

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2013.11.004

铝合金表面氧化膜去除方法研究进展

熊金平^{1,2}, 赵艺阁^{1,2}, 周 勇^{1,2}, 黄若愚^{1,2}

(1. 北京化工大学 教育部碳纤维及功能高分子材料重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 铝合金材料在加工和使用前需要对其进行预处理, 其中表面氧化膜的去除是一个重要的环节。综述了近年来国内外关于铝合金表面氧化膜去除方法的研究进展, 主要包括物理方法、化学方法和电化学法, 并对这些方法的去除机理以及局限性进行了阐述, 以期寻找到一种能够不影响铝合金各项性能而同时高效去除氧化膜的方法提供帮助和指导, 并对未来的发展方向做出了展望。

关键词: 铝合金; 氧化膜; 去除

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

Research Progress of Removal for Oxide Films on Aluminum Alloy

XIONG Jin-ping^{1,2}, ZHAO Yi-ge^{1,2}, ZHOU Yong^{1,2}, HUANG Ruo-yu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer of Education Ministry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: As a common metal material, aluminum alloys need to be undergone some surface pretreatments prior to processing or using, and the removal for surface oxide films is one of the most important aspects. In this paper, the research status and progress of removal for oxide films on aluminum alloys were reviewed, including physical methods, chemical methods and electrochemical methods. At the same time, mechanism and limitation of these methods were also discussed in order to find out an efficient and no side-effects method. Finally, the future development direction was prospected.

Keywords: aluminum alloy; oxide films; removal

引 言

铝合金作为一种常用的合金材料, 具有硬度高、密度低、加工性能好、导电导热性好和可热处理强化等优点, 在建筑^[1]、汽车^[2-3]、电力^[4]及航空航天^[5-6]等领域有着良好的应用前景。

铝合金表面通常都会有一层致密的氧化膜, 其主要成分为氧化铝。氧化膜的存在形式通常有两种, 一种是铝合金在大气中形成的天然氧化膜, δ 约为 4~5 nm, 这层氧化膜结构疏松且耐蚀性较差; 另

一种是采用化学氧化或电化学氧化的方法在铝合金表面制备出的氧化膜, 这层氧化膜厚度可达数百微米, 而且具有高硬度、高耐磨性、与基体结合牢固、强吸附能力和高耐蚀性等优点。但是, 在铝合金表面的氧化膜制备过程中, 经常会有残次品需要返工处理, 需要清除表面旧的氧化膜而重新制备新的氧化膜。

本文就近年来国内外铝合金表面氧化膜去除方法的研究现状进行了综述, 并对今后的发展方向做出了展望。

收稿日期: 2012-09-11

修回日期: 2013-01-10

1 物理法去除铝合金表面氧化膜

1.1 打磨法

打磨是目前去除表面氧化膜应用很广泛的一种物理方法。打磨法通常都会对铝合金表面产生划痕等物理损伤,产生残余应力,也可能造成晶间腐蚀,进而影响其物理化学性能。

打磨又分为手工打磨和机械打磨。手工打磨成本低,简单方便,适用于机械打磨后尚未打磨的局部抛光处理,但其缺点是效率低,打磨出的线条一致性差;机械打磨效率高,适合大批量的产品,打磨后产品表面的一致性较好,线条无波浪,表面的平整度、直线度好,缺点是成本高,缺乏一定的灵活性^[7-8]。

吴春山^[9]采用机加法去除铝合金零件局部镀层和氧化膜,收效显著,克服了传统化学去除方法费用高、周期长的缺点。Mhaede 等^[10]用球磨法(BB)和喷丸法(SP)对铝合金进行了表面处理,认为这些表面处理方法会对铝合金表面的粗糙度、微硬度、残余应力及抗疲劳性能产生影响。Baklouti 等^[11]也认为表面喷丸会对铝合金的疲劳寿命产生显著影响。Watanabe 等^[12]在铝合金与钢的焊接时采用旋转指针摩擦法将界面处的氧化膜去除,该法类似于打磨法。其原理为用高速旋转的指针在界面处进行旋转摩擦从而使氧化膜脱落。研究发现这种方法将旋转针尖放入铁界面,在焊接时成功地从界面处将氧化膜去除了。但是旋转具有明显的方向性,当采用反向旋转时,剥离的氧化膜会沉积在铝合金上,这也严重限制了其使用范围。

