

矿冶技术

直流电阳极铝氧化膜制备的工艺条件

李剑虹 李 娜¹

(辽宁石油化工大学,抚顺 113001;东北大学¹,沈阳 110004)

摘要 通过对工业纯铝 L2 进行直流电阳极氧化来考察氧化时间、氧化电压对氧化膜厚度及硬度的影响,并对经阳极氧化的试样横截面进行 SEM 和 EDS 测试分析,结果表明电解液成分 H_2SO_4 浓度为 200 g/L、 Al_2O_3 浓度为 1 g/L, 直流氧化电压为 10 V, 氧化时间为 40 min, 温度为 $20 \pm 1^\circ C$ 的条件下, 可以获得均匀、与试样基体结合紧密、膜硬度相对较高的氧化膜。而且随着氧化时间的增加, 可以得到相对较大的膜厚度, 但膜硬度相对降低。

关键词 铝合金 直流电 阳极氧化膜 膜厚度 膜硬度

中国法分类号 TG174.41; **文献标志码** B

基于质量轻,耐腐蚀,高导电、导热性能,可焊接性、加工性能好等优点,铝及其合金在机械、化工、电子、日常生活等各个领域均获得了广泛的应用,但硬度及耐磨性较差等缺点始终成为铝及其合金应用的蔽障。针对此问题,许多学者进行了研究^[1~5],研究表明表面性能优异的化学转化膜可以对铝及其合金起到很好的保护效果。在铝表面的各种转化膜中,阳极氧化膜是目前研究最深入、应用最广泛的表面处理技术。本文以工业纯铝 L2 为实验试样,对其表面进行直流电阳极氧化,并通过氧化膜厚度、膜硬度性能测试以及 SEM 和 EDS 分析确定铝合金直流电阳极氧化膜的制备条件,对氧化膜着色的后续研究具有指导意义。

1 实验部分

1.1 实验试样、主要实验试剂、仪器及设备

实验试样为工业纯铝 L2。试样面积 3 cm × 5 cm, 厚度 1 mm, 化学成分(以质量百分含量计)为

2009 年 9 月 29 日收到

第一作者简介:李剑虹(1978—),女,辽宁石油化工大学讲师,研究方向:化工、环境工程。E-mail:lijianhong1121@126.com。

$Fe \leq 0.35\%$ 、 $Si \leq 0.25\%$ 、 $Cu \leq 0.05\%$ 、 $Mn \leq 0.03\%$ 、 $Al \geq 99.60\%$ 。主要实验试剂为浓硫酸(95%—98%)、氧化铝,均为分析纯试剂。

主要实验仪器及设备为 IM6E 型电化学工作站、401MVD 型显微维氏硬度计、SSX—500 扫描电子显微镜。

1.2 直流电阳极氧化膜的制备

1.2.1 表面预处理

将铝试样用 30 g/L 氢氧化钠、10 g/L 碳酸钠、(0.002~0.003) g/L 十二烷基磺酸钠的碱洗混合溶液在(50~60)℃条件下碱洗(1~3) min。再用 500 mL/L 浓硝酸在室温条件下酸洗(3~5) min。

1.2.2 阳极氧化

强力搅拌条件下,向装有一定工作容积的蒸馏水电解槽中缓慢加入硫酸和氧化铝溶液,后冷却槽液至工艺规范的温度。阳极氧化条件为铝阴极、铝片试样阳极、阴阳极面积比 9、极距 3 cm、温度(20 ± 1)℃、 H_2SO_4 200 g/L、 Al_2O_3 1 g/L。为考察试样在硫酸溶液中直流电氧化时,氧化时间、电压对膜层性能的影响,分别进行如下实验:(i) 固定阳极氧化电压为 10 V, 氧化时间在(10~60) min 范围内变化, 考察阳极氧化时间对膜厚、膜硬度的影响。(ii) 固

定阳极氧化时间 50 min, 氧化电压在(8~18) V 范围内变化, 考察开孔及封孔两种状态下阳极氧化电压对膜厚、膜硬度的影响。

2 直流电阳极氧化膜性能测试与表征

2.1 直流电阳极氧化膜性能测试

(1) 取 0.1 mg 试样浸至 100 °C 磷铬酸溶液中 10 min, 经蒸馏水洗涤、干燥后称重。反复酸浸及称重至重量不再发生变化为止, 通过计算得出试样单位面积膜质量, 进而得出氧化膜膜层近似厚度。

