

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.05.004

# 温度梯度对铝合金 A2024 瓷质阳极氧化膜表面性能的影响

应燕翔<sup>1</sup>, 卫国英<sup>1\*</sup>, 何潘亮<sup>1</sup>, 卢飞<sup>2</sup>,

(1. 中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州 310018; 2. 杭州欧策科技有限公司, 浙江 杭州 311400)

**摘要:** 在阳极氧化过程中通过设置温度梯度, 对铝合金 A2024 表面进行了瓷质氧化, 并对氧化膜的形貌、硬度、膜厚、耐磨性及耐蚀性进行了研究。结果表明, 相同条件下, 采用温度梯度法制备的瓷质氧化膜, 其均匀性、膜厚和硬度等性能都优于恒定温度氧化法制备的氧化膜, 膜的质量得到了很大的提高。温度梯度氧化法制备的瓷质氧化膜硬度最高为 1100 HV 左右, 自腐蚀电位在 -0.3 V 到 -1.1 V 之间, 摩擦系数为 0.25。进一步研究发现瓷质阳极氧化的最佳工作温度区间在 20 ℃~30 ℃(温度梯度为 5 ℃)。在阳极氧化过程中设置温度梯度可以降低生产中氧化温度的严格要求, 还可以降低能量损耗。

**关键词:** 铝合金 A2024; 瓷质阳极氧化; 温度梯度

**中图分类号:** TQ153.6

**文献标识码:** A

## Effect of Temperature Gradient on the Surface Properties of Ceramic Anodic Oxide Film on A2024

YING Yanxiang<sup>1</sup>, WEI Guoying<sup>1\*</sup>, HE Panliang<sup>1</sup>, LU Fei<sup>2</sup>

(1. College of Materials &amp; Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310000, China;

2. Hangzhou Ouce Technology Co. Ltd., Hangzhou 310000, China)

**Abstract:** The ceramic anodizing film on A2024 aluminum alloy was prepared by controlling the temperature gradient. The morphology, hardness, thickness, abrasion resistance and corrosion resistance were observed and analyzed. The results showed that surface properties of the anodized A2024 were greatly improved. The thickness, hardness and uniformity of the anodic oxide films prepared under temperature gradient conditions are far superior to that of the traditional ceramic anodic oxide films. The hardness of the ceramic oxide films prepared through the temperature gradient oxidation method is about 1100 HV. The self-corrosion potential is from -0.3 V to -1.1 V under the condition of the temperature range between 20 ℃ and 30 ℃ (temperature gradient is 5 ℃), which can not only reduce the stringent requirements of the anodic oxidation temperature, but also reduce energy consumption.

**Keywords:** aluminium alloy A2024; ceramic anodic oxidation; temperature gradient

收稿日期: 2019-11-04

修回日期: 2020-02-21

通信作者: 卫国英, email: guoyingwei@cjl.u.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51471156)

在铝合金表面进行瓷质氧化,可以生成一种乳白色的氧化膜。该膜层致密,外观均匀光滑,且有较高的硬度、耐磨性和耐腐蚀性<sup>[1-3]</sup>;瓷质氧化膜不透明,可掩盖加工中的缺陷,装饰效果好,膜层与基体的结合强度高,可经受外力冲击<sup>[4-7]</sup>。

草酸钛钾法可以精密的控制氧化工件的尺寸精度,而且工件氧化后表面均匀平滑。但是该工艺对于氧化工艺条件要求高,在实际生产过程中产品的成品率及合格率不易控制<sup>[8-10]</sup>;考虑到草酸钛钾法不易控制,成本昂贵,工业上采用一些混酸氧化法来代替。其中以铬酸、草酸为主混合而成的电解液被采用,但是其电解液还是存在很多不足,如成

本较高和环境污染等问题,不适合广泛推广<sup>[11-12]</sup>。在我们的研究中采用酒石酸、草酸、硼酸及柠檬酸四酸电解液氧化方法,通过一种新型的温度梯度法在铝合金 2024 表面制备瓷质氧化膜,使阳极氧化电解液的温度可以提高到 20 ℃至 30 ℃之间,不但有利于氧化膜的生长,而且可以有效的降低实际生产中的生产成本,有更好的推广意义。