1.2 超声波法

超声波法是在解决钎剂法钎料残余问题的基础上发展起来的去除氧化膜的方法。该法通常利用超声波的空化作用去除氧化膜,研究表明采用超声波浴取得了理想去除氧化膜效果^[13]。

赵如龙等^[14]发现,超声波在液态介质中传播时会在铝合金表面产生空化作用,利用空化泡被压缩至崩溃时产生的巨大压力可以使表面氧化铝膜层破碎。余克壮等^[15]也证实了超声波振动能有效地去除铝合金表面的氧化膜。此外,Xu 等^[16]研究发现,利用超声波可以去除氧化铝增强铜铝合金基复合材料的氧化膜。Imai 等^[17]在研究超声波焊接技术中发现周期性的超声波振动能很好地去除铝合

金表面的氧化膜或有机涂层,并且在氧化膜或涂层去除后能形成新的表面,该表面能很好地与其他合金进行焊接。

超声波法适用于处理氧化膜结构相对疏松的小铝合金构件,对于较大的铝合金制件上氧化膜的清洗去除效率较低,不适合制件上较致密且厚的氧化膜的清除处理。相对于打磨法而言,超声波法成本较高。此外,超声波技术还存在局限性有待进一步改进,如设备昂贵复杂、要求技术较高、启动初超声波会对基材局部产生强烈冲击等。

1.3 加热法

加热法相关的报道不多,虽然其操作简单,但应用范围有限,主要是因为该法存在氧化膜去除不完全、温度不容易掌控等缺点。由于铝合金和氧化铝的线膨胀系数差别很大,分别为 25.3×10^{-6} 和 8.0×10^{-6} ,在加热时会产生较大热应力,从而使氧化铝从铝合金基体上剥落下来。根据计算,当加热到 380°C 左右时,热应力可使铝合金表面局部的氧化膜破裂。因此可以利用线膨胀系数差产生的热应力去除铝合金表面局部的氧化膜层^[18]。赵伟华等^[19]的研究发现,铝合金阳极氧化膜经沸水封闭后存在网络状非穿透性微裂纹,加热后裂纹在热应力作用下拓宽并发展成穿透性裂纹,从而使氧化膜局部开裂,从铝合金基体上剥落下来。

2 化学方法去除铝合金表面氧化膜

2.1 碱蚀法

常见的铝合金预处理的工艺流程为:打磨→除油→水洗→碱蚀→水洗→酸洗(出光)→水洗→抛光→水洗→吹干。可见碱蚀法通常只作为预处理过程的一个工序。但是要将其完全去除并获得洁净的铝合金表面,还需与打磨法和酸洗法结合。

好的碱蚀剂不仅能除去铝合金表面的氧化膜,对基体也有一定的整平作用,通常碱蚀溶液为 $30 \sim 50 \text{ g/L}$ 的氢氧化钠溶液和碱蚀添加剂。碱蚀通常在 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 的操作温度下处理 $3 \sim 5 \text{ min}$ 。碱蚀完毕后,酸洗出光,以除去碱蚀的腐蚀产物,洗亮制件。酸洗出光时,对于普通铝合金一般采用 30% 的硝酸。但对于铝硅合金多采用 $V(\text{氢氟酸}):V(\text{硝酸})$ 为 $1:3$ 的溶液酸洗出光^[20]。Eom 等^[21]研究证明,在弱碱水中可以去除 Al-Sn-Fe 合金表面的氧化膜。Chen^[22]也证明碱可以去除铝合金表面的氧化膜。