(2) 采用 401MVD 型显微硬度计以适当的压入速度施加 0.5 kg 载荷于待测氧化膜层, (10~15) s 后卸除试验力, 测量压痕对角线长度, 经计算获得维氏显微硬度值。

2.2 阳极氧化膜 SEM 及 EDS 测试

采用日本岛津公司生产的 SSX—550 型扫描电镜仪, 测试条件为: 钨丝灯, 分辨率 3.5 nm, 加速电压 15 kV, 放大倍数 3 000 X。样品测试前进行镀金处理。通过 SEM 测试可以对氧化膜与试样基体结合处形貌进行观察, 通过 EDS 测试可以对氧化膜微区成分进行分析。

3 测试结果分析与讨论

3.1 直流阳极氧化时间对膜层性能的影响

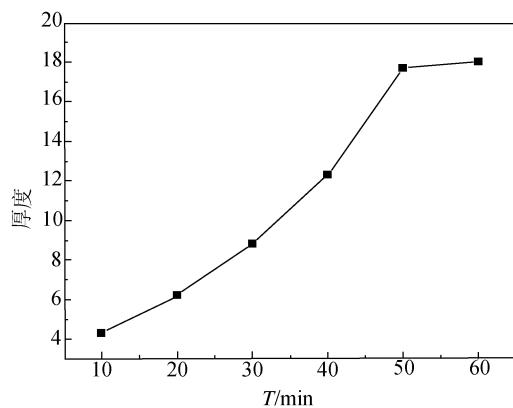


图 1 氧化时间与膜层厚度的关系

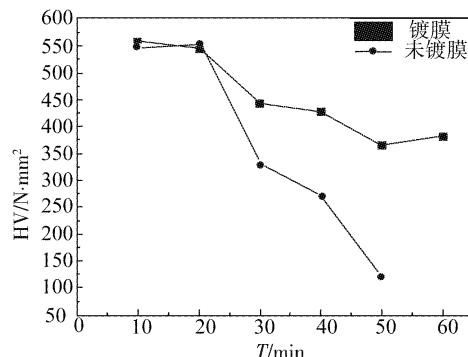


图 2 氧化时间与膜层硬度的关系

图 1、图 2 分别为直流电阳极氧化时间与氧化膜厚度和膜层硬度的关系曲线图。由图 1 可见, 一定时间范围内, 随氧化时间的延长, 膜厚度增加很快, 氧化时间 > 50 min 后, 膜厚度几乎不再增长。氧化前, 实验用工业纯铝 L2 基体的显微硬度约 46.5 HV。由图 2 可以看出, 经阳极氧化的试样表面显微硬度极度提高, 但随氧化时间的增加, 尤其是氧化时间 20 min 后, 膜硬度迅速下降。其原因是(i) 氧化膜分为阻挡层和多孔层, 阻挡层硬度很高, 而多孔膜层硬度较低。在氧化初期, 阻挡层硬度对膜层的硬度影响占优势, 随着氧化时间的延长, 多孔层增厚, 阻挡层的影响减小, 从而导致表面的显微硬度降低。(ii) 在氧化膜的生长过程中, 成膜反应和溶膜反应同时进行。当成膜速度大于溶膜速度时, 一定时间内膜层厚度不断增加, 随着氧化膜膜层向基体不断延伸的同时, 多孔层的孔壁逐渐变薄, 孔径逐渐增大, 导致显微硬度随氧化时间的增加呈下降趋势。值得注意的是, 封孔后, 随氧化时间的延长, 氧化膜的硬度下降趋势减缓。由实验结果来看, 氧化时间为 40 min, 能同时获得相对较好的膜厚度和膜硬度。

