

铝阳极氧化膜制备工艺优化及表面改性抗菌性应用研究

王婷 杨循 陈义新 张紫薇 李胜楠^(通讯作者)

武汉文理学院 湖北武汉 420116

[摘要] 铝及铝合的阳极氧化广泛应用于新能源汽车、医疗领域。本文对 1、6 系铝合金进行阳极氧化工艺优化及耐高温的表面改性研究, 如通过控制电解液温度、调节氧化时间、优化电压等测试确定了阳极氧化的最佳工艺条件: 阳极氧化时前进行化学抛光, 可得到镜面光亮的表面, 氧化时槽液放热需进行搅拌, 氧化电压为 13.5V, 氧化温度 5℃, 氧化时间 25min 时, 可得到膜厚 16.8 μm, 光泽度 501.9° 的纳米铝阳极氧化膜。该氧化膜封孔后进行 100℃ 高温测试氧化膜破裂出现大量裂纹, 优化氧化条件, 降低氧化槽硫酸含量为 90-100g/L, 并加入自配的耐高温添加剂 ADD, 可实现 110℃ 烘烤 1h 氧化膜无裂纹, 且氧化膜均匀, 达到镜面光泽。阳极氧化膜的性能得到了显著提升, 为铝材的广泛应用提供了有力支持。进一步的, 形成阳极氧化膜后的铝表面可进一步表面改性, 实现初步的抗菌效果。

[关键词] 铝阳极氧化; 工艺优化; 耐高温; 表面改性

铝合金因为其重量轻, 可靠的机械性能而被广泛地应用于航空航天、自动化业、医疗和汽车行业中^[1-3]。铝合金也常用于厨房用具、医疗器械、食品加工设施、家具等。因为铝合金表面会自然形成一层氧化膜, 氧化膜会保护铝合金基体不受腐蚀, 但是氧化膜并不致密, 耐腐蚀性能一般, 在汽车领域, 对长期要在室外使用的行李架及饰条, 自然氧化膜达不到户外使用的耐腐蚀要求, 需对其表面进行改性, 阳极氧化、电泳、喷粉等工艺提升耐酸碱腐蚀及耐高温性能。近年来, 多孔氧化铝膜因其结构特性和良好的应用前景受到广泛关注^[4]。在食品医疗领域, 自然氧化膜阻碍细菌等病原体在铝表面生长。但细菌等微生物在铝表面生长会损伤铝合金表面, 降低材料本身的各项性能, 严重影响铝合金的应用。抗菌性能对于铝合金的应用来说尤为重要^[5]。铝阳极氧化作为一种铝材表面改性的常用方式, 能形成一层致密的纳米阵列氧化铝薄膜, 具有良好的耐腐蚀性、耐磨性、绝缘性和装饰性。同时利用其纳米结构, 在其表面进一步改性, 赋予表面更多的抗菌及生物医学性能。随着新材料、新技术的不断发展, 铝阳极氧化膜的应用领域将进一步扩大, 对铝阳极氧化膜的性能要求也越来越高^[6]。因此, 研究和优化铝阳极氧化膜的制备工艺, 以及探索其表面改性技术, 具有重要的实际意义和应用价值^[6-11]。

1 实验部分

1.1 实验材料

FA2004 电子天平 (上海菁海); 水浴锅 (常州诺基); 光泽度仪 (威福光电); 膜厚仪 (深圳林上); 铝材 1060、6401, 自制耐高温添加剂 ADD; 市售封孔剂, 其它药品 (广东翁江); 增氧泵 (中山松宝); 磁力搅拌器 (常州诺基); 直流电源 (东莞不凡); 自制电解槽; 制冰机 (常熟菱科); 烘箱 (上海博迅)。

1.2 实验内容

铝阳极氧化工艺流程: 打磨→除油→化学抛光→中和→

阳极氧化→封孔→干燥等基本步骤, 通过探究阳极氧化电压、氧化时间、氧化温度等不同工艺参数, 同步测试电流、膜厚、光泽度等数据, 优化阳极氧化工艺, 同时探究各工艺流程对铝片阳极氧化膜厚、光泽度的影响。多孔阳极氧化膜有大量的孔洞, 这大大增加了铝合金和环境接触的面积, 氧化膜的孔洞会吸附很多杂质而造成膜层的腐蚀和污染, 因此对多孔氧化膜进行封闭处理是必需的。现在使用较多的封孔手段包括热封孔、高温水溶液封孔、中温封孔和常温封孔等。进一步的, 测试氧化封孔后的耐高温性能, 常规氧化工艺封孔后耐高温性能差, 100℃ 高温烘烤后由于铝基材和氧化膜应力差别大氧化膜破裂出现大量裂纹, 整体耐腐蚀性也因氧化膜破裂而显著下降。进一步研究提升表面改性的方式, 尝试对氧化槽液进行优化, 向其中加入自制的耐高温添加剂, 改变氧化膜成膜方式从而提升氧化膜耐高温性能。

