

LY12 铝合金复合氧化膜在硫酸锌溶液中交流电沉积行为研究

梁成浩^{*1,2}, 梁坤^{2,3}, 黄乃宝¹

(1. 大连海事大学 机电材料工程学院, 辽宁 大连 116026;
2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024;
3. 西南林业大学 理学院, 云南 昆明 650024)

摘要: 通过示波器跟踪检测 LY12 铝合金硫酸-磷酸复合氧化膜在硫酸锌溶液中交流电沉积过程的电流变化, 考察了锌离子在复合膜中的反应历程. 实验结果表明: 接通电源后的一段时间内, 阴、阳极峰值电流变化剧烈, 变化趋势相似, 而且阴极的峰值电流比阳极峰值电流大; 随后阴、阳极峰值电流逐渐趋于一致; 交流电沉积过程中复合膜颜色发生变化, 锌沉积到复合膜孔中. LY12 铝合金复合氧化膜在硫酸锌溶液中沉积 300 s 时, 锌沉积量为 $31.404 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 主要分布在复合膜孔底约 $2 \mu\text{m}$ 范围内. 锌在复合膜孔中的沉积量与沉积时间呈对数关系.

关键词: LY12 铝合金; 阳极氧化膜; 正弦交流电; 锌
中图分类号: TG178; TG146.2 **文献标志码:** A

0 引言

随着模版合成纳米金属线的发展, 阳极氧化铝作为合成纳米金属线的模版由于孔径可控、工艺简单而受到普遍的关注. 由于氧化铝膜与金属铝之间的阻挡层具有较高的阻抗, Shingubara 等^[1]研究了铝阳极氧化膜与金属铝没有剥离条件下的直流电沉积金属, 采用腐蚀减薄阻挡层的方法减小阻挡层的电阻. 该方法过程复杂、不易控制, 难以保证多孔膜底部的阻挡层能够均匀腐蚀, 从而导致直流电金属沉积不均匀. 然而, 采用交流电沉积的方法, 在铝阳极氧化形成有序纳米孔后, 不需将模版与铝基体进行分离, 且操作工艺简单、操作方便, 只需通过调节电流、电压、频率和时间等参数, 就可制备各种纳米线有序阵列^[2,3].

硫酸锌溶液稳定、毒性小而且成本低, 锌离子作为简单离子或络合物, 在溶液中通过电沉积可析出金属锌. 在电解着色的文献^[4,5]中, 锌盐可作着色电解质; 锌盐溶液中, 采用交流电沉积金属粒子, 沉积产物在氧化膜孔中分布的研究亦见报道^[6,7]. 然而, 交流电沉积在铝阳极氧化膜孔中锌离子的分布及反应历程尚未见有关报道.

本文采用交流电沉积技术, 在 LY12 铝合金表面制备硫酸-磷酸复合氧化膜, 并考察交流电沉积后金属粒子在复合氧化膜中的分布状态、组成, 进而研究锌离子在铝阳极复合氧化膜中的电化学反应历程.

1 实验方法

1.1 材料及阳极氧化工艺

实验采用的材料为 LY12 铝合金, 化学成分列于表 1. LY12 铝合金试样机加工为 $15 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$, 经 300[#]、500[#] 与 800[#] 水砂纸打磨, 去离子水冲洗, 备用.

表 1 LY12 铝合金的化学成分
Tab. 1 Chemical composition of LY12 aluminum alloys

$w/\%$							
Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	其他	Al
3.8~ 4.9	1.2~ 1.8	0.3~ 0.9	0.5	0.5	0.25	0.1	balance

LY12 铝合金复合氧化膜的制备包括前处理与阳极氧化两部分. 前处理工艺包括 NaOH 溶液

中化学除油、硝酸溶液中中和出光以及磷酸、硫酸和硝酸混酸溶液中化学抛光。

硫酸溶液中 LY12 铝合金氧化后转入磷酸溶液中再次氧化,得到的硫酸-磷酸复合氧化膜称为 LY12 铝合金复合氧化膜(简称复合膜)。具体的氧化配方如下:

