

带支撑体的铝阳极氧化膜的柔韧性研究

何敬昌¹, 彭 乔², 韩兵利³

(1. 中石化南京工程有限公司 管道工程室, 南京 211100; 2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116000; 3. 新疆科能石油化工公司 技术部, 新疆 库尔勒 841000)

摘 要: 热处理是改变氧化膜的柔韧性的有效方法。探讨了热处理的时间、温度、电解液的成分等对膜柔韧性的影响, 结果表明: 电解液成分是影响氧化膜的柔韧性的主要因素。对于磷酸氧化膜, 随着热处理温度的升高, 保温时间延长, 氧化膜的柔韧性升高后趋于平稳, 温度过高时, 氧化膜的表面会出现烧损现象。最佳的热处理条件是 400 °C, 时间 10 min。热处理对硫酸和草酸介质中的氧化膜的柔韧性有不良影响, 热处理后的磷酸多孔氧化膜的抗腐蚀性远强于未热处理的氧化膜的抗腐蚀性。

关键词: 阳极氧化; 热处理; 柔韧性

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0026-05

Study of Flexibility on Anodic Aluminum Oxide Membrane with Support

HE Jing-chang¹, PENG qiao², HAN Bing-li³

(1. Sinopec Nanjing Engineering & Construction Inc, Nanjing 211100; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116000; 3. Keneng Petro-chemical Co. Ltd., Kuerle Xinjiang 841000)

Abstract: Heating treatment is an effective method to improve the flexibility of AAO membrane. The effects of time and temperature of heat treatment and the electrolyte component were investigated. The results show that the primary factor which affects the flexibility of AAO is the component of electrolyte. For the AAO membrane in phosphoric acid, the flexibility becomes better with the increasing of heating temperature and holding time. It barely grows when arriving at a certain temperature. The AAO membrane may be destroyed when been over-heated. So the best condition is 400 °C for 10 min. For the AAO membrane in sulfur acid and oxalic acid, heating treatment is not that good for the flexibility. The polarization curve of films indicates that the corrosion resistance of AAO membrane is improved after been heated in phosphoric acid.

Key words: anodic oxide; heat treatment; flexibility

0 引 言

在电解液中氧化生成的氧化铝膜是含水氧化铝, 直接影响氧化膜的各项性能。试验采用在马弗炉中恒温加热一段时间后自然冷却的方法, 实现膜表面的加热退火, 改善样品的表面状态, 提高氧化膜的柔韧性、抗腐蚀、耐磨损、抗疲劳等性能, 从而提高铝阳极氧化膜的使用寿命^[1]。

1 试验部分

采用纯度为 99.6 % 的工业纯铝用阳极氧化法制

备多孔铝膜。制备步骤为: 将试样浸泡在丙酮溶液中, 用超声波清洗 15~30 min; 然后在 50 g/L NaOH 中碱蚀 2~5 min; 采用化学抛光, 抛光液为 H₃PO₄: H₂SO₄: HNO₃ (7: 2: 1), 抛光温度为 95~100 °C, 时间 1~2 min; 在磷酸、草酸和硫酸介质中阳极氧化; 支撑体的制备: 采用电化学浸蚀的方法, 把氧化后的样品洗净, 将铝基体朝向电解液, 再把样品封装在电解槽中, 采用 3.5 % 盐酸作电解液进行直流电阳极浸蚀, 制得导通又支撑氧化铝的多孔铝箔基体; 多孔铝基朝向 2 % 氢氧化钠, 处理数分钟, 由于氧化铝比金属铝相更不耐碱, 因此优先溶解去除氧化铝阻挡层; 最后在 400 °C 下, 在马弗炉中将氧化膜