## 1 实验材料及方法

本实验采用的样片为 A2024,该铝合金是一种高强度铝合金,主要用于制作长期高强度运作的零部件,其主要合金元素如表 1 所示。

表 1 铝合金 2024 的化学组分

Tab.1 Chemical composition of aluminum alloy 2024

元素	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Al
含量/(wt.%)	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~1.0	0.5	0.5	0.25	0.01	<0.01	余量

铝及其合金的瓷质阳极氧化工艺分为前处理、阳极氧化及后处理三部分:除油→碱蚀→出光→化学抛光→瓷质阳极氧化→封闭。瓷质氧化具体工艺参数如表 2。

表 2 氧化工艺参数

Tab.2 Oxidation process parameters

电解液组成	含量/(g·L <sup>-1</sup> )	氧化温度/℃	电压/V	氧化时间/min
酒石酸	35~55	10~30	90~130	40
草酸	5~15			
硼酸	0~20			
柠檬酸	0~20			

瓷质阳极氧化的实验装置如图 1 所示。在试验中瓷质氧化采用直流电源,阳极为铝合金试片,阴极为钛板。通过循环水控制反应槽温度。

采用涡流膜厚仪测量铝合金瓷质氧化膜的膜厚,维氏硬度计测量硬度,采用场发射扫描电子电镜(SEM, scanning electron microscope ULTRA\*55)对试样表面瓷质氧化膜进行微观表面形貌测量及观察。采用电化学工作站(PARSTAT2273)对氧化膜的极化曲线进行测量,测试所采用的三电极体系中的参比电极是饱和甘汞电极,对电极是铂片,工作电极是样片,所采用的溶液是 3.5% 氯化钠溶液,电位扫描速度为 1 mV/s。利用摩擦磨损试验机

(Rtec, MFT-3000)进行摩擦系数的测试。

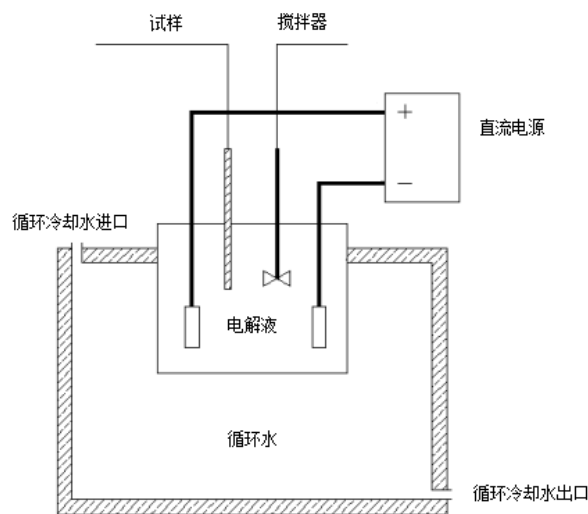
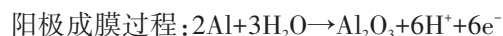


图 1 铝合金瓷质氧化实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of aluminum alloy porcelain oxidation experimental device

## 2 结果与讨论

铝合金瓷质氧化与阳极氧化相类似,在金属铝表面产生氧化膜,达到保护铝材或者赋予其各种功能,具体发生的化学反应如下:



在反应初期铝合金表面生成极薄而又非常致密的膜,但在酸性槽液的作用下,表面氧化膜的晶界处,杂质密集处,晶格缺陷或结构变形处等位置优先发生局部溶解,出现大量孔隙,即原生氧化中心,槽液通过这些孔隙进入膜层底部与铝基底接触继续发生反应<sup>[13]</sup>。

