

文章编号: 1001-3849(2006)06-0014-04

铝合金常温硬质阳极氧化研究^①

张发余, 高虹, 张爱黎

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要: 研制了以硫酸、草酸、酒石酸为主要成分的铝合金硬质阳极氧化电解液。讨论了硫酸亚铁浓度、温度、时间、电流密度等因素的影响。确立了本实验的最佳工艺, 与传统的硬质阳极氧化相比, 温度由 $-10\sim 10^{\circ}\text{C}$ 提高至 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$, 所得氧化膜均达到良好的性能。

关键词: 铝合金; 常温; 硬质阳极氧化

中图分类号: TG 174. 451 **文献标识码:** A

Study on Aluminum Alloy Room Temperature Hard Anodization

ZHANG Fa-yu, GAO Hong, ZHANG Ai-li

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

Abstract An electrolyte solution with sulfuric acid, oxalic acid and tartaric acid as the main component for aluminium alloy hard anodization was developed. The effects of factors such as ferrous sulfate concentration, temperature, time, current density ect on the process were discussed. Optimal anodization technology was established. Operating temperature range of the new technology is $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ while that of traditional technology is $-10\sim 10^{\circ}\text{C}$, properties of the hard anodization film obtained are excellent.

Keywords aluminum alloy; room temperature; hard anodization

引言

铝及其合金材料以其硬度高、密度小、易成型加工等优异的物理性能, 广泛应用于工业生产、机械制造及国防的各个领域, 其使用量仅次于钢铁为第二大类金属材料。为了进一步提高其硬度、耐磨性和耐腐蚀性, 需要对其进行阳极氧化, 使其表面形成厚而致密的氧化膜层。传统的获取硬质阳极氧化膜采用低温 ($-10\sim 10^{\circ}\text{C}$)、低硫酸浓度的强搅拌进行。这种

工艺条件要求苛刻, 耗能大, 膜层生长速度慢, 不宜大规模生产。为了克服上述问题, 本工艺研制采用常温 ($10\sim 25^{\circ}\text{C}$), 无需冷却, 以硫酸为主, 加入一定量的二元酸, 从而可获得质量较高的氧化膜。

1 实验方法

1.1 主要仪器

水浴锅、烧杯、HX-1000显微硬度仪、WYJ晶体管稳压器、6511型电动搅拌机、DMJ型平面磨耗实

① 收稿日期: 2005-12-25

作者简介: 张发余 (1950-), 男, 辽宁沈阳人, 沈阳理工大学环境与化学工程学院工程师。

验机, 麦卡特全自动测厚仪。

1.2 铝合金试样 25 mm× 100 mm× 2 mm, 50 mm× 100 mm× 2 mm

根据实验方案确定如下工艺流程:

化学除油→热水洗→冷水洗→碱腐蚀→热水洗→冷水洗→中和处理→热水洗→冷水洗→电解抛光→热水洗→冷水洗→硬质阳极氧化→冷水洗→热水封闭

表 1 各种优化工艺条件下氧化膜硬度的比较

工艺序号	阳极电流密度 $I/(A \cdot dm^{-2})$	t/min	硬度 /HV
1	1.5	30	293
2	1.5	50	84.3
3	3	50	176
4	2	40	196
5	5	60	186

尽管几种工艺都达不到要求,但 1号工艺铝合金的硬度已经达到 293 HV。这个数字十分接近硬质阳极氧化的标准 > 300 HV(英国国标)。在此基础上确定了溶液的主要成分,改变工艺条件,找出最佳参数。最后拟定由硫酸、草酸、酒石酸、有机胺和硫酸亚铁组成。并初步确定了铝合金阳极化溶液的配方及其工艺参数,以此作为实验的基础,其配方如下:

硫酸	100 g/L
草酸	75 g/L
酒石酸	125 g/L
有机胺	50 g/L
硫酸亚铁	10 g/L
θ	25℃
J_A	2 A/dm ²
t	70 min
阴极材料	铅板

2 实验结果分析

2.1 硫酸亚铁对氧化膜硬度的影响

英国铝表面处理专家 Kape提出在硫酸中使用二价铁作为添加剂,可以明显提高氧化膜的厚度和性能,氧化膜的厚度取决于电解液中二价铁离子的浓度^[2],添加剂使电流密度提高,膜层加厚。实验表明,亚铁离子在溶液中被氧化成铁离子,而铁离子与未被氧化的亚铁离子构成导电盐,溶液中导电离子的增加,导电率增大,降低了溶液的电阻,减少了焦

1.3 基础液成分的确定

本实验的目的是试图在常温下得到硬度 > 440 HV的铝合金阳极氧化膜。通过查阅大量的资料,在各种不同的阳极化电解液中硫酸都是不可缺少的主要成分,它具有良好的导电性和溶解氧化膜的能力^[1]。通过实验,几乎没有一种工艺可以得到硬度 > 400 HV要求的铝合金阳极氧化膜,对各种工艺进一步优化,得出在 20℃条件下的实验结果(见表 1)。