收稿日期: 2010-12-24; 修回日期: 2011-03-07

作者简介: 何敬昌 (1980—), 男 (汉), 河南开封人, 工程师, 硕士。

恒温热处理数分钟,改善膜的表面状态。

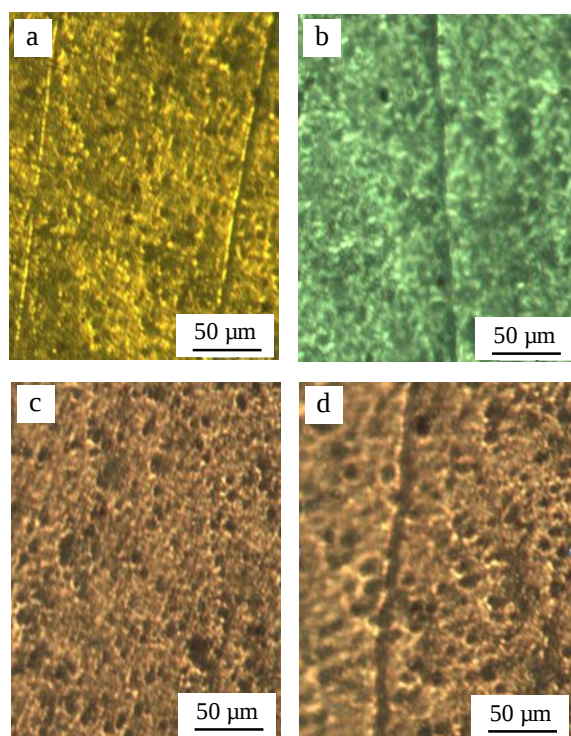
用JSM-5600LV型扫描电子显微镜观察热处理对氧化膜微观结构的影响。采用大连理工大学自制的CP-6型综合腐蚀测试仪对热处理后氧化膜在0.1 mol/L NaCl中的腐蚀行为进行检测,分析热处理对柔韧性的影响^[2]。

柔韧性测定(GB/T 1731-93)采用由直径不同的7个钢制轴棒组成的柔韧性测定器(自制)完成。各轴棒的尺寸分别为:直径15 mm、10 mm、5 mm、4 mm、3 mm、2 mm和1 mm。测定时以不引起铝阳极氧化膜破坏的最小轴棒直径表示膜的柔韧性^[3]。

2 试验结果

2.1 热处理对磷酸氧化膜柔韧性的影响

磷酸氧化膜的制备条件:电解液浓度为4%,电压为100 V,时间为2 h,温度为0~4℃。图1给出了磷酸介质中未热处理与在100℃、200℃下热处理后经柔韧性测定后的金相显微形貌。



(a) 未经热处理, 15 mm (b) 100℃, 10 min, 15 mm
(c) 200℃, 30 min, 15 mm (d) 200℃, 30 min, 5 mm

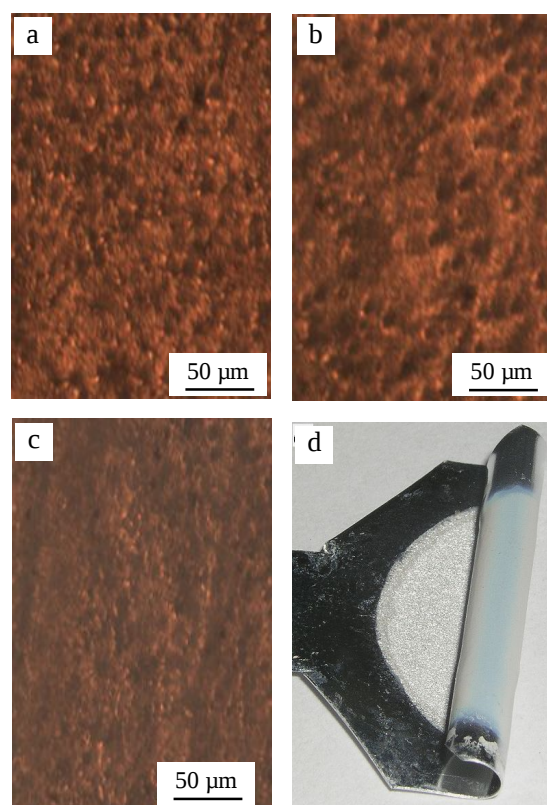
图1 磷酸介质中未经热处理与热处理后经柔韧性测定后的金相显微形貌

Fig.1 Microscope graphs of alumina film without heating treatment and heating treatment in phosphoric acid