3.2 直流阳极氧化电压对膜层性能的影响

图 3、图 4 分别为直流电阳极氧化电压与氧化膜厚度和膜层硬度的关系曲线图。由图可见, 氧化膜厚度随着氧化电压的升高几乎呈线性增加。这是因为一定电压范围内, 氧化电压越大, 氧化膜的阻挡层越厚, 而多孔层的产生和增长是建立在阻挡层不断向铝基体延伸的基础上的, 阻挡层越厚, 则产生的多孔层也就越多。

孔层越厚。膜层表面显微硬度亦随氧化电压的增加而增加。这是因为提高氧化电压,氧化膜的生长速度加快,成膜时间缩短。膜层发生化学溶解的时间减少,其厚度和硬度相应提高。值得注意的是氧化电压超过 10 V 后,膜硬度增长趋势相对减缓。

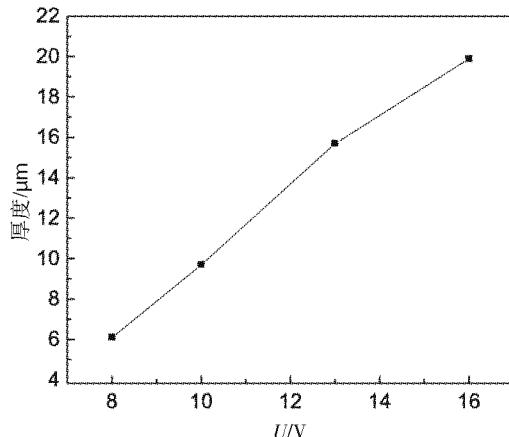


图3 氧化电压对膜层厚度的影响

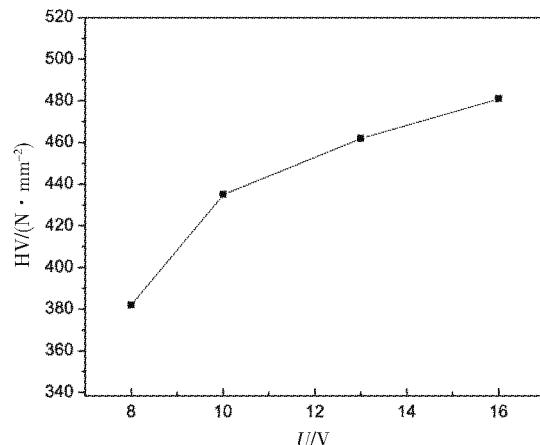


图4 氧化电压对膜层硬度的影响

3.3 SEM 和 EDS 分析结果

图5为试样直流电阻极氧化 40 min 后的试样横截面 SEM 照片。图中左为铝基体,右为氧化膜。由图可以看出实验条件下生成的氧化膜均匀,且与基体之间结合紧密。图6为直流电阻极氧化膜的 EDS 谱图。氧化膜微区元素成分按质量百分含量计分别为 O41.396%、Al49.508%、S9.096%,按原子数百分含量计分别为 O54.981%、Al 38.990%、S 6.029%。图6清晰可见 O、Al 和 Au 的特征峰,其中

Au 特征峰的出现是由于样品镀金预处理中被引入的。通过对微区元素分析可以得知阳极氧化膜主要为氧和铝元素,二者质量百分含量之和为 90.094%。除此之外,质量百分含量为 9% 左右的硫元素,推测是由于电场中 SO_4^{2-} 离子更易吸附于氧化物表面并进入到膜层内部造成的。由此可见,SEM 和 EDS 分析结果均表明实验条件下,试样表面生成了较好的氧化膜。