(1)硫酸(98%) 165 g/L,时间 30 min,温度 20 ℃,电压(DC)15 V;

(2)磷酸 45 g/L,时间 10 min,温度 20 ℃,电压(DC)30 V。

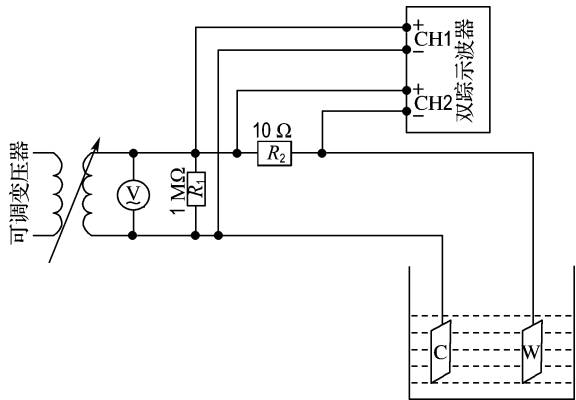
1.2 交流电沉积

电解液的成分为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, H_3BO_3 25 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ 1 g/L。

采用 50 Hz 的正弦交流电,设定电压为 10 和 15 V,沉积时间为 300 s,石墨为辅助电极,25 ℃ 时进行交流电沉积。

1.3 交流电流的测试方法

实验中采用 GWinstek GOS-620 型双通道示波器跟踪检测交流电沉积中电压波形及电流的变化。图 1 为检测装置的示意图。LY12 铝合金试样的测试工作面积为 5 cm²,其余非工作面采用有机硅胶涂敷封闭。



C 石墨; W 氧化铝膜试样

图 1 交流电沉积过程中电流检测装置示意图

Fig. 1 Schematic of apparatus for measurement of current during AC deposition

1.4 氧化铝膜孔内电沉积锌质量的测试

LY12 铝合金表面经交流电沉积之后,先用去离子水反复清洗,接下来在去离子水中超声清洗 10~15 min,冷风吹干。然后取电沉积表面积为 1 cm² 的铝合金试样,在 3 mL 稀硝酸溶液 ($V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$) 中浸泡 3~5 min,用去离子水冲洗 4~5 次,盛入 10 mL 的容量瓶中进行定容。采用电感耦合等离子体发射光谱仪

(ICP)测定定容后的溶液 Zn^{2+} 的浓度,并计算试样中 Zn 的质量。

1.5 复合膜物相分析

LY12 铝合金复合氧化膜经交流电沉积金属后,在煮沸的去离子水中进行封闭,冷风吹干后采用电子探针 (EMPA) 对试样的剖面进行元素分析。采用 D/MAX-ULTIMA 型 X 射线衍射仪对沉积金属的粒子进行分析。测量条件为 Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 4°/min,步长 0.02°/min,测量角度 20°~100°。

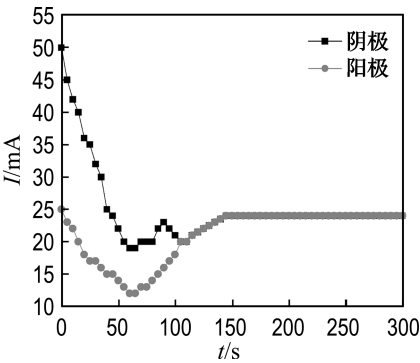
2 结果与讨论

2.1 交流电沉积过程中的电流密度变化

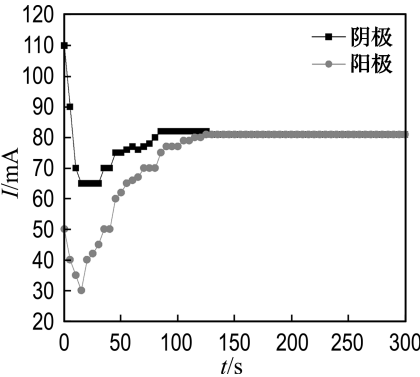
图 2 示出 LY12 铝合金复合氧化膜试样在正弦交流电下的阴、阳极峰值电流与沉积时间的关系曲线。由图中看出,峰值电流的变化规律是:先由较大值迅速下降到某一最小值,之后转而徐徐上升。在这个过程中,阴极峰值电流比阳极峰值电流大,随着电沉积时间的增加,阴极与阳极峰值电流趋于一致,并稳定在某一值上。