1.3 性能测试

采用光泽度仪测量光泽度; 膜厚仪测量氧化膜厚; 烘箱检测耐高温性能。分别用光泽度仪测量不同工艺下的氧化膜光泽度, 氧化后光泽度越高, 纳米阳极氧化膜表面更平整、装饰性更佳, 镜面效果更好。氧化膜膜厚在 14-18 μm 适宜。对不同氧化槽液制备的氧化膜封孔后测量高温稳定性: 100℃ 烘烤后是否开裂。

定性抗菌性能分析试验分别在不同的培养皿中放入 6 系铝合金和经过抗菌处理的样品, 在两个培养皿中各加入 20mL 的无菌牛奶。将培养皿放置在 36±1℃ 的恒温恒湿培养箱中培养 24h, 24h 之后观察样品的外观以及牛奶的状态。如果看到沉积抗菌元素的铝片的牛奶没有产生明显变化, 而另外的培养皿中的牛奶发黄变臭, 这说明沉积抗菌元素的铝片是能够抗菌的。

1.4 耐高温测试

将不同工艺制备并封孔后的氧化膜分别放入 100 及 110℃ 的烘箱中 1h, 观察氧化膜高温稳定性。对比加入耐高温添

加剂对氧化膜开裂情况的影响, 探索氧化膜高温稳定性的改善途径。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化工艺优化

2.1.1 阳极氧化最佳电压

通过基础实验可知, 阳极氧化工艺氧化电压对膜厚的影响较大。采用自制的氧化槽进行阳极氧化。用 PVC 盒做氧化槽, 用增氧泵给体系打气进行搅拌。由于阳极氧化过程中体系会大量放热, 为保持氧化过程温度恒定, 氧化槽需用冰浴控温, 并利用增氧泵通气进行搅拌, 使降温均匀。当阳极氧化温度为 10℃时, 氧化时间 30min, 氧化液 H₂SO₄ 的浓度为 150g/L 时, 探究电压对氧化膜厚及光泽度的影响。预实验发现: 氧化电压为 14.75V 时温度急剧上升, 铝片断裂, 体系反应剧烈, 生成大量刺激性气味的气体, 副反应较多。阳极氧

化电压低于 8.5V 时, 氧化电流小, 氧化膜成膜速度慢。故进一步研究在 8.5-14.75V 之间氧化电压不同情况下电流、膜厚、光泽度的变化规律。数据显示: 氧化电压越大, 氧化时电流越大, 且随着反应时间的加长, 电流均呈现先增大后减小的趋势。这是由于氧化膜阻挡层形成后, 多孔层在阻挡层上方一边形成一边腐蚀。随着氧化膜的生长, 阻挡层厚度稳定, 多孔层进一步加厚, 氧化膜的导电性能下降, 电阻增加导致氧化电流呈下降趋势。阳极氧化时间固定为 30min 时, 氧化电压越大, 生成的纳米阳极氧化膜膜厚越厚, 光泽度越小, 测试数据见表 1 及表 2, 没有电流用-表示, 根据膜厚、光泽度测试, 氧化膜膜厚可达到 9.2-14.5 μm, 光泽度稳定在 500-620° 之间, 膜厚越高, 光泽度越低, 电压越大, 相同时间生成的膜厚越厚, 但电压过大会因体系温度上升太快导致氧化膜成膜质量变差。故确定电压最优参数为 13.5V。

表 1 不同电压下电流随时间的变化

电压: V	8.5	9.75	11	12.25	13.5	14.75
时间: min	电流: A					
5	0.09	0.15	0.19	0.28	0.38	0.48
10	0.09	0.15	0.2	0.3	0.42	-
15	0.09	0.16	0.21	0.31	0.43	-
20	0.09	0.16	0.21	0.34	0.44	-
25	0.08	0.16	0.2	0.33	0.43	-
30	0.08	0.17	0.2	0.32	0.43	-
35	0.07	0.16	0.19	0.31	0.40	-