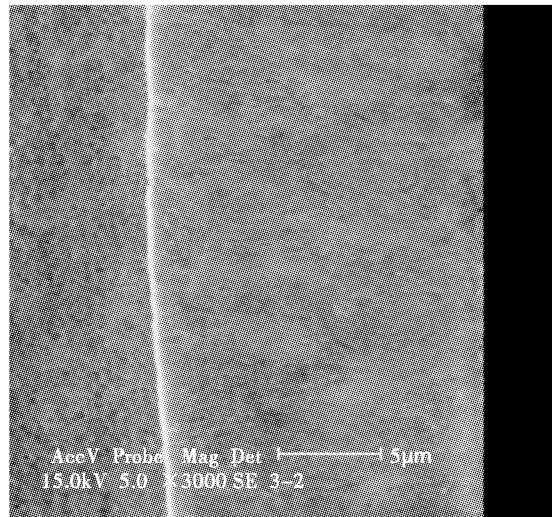


图5 阳极氧化的横截面 SEM 照片

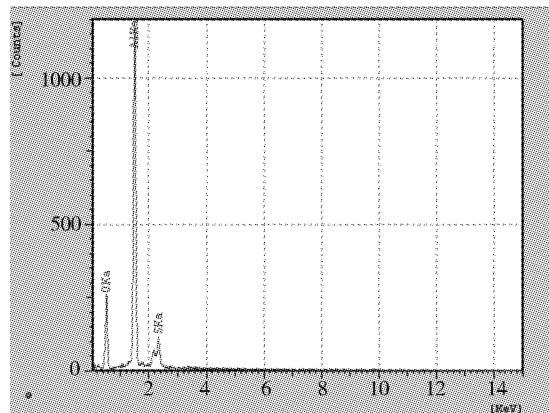


图6 氧化膜的 EDS 分析

4 结论

通过对试样工业纯铝 L2 在硫酸氧化液中的直
(下转第 233 页)

Design of Interlock Protection Circuits in Bridge Type Passive Inverter Circuit Which Basic on Current Signal

XU Xiao-yan, YIN Wen-qing, HU Fei

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, P. R. China)

[Abstract] The working mode of full bridge inverter circuit is introduced. After discussing the disadvantage of short-through of IGBT (Insulated-Gate Bipolar Transistor) in actual passive inverter circuit, beside the solution of dead-zone and delay in hardware, a new method was offered. It totally realized the function of interlock by current sensor and logic circuits, to achieve the method of anti-short-through. Detailed circuit, analysis of normal operation and short trouble are given. The design compensates for the instability of software methods to greatly improve circuit reliability and security.

[Key word] passive inverter IGBT interlock protection circuit

(上接第 229 页)

流阳极氧化所生成的氧化膜在膜厚度、硬度性能以及 SEM 和 EDS 分析研究表明,电解液成分 H_2SO_4 浓度为 200 g/L, 直流氧化电压为 10 V, 氧化时间为 40 min, 温度为 $(20 \pm 1)^\circ C$ 的条件下, 可以获得均匀、与试样基体结合紧密、膜硬度相对较高的氧化膜。

参 考 文 献

1 朱祖芳. 铝合金阳极氧化工艺技术应用进展. 北京:冶金工业出版社, 2007:27—28

- 2 Tsangaraki-Kaplanoglou I, Theohari S, Dimogerontakis T, et al. An investigation of electrolytic coloring process of anodized aluminum coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006; 201 (6): 2749—2759
- 3 赵景茂, 谷 丰, 赵旭辉, 等. 铝阳极氧化膜的半导体特性. *物理化学学报*, 2008; 24(1): 147—148
- 4 韦春才, 李和太. 铝电解电容器阳极氧化膜特性研究. *沈阳工业大学学报*, 2001; 23(5): 417—418
- 5 崔昌军, 彭 乔. 铝及铝合金的阳极氧化研究综述. *全面腐蚀控制*, 2002; 16(6): 12—14

Process Conditions of Anodic Oxide Coating Preparation of Aluminum with Direct Current

LI Jian-hong, LI Na¹

(Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, P. R. China;

Northeastern University¹, Shenyang 110004, P. R. China)

[Abstract] Industrial pure aluminum L2 after anodic oxide coating with D. C. is studied. The effect on thickness and hardness of anodic oxide coating by oxidation time and voltage is discussed. Besides, the result of SEM and EDS testing and analysis of the cross section of the sample coated oxide film all show that 200 g/L H_2SO_4 , 1 g/L Al_2O_3 , D. C. 12 V, 40 min oxide time, $(20 \pm 1)^\circ C$ is the optimal condition of anodic oxide coating preparation of aluminum alloy with D. C. And in this condition, uniform, harder and tighter with the basal body of the sample can be gained. Moreover, more time, thicker film, but less hardness.

[Key words] aluminum alloy direct current anodic oxide coating film thickness film hardness