从图(a), (b)可以看出,氧化膜的表面都有明显折痕,说明低温短时间处理,柔韧性没有明显的提高。原因是热处理温度较低时,原子活动能力不大,氧化铝颗粒的大小和形状没有发生明显的变化,金属的强度、塑性、韧性等力学性能变化不大。

从图(c), (d)中可以看出,氧化膜经绕直径15 mm的轴棒弯曲后,膜的表面完好,没有折痕,直至轴棒直径为5 mm时,氧化膜面上才开始出现折痕,说明温度提高,保温时间延长,氧化膜的柔韧性大大增加。

图2给出了在400℃下,热处理10 min后,试样经由轴棒直径为4 mm, 3 mm和2 mm的柔韧性测定后的金相显微镜图片,可以看出在轴棒直径为3 mm时,氧化膜的表面都没有损伤和折痕,膜片的柔韧性很好,直至轴棒直径为2 mm时,氧化膜面上才开始出现折痕。从氧化膜在轴棒直径为3 mm时弯曲后的宏观照片(图2(d)),可形象直观地看到氧化膜的表面很完整,柔韧性很好。



(a) 4 mm (b) 3 mm (c) 2 mm (d) 3 mm (低倍)

图2 400℃下热处理10 min 柔韧性测定后氧化膜的形貌
Fig.2 Micrographs of alumina membrane after 10 min heat treatment in 400℃

图 3 是热处理 10 min 后, 温度和氧化膜柔韧性的关系曲线图。可以看出, 随着热处理温度的升高, 氧化膜的柔韧性先增加, 温度达到 400 °C 后稳定。原因是随着热处理温度的升高, 氧化膜在高温下的原子扩散速度增大, 金属氧化物中的粗大晶枝和柱状晶粒破碎, 从而使其晶粒细化, 柔韧性得以提高。对于大孔铝支撑体, 金属的晶粒同样由粗大的树状结晶变成细小的等轴结晶, 使晶粒细化, 且分布更均匀, 力学性能得以提高。图 4 是不同热处理时间下, 温度与柔韧性的关系。从图中可以看出, 热处理时间开始对氧化膜的柔韧性有很大影响, 保温一定时间后, 柔韧性不再随时间变化, 原因是退火加热时保温时间越长, 原子的扩散移动越能充分进行,

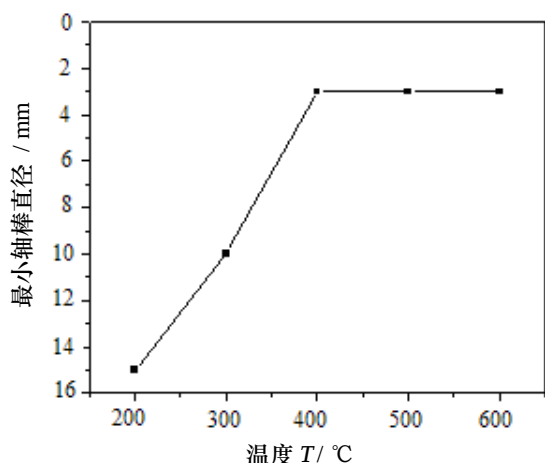


图 3 柔韧性和温度的关系 (热处理时间 10 min)

Fig.3 Relation of flexibility and temperature (heating for 10 min)