如图2为温度梯度氧化法和恒温氧化法所制备的氧化膜生长示意图。

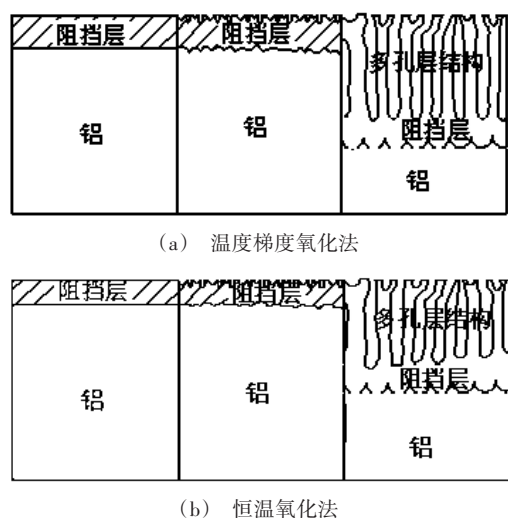


图2 氧化膜生长示意图

Fig.2 Schematic diagram of oxide film growth

对于瓷质阳极氧化而言,电解液的温度低有利于提高氧化膜的硬度和耐磨性,但是所获得的氧化膜脆性大,尤其在工件的尖棱部位会出现“边角效应”或“边角胀裂”现象;当温度适当提高时,电解液溶质的移动速度加快,同时可以加速各成分在氧化通道内的转移,加速氧化反应的进行,有利于氧化膜的生长。而且当温度升高,在正常的氧化电压下,可适当提高氧化的电流密度,也有利于瓷质氧化的正向进行;当温度进一步升高之后,电解液中 $\text{OH}^-$ 离子热运动加剧, $\text{OH}^-$ 离子对膜层溶解加剧,氧化膜空隙率增加,膜厚减小和硬度降低,膜层生长速度就会减慢,膜层耐磨性下降、耐蚀性下降。因而采用温度梯度氧化方法来控制电解液的温度上升速率,可得到性能优异的瓷质阳极氧化膜<sup>[14-15]</sup>。

## 2.1 温度梯度氧化法对表面形貌的影响

采用场发射扫描电镜对瓷质氧化膜表面形貌进行观测如图3所示。

通过比较两种不同方法制备的瓷质氧化膜表

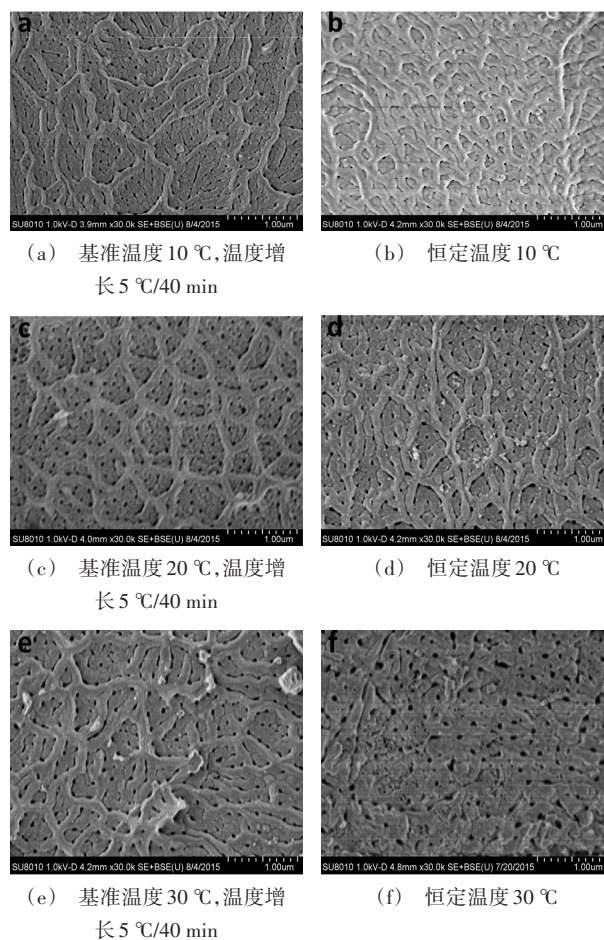


图3 相同条件下温度梯度氧化法和恒定温度氧化法所制备的瓷质氧化膜表面SEM形貌图

Fig.3 Surface SEM morphology of porcelain oxide film prepared by temperature gradient oxidation method and constant temperature oxidation method under the same conditions

