

硫酸浓度对 2024 铝合金表面陶瓷膜组织和性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.03.004

王博文¹ 阳建君^{1,2,3}

范才河^{1,3} 倪雨朦^{1,3}

欧玲^{1,3} 孙斌¹

董世运²

1. 湖南工业大学

材料与先进制造学院

湖南 株洲 412007

2. 中国人民解放军

陆军装甲兵学院

装备再制造技术

国防科技重点实验室

北京 100072

3. 安徽建业科技有限公司

技术中心

安徽 淮北 235000

摘要: 将高强韧 2024 铝合金分别在质量浓度为 100, 200, 300 g/L 的硫酸溶液中进行 60 min 的表面陶瓷化处理, 在 2024 铝合金表面原位生成一层陶瓷膜层。对陶瓷膜层的显微组织、膜层厚度、显微硬度以及电化学性能等进行研究。研究表明: 随着硫酸质量浓度的增加, 陶瓷膜层显微硬度先增加后减少, 当硫酸质量浓度为 200 g/L 时, 陶瓷膜层显微硬度最大, 为 273.7 HV; 而陶瓷膜层厚度受硫酸浓度影响不大, 均为 60 μm 左右。随硫酸质量浓度的增加, 陶瓷膜层表面粗糙度 R_a 先减小后增大, 当硫酸质量浓度为 200 g/L 时, 表面粗糙度为 0.252 μm , 磨损体积为 0.103 mm^3 , 只有硫酸质量浓度为 100 g/L 时所制备陶瓷膜层磨损体积的 1/5 左右。物相分析得到 2024 铝合金表面陶瓷膜层主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。用 200 g/L 硫酸制备的 Al_2O_3 陶瓷膜的自腐蚀电位和极化电阻均达到最大, 分别为 -0.604 V 和 48 152.9 Ω 。综合分析陶瓷膜的耐磨性能和耐腐蚀性能, 在 2024 铝合金表面制备 Al_2O_3 陶瓷膜层, 硫酸的最佳质量浓度为 200 g/L。

关键词: 2024 铝合金; 硫酸浓度; Al_2O_3 陶瓷膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)03-0020-09

引文格式: 王博文, 阳建君, 范才河, 等. 硫酸浓度对 2024 铝合金表面陶瓷膜组织和性能的影响 [J]. 包装学报, 2022, 14(3): 20-28.

1 研究背景

采用喷射沉积技术制备的 2024 铝合金材料, 具有高强、高韧的特点, 被广泛应用于国防军工领域, 可用来制造军用弹壳^[1-3]。但是 2024 铝合金容易形成晶间腐蚀, 使铝合金材料腐蚀失效^[4]。为了克服铝合金耐腐蚀性不强的缺点, 并延长部件的使用寿命, 学者们探索了多种表面处理方法。其中表面陶瓷化处理技术, 可以在铝合金基体表面原位生成一层均匀的致密陶瓷膜层, 既能提升铝合金材料耐磨性能, 还能增强铝合金材料的耐腐蚀性能和瞬间耐烧蚀性能。

在酸性溶液中陶瓷化处理, 铝合金表面原位生成一层致密均匀且厚度可控的 Al_2O_3 陶瓷膜层。严循进^[5]采用酒石酸对 2024 铝合金进行陶瓷化处理, 研究发现铝合金陶瓷膜由刚玉结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和八面结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 构成, 而 α 相和 γ 相大大提高了陶瓷膜的硬度和耐蚀性。阳超林等^[6]采用动电位极化和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectrum, EIS) 方法, 评估了微弧氧化处理前后 LD10 铝合金的腐蚀性能。处理后 LD10 铝合金的腐蚀电位提高, 腐蚀电流密度下降约 2 个数量级, 微弧氧化膜的阻抗模值 $|Z|$ 比铝合金基体的模值明显要高。这表明微

收稿日期: 2022-03-29

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助项目 (6142005200305); 湖南省创新型省份建设专项项目 (2021ZK4267)

作者简介: 王博文 (1996-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为铝合金表面陶瓷化处理,

E-mail: 1718504669@qq.com

弧氧化表面处理能显著提高 LD10 铝合金的耐腐蚀性能。索相波等^[7]利用微弧氧化技术,在铝合金表面原位生成了陶瓷层,并分析陶瓷膜层的耐磨性能。结果表明,陶瓷层的磨损机制以磨粒磨损失效为主。Chung I. C. 等^[8]采用电解氧化方法,在 6061 铝合金表面制备了陶瓷膜,研究发现随着硫酸浓度的增加,整个反应速度加快,但膜层表面裂痕等缺陷也随之增加。

对用喷射沉积技术所制备的高强韧铝合金表面陶瓷化处理的研究鲜有报道。本文研究硫酸浓度对 2024 铝合金表面陶瓷膜层显微组织和性能的影响,分析硫酸浓度对陶瓷膜层相结构、形貌以及膜层部分缺陷的形成原因,探讨硫酸浓度对陶瓷膜层的显微硬度、耐磨和耐腐蚀性能的影响规律,得出 2024 铝合金表面陶瓷膜层制备的最佳工艺。

2 实验

2.1 主要实验材料和设备

1) 材料

实验所用材料为喷射沉积法制备的 2024 铝合金。浓硫酸 (H_2SO_4), 分析纯, 河南东科化工产品销售有限公司; 氢氧化钠 (NaOH), 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 硝酸 (HNO_3), 分析纯, 株洲市星空化玻有限责任公司; 氯化钠 (NaCl), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 酒精 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 分析纯, 江苏常州市恒光化学试剂制造有限公司; 去离子水 (H_2O), 实验室自制。