表 2 氧化电压对膜厚、光泽度的影响

电压: V	8.5	9.75	11	12.25	13.5					
时间: min	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度
30	9.2	615.8	10.8	603.7	11.6	583.6	12.4	549.2	14.5	495.6

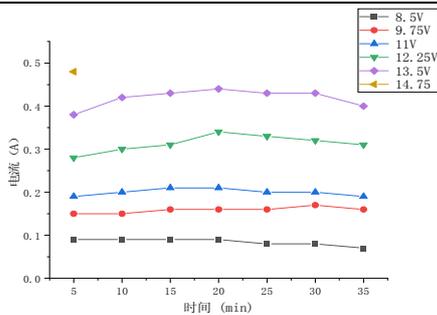


图 1 不同电压下电流随时间的变化

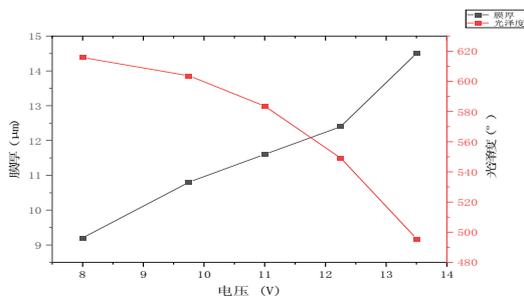


图 2 氧化电压对膜厚、光泽度的影响

2.1.2 阳极氧化最佳氧化时间

氧化时间和光泽度、氧化膜厚密切相关。化抛可以赋予铝片表面镜面光泽, 随着氧化膜生成, 镜面光泽下降。氧化时间越短, 膜厚越薄, 光泽度越高。搅拌条件下, 氧化温度为 5℃, 氧化槽液 H₂SO₄ 的浓度为 150g/L, 电压 13.5V 时, 不同氧化时间下, 膜厚及光泽度测试数据见表 3: 氧化时间为 25min 时, 氧化膜膜厚达到最大 16.8 μm, 膜层更均匀。光泽度达到 501.9° 镜面光泽。

表 3 氧化时间对膜厚、光泽度的影响

氧化时间: min	电流: A	膜厚: μm	光泽度: °
5	0.38	0.3	623.2
10	0.42	1.6	601.3
15	0.43	4.3	532.4
20	0.44	12.5	512.6
25	0.43	16.8	501.9
30	0.42	14.5	495.6
35	0.4	13.8	487.0

2.1.3 阳极氧化最佳氧化温度

不同的氧化温度对铝阳极氧化膜的膜厚及光泽度影响较大, 在阳极氧化这一步骤用增氧泵通气进行搅拌, 氧化液 H₂SO₄ 的浓度为 150g/L, 电压 13.5V, 氧化时间 25min 时, 测试氧化温度对膜厚、光泽度影响, 氧化温度从 0-15° 变化。氧化温度在 15° 时, 氧化过程大量放热, 产生大量刺激性气味气体, 副反应较多且温度控制困难, 铝片在高温酸性溶液中被加速腐蚀导致铝片断裂, 可见阳极氧化时温度需控制在 15° 以下。0-10° 范围内, 时间相同, 温度越高, 膜生长的速度越快, 且随着反应时间的加长, 电解液对膜的腐蚀也越大, 氧化膜的厚度均呈现先增后减的趋势, 具体数据见表 4: 温度 5°C 时, 阳极氧化膜膜厚最佳, 膜层最均匀。光泽度达