10 V 交流电沉积过程中(图 2(a)),初始阴极峰值电流为 50 mA,电沉积 60 s 时降至 20 mA,而该时间段内,阳极峰值电流由 25 mA 降至 12 mA。60 s 后阴、阳极峰值电流都逐渐上升,到 100 s 时,阴、阳极峰值电流趋于相等,到 150 s 时为 25 mA,并趋于稳定。15 V 交流电沉积过程(图 2(b))的峰值电流变化与 10 V 交流电沉积的趋势相似,只是峰值电流增大,最后阴、阳极峰值电流趋于稳定时可达 80 mA。实验过程中同时发现在 10 V 交流电沉积时,复合膜的颜色由初始浅绿色转变为淡黄色,最后呈灰色;15 V 交流电沉积时,复合膜的颜色则由初始的浅绿色转变为黄色,最后呈灰黑色。复合膜的颜色变化,验证了复合膜中沉积了金属粒子。

图 3 示出 LY12 铝合金复合氧化膜试样在 15 V 交流电沉积时,5 s 与 200 s 的瞬时电流波形图。结果表明,电沉积 5 s 时,阴、阳极的峰值电流并不一致,阳极峰值电流较小,约为 35 mA,且呈现较宽的平台,而阴极峰值电流较大,约为 90 mA。当电沉积 200 s 时,阴、阳极的电流波形图呈对称形状,峰值电流约为 80 mA,而在阳极电流的半周期内出现了 2 个氧化峰,同时阳极峰值电流出现的位置与 5 s 时不重叠;而且阴极电流的半周期内产生了一个还原平台。



(a) 10 V



(b) 15 V

图 2 LY12 铝合金复合氧化膜在交流电下的峰值电流的变化
Fig.2 The change of peak currents during AC deposition using LY12 aluminum alloy composite oxide film

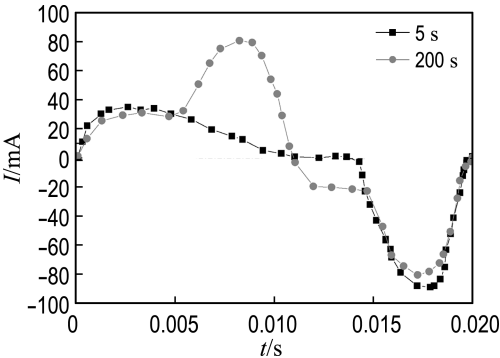


图 3 LY12 铝合金复合氧化膜在交流电沉积过程中 5 s 和 200 s 的瞬时电流波形图
Fig.3 The instantaneous current waveforms of 5 s and 200 s for LY12 aluminum alloy composite oxide film during AC deposition

2.2 Zn²⁺ 浓度的测定

硫酸锌溶液中,LY12 铝合金复合氧化膜经交流电沉积的锌含量与沉积时间的关系示于表 2.实验溶液的体积为 10 mL,Zn²⁺ 溶出试样的表

面积为 10 cm²,采用 ICP 测量的 Zn²⁺ 浓度设为 C_m,则 Zn 含量采用下式求得:

$$C = \frac{C_m \times 10 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 10^3}{10 \text{ cm}^2}$$

式中:C_m 的单位为 mg/L;C 的单位为 μg/cm².