2) 仪器设备

扫描电子显微镜, TESCAN MIRA3 型, 北京亚科晨旭科技有限公司; X 射线衍射仪, ULTIMA IV 型, 苏州德汇科学仪器有限公司; 显微维氏硬度计, LEICA VHMT 型, 莱元科学仪器有限公司; 表面粗糙度测量仪, JB-4C 型, 上海精密仪器仪表有限公司; 摩擦磨损仪, MFT-R4000 型, 上海精密仪器仪表有限公司; 电化学工作站, CHI770E 型, 上海仙仁仪器仪表有限公司。

2.2 试样的制备

1) 2024 铝合金试样的制备与预处理

将圆锭挤压成棒材, 再将棒材轧制成 2 mm 厚的板材, 将轧制好的板材裁剪成尺寸为 80 mm × 30 mm × 2 mm 的试样。

将试样表面打磨、抛光后放入盛有酒精溶液的烧

杯中, 置于超声波清洗机中清洗 10 min, 取出试样并无氧烘干。接着, 将试样放入 200 g/L 的 NaOH 溶液中, 35 °C 下碱洗 30 s; 再将试样放入水与硝酸体积比为 1:1 的溶液中, 常温下酸洗 60 s。在碱洗和酸洗后, 都用流动的水反复冲洗直至干净, 得到预处理后的 2024 铝合金试样。

2) 表面陶瓷化处理

将预处理后的 2024 铝合金试样放入陶瓷化处理装置中, 进行表面陶瓷化处理, 如图 1 所示。以 2024 铝合金为阳极、铅板为阴极, 分别以质量浓度为 100, 200, 300 g/L 的硫酸溶液作为电解液。实验时两电极连接 32 V 直流电源, 电解液温度控制在 5 °C 左右, 反应时间为 60 min。

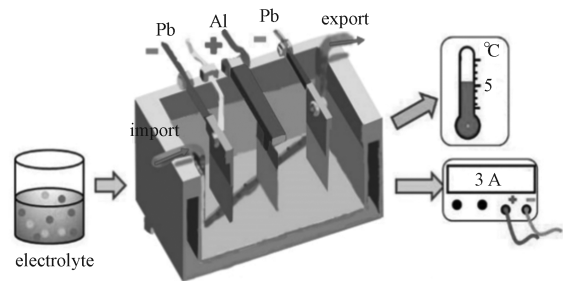


图 1 陶瓷化处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ceramic treatment device

3) 封孔处理

将适量的去离子水倒入烧杯中, 置于水浴锅中加热至沸腾, 然后将陶瓷化后的试样放入沸腾的去离子水中进行封孔处理, 静置 20 min, 取出试样, 并用去离子水冲洗, 自然风干。最终得到分别用质量浓度为 100, 200, 300 g/L 硫酸溶液陶瓷化处理的 2024 铝合金表面陶瓷膜试样。为表述的方便, 3 种硫酸浓度下制备的陶瓷膜层分别记为 100 膜、200 膜、300 膜。

2.3 陶瓷膜层的组织结构和性能测试

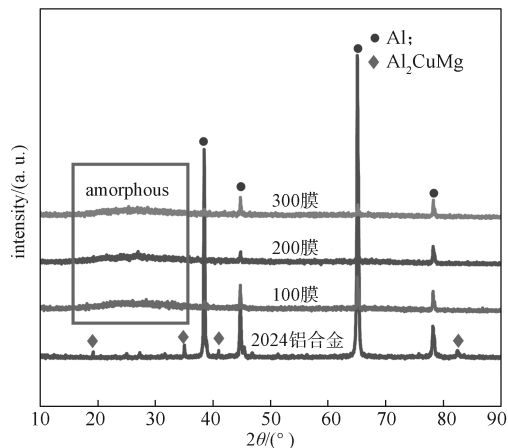
对 2024 铝合金表面陶瓷膜, 采用 X 射线衍射仪进行物相分析。采用扫描电子显微镜进行形貌观察。采用显微维氏硬度计测试硬度, 载荷为 200 g, 时间为 15 s, 测试 10 个点取平均值。采用表面粗糙度测量仪测试表面粗糙度, 测量 3 个点, 取平均值。采用摩擦磨损仪测试耐磨性能, 在载荷为 10 N、300 r/min 转速下摩擦 10 min, 以 Origin 软件计算轮廓的磨损截面积, 最后计算出样品的磨损量。采用电化学工作站测试电化学阻抗谱和动电位极化曲线, 以待测试样为工作电极, 232 型饱和甘汞电极为参比电极,

20 mm × 20 mm × 0.2 mm 的大面积铂片为辅助电极，质量分数为 3.5% NaCl 溶液为介质的三电极体系，测试面积为 0.785 cm²。

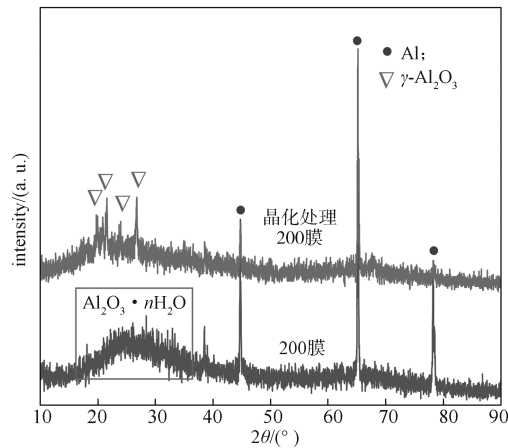
3 实验结果与分析

3.1 物相分析

2024 铝合金基体及其表面陶瓷膜层的物相分析结果如图 2 所示。



a) 未处理



b) 晶化处理

图 2 2024 铝合金基体及表面陶瓷膜 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of 2024 aluminum alloy substrate and ceramic coating

