

文章编号: 1001-3849(2003)01-0004-03

铝合金不对称正负脉冲硬质阳极氧化研究

徐存荣, 周海晖, 罗胜联, 陈金华, 旷亚非

(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 采用不对称正负脉冲电流方法对 LF21 铝合金硬质阳极氧化进行了研究, 结果表明, 当脉冲阳极电流与阴极电流比为 5: 1, 阳极与阴极电流周期比为 5: 1, 平均氧化电流密度为 2.5 A/dm² 时, 所获得的膜层显微硬度大于 500 HV, 膜层表面光滑致密。与直流或直流叠加脉冲阳极氧化相比, 不对称正负脉冲硬质阳极氧化技术具有成膜速度快、膜层硬度高、电解温度范围宽、能耗少等优点。

关键词: 铝合金; 硬质阳极氧化; 不对称正负脉冲电流

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A

A Study on Aluminum Alloys Hard Anodizing Using Asymmetric Pulse Current

XU Cun-rong, ZHOU Hai-hui, LUO Sheng-lian, CHEN Jin-hua,
KUANG Ya-fei

(Chemistry & Chemical Engineering School, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract Hard anodizing process of LF21 aluminum alloy using asymmetric pulse current method was studied. The results showed that the films obtained have microhardness more than 500 HV and their surface is smooth and compact when both the ratio anodic current to cathodic current and the ratio of anodic duration to cathodic duration were 5: 1, and the average anodic current density was 2.5 A/dm². Compared with DC method and DC overlapping pulse current method, the films prepared by asymmetric pulse current method have the advantages such as a rapid depositing rate, a wide scope of electrolysis temperature, high hardness of the films and low energy consumption of the process.

Key words aluminum alloys; hard anodic oxidation; asymmetric pulse current

硬质阳极氧化是一种提高铝及其合金材料表面硬度和耐磨耐蚀性能的有效电化学处理法。早期铝的硬质阳极氧化一般是在低温 (0~ -20°C) 和低质量

分数酸液 (如 < 10% H₂SO₄) 以及强搅拌条件下实现的。这种方法工艺条件较苛刻, 膜层生长速度慢, 能耗大, 生产成本低。目前对铝合金硬质阳极氧化技术

收稿日期: 2002-08-05

作者简介: 徐存荣 (1976-), 男, 浙江玉环人, 1994-1999 湖南大学腐蚀与防护专业本科生。

改进的方法有: 1)在电解质溶液中添加一些可降低膜层溶解速度的化合物,如在硫酸电解液中添加草酸、磺基水杨酸、苹果酸、酒石酸或甘油、三乙醇胺等多元醇及其衍生物,以改善铝阳极氧化时的界面状态,降低膜的溶解速度和孔隙率,从而使硬质阳极氧化的温度提高到 $5\sim 20^{\circ}\text{C}$ 甚至更高^[1-3]。2)变传统的直流氧化为脉冲氧化或直流叠加脉冲氧化。脉冲电源的引入给铝的阳极氧化带来了较大的变革。氧化膜电阻较大,电流通过易产生大量的焦耳热而促进膜的化学溶解,因此直流氧化时一般不宜通过较大的氧化电流;而脉冲氧化可通过调整占空比和峰值电流,在瞬间给出很大的氧化电流,但因电流的非连续性,氧化产生的热量可通过氧化间隙由强搅拌的电解液将热量带走,从而达到降低膜的溶解速度,提高氧化液温度的目的^[4,5]。本文采用不对称正负脉冲电流方法对铝合金进行硬质阳极氧化,发现在铝合金的阳极氧化中,当在负向施加少量阴极电流,不仅可使阳极氧化膜的硬度提高,同时还可大幅度减少氧化过程的能耗。

1 实验方法与材料

1.1 仪器与材料

LF21(3003)铝合金 $5\text{ cm}\times 10\text{ cm}$, 试验所用试剂均为化学纯,所有溶液均用蒸馏水配制。氧化电源为 HL-2000多波形可控硅整流器;自制 200L 电解槽, 3.7 kW 制冷系统和自动温控系统控制溶液温度。采用 7503 涡流测厚仪(厦门第二电子仪器厂)测量膜厚和采用 HX-1000 显微硬度计(上海第二光学仪器厂)测量膜层硬度。