表 2 LY12 铝合金复合氧化膜交流电沉积的锌含量与沉积时间的关系

Tab.2 The content of Zn in LY12 aluminum alloy composite oxide film under different AC deposition time

<i>t</i> /s	<i>C_m</i> /(mg·L ⁻¹)	<i>C</i> /(μg·cm ⁻²)
5	2.797 6	2.797 6
10	4.039 9	4.039 9
30	11.077 0	11.077 0
60	16.976 0	16.976 0
120	25.603 0	25.603 0
240	31.077 0	31.077 0
300	31.404 0	31.404 0

复合膜每 cm² 内锌的沉积量与沉积时间的关系曲线示于图 4.由图可看出,交流电沉积 60 s 之内,锌的沉积量增加很快,近似呈线性增大;120 s 后锌的沉积量增加的趋势变缓,而 240 s 后沉积量基本趋于稳定,稳定时锌的沉积量约为 31.077 μg/cm². 锌在每 cm² 的复合膜孔中沉积量与沉积时间呈对数关系,经拟合得到下列关系式:

$$C = 7.653\ 7 \ln t - 12.388$$

式中:C 为每 cm² 复合膜孔内的锌的质量,μg/cm²;t 为交流电沉积的时间,s,取值范围为 5 s≤t≤300 s.

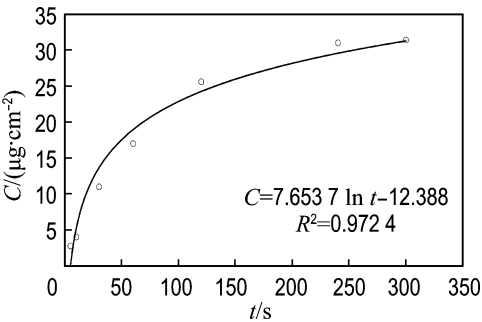


图 4 LY12 铝合金复合氧化膜在硫酸锌溶液中交流电沉积的锌含量与沉积时间的关系
Fig.4 The content of Zn in LY12 aluminum alloy composite oxide film under different AC deposition time in zinc sulfate solution

2.3 复合膜表面分析结果

图 5 示出 LY12 铝合金复合氧化膜在硫酸锌

溶液中交流电沉积后的剖面背散射电子显微照片以及元素线扫描分析结果. 测试试样沉积条件为交流电压 15 V, 交流电沉积时间 300 s. 由图中可观察到, 复合膜层与铝基体的分界线清晰可见, 图中 A 区是基体铝, B 区则是交流电沉积后的阳极复合膜区域. 而 A 区和 B 区中间的白色线区域的结构与铝基体、复合膜不相同, 是独立的一相, 这可能是金属粒子沉积到复合膜孔底所致^[8]. 由图可知, 复合膜的厚度为 8~10 μm(图中用箭头标示的距离).

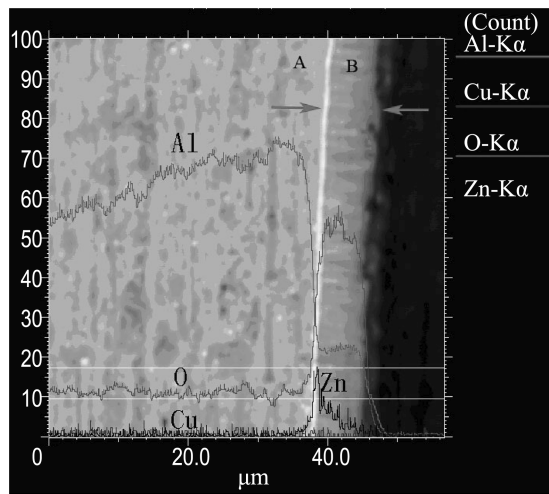


图 5 交流电沉积后的 LY12 铝合金复合氧化膜剖面电子探针元素线扫描图

Fig. 5 EPMA line scan on the profile of LY12 aluminum alloy composite oxide film after AC deposition

由于氧化铝与铝基体的氧含量明显不同, 从 O 与 Al 元素的线扫描分布可判断, 两种元素分布线的急剧变化的交点处即为复合膜与铝基体相接的界面. 图中的 O 与 Al 元素两条分布线的交点处在白线的左侧, 此处是铝-氧化铝的交界面, 参照复合膜的 Keller 结构模型^[9]的分析, 此处系复合膜的阻挡层, 从该处开始, Zn 元素的含量开始上升, 直至白线的右侧达到峰值. 由 Cu 元素的线扫描分布可知, Cu 元素沿复合膜的厚度方向的含量分布区域平缓, 没有观察到在复合膜的孔底里出现基体合金元素的偏聚迹象. 由此, 可认为 Zn 元素在复合膜孔底的分布是电沉积所致, 并非是基体的金属元素的偏聚. 从 Zn 元素线扫描中发现, 从复合膜底部 2 μm 开始, Zn 锌元素分布急剧下降. 由此可知, Zn 元素主要分布在复合膜孔底部 2 μm 内. 另外, 图中 O 元素在基体的含量较高, 这是在空气中, 基体铝与氧形成了氧化膜的原因.