由图 2a 可知，2024 铝合金基体有 4 个衍射主峰，呈现明显铝基体特征，4 个较小的衍射特征峰与 S 相 (Al₂CuMg) 特征峰一致。因此，铝合金基体中主要析出相为 S 相 (Al₂CuMg)。经过不同浓度硫酸溶液表面陶瓷化处理后，2024 铝合金表面主要检测到 Al 基体的衍射特征峰。由于 X 射线的穿透能力极强，

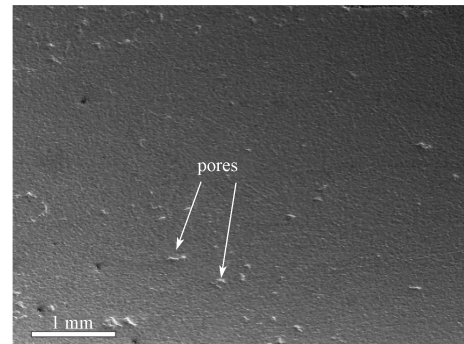
穿透表面陶瓷膜层直接到达铝基体中，衍射峰主要呈现铝基体的特征^[9]。同时在 2θ 为 20°~30° 处衍射峰呈现“馒头峰”，表明陶瓷膜层呈现非晶态，硫酸浓度对陶瓷膜非晶态影响不明显。由图 2b 可知，530 °C 晶化处理后，在 2θ 为 20° 处有 4 个衍射特征峰呈现 γ-Al₂O₃ 相的特征。结合能谱分析可知，陶瓷膜主要由 Al 和 O 元素组成。所以得出在 2024 铝合金表面制备的陶瓷膜主要是 γ-Al₂O₃ 相。

3.2 陶瓷膜层的微观结构

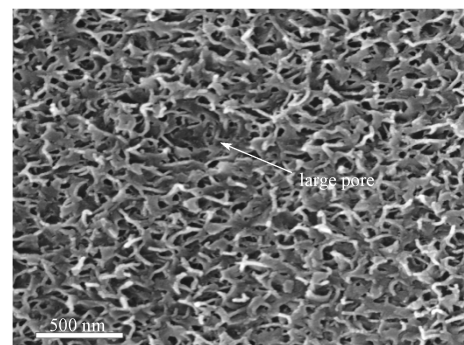
3.2.1 表面形貌

硫酸溶液质量浓度不同时，所制备的 2024 铝合金表面陶瓷膜层的表面形貌如图 3 所示。

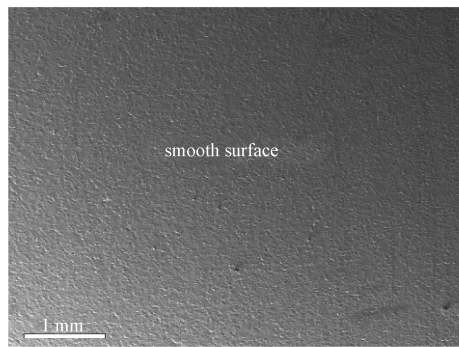
通过对比图 3a、c、e 可知，100 膜上有许多的凹坑以及孔洞，200 膜表面平整性较好，300 膜表面有裂纹缺陷。这是由于在低硫酸浓度下，陶瓷膜生长速率较慢，陶瓷膜溶解过快，导致陶瓷膜表面出现许多缺陷；随着硫酸浓度的增加，硫酸对于陶瓷膜层溶解能力增强，因此硫酸溶液质量浓度为 300 g/L 时，所制备的膜层较为疏松^[10]。对比图 3b、d、f 可知，陶瓷膜层表面均呈条带状，100 膜表面有许多不均匀的孔洞，200 膜和 300 膜孔洞均匀^[11]，且 200 膜表面条带状更细小密集，致密性好，100 膜和 300 膜表面条带状更粗大，致密性较差。



