所不同,如 Fe³⁺与有机物混合组成添加剂,能有效地抑制硫的析出^[4]. 提高膜层质量,增加膜厚,可提高氧化温度. Al³⁺在电解液中则不能太少或太多,太少会使氧化膜溶解速度加快,无法获得好的氧化膜;太多会使氧化膜出现烧伤和封闭后变黑等现象,一般控制在 10 g /L以内. Ca²⁺、Mg²⁺对氧化膜均无明显的影响,而 Cu²⁺则会使氧化膜发暗、变粗.

2.1.2 阴离子的作用 在 100 g /L的硫酸电解液基液中,加入 PO₄³⁻、C₂O₄²⁻、CrO₇²⁻、S₂O₈²⁻和 SO₃²⁻等阴离子,在上述相同条件下,测得不同温度所得氧化膜的厚度(图 3)和硬度(图 4). 从其厚度和硬度随温度的变化曲线可知,与阳离子对氧化膜作用的变化是相似的,所不同的是在低温时,得到的氧化膜的厚度和硬度都比不加宽温添加剂的基液的大得多,随着温度的升高,厚度和硬度降低较慢,说明阴离子在高温时对提高氧化膜的厚度和硬度比阳离子的作用要强.

在含有磷酸盐和重铬酸盐的电解液体系中,用电子探针对其氧化膜的化学成分分析表明,氧化膜中含有较多的磷和铬元素,说明溶液中的磷酸根和重铬酸根都参与成膜反应,从而影响氧化膜层的性能. S₂O₈²⁻和 Cr₂O₇²⁻具有氧化性,在参与成膜过程中,对铝金属表面产生化学作用,加速了成膜的速度.

2.1.3 有机物的作用 在相同条件下,加入有机物后,测得不同温度所得氧化膜的厚度(图 5)和硬度(图 6). 表明在高温时有机物对提高氧化膜的厚度和硬度作用强于阳离子和阴离子的作用.

有机物的作用是由于有机物参与了膜的形成和吸附于膜的表面,阻碍了硫酸向铝表面的扩散,并且能与氢离子产生较强的缔合作用,从而减缓了因阳极附近溶液中硫酸和氢离子等酸性提高而增强了氧

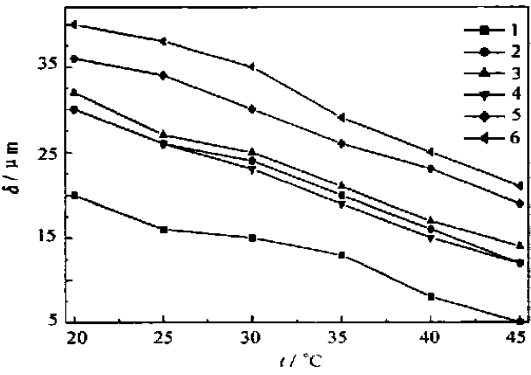


图 3 阴离子对氧化膜厚度的影响

Fig. 3 Effects of anions on the thickness of oxidation film

1. none; 2. PO_4^{3-} ; 3. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 4. SO_4^{2-} ; 5. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 6. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

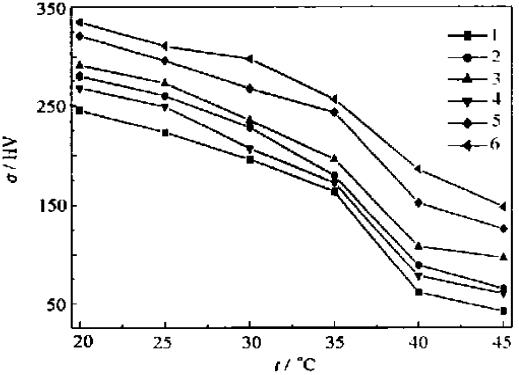


图 4 阴离子对氧化膜硬度的影响

Fig. 4 Effects of anions on the hardness of oxidation film

curve 1~6 see Fig. 3

化膜的化学溶解作用. 在研究的 5 种有机物中, 由于它们的化学结构不同, 对膜的吸附作用和缔合作用! 同, 所形成的膜的厚度与硬度也不一样. 此外, 这些有机物对电解液有络合作用, 使溶液中的容忍量提高, 氧化液的寿命延长.

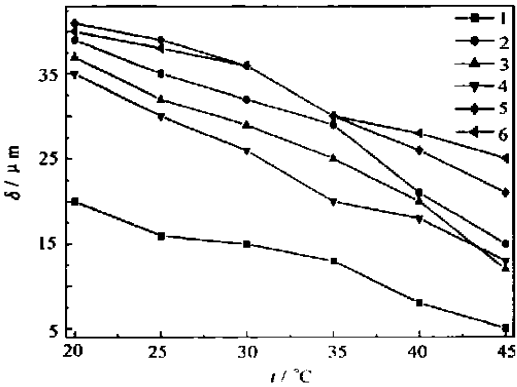


图 5 有机物对氧化膜厚度的影响

Fig. 5 Effects of organic substances on the thickness of oxidation film

1. none; 2. tartaric acid; 3. citric acid; 4. malic acid; 5. lactic acid; 6. glycerine

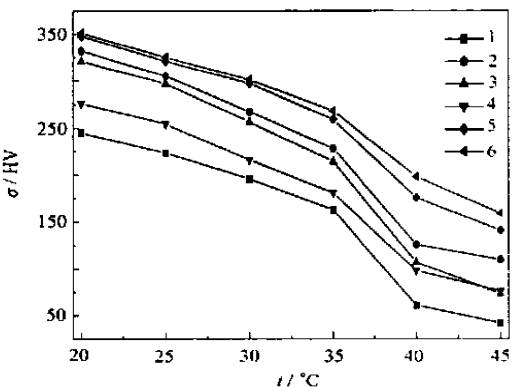


图 6 有机物对氧化膜硬度的影响

Fig. 6 Effects of organic substances on the hardness of oxidation film

curve 1~6 see Fig. 5

根据以上阳离子、阴离子和有机物对氧化膜的作用, 我们设计了含有上述 3 类物质的复合型阳极氧化宽温添加剂. 实验结果表明, 在硫酸基液中加入这种添加剂, 可将其生产工艺的温度提高, 而保证其氧化膜的厚度和硬度达到一定数值, 为此可以为企业节省制冷设备和高压整流设备的投资, 节约电能.