2.2 酸溶解法

由于 Al_2O_3 属于两性氧化物,可用碱将其溶解,也可通过酸溶解的方法去除。酸溶解法对氧化膜的浸蚀程度不易掌控,易腐蚀基体,并且该法会产生较大环境污染。

陈俊娟等^[23]分别使用硫酸和过氧化氢的混合溶液以及盐酸溶液溶解去除了氧化铝。孙焱等^[24]研究表明,氧化铝在盐酸和硝酸混合液中的溶解率仅为 25.3%~60.9%,把氢氟酸加入到上述混合液中,氧化铝的溶解率可提高到 97.7%,说明氢氟酸能够有效地促进氧化铝的溶解。但氢氟酸有刺激性气味,且有剧毒,实用性较差。Erdogan 等^[25]在分析化学刻蚀工艺在两步法制备阳极氧化多孔膜过程中的效果时,采用 6.0% 的磷酸和 1.8% 的铬酸混合溶液在 45~80℃ 下进行刻蚀剥离,发现其完全没有破坏铝合金基体的结构。该法受磷酸与铬酸比例的影响,而且刻蚀的时间和温度对氧化膜的结构有较大的影响。该方法不会破坏铝合金基体的结构,故对寻找所需氧化膜去除方法有重要的参考价值。Yuan 等^[26]在制备通孔铝的阳极氧化膜时,采用两步法制得氧化膜之后用 $V(\text{HClO}_4):V[(\text{CH}_3\text{CO})_2]$ 为 1:1 的混合溶液作为电解液,以高于阳极氧化时的电压 5 V 进行 3 s 电解剥离,从而得到通孔氧化膜,但是此法会在基体上残留一层阻挡层,还需要化学溶液进行侵蚀。Wang 等^[27]在研究化学机械抛光中,以磷酸和柠檬酸的混合液为 pH 的缓冲溶液,以 H_2O_2 为氧化剂,用 Al_2O_3 颗粒作为研磨料分散于浆料中对铝合金表面进行抛光。研究了处于钝化区和非钝化区的 pH 时合金薄膜的去除效果,发现随着 pH 的减弱,铝的去除率存在一个最佳的 H_2O_2 质量分数比,使去除率达到最大,在非钝化区具有较高的去除效果。该研究为选择性提高氧化膜去除率提供了可能的方法。

2.3 钎剂溶解法

使用钎剂溶解通常用于去除铝合金表面自然形成的致密氧化膜,钎剂通常应用在钎焊过程中。其作用机理多为使氧化膜松动、破裂,进而溶解去除氧化膜,作用过程为覆盖、去膜和界面活化。

起初采用的钎剂多为 Nocolok 钎剂,是用 $\text{KF}-\text{AlF}_3$ 的两个中间化合物 $\text{K}_3\text{AlF}_6-\text{KAlF}_6$ 间的共晶点组成的熔盐^[28]。Xue 等^[29-30]研发了 $\text{KF}-\text{CsF}-\text{AlF}_3$ 无腐蚀钎剂,在 Nocolok 钎剂的基础上,能有效地去

除铝合金表面的氧化膜。俞伟元等^[31]开发了一种低熔点、无腐蚀 $\text{AlF}_3-\text{KF}-\text{KBr}$ 钎剂,克服了 Nocolok 钎剂和 Nocolok 改进钎剂的高熔点缺点,有效地去除了铝合金表面的氧化膜。徐维普等^[32]也开发出了一种适合锌铝合金表面的氧化膜去除的无机软 $\text{Zn}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{KF}$ 钎剂。

在使用钎剂溶解氧化膜的过程中都存在残余物,对铝合金基材造成腐蚀。因此在去除过程后需进行清洗和检验。这样延长了工艺周期、形成污染物,在一定程度上加大了成本。此外该技术不适于结构复杂的部件基体上氧化膜的去除,主要因为结构复杂导致钎剂及残余物等不易清除。

