

# LC<sup>9</sup>铝合金常温硬质阳极氧化工艺和氧化膜显微组织的研究

王国阳, 陈派明, 王艳秋

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471039)

**摘要:**对 LC<sup>9</sup>铝合金使用硫酸为主、有机酸为添加剂的混合酸溶液进行了硬质阳极氧化的工艺研究。讨论了电流密度、温度和硫酸浓度等工艺参数对氧化膜的厚度和显微硬度的影响规律, 确立了本试验的最佳工艺条件, 并分析了工艺参数对氧化膜的厚度和显微硬度的影响机理。此外, 利用金相显微镜和扫描电镜观察了氧化膜的组织结构, 结果表明: 氧化膜均匀、致密, 界面较平直; 氧化膜表面存在微裂纹和针孔, 这是由膜层脆性较大、偏聚的合金相以及氧化膜缺陷和夹杂的溶解等因素造成的。

**关键词:** 铝合金; 常温; 硬质阳极氧化; 工艺; 显微组织

**中图分类号:** TG 174.451 **文献标识码:** A

LC<sup>9</sup>铝合金属于铝-锌-镁-铜系可热处理强化的高强度变形铝合金, 是我国目前使用的强度最高的铝合金之一<sup>[1]</sup>, 一般用于航空、船舶领域的受力部件和结构件, 但其耐蚀性和耐热性较差, 经常需进行硬质阳极氧化处理。目前所应用的硫酸硬质阳极氧化大都采用低温(-10~10℃)氧化<sup>[2]</sup>, 生产需配备大型冷却设备, 能耗很大, 膜层生长慢。为此, 本文使用硫酸为主添加有机酸的混合酸溶液, 通过正交试验对 LC<sup>9</sup>铝合金在常温(10~16℃)下的硬质阳极氧化工艺进行了探索研究, 所获得的氧化膜显微硬度高于 GB/T 19822-2005《铝及铝合金硬质阳极氧化膜规范》中规定的硬质阳极氧化膜性能合格值, 并分析了工艺参数对氧化膜性能的影响机理。此外, 对氧化膜截面和表面的组织形貌也进行了显微观察分析。

## 1 试验方法

### 1.1 试验材料与设备

试样用原材料是经固溶处理后再进行人工时效处理的 φ120mm LC<sup>9</sup>铝合金棒材。加工的试样尺寸均为 φ120 mm × 3mm, 试样表面光洁、无锈蚀、无缺陷, 每 3 个试样作为一组进行硬质阳极氧

化处理。LC<sup>9</sup>铝合金棒材成分如表 1 所示。

表 1 LC<sup>9</sup>铝合金的主要化学成分(w) %

Zn	Mg	Cu	Si	Fe	Al
5.1~6.1	2.0~3.0	1.2~2.0	0.5	0.5	余量

试验主要设备和仪器有硅整流器、氧化槽、空压机、筒式溶液过滤机、涡流测厚仪、显微硬度计、金相显微镜、扫描电镜等。

### 1.2 处理工艺

#### (1) 硬质阳极氧化工艺流程

装挂 → 预处理除油 → 水洗 → 接引线 → 硬质阳极氧化 → 去引线 → 水洗 → 封闭 → 吹干<sup>[3]</sup>

#### (2) 硬质阳极氧化工艺设计

硬质阳极氧化工艺采用恒电流法控制电参数, 选用铝板作阴极, 使用压缩空气搅拌溶液, 通过改变溶液配方、电流密度、溶液温度这 3 个工艺参数, 设计了 3 因素 2 水平的阳极氧化工艺试验, 探求最优的工艺参数组合, 具体试验设计见表 2。

表 2 硬质阳极氧化试验工艺设计表

序号	硫酸浓度 A/g·L <sup>-1</sup>	溶液温 度 B/℃	电流密度 C/A·dm <sup>-2</sup>
1	150	12	2.5
2	150	16	3.0
3	180	12	3.0
4	180	16	2.5

收稿日期: 2008-08-01

基金项目: 王国阳, 男, 1981年生, 主要从事电化学表面处理的研究。

### 1.3 氧化膜的检测方法

根据 GB 4957—85《非磁性金属基体上非导电覆盖层厚度测量》使用涡流测厚仪对膜层厚度进行测定,在未经处理的同尺寸 LC9 铝合金试样上进行校正,在试样表面随机选取 5 个测量点取其平均值。

根据 GB 9790—88《金属覆盖层及其他覆盖层维氏和努氏显微硬度试验》和 GB/T 4340.1—1999《金属维氏硬度试验 第 1 部分:试验方法标准》,试验力为 0.4903N (50g),加载 20s 在试样横截面上使用 Hanemann 显微硬度计测定 5 点取平均值。