2.2 氧化膜扫描电镜分析

为了观察氧化膜在不同条件下形成的微观结构, 用电镜扫描方法对氧化膜进行了分析, 结果示于图 7. 图 7a 是 20°C 时不加任何添加剂形成的阳极氧化膜 (样品 1), 图中可见, 氧化膜具有明显的多边形孔的结构, 孔上略有一些絮状物质; 图 7b 是 35°C 时不加任何添加剂形成阳极氧化膜 (样品 2), 其氧化膜多边形孔结构只能隐约可见而不明显, 孔上分布了大量絮状物质, 这些物质已明显地溢出了孔口, 互相之间连成一片, 这种结构的形成可能是其氧化膜厚度和硬度明显下降的原因; 而图 7c 为样品 3 在 35°C 时加有复合型添加剂阳极氧化膜的结构, 与前二者具有明显的差别, 其氧化膜孔的结构明显而致密, 孔的周围只有很少絮状物质, 因此其氧化膜的性能 (厚度和硬度) 明显优于前者.

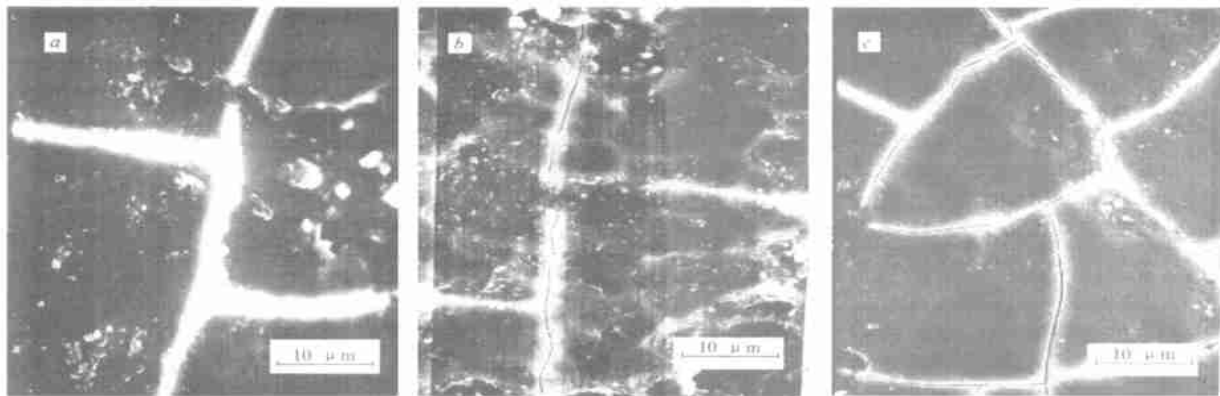


图 7 样品的电镜扫描照片

Fig. 7 SEM photos of oxidation film samples

a. prepared at 20°C, without any additives; b. prepared at 35°C, without any additives;
c. prepared at 35°C, with addition of complex additives

铝合金阳极氧化膜的形成是通过隧道效应控制过程、离子迁移控制过程和多孔层的形成与生长过程 3 个不同但相互联系、相互影响的过程而形成的^[5],在氧化膜形成过程中,与温度、溶液组分和浓度等有关. 温度的升高,加快氧化膜的生长和溶解. 加入添加剂,其中的某些成分吸附在新生成的氧化膜上,阻滞了硫酸分子向阳极表面的扩散,而有机物对阳极反应生成的 H^+ 离子有较强的缔合作用,降低了阳极表面氧化膜附近溶液的酸性,致使氧化膜的溶解得以减缓,从而在较高温度下能形成较厚和较硬的氧化膜.

参 考 文 献

- 1 ZHU Zu-Fang (朱祖芳). *Electropl & Finish* (电镀与涂饰) [J], 1999, **18**(1): 40
- 2 ZHANG Zhen-Bang (张振帮), OUYANG Xin-Ping (欧阳新平). *Mater Protect* (材料保护) [J], 1996, **29**(1): 19
- 3 YAO Jin-Gui (姚金贵). *Mater Protect* (材料保护) [J], 1992, **25**(1): 29
- 4 ZENG Ling-San (曾凌三), CHENG Yu-Feng (程玉峰), ZENG Jian-Hong (曾建红). *Electropl & Refin* (电镀与精饰) [J], 1994, **16**(1): 4
- 5 WANG Wei (王为), ZENG Shu (曾曙), GUO He-Tong (郭鹤桐). *Electropl & Refin* (电镀与精饰) [J], 1997, **19**(4): 13

Effects of Additives on the Oxidation Film of Al Alloy

XU Xuan^{*}, LUO Yi-Fan

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510630)

Abstract The effects of cations, anions and organic substances on the structure and property of oxidation films of Al alloy have been investigated. The results showed that the thickness and hardness of the oxidation films can be increased by adding the additives at 35°C. The mixture or complex of the above substances can be as complicated additives for oxidation film of Al alloy at medium temperature. The structure of oxidation film formed at 35°C with complicated additives was fine and close in texture. The property of oxidation film of Al alloy in the solution with organic substance additives is the best and that with cation additives is the worst.

Keywords Al alloy, oxidation film, additives