2.4 化学还原法

该方法通常是在初步去除铝表面氧化膜后,利用活性元素将残余和新生成氧化铝彻底还原。可以还原氧化铝的活化元素有锂、锶、镁、钆、铈、镧、铍、钙及钇等,其中较为理想的是镁^[33]。

另外,对于有固溶碳存在的铝合金材料,固溶碳在晶界处扩散较快,因此可以利用固溶碳在真空高温的条件下还原母材表面的氧化膜并使其挥发去除。蔡怀福^[34]实验发现,真空加热过程中 A-286 铝合金表面氧化膜在 1230℃ 已大部分通过此方法去除。

3 电化学法去除铝合金表面氧化膜

3.1 阴极剥离法

阴极剥离技术适用于一定厚度的氧化膜的剥离去除。因其操作简单、成本低和重现性好,可获得大面积的剥离膜,是一种较好的膜剥离方法,故在制备铝的阳极氧化膜过程中得到广泛应用。但是阴极剥离法所获得的膜层基本是多孔层,在一定程度上限制了其使用范围。阴极剥离法就是在同一阳极氧化槽中,将已生成氧化膜的铝材作为阴极通以电流,利用生成的氢气泡的压力使氧化膜与铝基体剥离的方法。为保证剥离效果与剥离质量,在阴极剥离前还需对铝材进行电流回复处理。电流回复一般在阳极氧化后进行,具体过程为:首先施加比氧化时电压低 2 V 的电压,开始时无电流通过,经过一段时间后,电流慢慢恢复,最后达到一个稳定值,随后又将电压降低 2 V,又出现上述现象。如此反复操作,直到电压降到 2~3 V 为止^[35]。

安成强等^[36]在对铝阳极氧化厚膜的制备工艺研究以及姚素薇等^[37]在铝阳极氧化法制备 Al_2O_3 纳米线过程中都成功地用阴极剥离法去掉了氧化膜。

高禄梅等^[38]以 $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ 混合溶液为电解液进行电脉冲剥离,利用阴极还原反应产生的气泡压力将多孔氧化铝膜从铝基体上剥离下来。发现剥离时间过长和电压偏大,会导致除阻挡层之外的模板受到破坏,因此需要控制电化学反应速度使模板从阻挡层分离。在 30 V 的电压脉冲下可以实现完整剥离,但是底部阻挡层仍然存在,需要进行腐蚀除去阻挡层,而 40 V 和 50 V 的剥离电压下可获得通孔氧化铝模板,在将样品用超声清洗后发现电脉冲过程不仅可以起到剥离模板的作用,同时起到了去除阻挡层的作用。该方法剥离的样品比 CuCl_2 溶液浸泡法剥离的样品韧性好。

Tian 等^[39]通过在阳极氧化膜形成后立即改变氧化电压极性的方法成功地将氧化膜剥离下来,并且发现这种方法所得到的氧化膜面积大而且平均孔径在 10 nm 以下。相比于磷酸和 HgCl_2 混合溶液蚀刻法,该法很好地保留了氧化膜的原始孔径。

Margadant 等^[40]在研究镓改性铝阳极氧化膜及剥离时发现,在铝中加入 0.028% 的镓,形成铝镓合金,进行阳极氧化。当阳极氧化电压超过 150 V 时生成的氧化膜会剥落,并且在界面处产生很好空洞的膜。通过这个发现可以将其用于铝合金在高压下阳极氧化剥离原来的膜。

3.2 直接还原法

在电化学方法中可以用阴极电流将金属氧化物还原为金属单质。但是目前还未发现有文献报道利用该原理去除铝合金表面氧化膜,不过工业上已有较成熟将氧化铝还原为铝的电化学技术,如霍尔埃鲁法^[41-42]、低温熔盐铝电解法等^[43]。应用电化学方法直接还原氧化铝的过程易于控制,反应进行程度方便检测。直接还原法是否可以用于去除铝合金表面氧化膜还有待于进一步研究。