对交流电沉积金属后的 LY12 铝合金复合氧化膜试样进行了 X-射线衍射分析, 以便确认复合膜中的锌元素结构, 测试结果示于图 6. 图中有一个非常明显的非晶胞出现在 2θ 为 15°~35°处, 说明得到的复合膜是非晶态, 其结果与常温电解液中铝阳极氧化所形成不定形复合膜的结果基本相似^[10]. 在 2θ 为 44.8°、65.2°和 78.3°处还观察到 3 个非常强的衍射峰, 查询后发现均为金属铝的衍射峰(PDF No. 2-1109), 这可能是剥离时带入基体铝或铝没有完全氧化所致. 同时, 观察到在 2θ 为 36.5°、39.1°和 43.5°三处(PDF No. 1-238)出现的衍射峰, 均为锌单质的衍射峰, 表明沉积的锌元素主要相结构为单质锌.

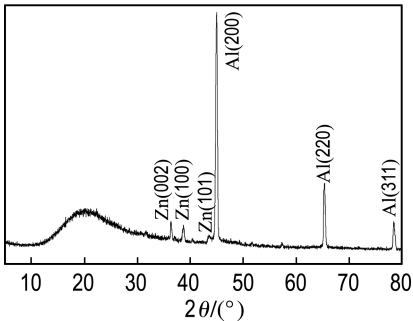


图 6 交流电沉积后试样的 LY12 铝合金复合氧化膜的 X-射线衍射图谱

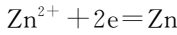
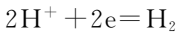
Fig. 6 X-ray diffraction spectrum of LY12 aluminum alloy composite oxide film after AC deposition

2.4 Zn²⁺ 的交流电沉积过程

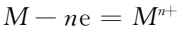
采用交流电沉积的方式可以直接在氧化铝模版进行电沉积金属离子. 由于复合膜与金属表面不同, 虽然在这方面作了大量研究, 但到目前为止金属沉积的机理尚无统一论. 但都认同, 金属离子在氧化铝膜中的电沉积过程与金属表面的电沉积过程一样, 都经历离子传质、转化、电子交换与电荷转移以及相生成的历程. 由于交流电形成交变电场, 应把沉积过程分为阴极过程与阳极过程两部分. 即外加电场下, 锌离子沉积的阴极一般过程如下:

(1) H⁺ 和 Zn²⁺ 向复合膜的微孔处迁移、扩散.

(2) 扩散至复合膜微孔中的 H⁺ 和 Zn²⁺ 在微孔的底部得到电子进行阴极还原反应:



而阳极过程为



M 主要是金属 Al 和已经沉积到复合膜孔内的金属 Zn,其在电场下发生氧化反应。

从电沉积历程分析,只要阴极的电位负于金属在该溶液中的平衡电位,并在电场内得到一定的过电位,该金属离子即可在阴极上还原而析出。然而,阴极还原反应历程并非那么简单,如果在溶液中,在一定的电位下存在多种可以在阴极还原的粒子时,氢离子可发生还原反应。另外,阳离子在电极发生还原反应需考虑各种因素,必须要达到一定的电位,一般阳离子还原所需的电极电位为

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha + \Delta\varphi$$

式中: φ 为阳离子还原的电极电位; φ° 为阳离子的标准还原电极电位; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度; z 为参加电极反应的电子数; F 为法拉第常数; α 为溶液中阳离子的活度; $\Delta\varphi$ 为极化值。