金相和扫描电镜观察分别在 OLYMPUS GX71 型金相显微镜和 Quanta 600 型扫描电镜上进行。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 硬质阳极氧化工艺试验结果

对 LC9 铝合金试样按照表 2 的试验方案依次改变电流密度、氧化溶液温度和氧化溶液配方进行了一系列的硬质阳极氧化试验,分别以氧化膜的厚度和显微硬度作为评价硬质氧化工艺优劣的标准,以优选出氧化膜性能优异的硬质氧化工艺参数,试验结果如表 3 和表 4 所示。

表 3 影响氧化膜显微硬度的正交试验结果

试验序号	硫酸浓度 A/g·L <sup>-1</sup>	溶液温度 B/°C	电流密度 C/A·dm <sup>-2</sup>	显微硬度
1	150	12	2.5	355
2	150	16	3	351
3	180	12	3	364
4	180	16	2.5	332
K1	353	359.5	343.5	
K2	348	341.5	357.5	
极差 R	5	18	-14	

表 4 影响氧化膜厚度的正交试验结果

试验序号	硫酸浓度 A/g·L <sup>-1</sup>	溶液温度 B/°C	电流密度 C/A·dm <sup>-2</sup>	显微硬度
1	150	12	2.5	56
2	150	16	3.0	73
3	180	12	3.0	66
4	180	16	2.5	62
K1	64.5	61	59.0	
K2	64	67.5	69.5	
极差 R	0.5	-6.5	-10.5	

### 2.2 工艺参数对氧化膜显微硬度的影响规律

从表 3 可以看出,得到显微硬度最高的氧化膜的工艺参数为 A1B1C2 即硫酸浓度 150g/L 溶液温度 12°C,电流密度 3 A/dm<sup>2</sup>。从极差分析可知,3 个因素的影响次序依次为 B>C>A 即溶液温度对氧化膜显微硬度的影响最大,其次是电流密度,硫酸浓度对氧化膜显微硬度的影响最小。在本试验条件范围内,降低氧化溶液温度、提高电流密度、减小硫酸浓度有利于获得显微硬度较高的氧化膜。

### 2.3 工艺参数对氧化膜厚度的影响规律

从表 4 可以看出,得到氧化膜厚度最大的氧化膜的工艺参数为 A1B2C2 即硫酸浓度 150g/L 溶液温度 16°C,电流密度 3 A/dm<sup>2</sup>。从极差分析可知,3 工艺因素的影响次序依次为 C>B>A 即电流密度对膜厚的影响最大,其次是溶液温度,硫酸浓度对氧化膜厚度的影响最小。本试验条件下,随着电流密度的增大、溶液温度的提高以及硫酸浓度的降低,氧化膜厚度也随之变大。

### 2.4 工艺参数对氧化膜厚度和显微硬度的影响机理

在以硫酸溶液体系为主的阳极氧化工艺中,LC9 铝合金的阳极氧化膜微观上呈典型的多孔型结构。在本次恒定电流工艺试验中,开始时电流密度按 1A/dm<sup>2</sup> 送电,20min 逐步增大调节至预定的电流密度,实际观测到的阳极电压变化规律全部如图 1 所示,电压先快速升高,待电流密

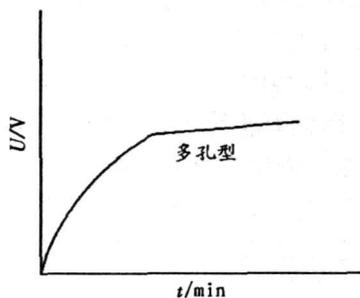


图 1 恒电流阳极氧化时电压与时间的关系

度调到预定电流密度后,电压开始稳定缓慢地小幅攀升,一直到氧化处理结束。阳极氧化膜的形成为:在外加电流产生的电场电压作用下,在初期短暂时间内形成均匀致密的氧化膜阻挡层,由于氧化膜结构的不均匀性(晶界、晶格缺陷、成分偏析等)在化学溶解或电压击穿的作用

下导致阻挡层氧化膜上萌生微孔,而后氧化溶液进入微孔内部,加在阻挡层的阳极电压使得基体中的  $Al^{3+}$  穿过阻挡层向微孔底部移动进行复杂的电化学反应,这种电化学反应类似于局部的电化学溶解<sup>[5]</sup>,由于电流密度在微孔底部和高脊处分布的不均匀性,微孔底部电化学反应效应较强,相当于微孔底部的氧化膜被不断溶解,造成微孔向纵深方向发展,这就形成了图 2 所示的多孔型氧化膜。