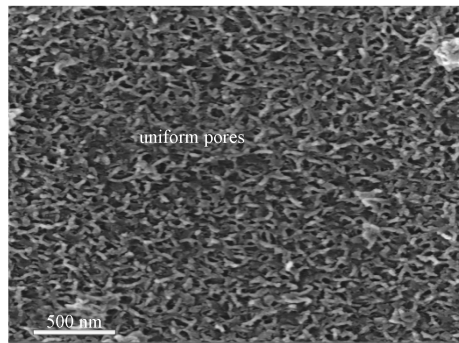
a) 100 膜放大 50 倍



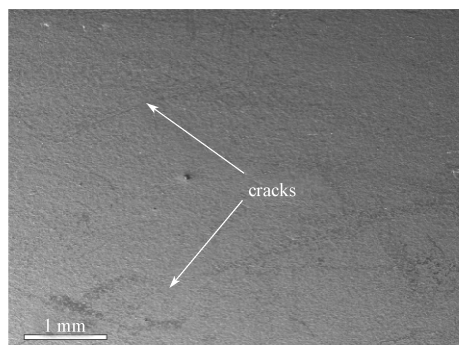
b) 100 膜放大 100 000 倍



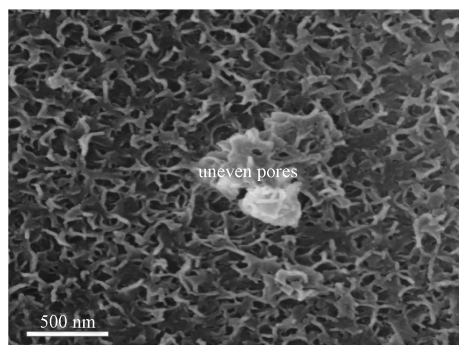
c) 200 膜放大 50 倍



d) 200 膜放大 100 000 倍



e) 300 膜放大 50 倍



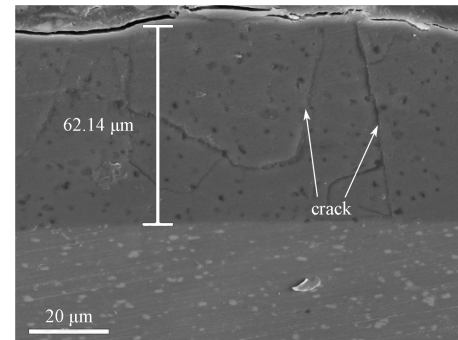
f) 300 膜放大 100 000 倍

图 3 不同浓度硫酸制备的陶瓷膜表面微观形貌

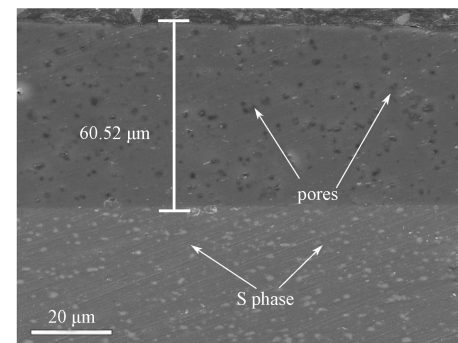
Fig. 3 The surface morphology of ceramic membrane prepared with different concentration of sulfuric acid

3.2.2 截面形貌

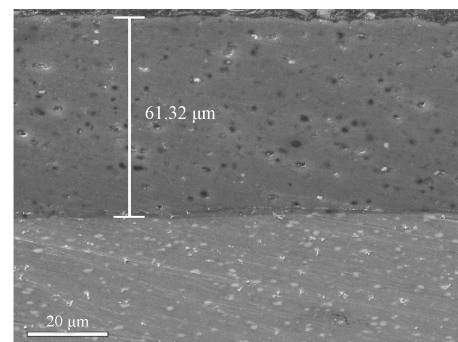
硫酸溶液质量浓度不同时, 所制备的 2024 铝合金表面陶瓷膜层的截面形貌如图 4 所示。



a) 100 膜



b) 200 膜



c) 300 膜

图 4 不同浓度硫酸制备的陶瓷膜截面微观形貌

Fig. 4 The cross section morphology of ceramic film with different mass concentration of sulfuric acid

由图 4 可知, 随着硫酸浓度的增加, 膜层厚度基本不变, 均在 60 μm 以上。这说明陶瓷膜厚度的增加受硫酸浓度影响较小, 主要受电压的影响, 铝合金表面陶瓷膜厚的生长速率与电压成正比^[12]。

从图 4 还可观察到, 硫酸溶液浓度不同时所制备的陶瓷膜层内部都存在大量孔洞; 陶瓷膜层中孔洞的分布与白色析出相在 2024 铝合金基体中的分布相同。结合基体 XRD 和陶瓷膜表面能谱分析可知, 白色析

出相是 S 相 (Al_2CuMg)。由此可知, 陶瓷膜层表面孔洞是 2024 铝合金基体中白色 S 相 (Al_2CuMg) 在硫酸电解液中溶解而形成的。

3.2.3 表面粗糙度及缺陷

铝合金基体以及硫酸浓度不同时所制备的陶瓷膜表面粗糙度 R_a 如表 1^[12] 所示。

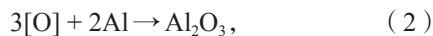
表 1 2024 铝合金基体及表面陶瓷膜层的粗糙度

Table 1 Roughness of 2024 aluminum alloy substrate and ceramic coating on the surface

材料	铝合金基体	100 膜	200 膜	300 膜
$R_a/\mu\text{m}$	0.321	3.109	0.252	1.026

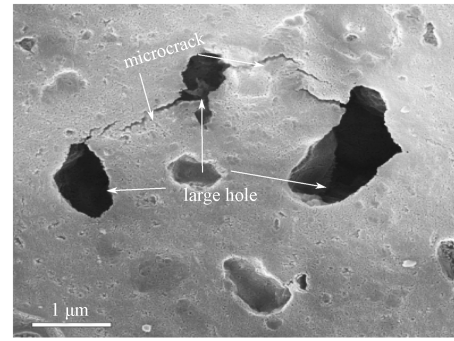
由表 1 可知, 随着硫酸质量浓度的增加, R_a 值先减小后增大, 在硫酸质量浓度为 200 g/L 时, 陶瓷膜层最平整。这与图 3 所反映的结果一致。这是由于当硫酸浓度较低时, 离子导电性能差, 溶液电阻大, 铝合金表面陶瓷膜生长速率低; 而在较高的硫酸浓度下, 陶瓷膜溶解速率快, 容易在铝合金表面形成孔洞等缺陷。

陶瓷膜表面缺陷如图 5 所示。由图 5 可知, 陶瓷膜表面缺陷主要是孔洞, 也有部分网纹结构。出现图 5a 中所示的大孔洞的原因是在陶瓷化处理初期, S 相 (Al_2CuMg) 作为阳极, 周围铝基体作为阴极, 反应过程中阳极 S 相优先反应, 并不断溶解造成电流集中, 产生的热量加速周围陶瓷膜的溶解, 严重时造成“过烧”现象。这也是优先溶解造成的孔洞缺陷尺寸比合金相颗粒本身大的原因^[13]。出现图 5b 中所示的网纹结构的原因是, Cu 等析出相发生溶解, 同时伴随着 O_2 的产生, 如反应式 (1) ~ (3) 所示。当 O_2 压力超过铝合金基体与陶瓷膜层的结合力时, O_2 突破陶瓷膜层的约束, 从铝合金基体中溢出, 引起了周围微裂纹萌生和扩展^[13-15]。