到 501.9° 镜面光泽。且温度控制较 0° 及 2.5° 容易, 温控成本更低, 氧化膜成膜质量高。

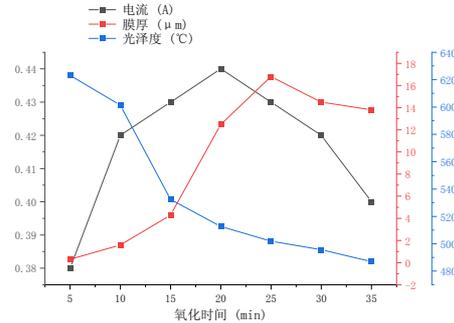


图3 氧化时间对膜厚、光泽度的影响

表4 氧化温度对膜厚、光泽度的影响

Table 4 The influence of oxidation temperature on film thickness and glossiness

时间: min	温度: °C		0		2.5		5		7.5		10	
	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度	膜厚	光泽度
5	0.1	678.4	0.2	653.3	0.3	623.2	0.6	620.1	0.8	623.2		
10	1.1	643.9	1.3	625.6	1.6	601.3	2.4	596.3	3.2	601.3		
15	3.2	590.4	3.6	579.3	4.3	532.4	6.3	581.6	7.4	532.4		
20	7.8	574.6	7.9	546.7	12.5	512.6	14.2	546.8	15.9	512.6		
25	8.9	558.2	9.1	531.4	16.8	501.9	18.4	478.3	19.8	501.9		
30	9.2	543.9	9.3	519.4	14.5	495.6	17.3	468.5	18.4	495.6		
35	9	532.8	9.1	501.9	13.8	487.4	16.8	462.8	17.1	487.4		

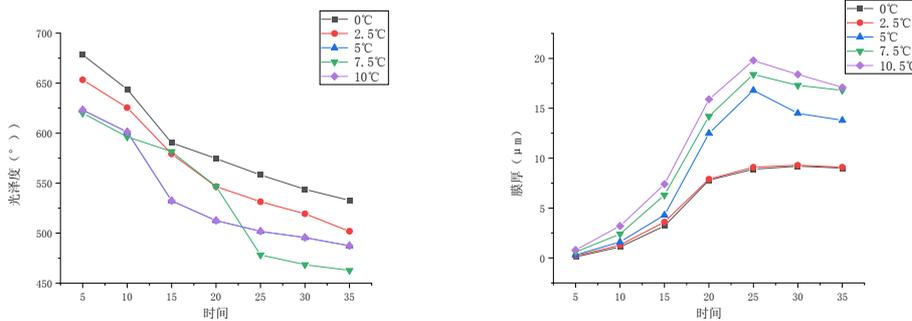


图4 氧化温度对膜厚、光泽度的影响

2.2 阳极氧化膜表面耐高温性能优化

因氧化膜与基体铝材应力差 10 倍以上, 氧化膜在 100° 烘箱烘烤 1H 后开裂, 导致性能异常, 耐酸碱腐蚀性能严重下降, 不具备耐高温性能。氧化膜应用于汽车领域需有较好的耐高温性能。故尝试对氧化体系进行调整, 改变氧化体系组成, 但单纯通过改变氧化液浓度无法达到提升耐高温性能, 氧化液浓度 80g/L 时氧化膜仅 9 μm, 光泽度降至 400 左右, 牺牲氧化膜成膜质量、膜厚和光泽度, 且高温仍有裂纹。加入自制复合耐高温添加剂 ADD, 提升氧化膜耐高温性能。数据见表 5。耐高温添加剂的加入, 提高了氧化膜的粘附性能, 降低氧化膜内的孔洞和空位数量从而抑制贯穿裂纹的萌生。

2.3 各工艺流程光泽度的变化

在制造及加工铝片的过程中, 其表面亮度的变化明显地受到各道工艺环节的作用。首先, 去污清洁作为基本的前期准备工作, 旨在清除铝片上的油渍和其他杂质, 尽管

此步有助于后期的操作, 然而因使用了化学或者物理洗涤方式, 可能会导致铝片亮度稍许下降。接下来实施的化学抛光阶段, 则借助化学作用来消除表面的小突起, 使得铝片更趋于平面和平整, 进而为铝片带来一致而明亮的表面。这一动作能大幅提升铝片的总体亮度, 但也可能让铝片表面显得有些泛白。之后的一步中和去灰处理旨在消除铝片外部的剩余化学品及灰尘, 从而提高其表面的清洁程度, 使得亮度能逼近镜子般的效果, 通常可达 600-750° 的光泽度。最后一步, 阳极氧化是一个利用电子化反应技术在铝片上生成氧化铝防护层的过程, 这个防护层能够有效增强铝片的抗腐蚀能力和抗磨损能力, 然而, 该防护层的厚度与氧化时间的久暂都可能对亮度造成不利的影响。氧化膜愈厚, 亮度就越低, 而氧化的时间过长, 则会同样导致亮度的下降。所以, 恰当掌握氧化膜的厚度和氧化时间是实现理想镜面亮度的重要因素。

表5 不同氧化液组成对阳极氧化膜耐高温性能的影响

Table 5 The influence of different oxidation compositions on the high-temperature resistance

