

# Effect of Surface Morphology of Aluminum on the Growth of Nanoporous Alumina Film

Jinlong Zhang

School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan Shandong  
Email: 18366187436@163.com

Received: Jan. 7<sup>th</sup>, 2019; accepted: Feb. 6<sup>th</sup>, 2019; published: Feb. 13<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

In order to obtain Aluminum Alloy porous anodic oxide film of high quality flat surface, electrochemical polishing technology was used to polish 1060 aluminum alloy, the effect of surface morphology and alloy composition on the growth of aluminum oxide film was studied. The results showed that: After electrochemical polishing, the roughness of aluminum plate surface and stress concentration of grain boundary can be reduced significantly, and the polyphase segregation alloy in the form of a small amount of solid solution can be effectively removed, the highly ordered nanoporous alumina membrane is obtained. It is verified that the surface morphology of aluminum plays a key role in the preparation of porous alumina.

## Keywords

Electrochemical Polishing, 1060 Aluminum Alloy, Surface Morphology, Polyphase Segregation Alloy, Porous Alumina

---

# 铝表面形貌对纳米孔氧化铝膜生长的影响

张金龙

山东建筑大学, 材料科学与工程学院, 山东 济南  
Email: 18366187436@163.com

收稿日期: 2019年1月7日; 录用日期: 2019年2月6日; 发布日期: 2019年2月13日

---

## 摘要

为获得高质量平整表面的铝合金多孔阳极氧化膜, 本文采用电化学抛光技术对1060铝合金进行抛光试验, 研究了铝合金表面形貌和合金成分对氧化铝薄膜生长的影响。结果表明: 在电化学抛光之后, 铝板表面的粗糙度和内部晶界的应力集中可以显著降低, 能有效去除以少量固溶形式存在的多相偏析合金, 得到

了高度有序平整的纳米孔氧化铝膜，验证了铝表面形貌在多孔氧化铝的制备中起到了关键性的作用。

## 关键词

电化学抛光，1060铝合金，表面形貌，多相偏析合金，多孔氧化铝

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

1060 铝合金为工业纯铝系中具有代表性的民用高端产品，具有良好的耐蚀性、导热性、电磁屏蔽以及易加工成形等优点，广泛应用于高表面质量要求的民用产品，如建筑物外观装饰、化工仪器及太阳能光热转化系统中平板型太阳能集热器的吸热板材料等领域。铝合金阳极氧化技术可以提高铝合金的耐磨性和耐腐蚀性[1]，是智能手机等 3C 产品理想的外壳材料，也广泛应用于航天、光电学及磁学等方面。但铝合金阳极氧化所获得的氧化膜厚度并不均匀，且表面不平整，一般不能直接应用于光电领域以及 3C 产品中，有必要研究氧化铝薄膜生长的影响因素，以获得高质量的平整表面。

电解抛光是一种以“电解液 + 直流电源”的交互作用，对铝合金表面进行精细处理的抛光工艺，可以消除金属表面磨损、划痕等表面缺陷，获得光洁平整的光亮镜面[2]。具体操作流程为：将铝合金放入盛有抛光专用电解液的电解槽中，通电反应后铝合金表面会生成一层钝化膜，铝离子透过该膜后迅速扩散，使得铝合金表面的凸出部分和表面未凸出部分形成电流密度差，导致凸出部分溶解速度大于表面未凸出部分，从而实现了使表面平整的效果。

为获得高质量平整表面的铝合金多孔阳极氧化膜，本文采用电化学抛光技术对 1060 铝合金进行了处理获得了镜面效果，探讨了铝合金表面形貌对制备纳米孔氧化铝膜的影响，分析了氧化铝膜缺陷产生的原因。该问题的研究对于拓宽氧化铝模板的应用及大尺寸有序氧化铝的制备均具有着重要的指导意义。

## 2. 仪器与材料

### 2.1. 实验仪器

MiniFlex II 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); JSM-7610F 扫描电子显微镜(日本电子株式会社); FlexSEM1000 扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); 高频脉冲直流恒压恒流电源(深圳富顺泰科技公司); THD-0506 型低温恒温槽(宁波天恒仪器厂); 85-2A 型磁力搅拌器(常州荣冠实验分析仪器厂)。