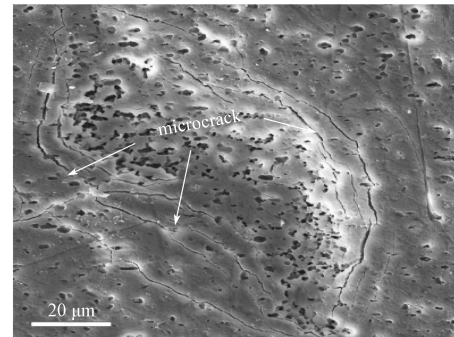


从图 5a 陶瓷膜表面缺陷中还可看出, 有较多微裂纹扩展到孔洞处, 而且微裂纹在孔洞处终止。这说明孔洞能够较好地吸收导致裂纹的应力, 起到释放应力的作用。

2024 铝合金表面陶瓷膜层的能谱分析结果如图 6 所示。由图可知, 陶瓷膜主要由 Al 和 O 元素组成, 而铝基体中的小白点主要是 Mg, Cu 等元素。



a) 孔洞结构



b) 网纹结构

图 5 2024 铝合金表面陶瓷膜层缺陷形貌

Fig. 5 Defect morphology of ceramic coating on the surface of 2024 aluminum alloy

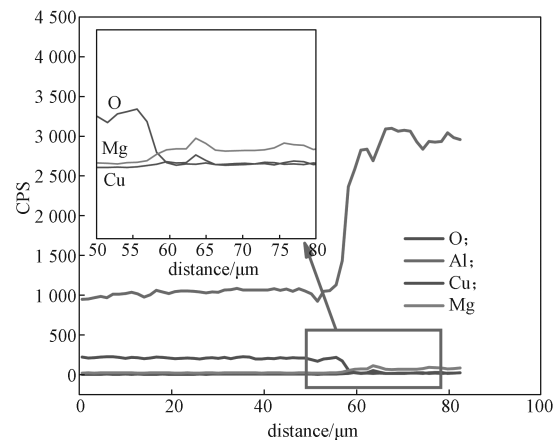


图 6 陶瓷膜截面能谱分析图谱

Fig. 6 Ceramic film cross section energy spectrum analysis spectrum

用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析铝合金基体发现, 在 2024 铝合金基体中存在 S 相 (Al_2CuMg), 而膜层截面具有许多孔洞, 那是原来 S 相 (Al_2CuMg) 的位置, 在陶瓷化时 S 相 (Al_2CuMg) 作为阴极, 通过微电偶作用, 促进周围铝基体溶解, 导致 S 相 (Al_2CuMg) 脱落, 从而在表面陶瓷膜上形

成孔洞^[13]。

3.3 陶瓷膜层的硬度和耐磨性能

2024 铝合金基体及表面 Al_2O_3 陶瓷膜层的显微硬度和磨损轮廓如图 7 所示，磨损量如表 2 所示。

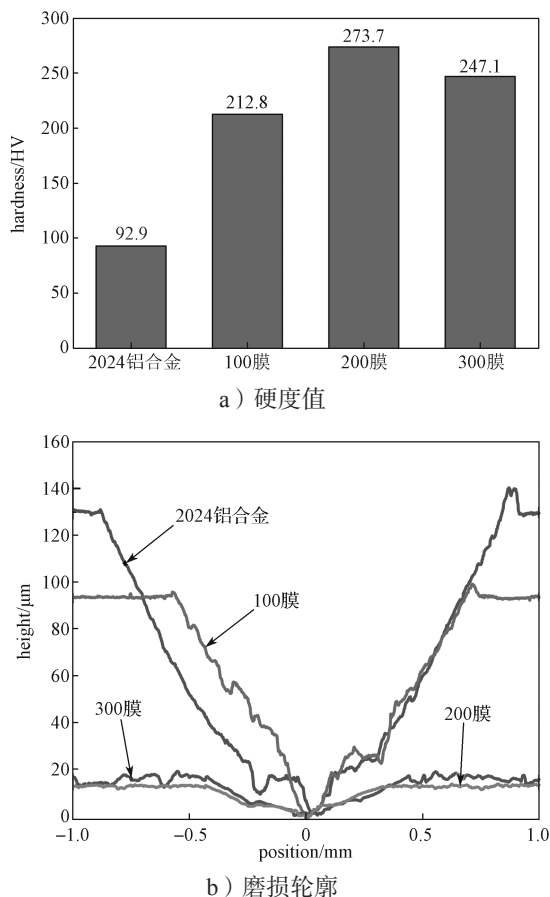


图 7 2024 铝合金基体及表面陶瓷膜硬度和磨损轮廓
Fig. 7 Hardness and wear profile of ceramic coating on substrate and surface of 2024 Al alloy

表 2 2024 铝合金基体及表面陶瓷膜磨损量
Table 2 Wear amount of 2024 aluminum alloy substrate and surface ceramic film

磨损量	铝合金基体	100 膜	200 膜	300 膜
面积/ mm^2	0.128	0.109	0.020	0.024
体积/ mm^3	0.623	0.547	0.103	0.120

由图 7 和表 2 可知，2024 铝合金表面 Al_2O_3 陶瓷膜层的显微硬度明显高于铝合金基体，显微硬度值随着硫酸浓度的增加先增大后减小，200 膜的硬度取得极大值，为 273.7 HV。2024 铝合金基体的磨损深度最大，经过计算，它的磨损体积达到 0.623 mm^3 。与 3 种陶瓷膜相比，2024 铝合金基体耐磨性最差；200 膜的磨损体积最小，为 0.103 mm^3 ，耐磨性能最好；其次是 300 膜，磨损体积为 0.120 mm^3 ；而 100 膜，

磨损体积达 0.547 mm^3 ，耐磨性能较差。

3.4 陶瓷膜层的耐腐蚀性能

3.4.1 极化曲线

从腐蚀热力学的角度，对 2024 铝合金基体和 Al_2O_3 陶瓷膜层在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能进行研究。测试得到 2024 铝合金基体和 Al_2O_3 陶瓷膜层的极化曲线，如图 8 所示。将图 8 中的极化曲线利用 CHI760E 电化学工作站自带软件，采用外推法拟合分析，得到自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流 I_{corr} 和极化电阻 R_p 如表 3 所示。