耳热产生和酸对氧化膜的溶解,促进了膜层厚度的增加和硬度的提高。但如果质量浓度继续加大,正负离子间隙变小和静电引力作用,使离子活动能力降低,导电率变小,加强了酸对氧化膜的溶解,使膜层疏松,变得有孔隙,硬度反而下降。如图 1所示,最佳质量浓度定为 6~ 13 g/L。

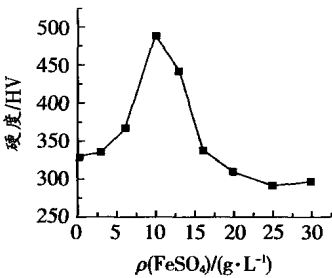


图 1 硫酸亚铁质量浓度对氧化膜硬度的影响

2.2 温度对氧化膜硬度的影响

温度对氧化膜硬度的影响十分明显。随着温度的升高,氧化膜硬度下降。从化学动力学可知:温度每上升 10℃,化学反应速度会上升 2~ 4倍,也就是说溶液中的酸对氧化膜的溶解作用随温度的升高而成倍增加。这样由于酸的溶解能力增强,膜变得薄而疏松,硬度下降。所以对溶液进行冷却或搅拌降温是必要的。如图 2 图 3所示:一般控制在 10~ 25℃之间。

2.3 时间对氧化膜硬度的影响

图 4 图 5的实验结果表明:在通电开始的几秒到十几秒的时间内,在阳极上形成连续的、无孔的薄

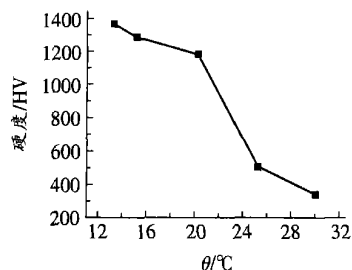


图2 温度对氧化膜硬度的影响

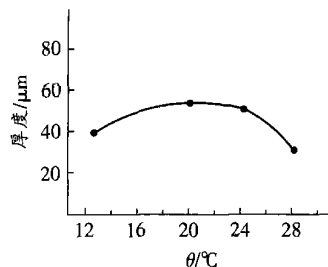


图3 温度对氧化膜厚度的影响

膜层。随着时间的增加,膜层增厚,铝表面形成阻挡层。这个阶段氧化膜的形成速度远大于溶解速度,表现为硬度增强。所以硬度增强是因为在通电的初始阶段形成了致密的、连续的、无孔的氧化膜。但随着时间的延长,电解液开始对膜层溶解,膜层局部被电压击穿^[3],这些部位首先溶解,形成孔隙。电流通过这些部位,使电解液温度升高,无孔层变成了多孔层,膜层变薄,硬度下降。它的下降不仅是因为膜层变薄,而是形成了多孔层,因为膜层的疏松而导致的。根据图4图5所示,时间控制在60~80 min

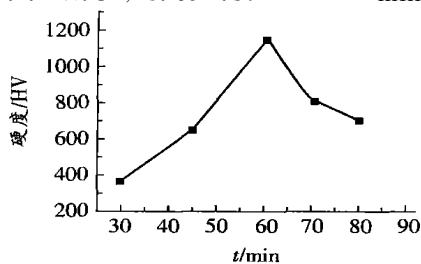


图4 时间对氧化膜硬度的影响

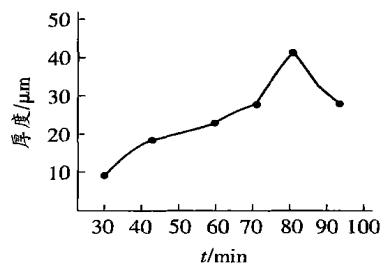


图5 时间对氧化膜厚度的影响

2.4 阳极电流密度对氧化膜硬度的影响

在一定的温度和浓度的电解液中,提高阳极电流密度,可以加速氧化膜的生长速度,但当达到一个极值后,反而会下降和停止。这是因为铝的氧化是一个放热反应。氧化的初始阶段,电流密度增加,膜的生长率增加,但太大的电流会使氧化膜表面产生大量的热。氧化膜孔内的热效应加大,使氧化膜溶解加速,当溶解速度大于生长速度时,就会出现硬度不再加大反而降低的现象。如图6所示:一般控制在1.5~2.5 A/dm²。

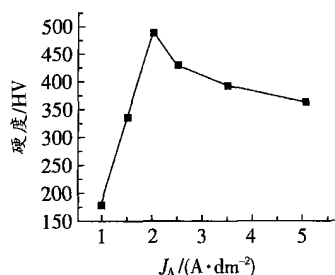


图6 阳极电流密度对氧化膜硬度的影响

2.5 检测结果与分析

单纯用硬度评价氧化膜的性能是不够的。为此,对氧化膜的厚度、耐蚀性、耐磨性同时检测。结果如表2所示。

检测结果表明:氧化膜完全达到质量要求。其中厚度最高可达到58 μm,硬度最高达到1514 HV,耐磨性都不超过0.000 2 μm/次,根据GB75237 25°C下点滴实验均超过25 min,超过国家标准。