### 2.2. 实验材料

主要材料：1060 铝合金片(化学组成(wt%): Al, 99.6%; Si ≤ 0.25%; Cu ≤ 0.05%; Mg ≤ 0.05%; Zn ≤ 0.05%; Mn ≤ 0.05%; Fe ≤ 0.4%; V ≤ 0.05%; Ti ≤ 0.03%); 丙酮、氢氧化钠、高氯酸、无水乙醇、草酸、磷酸(均为分析纯)。

## 3. 方法与结果

### 3.1. 实验方法

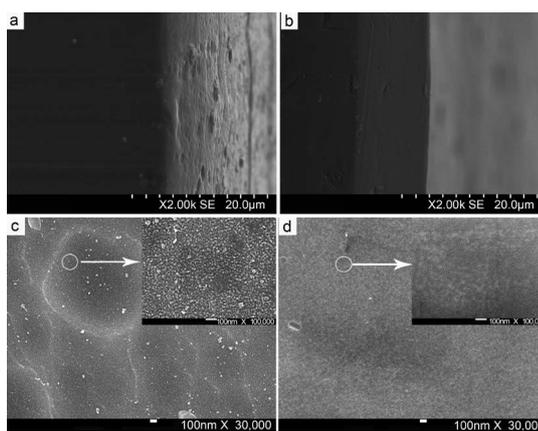
预处理: 将铝片剪裁成 14 mm\*30 mm\*0.4 mm 尺寸的样片并在丙酮中超声清洗以进行表面脱脂[3]后,

在 40 g/L 的 NaOH 溶液中进行碱洗, 直到出现大量气泡后取出, 去离子水超声水洗晾干; 将样片置于体积比为 1:4 的高氯酸/无水乙醇[4]混合溶液中, 在电流密度为 70 mA/cm<sup>2</sup> 的电化学条件下电解抛光 4 min~6 min 至镜面, 阳极为样片, 阴极为石墨, 0℃~5℃ 下磁力搅拌, 抛光完成后超声去离子水清洗, 再经无水乙醇清洗后快速晾干装入自封袋, 待后续实验操作。

阳极氧化: 预处理后的铝片作阳极, 石墨片作阴极, 阴极面积稍大于阳极面积, 0.3 mol/L 草酸溶液为电解液[5], 控制氧化电压, 调至稳压 50 V, 以稳定的氧化电流反应 40 min。

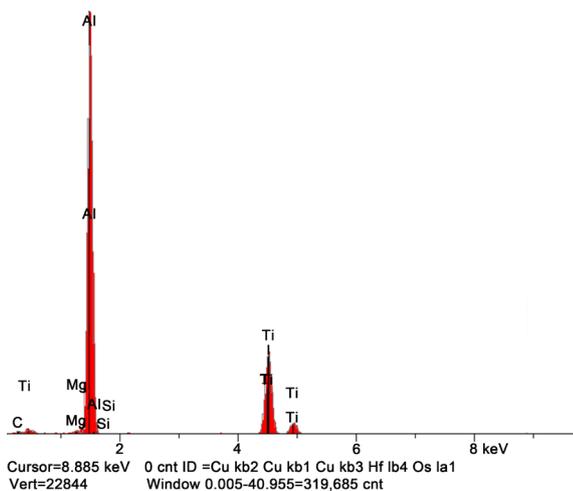
### 3.2. 电化学抛光对铝片表面形貌的影响

图 1 为抛光铝片和未抛光铝片的表面形貌电镜照片。通过扫描电子显微镜照片可以看出, 未经过电化学抛光处理过的铝片表面如图 1(a,c)还存在制备过程中产生的凹坑等机械微观缺陷, 表面较为粗糙, 在高倍数下晶粒尺寸不均匀呈圆柱状, 存在晶界的应力集中, 晶界周围有纳米级的白色偏析物质, 取图 1(c)中白色偏析物质部位做能谱结果如图 2, 表 1 为白色偏析物质的质量结果, 该偏析物含有较多的 Al、Ti 元素, 其余组分为 C、Mg 和 Si。