4 展 望

本文综述了去除铝合金表面氧化膜的物理、化学和电化学方法,目前比较成熟且市场上应用广泛的是物理法与化学法相结合。但是在保证铝合金

制品的尺寸及形状不发生明显改变的情况下,要达到去除其表面阳极氧化膜的目的,显然不能采用单一的物理和化学方法,传统的物理与化学结合法也不能满足这个要求。而电化学法操作简单、成本低、重现性好。因此,电化学法成为一种可能的研究方向。电化学方法之阴极剥离法对于氧化膜的去除多有局限性,而直接还原法是否适合去除铝合金表面氧化膜还有待进一步研究。将物理法、化学法和电化学法中的某两种或者几种方法结合起来也不失为一种可能的研究方向。

参考文献

- [1] 陈奇芳. 铝合金在建筑结构工程中的应用[J]. 中国新技术新产品, 2010 (24): 111-112.
- [2] 武仲河, 战中学, 孙全喜, 等. 铝合金在汽车工业中的应用与发展前景[J]. 内蒙古科技与经济, 2008 (9): 59-60.
- [3] Ramachandran T R, Sharma P K, Balasubramanian K. Aluminium for automotive applications [J]. Transactions of The Indian Institute of Metals, 2004, 57(4): 409-425.
- [4] 李明志. 铝合金电缆在住宅配电系统节能中的应用[J]. 硅谷, 2011 (19): 154.
- [5] 张钰. 铝合金在航天航空中的应用[J]. 铝加工, 2009, (3): 50-53.
- [6] Vasilescu M. Elaboration and Casting of some Al-Li Based Alloys used in Aerospace Industry [J]. Metalurgia International, 2009, 14(8): 19-22.
- [7] 晏辉. 石材打磨抛光技术介绍(一) [J]. 石材, 2004, (5): 19-23.
- [8] 晏辉. 石材打磨抛光技术介绍(二) [J]. 石材, 2004, (6): 15-21.
- [9] 吴春山. 用机加工法去除镀层和氧化膜[J]. 林业机械, 1993 (2): 41-42.
- [10] Mhaede M. Influence of surface treatments on surface layer properties, fatigue and corrosion fatigue performance of AA7075 T73 [J]. materials & design, 2012, 41: 61-66.
- [11] Baklouti M, Mnif R, Elleuch R. Impact of surface hardening treatment generated by shot peening on the fatigue life of brass alloy [J]. journal of mechanical science and technology, 2012, 26(9): 2711-2717.
- [12] Watanabe T, Takayama H, Yanagisawa A. Joining of aluminum alloy to steel by friction stir welding [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 178(1-3): 342-349.

