

氧化时间对 2A12 铝合金硬质阳极氧化膜性能的影响

Influence of Oxidation Time on Property of Hard Anodic Oxidation Film on 2A12 Aluminum Alloy

中航工业长春航空液压控制有限公司 张 欢

[摘要] 氧化时间作为硬质阳极氧化的工艺参数之一,对硬质阳极氧化膜层性能有着很大影响。主要研究了不同氧化时间对 2A12 硬质阳极氧化膜厚度、硬度及耐腐蚀性的影响,并采用金相显微镜对氧化膜的表面形貌进行了分析。结果表明:所得硬质阳极氧化膜具有类似棱柱状的结构,氧化 70min 所得氧化膜综合性能最佳。

关键词: 2A12 铝合金 硬质阳极氧化 氧化时间

[ABSTRACT] Oxidation time is one of hard anodic oxidation process parameters which has great influence on hard anodic oxidation film. The research of different oxidation time on the film thickness, film hardness and film anti-corrosion is carried out, and surface appearance is analyzed with metallographic microscope. Results show that the acquired hard anodic oxidation film is similar to the prism structure, and the best combination property oxidation film could be obtained by 70min oxidation.

Keywords: 2A12 aluminum alloy Hard anodic oxidation Oxidation time

2A12 铝合金是一种密度小、硬度高的有色金属,具有良好的塑性成形能力和机械加工性能,能够获得各种类型的制品,因而是航空工业中使用最广泛的铝合金之一。但当 2A12 铝合金用在航空产品中时,却存在耐蚀能力差、耐磨性不佳等缺点。而铝合金硬质阳极氧化后,因其氧化膜具有良好的耐磨性、耐热性和耐蚀性,且能获得较厚的膜层,与基体结合力牢等特点而适合于航空航天、海洋舰船、医疗卫生、轻武器等高科技尖端领域^[1-3]。因此,2A12 铝合金硬质阳极氧化也成为目前航空领域使用较为广泛的表面处理工艺之一。

铝合金硬质阳极氧化可采用的电解液配方种类很多。但经生产实践及对比发现:虽然硫酸低温氧化制备硬质阳极氧化膜需要使用制冷设备,在实际使用中受到一定的限制,但是生成膜层质量优于其他混酸。因此,本试验选择硫酸低温氧化制备硬质阳极氧化膜,并通过

性能对比选择出最优的氧化时间,为 2A12 铝合金硬质阳极氧化工艺的优化提供一定的依据。

1 试验

1.1 硬质阳极氧化膜的制备

试片选用冷轧态 2A12 硬铝合金,其化学成分(质量分数)为:3.8%~4.9%Cu,1.2%~1.8%Mg,0.3%~0.9%Mn,0.5%Si,0.5%Fe,0.1%Ni,0.1%Zn,0.15%Ti,余量为 Al。试样尺寸为 100mm×50mm×4mm,试样面积 $S=1\text{dm}^2$ 。

硬质阳极氧化的工艺流程如下:机械磨光→装夹→化学除油→水洗→碱腐蚀→水洗→出光→水洗→硬质阳极氧化→水洗→填充→水洗→吹干→拆卸。硬质阳极氧化所用电解液的主要成分为 320g/L 硫酸。氧化时,用 YSK-500 型数控双脉冲电镀电源控制电流密度为 $6\text{A}/\text{dm}^2$,槽终端电压为 35V,控制电解液温度为 $-5\sim 0^\circ\text{C}$ 。

影响硬质氧化膜质量的因素有很多,如电解液成分与浓度、温度、电压、电流密度及氧化时间等,而本文主要研究氧化时间对膜层的影响。根据硬质阳极氧化特性曲线可知,硬质阳极氧化前 30min 属于阻挡层形成和孔穴生成阶段,此阶段硬质阳极氧化膜层还未形成多孔层,膜层性能不稳定,所以本文分别在氧化时间为 40min、50min、60min、70min、80min、90min 的条件下进行 6 组试验,并对硬质阳极氧化所得膜层的性能进行测试。

1.2 硬质阳极氧化膜层性能检测方法

(1)氧化膜厚度测定。将试片交由理化实验室采用金相显微镜法测定膜层厚度,具体操作步骤按 GB/T6264 规定执行。

(2)显微硬度测定。将试片交由理化实验室采用显微硬度计测量膜层硬度,具体操作步骤按 GB4342 规定执行。

(3)耐蚀性检测。根据 GB/T14952.1 检测硬质阳极氧化膜填充后的耐蚀性,并用磷酸-铬酸质量检测法进行评定。检测过程如下:试片称量记为 m_1 →浸入 5%(体积分) HNO_3 溶液中 10min→蒸馏水洗→有机溶剂清洗→干燥→称量记为 m_2 →浸入 $(38\pm 1)^\circ\text{C}$ 的磷酸-铬