**Figure 1.** (a) SEM surface view of unpolished aluminum sheet; (b) SEM surface view of polished aluminum sheet; (c) SEM front view of unpolished aluminum sheet; (d) SEM front view of polished aluminum sheet

图 1. (a)未抛光铝片的 SEM 表面图; (b)抛光铝片的 SEM 表面图; (c)未抛光铝片的 SEM 正面图; (d)抛光铝片的 SEM 正面图



**Figure 2.** EDS spectra of white segregated substances

图 2. 白色偏析物质的 EDS 谱

**Table 1.** Quality results of white segregate substance**表 1.** 白色偏析物质的质量结果

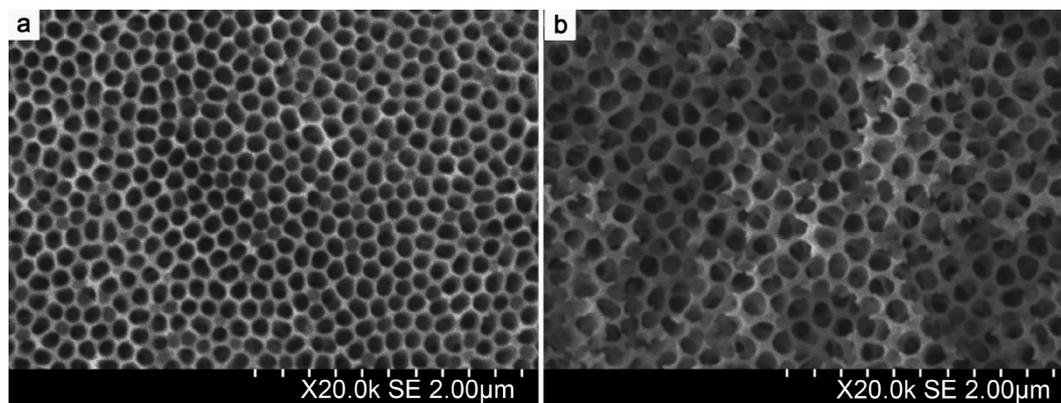
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Conc.	Units
C	Ka	14.14	3.060	wt.%
Mg	Ka	21.22	0.557	wt.%
Al	Ka	2114.25	57.769	wt.%
Si	Ka	0.74	0.032	wt.%
Ti	Ka	589.09	38.582	wt.%
			100.000	Wt%

采用电化学抛光之后其表面变得光亮平滑，如图 1(b) 电镜下凸起都有效地去除了，在微米级是光滑平整的，呈镜面状态，平均反射率在 90% 以上，使铝片的表面形貌平整均一。如图 1(d) 表面覆盖的粗大的晶粒及白色偏析物质被有效溶解，晶界的应力集中现象也明显变少，得到了细化均匀的晶粒，组织非常均匀，在相同倍数的电镜照片下很难观察到有微观缺陷的存在。