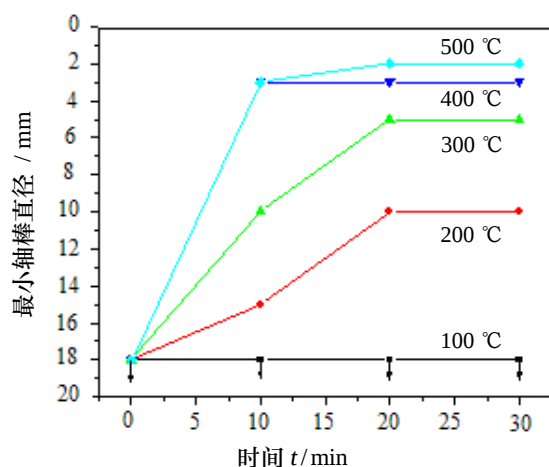


图 4 不同温度下柔韧性和热处理时间的关系

Fig.4 Relation of flexibility-time heated treatment in different temperature

再结晶温度便越低, 从而使氧化膜的柔韧性在较低的温度下有一定的提高, 在一定温度以上, 随时间进一步延长, 由于原子扩散已经达到平衡, 所以性能不再变化。

图 5 是氧化膜在 500 °C 下热处理 10 min 后的金相显微图, 从此图可以看出, 膜片表面有明显的烧损, 原因可能是热处理温度太高, 破坏了氧化膜的表面结构。

图 6 给出了磷酸介质中制备的多孔氧化膜在 400 °C 热处理 10 min 后的 SEM 图, 可以看出, 热处理对多孔膜没有不良影响, 氧化膜表面很完整孔径大小均匀, 孔结构规则有序, 没有网纹、裂纹、脱落等缺陷存在。

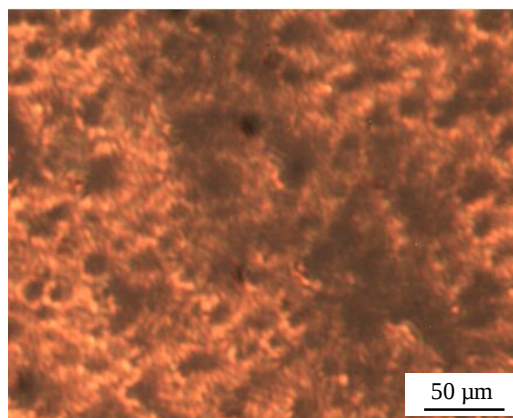


图 5 500 °C 下热处理 10 min 后氧化膜的金相显微图

Fig.5 Micrographs of alumina membrane after 10 min heat treatment in 500 °C

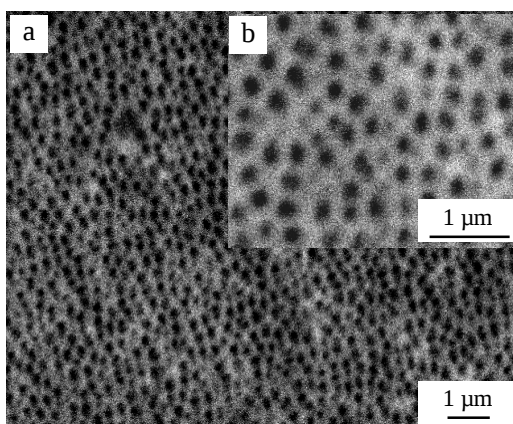


图 6 400 °C 下热处理 10 min 后的氧化膜 SEM 图(a)及其局部放大图(b)

Fig.6 SEM image (a) and partial enlarged drawing (b) of alumina film after 10 min heated treatment in 400 °C

2.2 热处理对草酸、硫酸氧化膜的柔韧性影响

草酸氧化膜的制备:氧化电压为 60 V,氧化时间为 120 min,电解液浓度为 5 %。硫酸氧化膜的制备:氧化电压为 15 V,时间为 120 min,电解液浓度为 10 %。

图 7 给出了草酸、硫酸氧化膜在 400 °C 下热处理 10 min 后的宏观照片。从图(a), (b)中可以看出,氧化膜表面有明显的裂纹。原因是在热处理时,膜的基体形变量大,氧化膜没有相应的变化,氧化物

在热处理时晶粒破碎,位错密度增加,导致塑性和韧性下降,引起了金属氧化膜的加工硬化现象,在氧化膜中造成残余内应力,从而发生裂纹。图(c)是氧化膜厚度为 10 μm 的多孔氧化膜(和磷酸氧化膜厚度相同)。可以看出,在膜厚相同的情况下,硫酸氧化膜表面有许多细小的裂纹,表明氧化膜的柔韧性与厚度有一定的关系,但厚度不是影响膜柔韧性的主要原因。从图 7 可以得出:电解质为草酸和硫酸时制备的氧化铝膜也不适合做热处理。