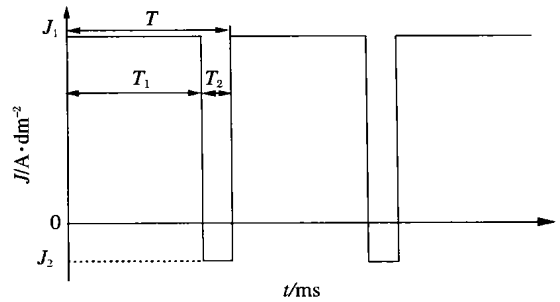
1.2 硬质阳极氧化过程

将 LF21 铝合金试样经抛光轮打磨至镜面光亮,碱性化学去油(NaOH 45 g/L, Na_2CO_3 25 g/L, Na_3PO_4 45 g/L, 45°C , 30~50 s),水洗后酸液中中和(HNO_3 100 g/L, 室温, 20~30 s),水洗备用。

为进行比较研究,硬质阳极氧化分三种电流波形进行,除直流外,正负不对称脉冲和直流叠加脉冲电流波形分别见图 1,图 2。

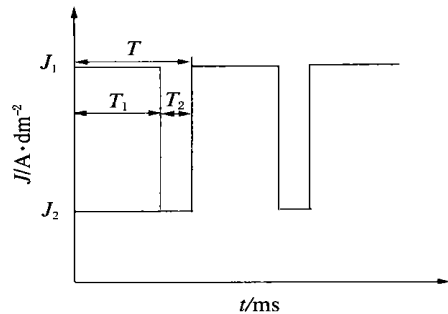
氧化时电流增加方式为 0~30 s 软启动,电流由 0 线性上升至 $0.5\text{ A}/\text{dm}^2$,之后每 2 min 增加 $0.5\text{ A}/\text{dm}^2$,至第 8 min 增加至最大值。硬质阳极氧化电解液配方为: H_2SO_4 200 g/L, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, Al^{3+} 5 g/L。直流与直流叠加脉冲波形氧化时

的电解液温度为 2°C , 不对称正负脉冲为 $8\sim 14^{\circ}\text{C}$ 。上述所有波形的平均氧化电流密度为 $2.5\text{ A}/\text{dm}^2$, 氧化时间 40 min。



$$T = 120\text{ ms}, T_1 = 5T_2 = 100\text{ ms}, J_1 = 5J_2 = 3\text{ A}/\text{dm}^2$$

图 1 不对称正负脉冲电流波形示意图



$$T = 120\text{ ms}, T_1 = 3T_2 = 90\text{ ms}, J_1 = 3J_2 = 3.0\text{ A}/\text{dm}^2$$

图 2 直流叠加脉冲电流波形示意图

1.3 氧化膜后处理

将硬质阳极氧化后的氧化膜作常温封闭处理,市售 YL103 封闭剂 8 g/L,控制 Ni^{2+} 2.0~2.2 g/L, F^- 1.0~1.2 g/L, 20 min, $26\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。经封闭的硬质阳极氧化膜,再经抛光轮抛光至镜面以备作性能检测。所有试验数据均为 3 片硬质阳极氧化试样的平均测试结果。

2 结果与讨论

2.1 膜厚与硬度

实验测得三种不同阳极氧化波形得到的硬质氧化膜的平均厚度(取 8 点的平均值)均在 $33\sim 35\mu\text{m}$ 之间,表明氧化膜的厚度只与阳极氧化的平均电流密度和氧化时间有关,而与电流波形关系不大。

膜层显微硬度测量结果表明,直流氧化膜的平均显微硬度为 428 HV,直流叠加脉冲电流波形氧化膜的平均显微硬度为 451 HV,而不对称正负脉冲电流波形在不同温度下氧化膜的显微硬度如表 1 所示。由表 1 可知,采用不对称正负脉冲电流对

LF21铝合金进行硬质阳极氧化,即便是在较高的槽液温度下(8~14℃)也可获得比低温(2℃)条件下直流或直流叠加脉冲电流氧化具有更高显微硬度的硬质氧化膜

表 1 不同温度下不对称正负脉冲电流氧化膜的显微硬度

氧化温度 (°C)	8	10	12	14
膜平均显微硬度 (HV)	582	554	527	493

2.2 不同电流波形氧化时的槽压与电能消耗比较

由于硬质阳极氧化膜层致密,随着氧化时间增加,膜层不断加厚,膜电阻也不断增加,导致槽电压不断上升。测量结果表明,采用直流或直流叠加脉冲电流氧化时,8 min槽压均为 20 V,40 min氧化结束时,槽压为 70 V。不对称正负脉冲电流氧化槽压与时间的关系见表 2