由表 3 可知，200 膜的 E_{corr} 和 R_p 达到最大值，分别为 -0.604 V 和 $48\,152.9$ ，体现良好的耐腐蚀性能，因此 200 膜层的耐腐蚀性能最佳^[17]。

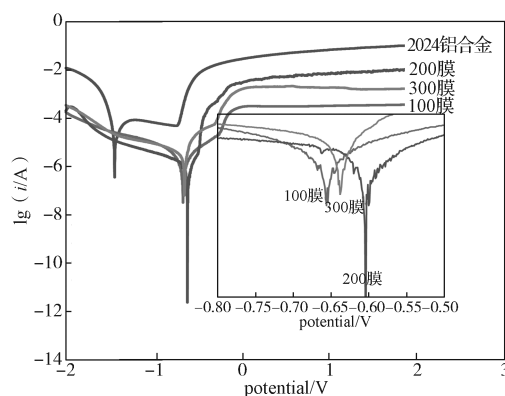


图 8 2024 铝合金及表面陶瓷膜的极化曲线
Fig. 8 Polarization curves of 2024 aluminum alloy and its surface ceramic film

表 3 2024 铝合金及表面陶瓷膜极化曲线拟合参数
Table 3 Fitting parameters of polarization curves of 2024 aluminum alloy and its surface ceramic film

材料	E_{corr}/V	I_{corr}/A	R_p/Ω
铝合金基体	-1.442	3.216×10^{-5}	1 061.3
100 膜	-0.656	1.707×10^{-6}	26 282.3
200 膜	-0.604	1.022×10^{-6}	48 152.9
300 膜	-0.638	2.596×10^{-6}	13 169.8

3.4.2 交流阻抗

2024 铝合金基体和陶瓷膜层的 Nyquist 图如图 9a 所示，Bode 图如图 9b 所示。

对 Nyquist 图中的曲线采用 ZSimp Win 软件拟合，由于第二相溶解导致陶瓷膜表面形成许多孔洞和氧化铝陶瓷膜层等缺陷，故采用 $R\{Q[R(QR)]\}$ 型等效电路图（见图 10）来模拟，具体拟合数据如表 4 所示。图 10 中 R_s 为溶液的电阻； R_{pore} 为多孔层电阻； C_{pore} 为多孔层电容； R_b 为阻挡层的电阻； C_b 为阻挡层电容。

等效电路能表明电解质溶液介质通过膜层微孔或局部缺陷渗入的情况^[18]。

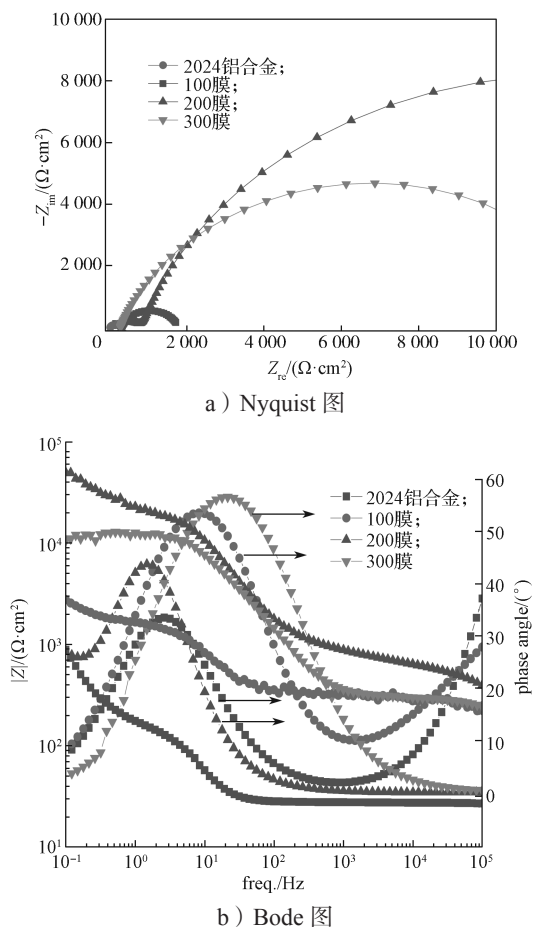


图 9 2024 铝合金及表面陶瓷膜的电化学阻抗谱

Fig. 9 Electrochemical impedance spectroscopy of 2024 aluminum alloy and its surface ceramic film

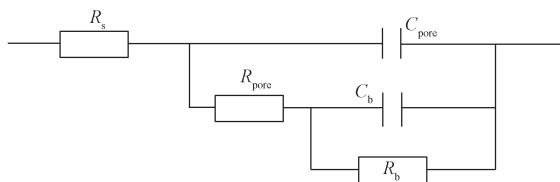


图 10 电化学阻抗谱对应的拟合电路

Fig. 10 Equivalent circuit for the electrochemical impedance spectra

表 4 2024 铝合金及表面陶膜层电化学阻抗谱拟合参数
Table 4 Fitting parameters of 2024 aluminum alloy and ceramic film by electrochemical impedance spectroscopy

材料	R_s/Ω	R_{pore}/Ω	$C_{pore}/\mu F$	R_b/Ω	$C_b/\mu F$
铝合金基体	2.8×10	1.6×10^2	2.0×10^{-3}	2.1×10^2	2.2×10^{-2}
100 膜	1.1×10^{-4}	3.2×10^2	3.4×10^{-8}	1.5×10^3	1.7×10^{-4}
200 膜	3.4×10^{-4}	9.0×10^2	2.0×10^{-6}	2.3×10^4	8.6×10^{-6}
300 膜	2.9×10^{-4}	6.5×10^2	1.1×10^{-6}	1.2×10^4	7.1×10^{-5}