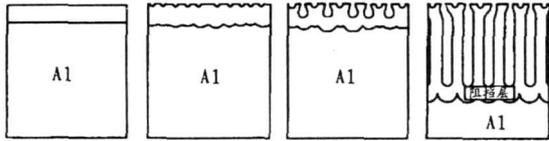


图 2 恒电流工艺下阳极氧化膜生长过程示意图

但是,随着微孔的加深,在微孔底部产生电化学反应所需要的离子迁移路径变长,阳极氧化的成膜反应越来越缓慢,造成氧化膜生长速度减慢,同时氧化膜由于焦耳效应产生的热量过多而造成界面溶液温度升高,氧化膜溶解速度加快。在此消彼长的作用下,当氧化膜的生长速度与溶解速度相当时,氧化膜厚度实际上不再增加。由于氧化膜表面的化学溶解作用,阳极氧化膜的微孔实际上呈锥形毛细血管状,即靠近铝基体的孔径小,而表面孔径较大。

氧化膜的显微硬度主要由多孔层的致密性决定,而多孔层的致密性主要由阳极氧化的电压决定。在恒电流工艺下,溶液温度低、电流密度高、硫酸浓度低都会使得氧化膜阻挡层厚度增大,导致阳极氧化电压升高,氧化膜的孔隙率也随着下降,因此氧化膜的显微硬度也随之提高。但过大的电流密度会导致溶液和工件因焦耳效应而过热<sup>[6]</sup>,使氧化膜溶解速度增快,表面粗糙、疏松并起粉末,甚至引起烧损,反而导致氧化膜的显微硬度下降。

理论上阳极氧化膜的厚度是多孔层的厚度和阻挡层的厚度之和,但因为阻挡层与多孔层相比非常薄,可以忽略不计,实际上氧化膜厚度就等于多孔层的厚度。多孔层厚度与通过的电流密度和阳极氧化时间的乘积成正比,但多孔型阳极氧化膜的厚度是有一个极限值的,并不会随着电流密度的增大和阳极氧化时间的延长而无限增厚。过大的电流密度会因焦耳效应而过热,产

生“电场促溶”效应而加快氧化膜的溶解<sup>[7]</sup>;同理,过长的氧化时间也会导致氧化膜的溶解速度加快,氧化膜的厚度也难以增加。本试验中降低硫酸浓度,氧化膜溶解速度减慢,因此氧化膜略有增厚。当溶液温度从 12℃ 升高到 16℃,氧化膜厚度并未减小,这是因为随着温度的提高,有机酸添加剂与溶液中的  $H^+$  缔合作用加强,有效抑制了硫酸对氧化膜的溶解作用,这也解释了添加有机酸的溶液体系能够拓宽工艺温度范围的原因。但是若溶液温度过高,有机酸的抑制溶膜作用小于温度升高增加的溶膜作用,势必会导致氧化膜厚度减小。

### 2.5 氧化膜显微组织的特点

试验中制取的硬质阳极氧化膜试样外观见图 3,表面平整、光滑,呈灰色。

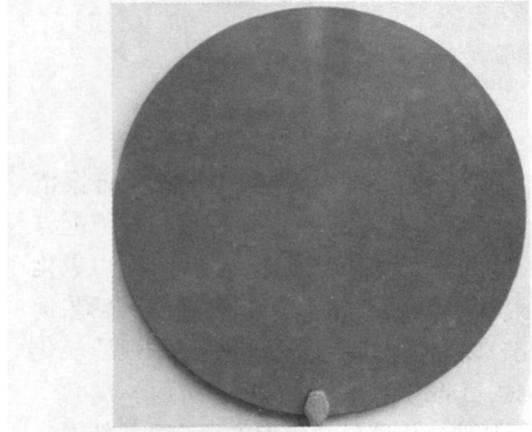


图 3 硬质阳极氧化膜试样外观

图 4 是按 Al1B1C2 工艺制取的试样截面的金相显微照片。由图 4 可见,氧化膜比较均匀、致密、界面较平直。

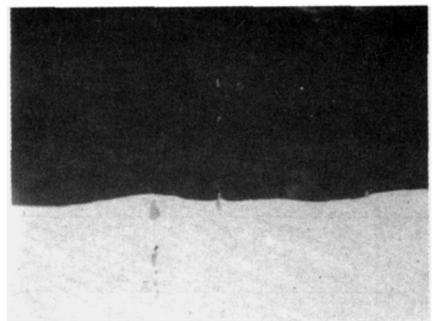


图 4 Al1B2C2 工艺下试样的金相显微组织 500×

对氧化膜表面形貌的扫描电镜观察见图 5。从图中可以看出,氧化膜表面存在有细长微裂纹,还发现不规则分布着较多直径约 1μm 左右

的“针孔”。分析认为,微裂纹说明氧化膜的脆性较大,是由于样品制备过程受震动冲击而产生的;“针孔”则可能是由于 LC<sup>9</sup> 铝合金中的 Zn、Mg、Si、Cu 等元素形成的 Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、Mg<sub>2</sub>Si、Al<sub>2</sub>Cu 等金属间化合物偏聚后直接溶解在电解液中而留下的空洞<sup>[8]</sup>,此外,阳极氧化膜中的缺陷和夹杂物也可能出现局部溶解而产生“针孔”。氧化膜表面未能观察到均匀的多孔层结构,这是因为多孔氧化膜的单元胞孔径范围仅为 10~100nm,该扫描电镜分辨率较低而无法观测到。