表 2 不同温度下不对称正负脉冲电流氧化槽压与时间的关系

氧化温度 (°C)		8	10	12	14
8 min	正半波电压 (V)	22	21	20	20
	负半波电压 (V)	1	1	1	1
40 min	正半波电压 (V)	39	36	34	33
	负半波电压 (V)	2	2	1	1

由上述测量结果可知,采用直流或直流叠加脉冲电流氧化时,平均槽压约为 45 V,而 10℃时不对称正负脉冲电流氧化的平均槽压为 28 V,由此可知,采用不对称正负脉冲电流进行硬质阳极氧化较常规硬质阳极氧化节能约 40%。

2.3 氧化膜的颜色与光泽度

低温硬质阳极氧化膜层一般呈深黑色,随着温度升高,颜色逐渐向黑灰、灰、浅灰方向变化。本试验结果表明,经不同电流波形硬质阳极氧化后,膜层颜色深度按以下规律递减:直流叠加脉冲→直流→不对称正负脉冲。不对称正负脉冲氧化膜颜色偏浅是由于氧化液温度较高所致。氧化膜经抛光轮抛光后,膜层的光泽性则是不对称正负脉冲氧化最好,直流叠加脉冲氧化次之,直流氧化最差。

2.4 对用不同电流波形硬质阳极氧化过程的讨论

铝阳极氧化反应为 Al 的阳极溶解同时伴随 Al₂O₃ 膜的形成,铝阳极上同时还会发生氧的析出和氧化膜的化学溶解等副反应。直流或直流叠加脉冲电流氧化过程铝表面只发生 Al₂O₃ 膜的形成和膜的化学溶解及氧的析出。而对于不对称正负脉冲电

流氧化,铝表面不但发生阳极氧化和相应的副反应,同时当电流为负半周时,由于阴极还原电流的通过,会发生析氢反应。由此可以推断,当电解电流由氧化变为还原电流时,铝表面由阳极变为阴极,溶液中的氢离子在电场力的作用下,将自本体进入多孔膜的膜孔底部,聚集于阻挡层/溶液界面,由于铝/氧化膜/溶液界面具有 n-p 接合性能而有整流作用,当与对极金属的接触是欧姆接触时,将使阴极还原电流易于通过,即当无其它物质还原时,膜孔底部将产生大量氢气析出^[6]。同时阴极电流还会使膜孔底部的阻挡层发生还原而减薄,以及将因氢离子迁入膜孔内,造成氢离子局部浓度增加而加快底部阻挡层的化学溶解使阻挡层减薄。鉴于瞬间阴极电流通过可能发生上述复杂的膜/溶液界面过程,则铝表面氧化膜会因周而复始的阴极电流使阻挡层减薄而减少膜电阻,最终减少因氧化电流通过而产生的界面焦耳热,同时大量氢气的析出也能快速将界面产生的焦耳热带走。由此可知,采用不对称正负脉冲电流对铝进行阳极氧化,只要阳/阴极电流比例和周期比例选择得当,就可以有效地减少因膜阻产生的焦耳热和使界面热量快速扩散,从而减少铝表面氧化膜的化学溶解速度,减少膜的孔隙率,提高膜层硬度,并减少氧化过程中的能耗。因此不对称正负脉冲电流硬质阳极氧化具有可在较高溶液温度条件下获得高硬度阳极氧化膜的作用。

3 结 论

不对称正负脉冲电流阳极氧化是一种新型铝合金硬质阳极氧化方法,其具有氧化温度范围宽,能耗少,膜层显微硬度高,表面状态好等优点。当控制脉冲阳极电流与阴极电流之比为 5:1,阳极与阴极电流周期比为 5:1,平均氧化电流为 2.5 A/dm²时,可使 LF21 铝合金在溶液温度较高的条件下,获得显微硬度大于 500 HV 的硬质氧化膜,并使氧化能耗降低 40% 左右。

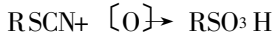
参考文献:

- [1] 梅天庆,王艳华,扬东升,等. 羧酸对铝合金中温阳极氧化的影响[J]. 电镀与精饰,1998,20(5): 1-5.
- [2] 金泽. 活塞用锻铝合金 LD7 硬质阳极氧化工艺[J]. 腐蚀科学与防护技术,2000,12(2): 121-122.