酸溶液(35mL/L H_3PO_4 + 20g/L CrO_3) 15min → 蒸馏水洗 → 有机溶剂清洗 → 干燥 → 称量记为 m_3 。则试样单位面积 S 上的平均失重为:

$$\Delta m_{12} = (m_1 - m_2) / S,$$

$$\Delta m_{13} = (m_1 - m_3) / S.$$

失重越小,则 $1/\Delta m_{12}$ 和 $1/\Delta m_{13}$ 越大,尤其是 $1/\Delta m_{13}$ 越大,则硬质阳极氧化膜的耐蚀性越高^[4]。

(4) 形貌观察。用 200 倍金相显微镜观察试片的表面形貌。

2 结果分析与讨论

2.1 氧化时间与膜层厚度的关系

氧化时间与膜层厚度的关系见图 1。从图中可以看出,随着氧化时间的延长,氧化膜厚度逐渐增加,且在 40~70min 这段区间内,膜层厚度增加较快;在 70min 后,膜层厚度虽然有所增加,但与之前相比明显缓慢了许多。这是因为 2A12 铝合金的硬质阳极氧化过程是一个氧化膜的生成与溶解同时进行的过程,若想要生成膜层,则膜的生成速度必须大于膜的溶解速度。在硬质阳极氧化的初始阶段,因为膜层薄,电阻小,电压作用在膜层上,使膜层的生成率大于溶解率,所以会不断增厚;当氧化过程进行到 70min 后,氧化膜的生成率与溶解率近乎相等,此时膜层厚度达到一个相对稳定的值,且膜厚度高,电阻较大。若氧化时间继续延长,膜层的加厚和电阻的增加导致电压的增加,则膜层易被击穿从而变得粗糙、疏松且易脱落,所以氧化时间一般控制在 70min 内,此时能获得最佳的氧化膜厚度。当然,也可以通过调整硬质阳极氧化的电压、电流等工艺参数来实现。

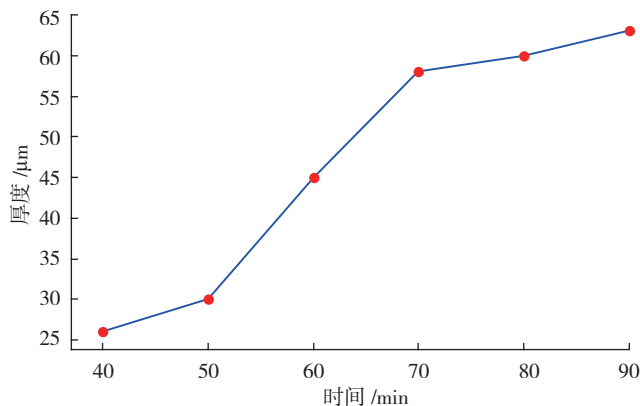


图1 氧化时间和氧化膜厚度的关系

Fig.1 Relation between oxidation time and oxidation film thickness

2.2 氧化时间与膜层硬度的关系

氧化时间与氧化膜硬度的关系见图 2。从图中可以看出,随着氧化时间的延长,氧化膜的硬度逐渐增加,到

70min 时达到最大,70min 后则逐渐降低。这是因为在开始阶段,氧化膜的厚度不断增加,硬度随之增加;但氧化时间超过 70min 后,氧化膜的厚度几乎不再增加(即使有所增加也多为膜层疏松、粗糙所致),且由于电解液与氧化膜的作用时间过长,使得氧化膜的溶解加大、孔隙率增加,导致氧化膜硬度降低。综上所述,氧化时间以 70min 为宜。