面形貌,可以看出,在10 °C时,图3(a)相对于图3(b)来说,氧化膜表面的空隙更为明显,空隙相对均匀。图3(a)中的条纹包裹状结构数量少且包裹范围大,表面较为平整;图3(b)中密集分布着条纹包裹状结构,表面凹凸不平,说明在温度梯度下氧化膜的生长速率更快,氧化膜生长更均匀。在20 °C时瓷质氧化,温度梯度法制备的氧化膜表面孔径比温度恒定法稍大些,孔径大小也更加均匀,条纹包裹状结构排布也更为整齐有规律,说明氧化膜得到了更为充分的生长。在30 °C时,恒定温度氧化法制备的瓷质氧化膜表面出现溶解,空隙明显增大且出现融合,条纹包裹状结构也明显减少,说明随着



温度的升高,氧化膜发生的化学溶解速率增加,超过了氧化膜的生长速率,表面光洁度变差。温度梯度法在此温度下,虽然孔隙出现少量的融合,条纹包裹状结构分布变的密集不均匀,稍有烧灼的现象,但是在温度梯度氧化法下温度可以有效的进行传递,表面孔隙整体分布均匀,条纹包裹状结构完整,表面依然保持平整。

对温度梯度氧化法和恒定温度氧化法的实验样片进行XRD分析,结果如图4及图5所示。可以看出,试片表面的瓷质氧化膜主要是由Al相、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相、 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相和非晶态结构构成。在温度梯度氧化法的衍射谱当中,出现4个 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 尖锐峰,但是衍射强度较低。随着基准温度的升高, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相的峰略微增加,说明这两者晶相的结晶情况变好,含量有所增加。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量越多,表面制备氧化膜的硬度、耐腐蚀性和耐磨性会有所提高。而在恒定温度氧化法的衍射谱当中,随着基准温度的增加,该两项的峰无明显变化。与温度梯度氧化法相比, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相的峰相对较低,说明在恒定温度氧化法中生成的相含量相对较少。在衍射谱中除了Al的氧化物还出现了Al金属相的峰。(Al PDF卡片号码:04-0787、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  PDF卡片号码:04-0787、 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  PDF卡片号码10-0414)。

## 2.2 温度梯度氧化法对瓷质氧化膜膜厚的影响

图6为相同条件下新工艺瓷质氧化法与传统

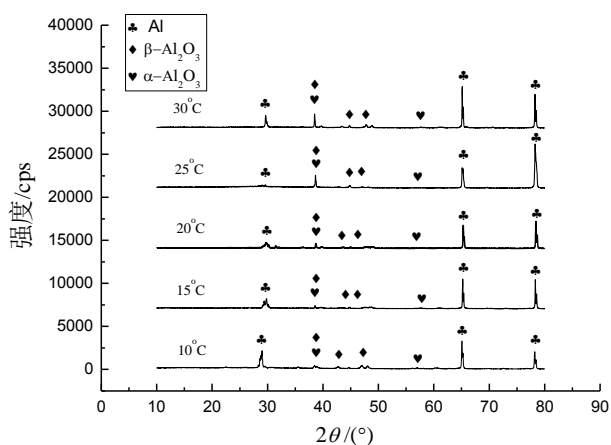


图4 不同基准温度下温度梯度氧化法表面氧化膜的XRD谱图

Fig.4 XRD analysis of surface oxide film on temperature gradient oxidation method at different reference temperatures

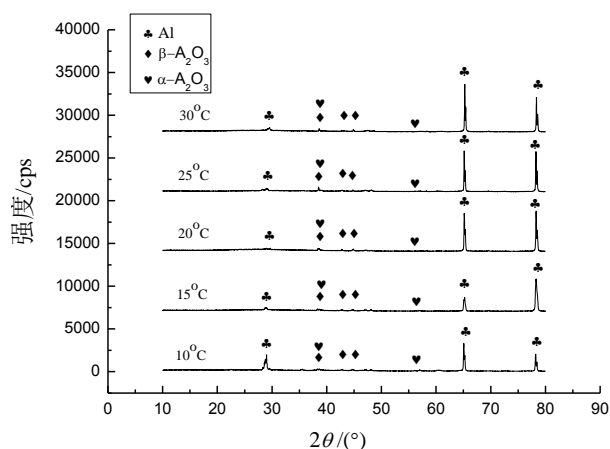


图5 不同基准温度下恒定温度氧化法表面氧化膜的XRD谱图

Fig.5 XRD analysis of surface oxide film on constant temperature oxidation method at different reference temperatures