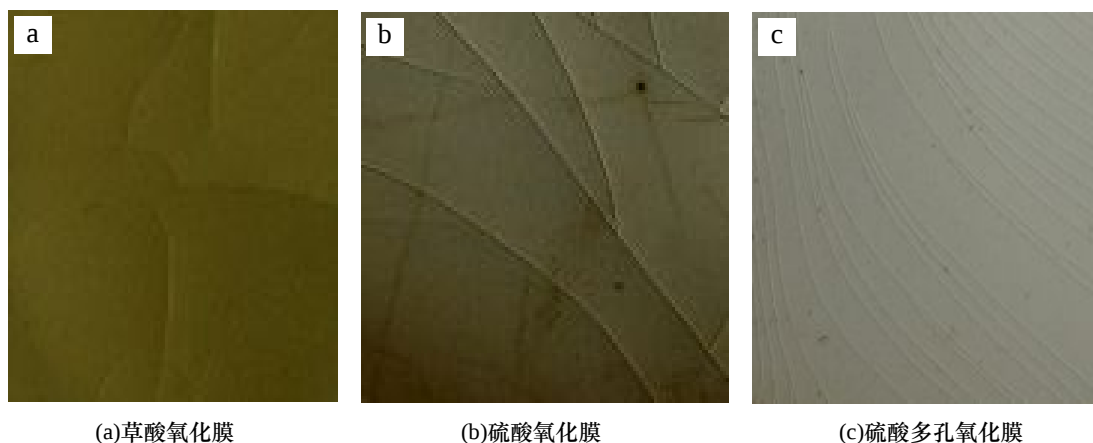


图 7 热处理后的草酸、硫酸氧化膜

Fig.7 Micrograph of alumina membranes after heating treatment in oxalic acid and sulfur acid

2.3 显微硬度分析

图 8 为不同热处理温度的磷酸阳极氧化膜的动电位极化曲线。从图上可知,未经氧化处理的铝片在此溶液中几乎不存在钝化区,极易发生点蚀,其点蚀电位约为 -700 mV,氧化处理后的耐蚀能力有了很大的提高。而经过热处理后,氧化膜的耐蚀性又有明显提高,200 °C 下热处理的氧化膜的钝化电

流密度比未热处理的钝化电流密度要低 1 个数量级以上。随着热处理温度的升高,其维钝电流密度逐渐减小,表示氧化膜的抗腐蚀性逐渐增加。

图 9 给出了不同热处理时间下的氧化膜在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的动电位极化曲线。从图中可以看出,随着热处理时间的增加,维钝电流密度减小,氧化膜抗腐蚀性越强。

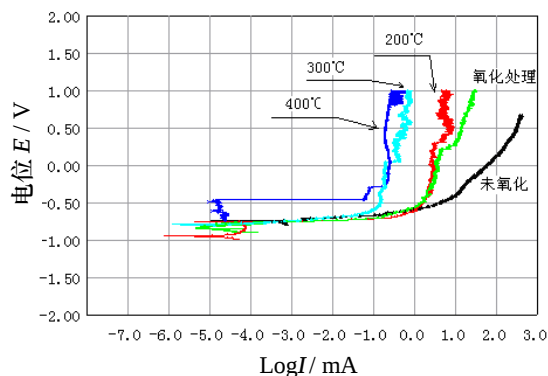


图 8 不同热处理温度的阳极氧化膜的动电位极化曲线
Fig.8 Curves of dynamic potential polarization of AAO at different temperature

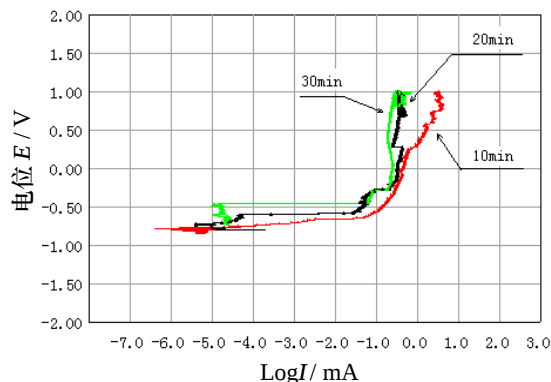


图 9 不同热处理时间下阳极氧化膜的动电位极化曲线
Fig.9 Curves of dynamic potential polarization of AAO for different time