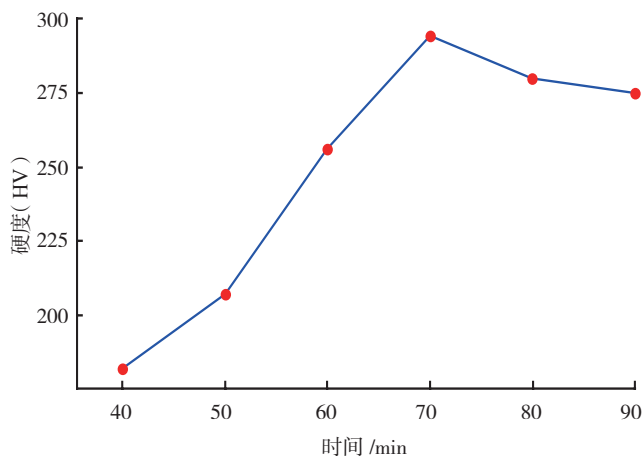


图2 氧化时间与氧化膜硬度的关系

Fig.2 Relation between oxidation time and oxidation film hardness

2.3 氧化时间与膜层耐蚀性的关系

铝合金阳极氧化膜是一种具有棱柱状的多孔膜,需要进行氧化膜的封闭处理,以降低其表面活性,这一处理也称为填充处理(封闭处理)。航空产品常用的硬质阳极氧化膜封闭处理有重铬酸盐封闭和滑油时效封闭。本次试验中的硬质阳极氧化膜采用 40~55g/L 重铬酸钾溶液(pH 值为 4.5~6.5,用碳酸钠或氢氧化钠调节)在 90~100℃ 填充处理 15~20min,氧化膜经封闭后呈现黄褐色,耐蚀性较高。

氧化时间与膜层耐蚀性的关系见图 3 和图 4。可以看出, $1/\Delta m_{12}$ 和 $1/\Delta m_{13}$ 在开始阶段均随氧化时间的延长而增大,说明耐蚀性增加,而超过 70min 后耐蚀

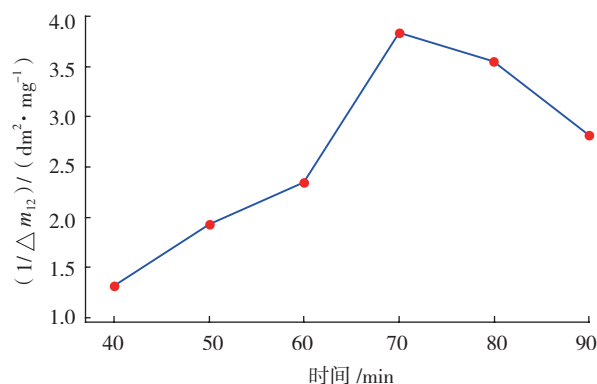


图3 氧化时间与 $1/\Delta m_{12}$ 的关系

Fig.3 Relation between oxidation time and $1/\Delta m_{12}$

性逐渐降低。原因与前述氧化时间影响氧化膜硬度的原因类似,均是因为氧化时间过度延长使氧化膜的厚度不再增加,膜层变得粗糙、疏松且孔隙率增大,耐蚀性降低。

2.4 氧化膜的形貌观察

2A12 铝合金硬质阳极氧化膜具有规则的结构,为正六边形的棱柱状。由于阳极氧化过程中不断有气体排出,因此每一个棱柱的中间都有一个圆孔。图 5 为未氧化和氧化 60min、70min、80min 所得膜层的表观形貌。

在 200 倍金相显微镜下观察硬质阳极氧化膜,可以看到棱柱状膜均匀分布于基体表面。对比不同时间制备的氧化膜,从 70min 到 80min 可以看出,随着时间的延长,膜层表面的棱柱状细胞结构逐渐变粗,即膜层孔隙率逐渐变大。虽然硬铝合金在空气中也会生成天然氧化膜,但这种膜极薄且不连续,没有硬质阳极氧化膜致密的结构和一定的厚度。除了厚度外,硬质阳极氧化膜与铝合金表面天然氧化膜的最大区别是膜层结构。由图 5 可以看出,阳极氧化膜具有类似棱柱状的结构,这使它具有一些特别性质,从而具有较好的着色性能和