3 结 论

1)确定了常温下硬质阳极氧化的配方:

硫酸	90~110 g/L
草酸	70~80 g/L
酒石酸	120~130 g/L
有机胺	45~55 g/L
硫酸亚铁	6~13 g/L
θ	10~25°C
J_A	1.5~2.5 A/dm ²
t	60~80 min
阴极材料	铅板

2)检测了各项技术指标,达到或超过国家标准。

3)确定了在常温(10~25°C)下的生产工艺,不需冷却设备,节约能源,产品硬度高,耐蚀性和耐磨性好,有较高的使用价值。

表 2 氧化膜各种性能检测表

序号	阳极电流密度 / ($A \cdot dm^{-2}$)	t/min	$\theta/^\circ$	硬度 /HV	膜厚 μm	耐蚀性	耐磨性
1	2	60	12.5	1304	42	◇	△
2	3	60	15	1333	42	◇	△
3	2	80	15	1514	50	◇	△
4	2	60	20	743	45	◇	△
5	2	60	25	488	40	◇	△
6	2	90	25	410	36	◇	△
7	3.5	60	25	389	58	◇	△

◇——耐蚀性超过国家标准 (GB75237 25℃下点滴实验 > 25 min)
△——耐磨性不超过 0.000 2 μm /次

参考文献:

- [1] 陈鸿海. 铝及铝合金硬质阳极氧化新工艺的研究 [J]. 表面技术, 1991, 20(1): 13-15.

- [2] 杨哲尤. 铝合金常温硬质阳极氧化工艺研究 [J]. 材料保护, 1998, 31(12): 8-9.
[3] 任广军. 电镀原理与工艺 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1999. 249-250.

上海耀安防腐科技有限公司部分产品目录



LH-0: 除油去锈滚光剂; LH-8: 中常温去油液添加剂
LH-1: 中常温高效去油王(可去除各种油污, 已出口日本)
LH-2: 锌、铝合金中常温去油粉(已出口东南亚)
LH-3A: 中常温电解去油粉; LH-3B: 锌铝合金电解去油粉
LH-4A: 中常温高效去油去锈一步法添加剂
LH-4C: 铜合金中常温高效酸洗去油一步法添加剂
LH-5: 除油去灰王(适合中高碳钢件热处理件的除油去灰)
LH-7A B: 经济实用中常温去油(已出口东南亚)
LH-9: 中常温水溶性乳化脱脂剂(无毒不燃可代替有机溶剂)
LH-11: 铝合金酸洗粉(使铝合金白亮, 降低 NO_x)
LH-20: 铝合金浸锌浓缩液(一次浸锌镀层可耐250℃左右。
价格低、效果好, 该技术已出口东南亚)
LH-25: 钢铁管件镀铜前预浸液(省镍工艺, 保护镀液)
LH-30: 氯化钾镀锌光亮剂(单组份, 控制方便)
LH-71: 酸性镀锡 Sn^{++} 沉淀剂(处理后镀液清澈透明)
LE-70: 中性光亮薄金工艺; LE-76: 酸性无氰薄金工艺
LY-1: 破乳絮凝剂(适用于电镀前处理乳化液废水的处理)
LY-3: 高分子复合絮凝剂(适于金属络合物废水的处理)
帮你组建一个完整的电镀试验室, 添置各种试验。
测量及分析仪器仪表。各种试验电源等。

热销: 新加坡德密化工电镀添加剂

- 1、高平整高延展高光亮度、低量、低耗吊镀、滚镀镍添加剂
- 2、铜、铁基无氰化学退镍剂
- 3、镀锌钝化封闭剂
- 4、GB7474水溶性乳化脱脂剂(可取代有机溶剂, 无毒、不燃)
- 5、GB SS 08不锈钢挂具Cu、Ni、Cr电解一次剥离剂
- 6、脱水剂(可消除水洗后的水痕、指印, 加快干燥速度)
- 7、光亮高、中磷化学镀工艺
- 8、铜基锡剥离剂
- 9、硬膜剂729(提高铝合金硫酸工艺氧化膜的硬度)
- 10、85#水溶性清漆
- 11、黄铜抛光剂
- 12、铝合金冷封盐

电镀工艺、车间、废水、废气处理设备设计、制造, 提供技术指导、课题、难题攻关。

●低价代销: 国内品牌开关电源电镀电源、高精度镀液过滤机以及玻璃、钛、铁等电热管, 抛光材料等。

★还有其它特效防锈浓缩液、快速刷镀镍液、镀锌黑、白、彩色钝化添加剂、锌合金化学抛光和电镀前后处理药水等。



Tel/Fax: 021-67620787 13817104276 邮编: 201615
联系人: 罗耀宗 E-mail: lyz_yxf@hotmail.com
通讯地址: 上海涞亭南路888弄129号201室
银行帐号: 上海银行漕河泾支行316874-00009116858

021-67620787可来电索取说明书