工艺瓷质氧化法对氧化膜膜厚的影响对比图。其中,基准温度均为10、15、20、25以及30℃。由两条曲线的总体变化趋势得出,氧化膜的厚度与温度成正相关。但是比较两条曲线,温度梯度氧化法的氧化膜膜厚明显高于恒定温度。在10℃~15℃,平均膜厚差距在1.2 μm左右;在25℃基准温度下,膜厚差距达到最大,接近4 μm;但是在30℃基准的条件下,膜厚差距有所减小,膜厚差距在3.1 μm。温度梯度氧化法下,随着氧化的不断进行,电解槽液的温度缓慢提升,各种溶质在电解液中的移动速度加快,促进了氧化反应的正向进行。氧化速率也在增加,氧化膜在一定时间内的增长更快,膜厚也就相对恒定温度氧化法高一点。但是当温度持续升高,随着氧化膜的不断增厚,氧化膜在继续生长的过程中击穿表面氧化膜变得越来越难。部分反应在氧化膜薄弱的位置击穿继续氧化,但是由于氧化膜已经较厚,大部分的氧化通道都已经被关闭,氧化反应产生的热量很难有效的转移,热量不断的蓄积,当达到一定的量,氧化膜会被烧伤破坏。

## 2.3 温度梯度氧化法对硬度的影响

如图7所示为相同条件下新工艺瓷质氧化法与传统工艺瓷质氧化法对氧化膜硬度的影响对比图。其中,基准温度分别都是10℃、15℃、20℃、25℃、30℃。两种工艺所制备的瓷质氧化膜硬度有一定的差距,温度梯度氧化法制备的瓷质氧化膜硬度始终高于传统氧化法,且在10℃~25℃之间随

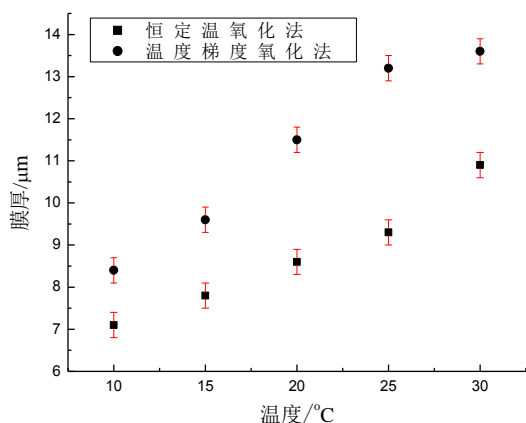


图6 相同条件下温度梯度氧化法和恒定温度氧化法对氧化膜膜厚的影响比较。

Fig.6 Comparison of the effect of temperature gradient oxidation method and constant temperature oxidation method on the film thickness under the same conditions

着温度的增加,差距在不断的增加。在25℃下,恒定温度氧化法制备的瓷质氧化膜硬度出现下降。从温度梯度氧化膜硬度和温度梯度氧化膜膜厚来看,两者的变化趋势相近,15℃~20℃氧化膜硬度变化达到最大,恒定温度氧化法达到最高硬度965 HV;在25℃温度梯度氧化法所制备的氧化膜硬度达到峰值,最高硬度达1093 HV;但是在30℃,温度梯度氧化膜的硬度也开始下降,且下降幅度较大。当氧化膜的膜厚过高,电压无法击穿膜层会导致热量无法扩散,氧化液的温度持续上升,加速表面陶瓷膜的化学溶解,表面陶瓷膜的孔径变大,使得整体氧化膜的硬度下降,热量不断增加还会烧灼样品。这与瓷质氧化膜的晶体结构也有很大关系。