由图 9a 可知,不同浓度硫酸制备的 Al_2O_3 陶瓷膜层的 Nyquist 图都呈现出半圆形,这说明所制备的 Al_2O_3 陶瓷膜层在 NaCl 溶液中的反应过程是由电荷的转移来控制,并且存在着双电层结构,呈现明显的电容与电阻并联特征^[18]。不同 Al_2O_3 陶瓷膜层的 Nyquist 图存在较大的差异,200 膜的容抗弧半径最大,其次是 300 膜的,然后是 100 膜的,而 2024 铝合金基体的容抗弧半径最小,这说明随着硫酸浓度的增加,阻抗值先增加后降低,硫酸质量浓度为 200 g/L 时制备的 Al_2O_3 陶瓷膜层耐腐蚀性最好。

通过表 4 对比发现,200 膜层的多孔层和阻挡层的阻抗最大,故在质量浓度为 200 g/L 的硫酸中制备的陶瓷膜层耐腐蚀性能最好。

由图 9b 中相位角的 Bode 图可知,出现在高频处峰值对应于多孔层,而出现在中频处的峰值对应于阻挡层;相位角越大,说明陶瓷膜均匀性越好^[19]。随着硫酸浓度的增加,300 膜的均匀性最好。由于时间常数在低频下出现,对应于 2024 铝合金基体的腐蚀反应,这表明腐蚀性介质已经渗透到基体的界面^[20]。

在低频率下具有较高 Z 模值 ($|Z|$) 的陶瓷膜层其耐腐蚀性能更好^[21]。2024 铝合金基体、100 膜和 300 膜的 $|Z|$ 随着腐蚀时间延长而降低。与它们相比,200 膜的 $|Z|$ 最大,表明其耐蚀性明显增强。

结合陶瓷膜表面形貌分析可知,100 膜的缺陷最多;300 膜的缺陷较少但是膜层表面产生裂纹,NaCl 水溶液可通过裂纹缝隙直接与 2024 铝合金基体接触,导致铝合金基体迅速发生腐蚀反应。因此 200 膜的耐腐蚀性能最佳。

4 结论

本文在 2024 铝合金表面制备陶瓷膜层,研究了硫酸质量浓度对表面陶瓷膜结构和性能的影响,并分析了陶瓷膜层的显微硬度、厚度、均匀性、相结构和电化学腐蚀性能,可得如下结论:

1) 2024 铝合金表面陶瓷膜主要是 $\gamma-Al_2O_3$ 相。随着硫酸浓度的增加,陶瓷膜层表面越来越平整,厚度基本不变;陶瓷膜层显微硬度是先增大后减小,当硫酸质量浓度为 200 g/L 时,显微硬度达到最大值 273.7 HV。

2) 陶瓷膜层粗糙度和磨损实验结果表明,随硫酸浓度的增加,陶瓷膜层表面粗糙度先减小后增大。当硫酸质量浓度为 200 g/L 时,陶瓷膜层表面粗糙度

和磨损体积最小, 分别为 $0.252\ \mu\text{m}$ 和 $0.103\ \text{mm}^3$; 磨损体积只有 100 膜磨损体积的约 1/5。200 膜层的耐磨性能明显优于其它两种陶瓷膜。

3) 200 膜层的自腐蚀电位和极化电阻最大, 分别 $-0.604\ \text{V}$ 和 $48\ 152.9\ \Omega$, 因此其耐腐蚀性能最优。

4) 综合考虑陶瓷膜层的耐磨和耐腐蚀性能等, 制备陶瓷膜层硫酸的最佳质量浓度为 $200\ \text{g/L}$ 。

参考文献:

- [1] FAN C H, OU L, HU Z Y, et al. Effect of Rapid Cold Stamping on Fracture Behavior of Long Strip S' Phase in Al-Cu-Mg Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(10): 2590-2598.
- [2] 胡泽艺, 范才河, 刘文良, 等. 快速冷冲及再结晶退火对 Al-Cu-Mg 合金微观组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(10): 2306-2315.
HU Zeyi, FAN Caihe, LIU Wenliang, et al. Effect of Fast Cold Punching and Recrystallization Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Cu-Mg Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2306-2315.
- [3] 阳建君, 王博文, 陈天鸥, 等. 2A96 铝合金表面阳极氧化及性能研究[J]. 包装学报, 2019, 11(5): 16-23.
YANG Jianjun, WANG Bowen, CHEN Tianou, et al. Study on Anodizing and Properties of 2A96 Aluminum Alloy Surface[J]. Packaging Journal, 2019, 11(5): 16-23.
- [4] 陈小丽, 麻彦龙, 黄伟九, 等. 环保型铝合金阳极氧化表面处理研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(7): 107-112.
CHEN Xiaoli, MA Yanlong, HUANG Weijiu, et al. Researches on Environmentally Friendly Anodizing Surface Treatments of Aluminum Alloys[J]. Materials Review, 2015, 29(7): 107-112.
- [5] 严循进. 汽车用 2024 铝合金阳极氧化膜性能的研究[J]. 电镀与环保, 2017, 37(4): 41-43.
YAN Xunjin. Investigation on the Performances of Anodic Oxide Films on 2024 Aluminum Alloy for Automobile[J]. Electroplating & Pollution Control, 2017, 37(4): 41-43.
- [6] 阳超林, 鲁亮, 曲尧, 等. LD10 铝合金微弧氧化膜的生长及腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 70-77.
YANG Chaolin, LU Liang, QU Yao, et al. Fabrication and Corrosion Behaviors of Micro-Arc Oxidation Coating on LD10 Aluminum Alloy[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 70-77.
- [7] 索相波, 邱骥, 张建辉. 7A52 铝合金表面微弧氧化陶瓷层摩擦学特性[J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 61-65.
SUO Xiangbo, QIU Ji, ZHANG Jianhui. Tribological Behavior of Micro-Arc Oxidation Ceramic Coatings on 7A52 Aluminum Alloy[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(4): 61-65.
- [8] CHUNG I C, CHUNG C K, SU Y K. Effect of Current Density and Concentration on Microstructure and Corrosion Behavior of 6061 Al Alloy in Sulfuric Acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 313: 299-306.
- [9] 王志虎, 张菊梅, 白力静, 等. 水热处理对 AZ31 镁合金微弧氧化陶瓷层组织结构及耐蚀性的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(3): 183-190.
WANG Zhihu, ZHANG Jumei, BAI Lijing, et al. Effect of Hydrothermal Treatment on Microstructure and Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidization Ceramic Layer on AZ31 Mg-Alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(3): 183-190.
- [10] BONONI M, GIOVANARDI R. Hard Anodizing of AA2011-T3 Al-Cu-Pb-Bi Free-Cutting Alloy: Improvement of the Process Parameters[J]. Corrosion Science, 2018, 141: 63-71.
- [11] 刘建华, 李明, 李松梅, 等. 挤压成型对 LC4CS 铝合金棒材阳极氧化膜结构的影响[J]. 航空学报, 2009, 30(2): 368-373.
LIU Jianhua, LI Ming, LI Songmei, et al. Effect of Extrusion on Microstructure of Anodic Oxide Films Formed on LC4CS Aluminium Alloy Bars[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2009, 30(2): 368-373.
- [12] KWOLEK P, KRUPA K, OBLÓJ A, et al. Tribological Properties of the Oxide Coatings Produced onto 6061-T6 Aluminum Alloy in the Hard Anodizing Process[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(7): 3268-3275.
- [13] FRATILA-APACHITEI L E, TERRY N H, SKELDON P, et al. Influence of Substrate Microstructure on the Growth of Anodic Oxide Layers[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(7): 1127-1140.
- [14] 王晗, 孙琳, 陈虹玮, 等. 电压对 7N01 铝合金阳极氧化膜结构及耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(1): 36-41.
WANG Han, SUN Lin, CHEN Hongwei, et al. Effect of Voltage on Microstructure and Corrosion Resistance of Anodic Oxide Film on 7N01 Aluminum Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(1): 36-41.
- [15] 李文文, 丁良生, 艾云龙, 等. 铝合金阳极氧化膜的