### 3.3. 铝片表面形貌对制备纳米孔氧化铝膜的影响

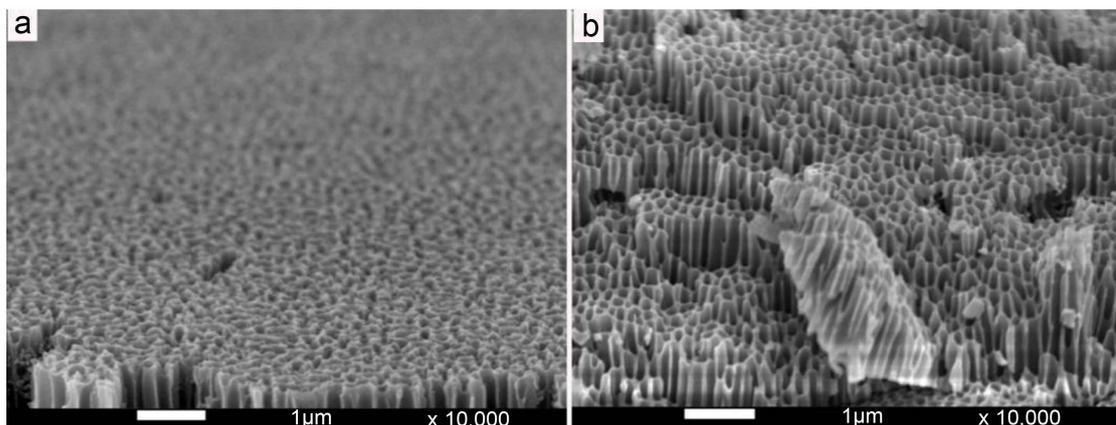
图 3 为两种铝片在相同的氧化条件下分别经过氧化后得到的纳米孔氧化铝膜的电镜照片。从其正面的电镜照片可以明显看出不同表面形貌的铝片氧化得到了不同形貌的氧化铝膜。图 3(a) 是抛光铝片得到的氧化铝，其多孔阳极氧化铝的结构也与目前学术界所普遍认同的 AAO 模板结构相一致，由截面图 4 可以看出，在铝基底上，高度有序的密排纳米孔垂直于模板的表面并贯穿模板，孔洞之间没有交叉现象，纳米孔洞整齐地分布在模板上，每个孔洞都独立存在，整个模板就是一块“带孔的板” [6]。本文所制备的 AAO 模板的厚度大约为 20  $\mu\text{m}$ ，纳米管管道的孔径为大约 150 纳米，孔径尺寸均匀，孔径与孔径之间的间隔大约为 60 纳米，较 Masuda 所得出孔径两倍于孔距的规律 [7] 稍小一点。

值得注意的是，在相同的氧化条件下未抛光铝片氧化得到了杂乱无章的氧化铝结构如图 3(b) 及图 4(b)，该显著区别间接证明了铝片表面形貌对氧化铝生长起到了关键作用。



**Figure 3.** (a) SEM front view of porous anodized aluminum film prepared by polishing aluminum sheet; (b) SEM front view of porous anodized aluminum film prepared by unpolishing aluminum sheet

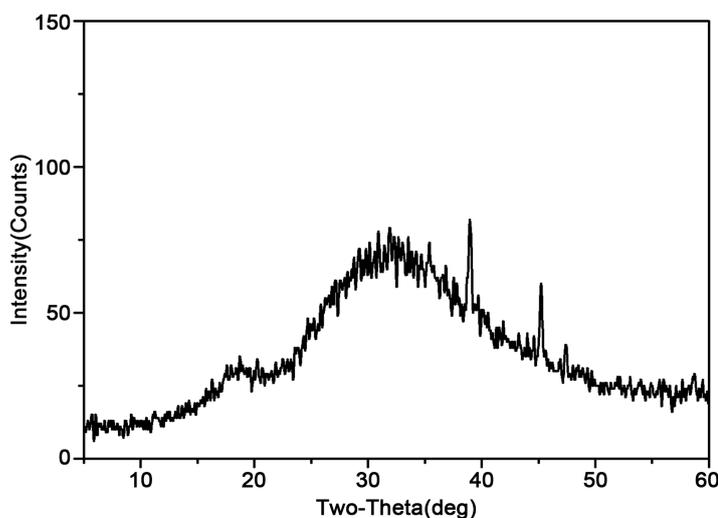
**图 3.** (a) 抛光铝片制备的多孔阳极氧化铝膜 SEM 正面图；(b) 未抛光铝片制备的多孔阳极氧化铝膜 SEM 正面图



**Figure 4.** SEM cross section of anodized etched polished aluminum. (a) SEM surface view of porous anodized aluminum film prepared by polishing aluminum sheet; (b) SEM surface view of porous anodized aluminum film prepared by unpolishing aluminum sheet