#### 2.4 温度梯度氧化法对瓷质氧化膜表面粗糙度的影响

图8为相同条件下新工艺瓷质氧化法与传统工艺瓷质氧化法对氧化膜表面粗糙度的影响对比图。其中,基准温度分别都是10、15、20、25和30℃。从图8中可以看出,两条曲线的变化趋势相同,在10℃至20℃之间,温度较低,生成的氧化膜膜厚相对比较薄,多孔膜厚和阻挡层膜厚差距不大,多孔膜层的生长速率不均匀,有一些地方生长速率较快,表面出现不均匀的现象,因而表面粗糙度较大;当温度逐渐升高,两者的表面粗糙度随温度升高均下降,说明两者表面氧化膜变得细致光

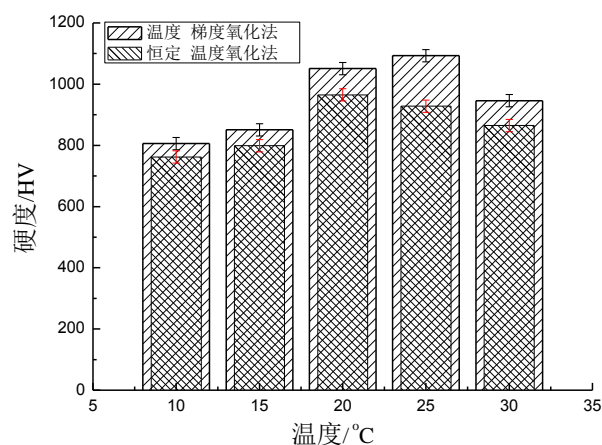


图7 相同条件下两种氧化法对氧化膜表面硬度的影响比较。

Fig.7 Comparison of the influence of two oxidation methods on the surface hardness of the oxide film under the same conditions

滑。相对于恒定温度而言,电解槽液温度适当的增加,使得表面瓷质氧化更均匀快速,生成的氧化膜平整均匀,故粗糙度更好;在20℃至25℃,恒定温度条件下的表面粗糙度开始增加,说明在该温度下,促进了阳极氧化反应向左边进行,铝合金表面的陶瓷膜开始溶解,表面粗糙度开始增大。但是温度梯度条件下所制备的氧化膜表面粗糙度还是有轻微的下降,说明温度梯度氧化法有效的增加了膜层的生长,降低了表面膜层的溶解。

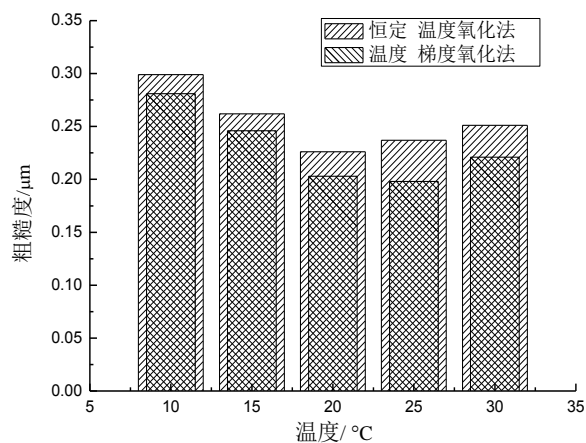


图8 相同条件下两种氧化法对氧化膜表面粗糙度的影响比较

Fig.8 Comparison of the effects of two oxidation methods on the surface roughness of oxide films under the same conditions

## 2.5 温度梯度氧化法对氧化膜耐蚀性和耐磨性的影响

通过电化学工作站对氧化膜的极化曲线进行测量。图9和图10分别为在恒压120 V,不同基准温度下采用温度梯度氧化法制备的氧化膜的极化曲线和摩擦系数。由图9极化曲线拟合所得的腐蚀电位及腐蚀电流数值如表3所示。

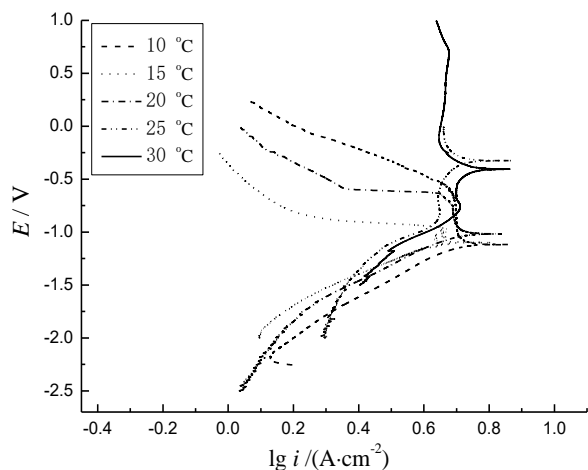


图9 不同基准温度下温度梯度氧化法制得的氧化膜的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of oxide films prepared by temperature gradient oxidation at different reference temperatures

可以看出,在10 °C至25 °C,瓷质氧化膜的腐蚀电位随着基准温度提高逐渐增加,而腐蚀电流随着基准温度的增加逐渐减小。在基准温度25 °C时,腐蚀电位最正为-0.3 V,腐蚀电流为0.63 A/cm²。在该温度范围内,摩擦系数与基准温度成负相关。在温度较低时,氧化反应不均匀,氧化膜生长速率较低,氧化膜无法完全覆盖住表面,且分布不均匀,故腐蚀电位低。温度逐渐升高,表面条纹包裹状结构的均匀分布,增加了表面氧化膜的耐磨性和耐蚀性。当温度达到25 °C以上,试片表面的氧化膜自腐蚀电位出现轻微下降,说明表面瓷质氧化膜有部分已经被破坏,主因就是温度过高,无法有效的散热,使部分氧化膜被烧伤,导致耐腐蚀性下降,加速了腐蚀反应。同时,试片的摩擦系数也出现了变化,摩擦系数出现上升趋势,这和自腐蚀电位下降的原因一致,表面氧化反应不均匀,导致氧化膜的均匀性和光滑性下降。

表3 不同基准温度下温度梯度氧化法氧化膜的腐蚀电位与腐蚀电流

Tab.3 Corrosion potential and current of oxide film prepared by temperature gradient oxidation at different reference temperatures

基准温度/°C	腐蚀电位/V	腐蚀电流/(A·cm <sup>-2</sup> )
10	-1.10	0.71
15	-1.08	0.68
20	-1.00	0.66
25	-0.30	0.63
30	-0.40	0.65

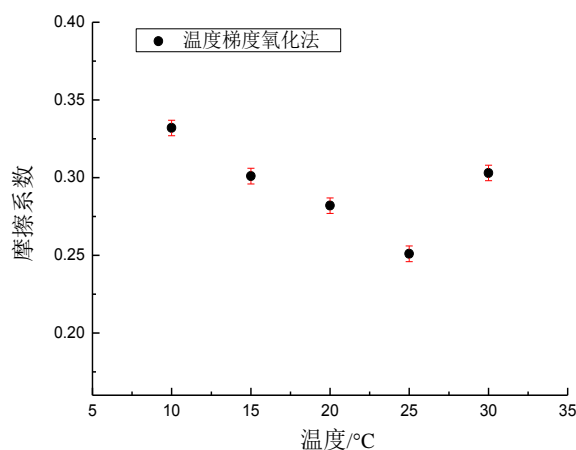


图10 不同基准温度下温度梯度氧化法制得的氧化膜的摩擦系数

Fig.10 Friction coefficient of oxide film prepared by temperature gradient oxidation at different reference temperatures

## 3 结论

温度梯度氧化法制备铝合金A2024瓷质氧化膜,可以有效的通过冷却液带走反应中产生的热量,达到槽液的均匀散热,氧化膜的生长速率明显比常规的恒温氧化要快,所得瓷质氧化膜的膜厚和硬度也都有相应的提高,膜的耐蚀性和耐磨性也优于常规瓷质氧化膜。而且通过试验,可以发现阳极氧化的最佳工作温度区间在20 °C到30 °C之间,槽液的工作温度范围有所扩大,这不但可以降低生产中氧化温度的严格要求,而且可以减少能源损耗。

## 参考文献

- [1] 马春全, 刘景轩. 铝及铝合金瓷质阳极氧化工艺[J]. 电镀与环保, 2001, 21(4): 26-27.