3 结 论

(1) 热处理对磷酸介质中带支撑体的氧化膜的柔韧性有很大的影响;随着热处理温度升高,保温时间延长,氧化膜的柔韧性逐渐增大;柔韧性达到稳定后保温时间随温度的升高而缩短,400 °C 后基本稳定在 10 min。当温度过高时,氧化膜的表面出现损伤;最佳的热处理工艺是 400 °C,10 min,此时柔韧性为 3 mm。

(2) 热处理对硫酸和草酸介质中的氧化膜的柔韧性有不良影响;经热处理后,氧化膜表面有明显的龟状裂纹,不适合进行热处理。

(3) 电解液的成分是氧化膜柔韧性的主要因素;磷酸介质中支撑体的存在是提高膜的柔韧性的基础;氧化膜的膜厚对其柔韧性有一定的影响,但不是重要因素。

(4) 经过热处理的阳极氧化膜的耐蚀性明显提高。动电位极化法测定表明,热处理温度越高,其氧化膜的抗腐蚀性越强;热处理时间越长,其氧化膜的抗腐蚀性越强。

参考文献:

- [1] Dickey J R, et al. Improved dielectric properties for anodic aluminium oxide films by soft/hard two step electrolytic anodization [J]. J. Electrochem. Soc, 1989, 136(6): 1762-1771.
- [2] 曹小龙,车永莉,王伟,等. 多孔氧化铝模板的制备及性质研究 [J]. 激光技术, 2006, 30(4): 415-417.
- [3] 史美堂. 金属材料及热处理 [M]. 上海: 上海科学技术出版社: 2004.

作者地址: 江苏南京市江宁区科建路 1189 号 211100

中国石化集团南京工程有限公司

Tel: 139 1394 9097 E-mail: hejingchang1229@163.com

•••••
• 本刊讯 •

《表面工程的理论与技术》出版

由徐滨士院士、朱绍华教授主编的《表面工程的理论与技术》是 99 年版再版后的修订版。书中阐述了表面工程的内涵、学科体系及发展表面工程的意义,探讨了贯穿于各种表面技术之中的基本科学技术问题,融入了复合表面工程、纳米表面工程、表面自修复技术和自动化表面技术等方面的最近研究成果。

(魏世丞 供稿)

(上接第 25 页)

参考文献:

- [1] Dabala M, Armelao L, Buchberger A, et al. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys [J]. Applied Surface Science, 2001, 172(3-4): 312.
- [2] Fahrenholtz W G, O'Keefe M J, Zhou H F, et al. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys [J]. Surface and Coating Technology, 2002, 132(2-3): 208.
- [3] Decroly A, Petitjean J P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys [J]. Surface and Coating Technology, 2005, 194(1): 1.
- [4] Scholes F H, Soste C, Hughes A E, et al. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 1770.
- [5] Bethencourt M, Botana F J, Cano M J, et al. Advanced generation of green conversion coatings for aluminum alloys [J]. Applied Surface Science, 2004, 238(1-4): 278.
- [6] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium [J]. Materials Forum, 1986, 9(3): 162.
- [7] Hughes A E, Gorman J D, Miller P R, et al. Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting [J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 36(4): 290.
- [8] Zhang H, Zuo Y. The Improvement of Corrosion Resistance of Ce Conversion Films on Aluminum Alloy by Phosphate Post-treatment [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(16): 4930-4935.
- [9] Tang J, Han Z, Zuo Y, et al. A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 2806.
- [10] Dav B, Damborenea J J de. Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al-Li-Cu (8090) alloy in 3.56 % NaCl [J]. Electrochemical Acta, 2004, 49(27): 4957.
- [11] Misra A K, Balasubramanian R. Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(2-3): 385.

作者地址: 北京市朝阳区北三环东路 15 号

100029

北京化工大学 23 号信箱

Tel: 139 1065 3650(左禹) E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn