

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.10.003

## 铝合金电子元器件的表面涂层与耐蚀性能研究

徐振邦<sup>1</sup>, 陆振涛<sup>2</sup>, 柯喜敏<sup>1</sup>, 罗峰瑞<sup>3</sup>

(1. 江苏信息职业技术学院, 江苏 无锡 214153; 2. 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004;  
3. 工业和信息化部电子第五研究所, 江苏 无锡 214445)

**摘要:** 研究了微弧氧化主盐溶液中十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠浓度对电子元器件用LY12铝合金表面微弧氧化膜层厚度、膜层表面和截面形貌、物相组成和电化学性能的影响。结果表明, 随着电解液中十二烷基苯磺酸钠浓度的提高, 膜层厚度呈现先增加而后减小的趋势, 当其浓度为0.04 g/L时膜层厚度达最大。溶液中添加不同浓度十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠后得到的微弧氧化膜层的腐蚀电位均高于基础主盐膜层, 相应的耐蚀性能更好。微弧氧化膜层的厚度与耐蚀性能之间没有明显的对应关系, 而与膜层中显微孔洞数量及其分布有关。

**关键词:** 微弧氧化; 膜层; 添加剂; 浓度; 腐蚀性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

## Study on Surface Coating and Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Electronic Components

XU Zhenbang<sup>1</sup>, LU Zhentao<sup>2</sup>, KE Ximin<sup>1</sup>, LUO Fengrui<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Vocational College of Information Technology, Wuxi 214153, China; 2. Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 3. The Fifth Institute of Electronics, Ministry of Industry and Information Technology, Wuxi 214445, China)

**Abstract:** The effects of concentration of sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate on the thickness, surface and cross-section morphology, physical and electrochemical properties of surface micro arc oxidation film on LY12 aluminum alloy were studied. The results showed that the thickness of the film increased first and then decreased with the increase of the concentration of sodium dodecyl benzene sulfonate, which reached the maximum when the concentration was 0.04 g/L. The corrosion potential of the oxidation film shifted positively compared with basic salt coating after adding sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate into the solution, which implied the better corrosion resistance. There was no obvious relationship between the thickness of micro arc oxidation film and the corrosion resistance, but it is related to the number and distribution of micro pores in the film.

**Keywords:** micro arc oxidation; film; additive; concentration; corrosion resistance

LY12为Al-Cu-Mg系的典型硬铝合金, 具有强度高、耐热性能高、以及在热、退火和淬火状态下成

收稿日期: 2018-08-04

修回日期: 2019-04-07

收稿日期: 徐振邦(1975-), 副教授, 研究方向为材料表面改性技术, Email: xzb302@sina.com

基金项目: 江苏省科技计划项目(2017B021300032), 国家自然科学基金(22637103)

形性能好的优点,因而被广泛应用于电子元器件、航空航天等领域。然而,铝制电子元器件却存在质软、磨损大以及在介质中容易腐蚀等问题,伴随着国防工业和电子工业的发展,对电子元器件的耐磨、耐蚀等性能提出了更高的要求。电子元器件的腐蚀或者磨损失效一般都是从表面向内部发展,因此有必要对铝制元器件进行表面处理<sup>[1]</sup>。在众多的表面改性技术中,微弧氧化由于具备可应用于复杂形状构件、无环境污染以及所制备的涂层具有耐磨和耐腐蚀等特性,而有望在铝制元器件的表面改性技术中得到广泛应用<sup>[2]</sup>。目前为止,科研工作者多从微弧氧化主盐溶液的成分配比角度来优化微弧氧化膜层<sup>[3]</sup>,本文尝试在主盐溶液中添加不同浓度添加剂的方法来获得较为理想的表面涂层。

## 1 实验

实验基材选用LY12铝合金,即Al4.5Cu1.4Mg合金,主要元素化学成分(质量分数,%)为:4.4Cu、1.4Mg、1.2Mn、0.6Zn、0.2Si,余量为Al。基材切割为直径20 mm、厚度约1 mm的半圆试样,经过打孔、表面打磨和清洗后风干备用。

将经过预处理的基材在自制的微弧氧化装置中进行表面微弧氧化处理,微弧氧化槽使用直径15 cm的不锈钢容器,以不锈钢板作为阴极,电压控制在320 V、微弧氧化时间为40 min,主盐体系为2 g/L的NaOH和10 g/L的NaAlO<sub>2</sub>溶液,并在电解液中分别添加不同浓度的十二烷基苯磺酸钠(0、0.02、0.04、0.06、0.08和0.1 g/L)或十二烷基硫酸钠(0、0.005、0.01、0.02、0.03和0.04 g/L)作为添加剂,控制反应温度为40 ℃。

采用CTG-10型涡流测厚仪对微弧氧化膜层进行厚度测定,每组试样测定5个位置,并以其平均值作为测试结果;采用日立S-4800型扫描电子显微镜对微弧氧化膜层的表面形貌和截面形貌进行观察;采用CHI 660型电化学分析仪测试电化学性能,试样事先加工成1 cm × 1 cm × 0.5 cm样品,并用环氧树脂密封露出1 cm × 1 cm工作面作为工作电极,以饱和甘汞电极为参比电极,辅助电极为Pt,扫描速度为5 mV/s,腐蚀电解液为3.5% NaCl;采用日本理学D/max型X射线衍射系统对涂层物相进行分析,扫描速度为2 °/min。

## 2 结果与讨论

图1为在主盐溶液中分别添加不同浓度的十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠后得到的微弧氧化膜层的厚度。可以看出,随着电解液中十二烷基苯磺酸钠浓度的提高,氧化膜层的厚度呈现先增加后减小的趋势,在其浓度为0.04 g/L时膜层厚度最大为约13 mm。而随着电解液中十二烷基硫酸钠浓度的提高,膜层的厚度呈现波浪形变化,但整体呈现出降低的特征。分析认为,在开始微弧氧化过程中,十二烷基苯磺酸钠的浓度提高会使溶液的导电率提高而增加放电离子弧能量,形成氧化膜的速度较快,而当浓度增加到一定程度时,会减少迸溅而使涂层孔减小,涂层反而厚度有所降低。而在电解液中添加十二烷基硫酸钠,由于起弧电压的升高而使得溶液的腐蚀性增强,微弧氧化膜层的生长速度小于基体的腐蚀速度<sup>[4]</sup>。对比分析可见,在主盐溶液中添加0.04 g/L十二烷基苯磺酸钠时可以取得最厚的微弧氧化膜层。

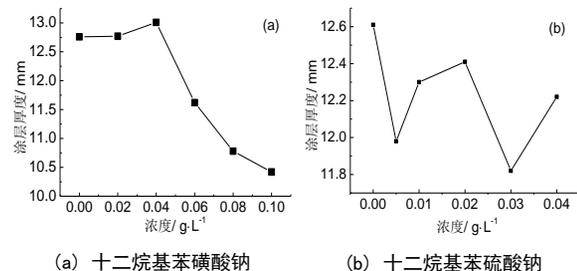
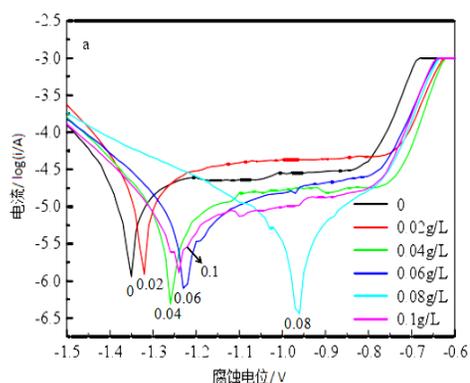


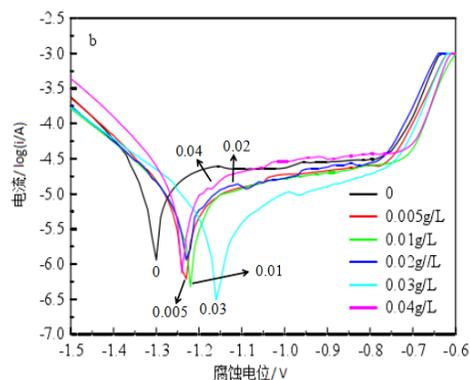
图1 微弧氧化膜层厚度与添加剂浓度的对应关系

在主盐溶液中分别添加不同浓度的十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠,制得的微弧氧化膜层在3.5% NaCl溶液中的阳极极化曲线测试结果如图2所示。从图2(a)可知,当十二烷基苯磺酸钠浓度为0.08 g/L时,膜层的腐蚀电位最正,不同膜层的自腐蚀电位从高至低顺序为:0.08 g/L > 0.06 g/L > 0.02 g/L > 0.04 g/L > 0.1 g/L > 0 g/L。从图2(b)可知,当添加剂浓度为0.03 g/L时涂层的腐蚀电位最正,其自腐蚀电位从高至低顺序依次为:0.03 g/L > 0.01 g/L > 0.02 g/L > 0.005 g/L > 0.04 g/L > 0 g/L。自腐蚀电位越正,则极化电阻越大,相应的材料的耐腐蚀性能更好<sup>[5]</sup>。添加十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠得到的微弧氧化膜层的腐蚀电位相

对基础主盐膜层更正,相应的耐腐蚀性能更好,且在主盐溶液中添加0.08 g/L十二烷基苯磺酸钠或者0.03 g/L十二烷基硫酸钠可以获得耐腐蚀性能较好的氧化膜层。



(a) 十二烷基苯磺酸钠



(b) 十二烷基硫酸钠

图2 不同浓度添加剂作用下膜层的阳极极化曲线

图3为在基础主盐溶液和分别添加0.08 g/L十二烷基苯磺酸钠和0.03 g/L十二烷基硫酸钠后得到的微弧氧化膜层的X射线衍射谱图。三种微弧氧化膜层的物相组成为Al、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其

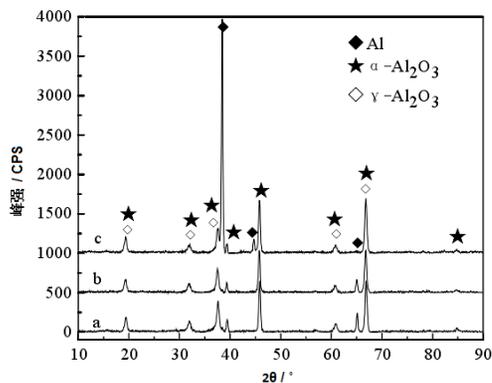


图3 微弧氧化膜层的XRD谱图

中, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 致密且硬度较高,主要分布在膜层内层,而 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主要分布在膜层外层。在实际得到的微弧氧化膜层中, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相含量越高则膜层的耐磨性越高<sup>[6]</sup>。对比分析可见,在主盐溶液中添加两种添加剂后的氧化膜层中 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相含量并没有增加,可以推测添加剂的加入不能显著改善膜层的耐磨性能。

图4为在主盐溶液及分别添加0.08 g/L十二烷基苯磺酸钠和0.03 g/L十二烷基硫酸钠后得到的微弧氧化膜层的表面形貌。可以看出,三种微弧氧化膜层都呈现出类似于“火山口”形貌特征,但是膜层表面孔洞的尺寸和数量存在一定差异。在主盐溶液中形成的氧化膜层的表面孔洞数量较多且尺寸相对较大,而在含添加剂的溶液得到的微弧氧化膜层的孔洞较小。

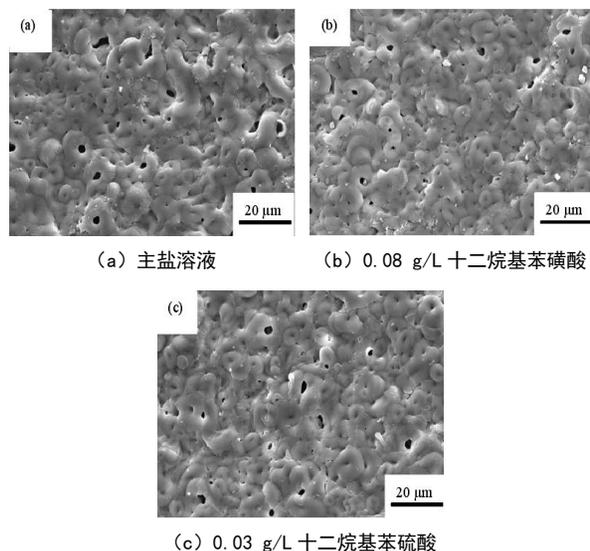


图4 微弧氧化膜层的表面形貌

图5为在主盐溶液及分别添加0.08 g/L十二烷基苯磺酸钠和0.03 g/L十二烷基硫酸钠后得到的微弧氧化膜层的截面形貌。三种微弧氧化膜层的截面形貌中都可见过渡层、致密层和疏松层的存在。与基体连接的界面为过渡层,近过渡层的区域为致密层,在三种膜层的致密层中没有发现气孔或者其它显微缺陷的存在,致密层的厚度在一定程度上决定微弧氧化膜层的耐腐蚀性能。膜层的最外层为疏松层,可以看出疏松层晶粒粗大,表现为多孔形态特征。主盐溶液加入十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠后,微弧氧化膜层的最外层疏松层与致

密层间发生开裂,但由于致密层的存在,并不影响整个微弧氧化膜层的耐腐蚀性能。

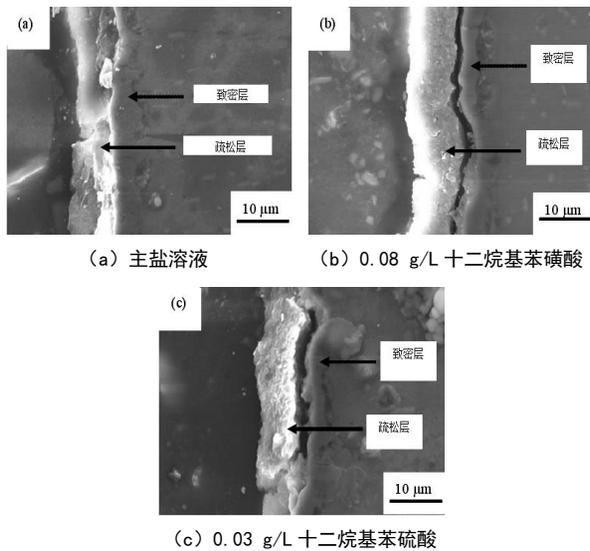


图5 微弧氧化膜层的截面形貌

### 3 结论

(1)电解液中添加剂十二烷基苯磺酸钠浓度为0.04 g/L时,微弧氧化膜层厚度达最大。而随着电解液中十二烷基硫酸钠浓度的提高,微弧氧化膜层的厚度呈现波浪形降低的特征。

(2)主盐溶液中添加十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠,不能影响微弧氧化膜层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的含量。

(3)主盐溶液中十二烷基苯磺酸钠浓度为0.08

g/L或十二烷基硫酸钠浓度为0.03 g/L时,微弧氧化膜层的腐蚀电位最正,膜层的耐蚀性较好。

### 参考文献

- [1] Li Q B, Liang J, Liu B X. Effects of cathodic voltages on structure and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy[J]. Applied Surface Science, 2014, 297(4): 176-181.
- [2] Erarslan Y. Wear performance of in-situ aluminum matrix composite after micro-arc oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 347-352.
- [3] 温世峰,陈霞,刘军.氧化时间对2024铝合金表面微弧氧化涂层组织与耐蚀性的影响[J].热加工工艺, 2016, 45(14): 139-143.
- [4] 项南,宋仁国,赵坚.6063铝合金微弧氧化陶瓷涂层的显微组织和力学性能[J].中国有色金属学报, 2015, 25(10): 3323-3328.
- [5] 孙国元,刘超锋,杨莉.变形铝合金在不同电解液中微弧氧化涂层的性能[J].铸造技术, 2009, 30(6): 773-775.
- [6] Yang Y, Liu Y H. Effects of current density on the micro-structure and the corrosion resistance of alumina coatings embedded with SiC nano-particles produced by micro-arc oxidation[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2010, 289(26): 1016-1020.
- [7] 王艳秋,王岳,陈派明.7075铝合金微弧氧化涂层的组织结构与耐蚀耐磨性能[J].金属学报, 2011, 47(4):455-461.