- Ma C Q, Liu J X. Anodizing process of aluminum and aluminum alloy porcelain[J]. Plating and Environmental Protection, 2001, 21(4): 26-27 (in Chinese).
- [2] 陈高红, 胡远森, 于美. 包铝层和氧化时间对2E12铝合金硫酸阳极氧化及膜层性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(7): 19-26.
- Chen G H, Hu Y S, Yu M. Effects of alclad layer and anodizing time on sulfuric acid anodizing and film properties of 2E12 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(7): 19-26 (in Chinese).
- [3] 肖鑫, 张德忠, 钟萍, 等. 铝及铝合金瓷质阳极氧化工艺的研究[J]. 材料保护, 2003, 36(12): 32-34.
- Xiao X, Zhang D Z, Zhong P. Study on anodizing process of aluminum and aluminum alloy porcelain[J]. Material Protection, 2003, 36(12): 32-34 (in Chinese).
- [4] 王献昉, 朱立群. 铝合金彩色瓷质阳极氧化新工艺[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 50-52.
- Wang X F, Zhu L Q. New process for anodizing aluminum alloy color porcelain [J]. Surface Technology, 2004, 33(6): 50-52 (in Chinese).
- [5] Theohari S, Kontogeorgou C H. Effect of temperature on the anodizing process of aluminum alloy AA 5052 [J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 611-618.
- [6] 郑楠. 铝硅合金金黄色膜层及瓷质膜层研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2012.
- [7] 陈梁, 廖重重. 6061铝合金瓷质阳极氧化工艺研究[J]. 浙江化工, 2016, 47(4): 31-34.
- Chen L, Liao C C. Study on anodizing process of 6061 aluminum alloy porcelain [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2016, 47(4): 31-34 (in Chinese).
- [8] 王桂香, 杨瑞芳, 杜冠军, 等. 电流密度对铝合金瓷质阳极氧化膜性能的影响[J]. 电镀与环保, 2012, 32(4): 40-43.
- Wang G X, Yang R F, Du G J, et al. Effect of current density on properties of aluminum alloy porcelain anodized film [J]. Plating and Environmental Protection, 2012, 32(4): 40-43 (in Chinese).
- [9] 苏修梁, 张欣宇. 铝材表面瓷质阳极氧化工艺[J]. 材料保护, 2005, 38(4): 60-61.
- Su X L, Zhang X Y. Porcelain anodizing process on aluminum surface [J]. Material Protection, 2005, 38(4): 60-61 (in Chinese).
- [10] Ding Z F. Mechanistic study of thin film sulfuric acid anodizing rate difference between Al2024 T3 and Al6061 T6 [J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 357: 280-288.
- [11] 邓型深, 林云松, 黄宏庆, 等. 草酸-柠檬酸中6061铝合金的阳极氧化[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(9): 417-420.
- Deng X S, Lin Y S, Huang H Q, et al. Anodization of 6061 aluminum alloy in oxalic acid-citric acid [J]. Plating and Decoration, 2019, 38(9): 417-420 (in Chinese).
- [12] 李思锐. 酒石酸添加量对6061铝合金阳极氧化陶瓷膜特性的影响[J]. 信息记录材料, 2017, 18(4): 192-193.
- Li S R. Effect of tartaric acid on the properties of 6061 aluminum alloy anodized ceramic film [J]. Information Recording Materials, 2017, 18(4): 192-193 (in Chinese).
- [13] Sepúlveda M, Castaño J G, Echeverría F, et al. Influence of temperature and time on the fabrication of self-ordering porous alumina by anodizing in etidronic acid [J]. Applied Surface Science, 2018, 454: 210-217.
- [14] 高镜涵, 李菲晖, 巩运兰, 等. 铝合金阳极氧化技术研究进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(8): 18-23.
- Gao J H, Li F H, Gong Y L, et al. Research progress of anodizing technology of aluminum alloy [J]. Plating and Finishing, 2018, 40(8): 18-23 (in Chinese).
- [15] 陈亮, 陈松, 冒爱荣, 等. 铝合金阳极氧化工艺条件的优化[J]. 广州化工, 2015(23): 128-129.
- Chen L, Chen S, Mao A R, et al. Optimization of anodizing process conditions for aluminum alloys [J]. Guangzhou Chemical, 2015(23): 128-129 (in Chinese).