- [13] 苏光, 杜伟. 超声波及钎料成分对氧化铝-铜钎焊效果的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(7): 154-158.
- [14] 赵如龙, 孙勇, 段永华, 等. 机械振动法制备 Al/Sn 复合材料[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 11-13.
- [15] 余克壮, 彭勃, 范民, 等. LF6 铝合金散热器振动钎焊润湿界面微观组织特征[J]. 机械制造文摘(焊接分册), 2011, 4(3): 28-31.
- [16] Xu Z W, Ma L, Yan J C, et al. Wetting and oxidation during ultrasonic soldering of an alumina reinforced aluminum-copper-magnesium (2024 Al) matrix composite [J]. Composites part A-Applied science and manufacturing, 2011, 43(3): 407-414.
- [17] Imai H, Matsuoka S. Finding the optimum parameters for ultrasonic welding of aluminum alloys [C]//JSME/ASME International Conference on Materials and Processing. Seattle: WA, 2005: 311-316.
- [18] 北京航空学院. 铝合金中温钎焊[J]. 机械工人热加工技术, 1978, 4(07): 8-10.
- [19] 刘伟华, 左禹, 赵旭辉. LY12 铝合金阳极氧化膜受热后的开裂及其对腐蚀电化学行为的影响[J]. 科技导报, 2008, 26(8): 63-66.
- [20] 曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001: 164.
- [21] Eom K, Kim M, Oh S, et al. Design of ternary Al-Sn-Fe alloy for fast on-board hydrogen production and its application to PEM fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11825-11831.
- [22] Chen G. Removal method for removing grease and oxide coating on surface of aluminum alloy sheets involves eroding grease and oxide coating with alkali and warm and cold water to remove stains after being dried: CN, 101705494-A [P]. 2010-05-12.
- [23] 陈俊娟. 催化裂化催化剂中氧化铝含量测定方法的改进[J]. 河北化工, 2008, 31(8): 77-78.
- [24] 孙焱, 王海舟. 不同状态铝的酸分解行为研究[J]. 冶金分析, 2002, 22(5): 15-16.
- [25] Erdogan P, Yuksel B, Birol Y. Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4544-4550.
- [26] Yuan J H, He F Y, Sun D C, et al. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane [J]. Chem. Mater., 2004, 16(10): 1841-1844.
- [27] Wang Y L, Tseng W T, Chang S C. Chemical-mechanical polish of aluminum alloy thin films: slurry chemistries and polish mechanisms [J]. Thin Solid Films, 2005, 474(1-2): 36-43.
- [28] 尹淑梅, 张韵慧. 无腐蚀、不溶性钎剂的新进展[J]. 焊接设备与材料, 2002, 31(3): 45-47.
- [29] Xue S B, Zhang L, Han Z J, et al. Reaction mechanism between oxide film on surface of Al-Li alloy and CsF-AlF₃ flux [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 121-125.
- [30] 薛松柏, 陈文华, 吕晓春, 等. LY12 铝合金氧化膜与钎剂的反应机制[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 543-547.
- [31] 俞伟元, 路文江, 刘赟. AlF₃-KF-KBr 钎剂去膜机理研究[J]. 兰州理工大学学报, 2012, 38(1): 9-11.
- [32] 徐维普, 吴毅雄, 刘秀忠. 铝铝合金软钎剂的研究与分析[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 61-63.
- [33] 六二一研究所. 铝合金无钎剂钎焊[J]. 航空工艺技术, 1977, 4(01): 28-31.
- [34] 蔡怀福. 镍基及铁基合金真空钎焊时氧化膜去除及钎料铺展[J]. 焊接学报, 1985, 6(1): 39-45.
- [35] 曾凌三. 铝阳极氧化膜的剥离与剥离膜的性质[J]. 电镀与涂饰, 1997, 19(2): 24-27.
- [36] 安成强, 崔作兴, 袁艳. 铝阳极氧化厚膜的制备工艺研究[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 30-31.
- [37] 姚素薇, 莫敏, 韩玉鑫, 等. 铝阳极氧化法制备 Al₂O₃ 纳米线[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(4): 1-3.
- [38] 高禄梅, 王胖胖, 吴小清, 等. 通孔氧化铝模板的强脉冲电化学剥离研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(6): 1417-1421.
- [39] Tian M L, Xu S Y, Wang J G, et al. Penetrating the oxide barrier in situ and separating freestanding porous anodic alumina films in one step [J]. Nano Letters, 2005, 5(4): 697-703.
- [40] Margadant N, Skeldon P, Textor M, et al. Gallium enrichment and film detachment during anodizing of an Al-Ga alloy [J]. Corrosion Science, 2000, 42(3): 405-419.
- [41] 邱竹贤. 纪念霍尔埃鲁法发明一百年-兼论其改进的可能性[J]. 轻金属, 1986, 4(09): 24-27.
- [42] Bruno M J. Aluminum carbothermic technology comparison to Hall-Heroult process [C]//Light Metals Symposium held at the 132nd TMS Annual Meeting. SAN DIEGO: CA, 2003: 395-400.
- [43] 谢宏伟, 王锦霞, 瞿玉春, 等. 低温熔盐铝电解的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(9): 13-18.