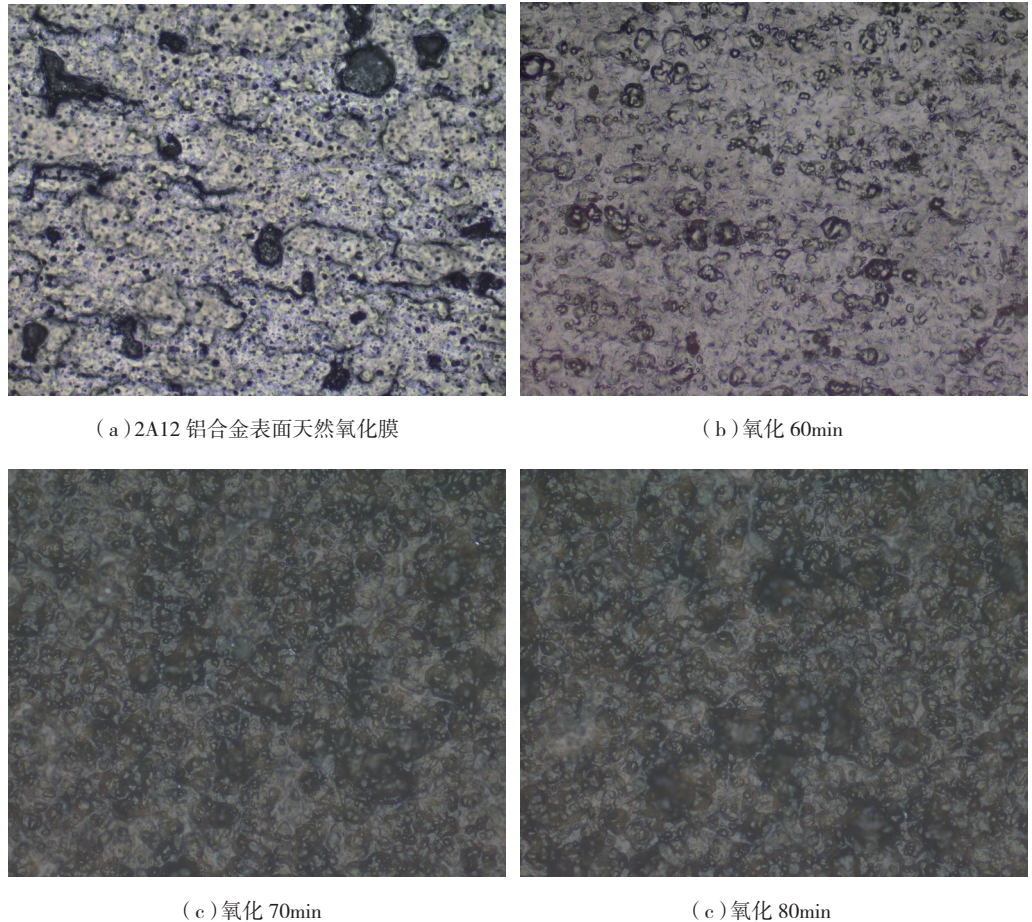


图5 200倍金相显微镜下氧化膜的表观形貌

Fig.5 Surface morphology structure of hard anodic oxidation film

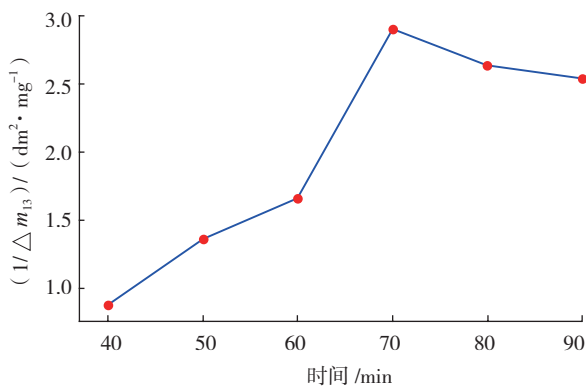


图4 氧化时间与1/Δm₁₃的关系

Fig.4 Relation between oxidation time and 1/Δm₁₃

其他深加工性能,比如电解着色、作为纳米材料电沉积模板等;吸附润滑剂或滑油后,其耐磨性还会得到前所未有的提高。这类膜经填充处理后,还具有较高的抗蚀性能^[4]。

3 结论

2A12 铝合金硬质阳极氧化膜的厚度、硬度、耐蚀性会先随时间的延长而增加,达到 70min 时基本趋于稳定;70min 之后,除厚度略有增加外,硬度和耐蚀形均呈下降趋势。因此可知,氧化时间以 70min 为宜。

参考文献

- [1] 吴月画,杨家祥. 铝合金涡轮盘的硬质阳极氧化处理工艺研究. 表面技术, 2005, 34(3):46-47.
- [2] 王燕芝. 铝及铝合金阳极氧化技术研究的进展. 材料保护, 2001, 34(9):25-26.
- [3] 王平,魏晓伟. 多孔形阳极氧化膜的形成机理. 表面技术, 2005, 34(6):28-32.
- [4] 庞国星,陈志勇,李忠磊,等. 氧化时间对硬铝合金硬质阳极氧化膜性能的影响. 表面技术, 2010, 39(6):87-89.

(责编 谷雨)