氧化液 浓度 g/L	210	180	150	120	90	90+耐高温添加剂
烘箱温度℃						
100℃ 1H	无数裂纹	裂纹多, 不可数	裂纹可数	裂纹较少	<10 条裂纹	无裂纹
110℃ 1H	无数裂纹	裂纹多, 不可数	裂纹可数	裂纹较少	<10 条裂纹	无裂纹

有裂纹的氧化膜

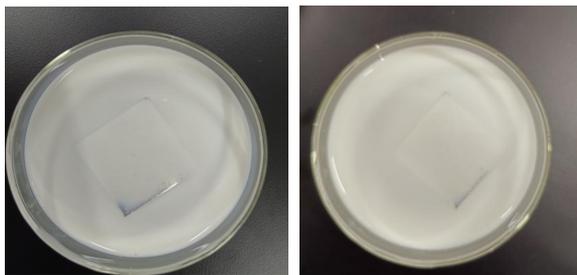


无裂纹的氧化膜



2.4 阳极氧化膜表面改性定性分析

如图5所示, (a)和(b)分别是经过表面改性处理和未处理样品的牛奶试验结果, 从图中可以看出, 在放置了表面改性处理后样品的牛奶未出现明显变化, 而放置未处理样品的牛奶出现发黄现象。同时, 根据对牛奶状态的观察, 图5(a)中的牛奶流动性较好, 无异味, 而图5(b)中的牛奶流动性变差, 并且有轻微臭味。牛奶试验结果表明经过表面改性处理的样品有明显的抗菌效果。



(a): 抗菌处理的样品 (b): 未处理样品

(a): Antibacterial sample (b): Untreated samples

图5

3 结论

本实验对铝阳极氧化工艺参数进行研究, 得到了最佳工艺参数, 方案优化后的阳极氧化膜达到镜面光泽, 膜厚均匀。为提升氧化膜耐高温性能, 通过加入自配的复配耐高温添加剂 ADD, 降低氧化膜内的孔洞和空位数量从而抑制贯穿裂纹的萌生。实现了铝阳极氧化膜封口后 110° 烘烤无裂纹, 满足各大主机厂对耐高温性能的需求。后续我们将继续探索铝阳极氧化膜的电化学特性、表面形貌微观结构及表面改性后铝阳极氧化膜在抗菌方面的应用研究, 以应用于食品包装、生物医用材料等领域。

[参考文献]

[1]徐传孟. 铝抗菌功能膜的制备及性能研究[D]. 江苏:

东南大学, 2020.

[2]赵旭辉. 铝阳极氧化膜的电化学阻抗特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.

[3]郑妍宇. 6063 形变铝合金微弧氧化表面改性研究[D]. 江苏: 东南大学, 2012.

[4]张永光, 张如叶, 古绪鹏, 等. 铝阳极氧化膜冷封闭工艺的研究[J]. 表面技术, 1991.

[5]马保宏. 阳极氧化法制备高度有序 TiO₂ 纳米管(多孔)阵列膜的研究[D]. 甘肃: 西北师范大学, 2008.

[6]梁晓. 铝阳极氧化膜表面 TiO₂/Cu 纳米复合镀层制备[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2010.

[7]孙雨辰, 刘静明, 王新, 卢燃, 陈溯. 载药 TiO₂ 纳米管对软组织细胞粘附增殖影响的研究进展[J], 2023, 31(5): 378-380.

[8]Jing Bai, Yue Zhang, Preparation and characterization of antibacterial oxide film with deposited silver on Al alloy[J], Mater. Res. Express 8 (2021) 106515

[9]任建军. 铝阳极氧化膜的制备及自组织行为研究[D], 北京: 北京化工大学, 2012

[10]李长艳, 张西强. 多孔阳极氧化铝表面改性及其在骨修复材料中的应用[J]. 山东医学高等专科学校学报, 2020, 42(2): 119-120

[11]徐大伟. 双极电化学法制备多孔氧化铝和氧化钛纳米管的研究[D], 南京: 南京理工大学, 2020.

基金项目: 武汉文理学院 2023 年校级教(科)研立项目: 以研促教, 以教促赛—项目式多元化实验教学模式的探索与实践(2023xk31)

作者简介: 王婷(1985—), 女, 汉族, 湖北省天门市人, 研究方向为材料化学。