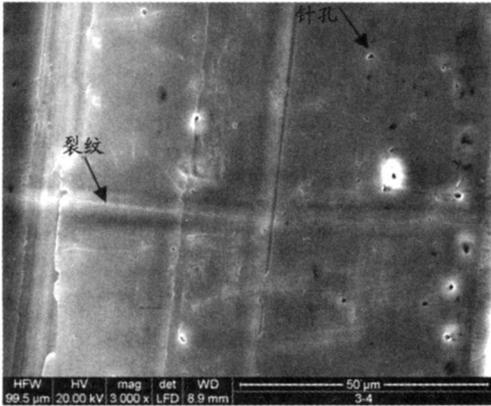


图 5 Al<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub> 工艺下试样的 SEM 显微组织

### 3 结论

(1) 使用添加有机酸的硫酸溶液,采用恒直流工艺可以在较高的温度下制取氧化膜厚度 > 50 μm、显微硬度 > 350 的 LC<sup>9</sup> 铝合金硬质阳极氧化膜。

(2) 氧化膜的显微硬度随溶液温度的降低、电流密度的增大和硫酸浓度的降低而提高;氧化膜的厚度随电流密度的增大、硫酸浓度的降低和温度的适当升高而增厚,但过大的电流密度和过高的溶液温度会导致氧化膜的显微硬度下降,厚度减小。

(3) 金相显微镜和扫描电镜观察说明:氧化膜均匀致密、界面较平直,氧化膜表面分布有细长的微裂纹和较多“针孔”。微裂纹和“针孔”可能是由于氧化膜脆性较大、金属间化合物相偏聚以及氧化膜缺陷和夹杂局部溶解造成的。

### 参考文献:

- [1] 张士林,等. 简明铝合金手册 [M]. 上海:上海科学技术文献出版社, 2001: 392.
- [2] 张发余,等. 铝合金常温硬质阳极氧化研究 [J]. 电镀与精饰, 2006, 28(6): 14~17.
- [2] 孟鹤,等. 铝合金常温脉冲硬质阳极氧化工艺及氧化膜的微观组织分析 [J]. 上海交通大学学报, 1999, 33(7): 808~812.
- [3] 张振邦,等. 铝材硬质阳极氧化若干问题探讨 [J]. 材料保护, 1996, 29(1): 19~21.
- [4] 朱祖芳,等. 铝合金阳极氧化与表面处理技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 57.
- [5] 严锦山,等. 铝合金硬质阳极氧化处理工业 [M]. 北京:机械工业出版社, 1974: 57.
- [6] 袁海兵,等. 铝合金硬质阳极氧化工艺的研究 [J]. 表面技术, 2007, 36(5): 46~48.
- [7] 阎永京,等. 不同铝合金在硫酸液中硬质阳极氧化工艺的研究 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(9): 463~465.
- [8] 刘忆,等. 工业纯铝硬质阳极氧化工艺的研究 [J]. 表面技术, 2006, 35(6): 35~37.

## Room Temperature Hard Anodization of LC<sup>9</sup> Aluminum Alloys and Microstructure of Anodic Film

WANG Guo-yang CHEN Pai-ming WANG Yan-qiu

(Luoyang Ship Materials Research Institute Luoyang 471039, China)

**Abstract:** Hard anodization technology was exploited with mixed acid of sulfuric acid and oxalic acid for LC<sup>9</sup> aluminum alloys. The influence of technology factors such as current density, temperature and sulfuric acid concentration on thickness and microhardness of oxidation film were discussed and optimal anodization technology was established. The influence mechanism of technology factors on thickness and microhardness of oxidation film was analyzed. Furthermore, microstructure was observed by means of OM and SEM. The results show that oxidation film is even and compact, but crack and pinhole occurs on surface of oxidation film, which is resulted from brittleness film, dissolution of alloy phase intermetallic compounds and disfigurement of oxidation film.

**Key words:** Aluminum alloys; Room temperature Hard anode oxidation; Technology; Microstructure

(责任编辑:董明)