- 耐蚀性能[J]. 材料保护, 2015, 48(3): 46–47, 51.
- LI Wenwen, DING Liangsheng, AI Yunlong, et al. Corrosion Resistance of Anodic Oxidation Film on Aluminum Alloy[J]. Journal of Materials Protection, 2015, 48(3): 46–47, 51.
- [16] MA M M, WEN Y Q, SHANG W, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation/Self-Assembly Composite Film on 6061 Aluminum Alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14: 11731–11743.
- [17] KIKUCHI T, TAKENAGA A, NATSUI S, et al. Advanced Hard Anodic Alumina Coatings via Etidronic Acid Anodizing[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 326: 72–78.
- [18] ELABAR D, LA MONICA G R, SANTAMARIA M, et al. Anodizing of Aluminium and AA 2024-T3 Alloy in Chromic Acid: Effects of Sulphate on Film Growth[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 480–489.
- [19] CHEN F, YU P H, ZHANG Y. Healing Effects of LDHs Nanoplatelets on MAO Ceramic Layer of Aluminum Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 711: 342–348.
- [20] PAZ MARTÍNEZ-VIADEMONT M, ABRAHAMI S T, HACK T, et al. A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection[J]. Coatings, 2020, 10(11): 1106.
- [21] 胡会利, 李 宁. 电化学测量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020: 200–220.
- HU Huili, LI Ning. Electrochemical measurements[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020: 200–220.
- (责任编辑: 邓光辉)

Effect of Sulfuric Acid Concentration on the Microstructure and Properties of Ceramic Coating on the Surface of 2024 Al Alloy

WANG Bowen¹, YANG Jianjun^{1,2,3}, FAN Caihe^{1,3}, NI Yumeng^{1,3}, OU Ling^{1,3}, SUN Bin¹, DONG Shiyun²

(1. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of PLA Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China ;

3. Anhui Jianye Science and Technology Co., Ltd., Technology Center, Huaibei Anhui 235000, China)

Abstract: The 2024 aluminum alloy with high strength and toughness was subjected to surface ceramic treatment in sulfuric acid solution of 100, 200 and 300 g/L for 60 min, respectively, and a ceramic film was generated on the surface of 2024 aluminum alloy. The microstructure, thickness, microhardness and electrochemical properties of ceramic film were studied. The results showed that with the increase of sulfuric acid mass concentration, the microhardness of ceramic film increased first and then decreased. When sulfuric acid mass concentration was 200 g/L, the microhardness of ceramic film reached the maximum, which was 273.7 HV. The thickness of ceramic film was about 60 μm , which was little affected by the concentration of sulfuric acid. With the increase of sulfuric acid mass concentration, the surface roughness Ra decreased first and then increased. When the mass concentration of sulfuric acid was 200 g/L, the surface roughness was 0.252 μm and the wear volume was 0.103 mm^3 , which was only about 1/5 of the wear volume of the ceramic film prepared when the mass concentration of sulfuric acid was 100 g/L. Phase analysis showed that the ceramic coating of 2024 aluminum alloy was mainly $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. The self-corrosion potential and polarization resistance of Al_2O_3 ceramic film prepared with 200 g/L sulfuric acid reached the maximum, which were -0.604 V and $48\ 152.9\ \Omega$, respectively. By analyzing the wear resistance and corrosion resistance of ceramic film, Al_2O_3 ceramic film was prepared on the surface of 2024 aluminum alloy. The optimal mass concentration of sulfuric acid was 200 g/L.

Keywords: 2024 Aluminum alloy; sulfuric acid concentration; Al_2O_3 ceramic film; corrosion resistance