(下转第 9 页)

反应产率高,但成本也高

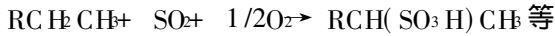
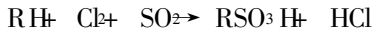
2.6 某些氧化剂的氧化磺化



这类反应的产物有甲基磺酸^[10,11]等。

以氧化剂作为磺化剂可一步制得高纯度的有机磺酸

2.7 其它一些反应



这类反应的产物有一些是清洗剂中的烷基磺酸等。

以二氧化硫、氯气和二氧化硫、氧气为磺化剂的反应,它们反应活泼性低,需催化剂,但它可以使饱和烷烃直接引入磺酸基。

从以上列举的磺化反应中可以看出: 1)某些反应产物可通过不同的磺化剂反应而得到,如 $\text{PP-SO}_3\text{H}$, 十二烷基硫酸钠,某些芳香烃磺化剂,羟乙基磺酸钠等; 2)某些反应产物可以用不同的原料通过不同的磺化反应制得,如甲基磺酸等; 3)有些磺化试剂在一定条件下性能相近,如氯磺酸,一定浓度的发烟硫酸。

因此在实际生产中,应根据生产条件的难易程度,收率的高低,采用最佳的磺化途径以实现高质量,高产率,低成本。

3 结 语

磺酸基团有它特有的性能和作用,磺化产物无论在电镀中的前处理还是后处理,以及各种电镀中的光亮剂,甚至基础液的组成都有广泛的应用。对于

电镀领域工作人员来说,磺化反应值得深入探讨,研究。本文只对我们所涉及到的各类磺化反应作了扼要的概括,供相关的人士参考。

参考文献:

- [1] 姚蒙正,程伯柏,王家儒,等. 精细化工产品合成原理 [M]. 北京: 中国石油出版社, 1992. 181, 193.
- [2] 谢原寿,柳金丰,刘卫湘,等. 新型氯化钠镀锌光亮剂研制 [J]. 电镀与环保, 1998, 18(2): 3-6.
- [3] 曾华梁,吴仲达,陈钧武,等. 电镀工艺手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 158.
- [4] 严钦元. 现代电镀与表面精饰添加剂 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 149-150.
- [5] 顾慰中. 高油点氯化物镀锌光亮剂载体的合成 [J]. 电镀与精饰, 1995, 17(7): 14-16.
- [6] John Derek rushmere, Wilmington. Acid nickel electroplating additive therefore and method of making said additive [P]. 美国专利: US 4062738, 1977-10-13.
- [7] Wolf-Dietor Willmund, Wennemar Strauss, Dusseldorf-Holthause *et al.* Acid nickel electroplating bath and processes [P]. 美国专利: US 3314868, 1963-5-15.
- [8] 刘红霞,蔡志华. 丙炔基磺酸钠的合成及其在电镀中的应用 [J]. 材料保护, 1996, 29(5): 26.
- [9] Luss, Kurt, De Martin *et al.* Electroplating additives [P]. 美国专利: US 4067785, 1978-1-10.
- [10] 谷传香,林举才,丛维民,等. 一种制备甲烷磺酸的方法 [P]. 中国专利: CN96115789. 97-11-19.
- [11] 刘祖武,李伟国,范哲夫,等. 多效添加剂甲磺酸的制备及其机理探讨 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 1998, (3): 53-57.

(上接第 3页)

- [6] 文光男,刘希柏. 锌基涂层的电化学行为和防锈机理 [J]. 材料保护, 1998, 31(2): 8-9.
- [7] Michel Fourez, Dr Frédéric Gheno, Peter E White.

(上接第 6页)

- [3] 刘爱民,刘成林,吴厚昌. 铝合金常温硬质阳极氧化新工艺 [J]. 表面技术, 1993, 22(5): 218-221.
- [4] 阮阳屏. 铸铝合金脉冲硬质阳极氧化 [J]. 电镀与环保, 1994, 14(4): 22-23.
- [5] 李素琴,段治范,段晓楠,等. 铝合金脉冲硬质阳极氧

The application of zinc aluminium flake non-electrolytic surface coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(1): 21-25.

- 化工艺与膜层性能研究 [J]. 材料保护, 1994, 27(3): 6-9.
- [6] 佐藤敏彦. 铝阳极氧化理论 100题问答 [M]. 暨调和, 董建中,梁启民合译. 天津: 天津科学技术翻译出版公司, 1989, 36.