**图 4.** 0.3 mol/L 草酸, 40 min, 0°C 下氧化腐蚀铝表面得到的 SEM 表面图。(a) 抛光铝片制备的多孔阳极氧化铝膜 SEM 表面图; (b) 未抛光铝片制备的多孔阳极氧化铝膜 SEM 表面图

一方面可能是在阳极氧化过程中由于较高的电压造成相对较高的电流密度, 由于铝片表面不平整, 造成局域电流密度的集中, 成膜速率较其他部位快[8], 随着反应的进行形成应力分布不均进而使多孔结构层产生裂纹导致无序排布; 另一方面可能是因为杂质元素在铝基体中以少量固溶形式存在, 并在铝表面尤其在晶界处形成掺杂金属富集层且含量高于铝中该元素的含量。当阳极氧化开始时, 由于电场的作用, 铝离子从金属内部迁移到金属与电解液界面, 遇到溶液中的含氧阴离子促成了氧化铝膜的形成[9], 但杂质元素不能与其周围的铝反应过程同步, 抑制氧化膜的生长[10], 从而多孔氧化膜层结构的不均匀生长。进一步研究表明, 未抛光铝片阳极氧化制备的铝片的 XRD 分析结果如图 5, 在  $20^{\circ}$ ~ $50^{\circ}$  左右有一明显的弥散宽峰, 这是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  非晶态衍射峰的特征, 说明制备的多孔阳极氧化铝膜的物相是非晶状态。但在  $2\theta$  为  $39.018^{\circ}$ ,  $45.252^{\circ}$  处出现的峰均为晶态铝的 XRD 衍射峰, 并且晶态铝衍射峰的位置都稍有偏移, 该现象是固溶体合金物相的检测结果, 说明了以偏析物质形式存在的铝在氧化生长过程中受到了抑制。



**Figure 5.** XRD spectra of anodic alumina films prepared from unpolished aluminum sheets

**图 5.** 未抛光铝片制备的阳极氧化铝膜的 XRD 谱

## 4. 结论

本文研究了电化学抛光技术对制备纳米孔氧化铝膜的影响, 得出如下结论:

- 1) 1060 铝合金为多晶材料, 在冷加工后使晶粒之间的接触增多, 呈现晶界的应力集中, 而杂质金属元素易于富集在晶界上, 会生成表面偏析物, 而表面偏析物的存在会影响多孔氧化铝的生长。
- 2) 采用电化学抛光能有效地去除表面粗晶及偏析物质, 得到均匀细化的晶粒组织。
- 3) 在阳极氧化过程中, 平整均一的表面形貌可使表面各处的反应都在相同的条件下进行, 避免局部反应不均一从而提高了氧化铝膜表面的有序性及平整性, 所以进行预处理是形成高度有序多孔结构的前提条件, 使得最后制得的多孔阳极氧化铝模板的纳米孔洞分布更加规则、大小更加均一。

## 参考文献

- [1] 李仰辰. 试论铝合金表面改性技术的研究与进展[J]. 化工管理, 2017(17): 128-129.
- [2] 张艳红. 铝制品化学抛光新工艺的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 山西大学, 2009.
- [3] 宋海媚, 李顺灵, 王立杰, 等. 多孔阳极氧化铝膜的制备及其膜结构影响因素研究[J]. 轻工学报, 2017, 32(5): 49-56.
- [4] Masuda, H., Hasegawa, F. and Ono, S. (1997) ChemInform Abstract: Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution. *ChemInform*, **28**, L127-L130. <https://doi.org/10.1002/chin.199740022>
- [5] Schwirn, K., Lee, W., Hillebrand, R., et al. (2008) Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hard Anodization. *ACS Nano*, **2**, 302-10. <https://doi.org/10.1021/nm7001322>
- [6] 周江波. 阳极氧化铝模板(AAO)的制备与应用研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 首都师范大学, 2006.
- [7] Masuda, H. and Fukuda, K. (1995) Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, **268**, 1466-1468. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- [8] 杨洁. AAO 模板法制备金属纳米点阵及其光学性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- [9] Park, D. (2010) Nanofabrication Based on Self-Ordered Porous Anodic Alumina. University of Florida, Gainesville.
- [10] 屈叶青. 纳米孔氧化铝膜的制备及微观结构表征[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2007.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)