在硫酸锌溶液中, H^{+} 和 Zn^{2+} 在复合膜微孔的底部得到电子发生阴极的还原反应,它们在孔底部相互竞争放电。前期的研究^[11]表明,阴极电流的大小与氢离子的迁移、扩散有关,反应历程主要受 H^{+} 的扩散控制。由于 H^{+} 尺寸小,扩散速度快,且 $\varphi^{\circ}(H/H^{+})=0$,比 $\varphi^{\circ}(Zn/Zn^{2+})=-0.763$ V 的标准电极电位正得多,容易得到电子而析出氢气,其快速发生还原反应使复合膜孔底部氢离子的浓度迅速降低,还原的电极电位快速负移,在外电压相同的条件下表现为电流减小。另外, H^{+} 迁移扩散到复合膜的孔底发生还原反应,导致 H^{+} 的浓度迅速降低,促使局部 pH 升高。pH 升高促使 Zn^{2+} 在复合膜的孔底附近形成凝胶,凝胶的形成又阻滞了 H^{+} 的迁移扩散,从而使 Zn^{2+} 在复合膜的孔底大量进行还原反应。在交流电沉积过程中观察到有气体逸出,同时产生试样颜色的改变,验证了 Zn^{2+} 也同时放电析出。图 5 的线扫描证明了锌主要在复合膜的孔底 $2\text{ }\mu\text{m}$ 内产生沉积。

从图 4 的锌沉积量与沉积时间的变化关系曲线可知,电沉积 60 s 内,沉积金属量迅速增加,120 s 后增加变得缓慢,240 s 后趋于稳定。从图 2 可知,复合膜在 15 V 的交流电沉积时,60 s 内,阴极与阳极峰值电流都发生了明显的改变,这段时间内对应着图 4 中 Zn 沉积量迅速增加。但阴、阳极的峰值电流在 120 s 内就趋于相等,并开始稳定,可是沉积到复合膜孔中的锌的量还在缓慢增大。这表明阴极与阳极峰值电流是影响金属沉积量的重要因素,但金属在复合膜内的沉积还与阴、

阳极的电量有关。所以在相同的阴阳极峰值电流下,锌离子仍可沉积到复合膜的孔内,只是沉积量的增加趋势变慢。

交流电沉积开始时,阴极峰值电流大于阳极峰值电流,表明阴极的还原反应占主要部分。由于 H^{+} 比 Zn^{2+} 容易发生还原反应,可认为 H^{+} 发生还原反应后,pH 的升高使阻挡层局部溶解,被溶解处的阻抗变小,从而在阳极过程中该处被重新氧化。另外,沉积的金属在阳极过程中也部分溶解。一定时间后阴极反应与阳极反应达到一种平衡,所以出现了阳极的峰值电流由开始的骤然下降到后来的逐渐增大,最后趋于稳定。

阴极反应与离子的传质以及离子的传输有关。由于复合膜具有特殊的结构,它的厚度是孔直径的几百倍(孔底约 30 nm,孔的大部分直径为 17~20 nm^[12,13],而复合膜厚度为 10~12 μm)。离子在复合膜孔内的迁移、扩散是不可忽视的因素。 H^{+} 得到电子后形成氢气析出,可能部分被吸附在细长的复合膜孔内,或气泡占据部分氧化膜孔,从而阻滞 Zn^{2+} 和 H^{+} 迁移扩散至孔底。同样, Zn^{2+} 沉积后,亦会使复合膜孔底与表面的浓度发生明显的变化,从而产生浓差极化。所以在相同的电沉积条件下,阳离子在复合膜厚的试样中较难发生还原反应,表现为发生还原反应的峰值电流变小。

交流电沉积一段时间后,观察到试样表面产生的气泡量逐渐变小,表明析氢反应逐渐变弱。然而观察阴、阳极的峰值电流发现,它们的峰值电流相等。这可能是由于金属离子的沉积反应与阳极的氧化反应达到了动态平衡状态,沉积的金属量并未增加的缘故。

3 结 论

(1)LY12 铝合金复合氧化膜在硫酸锌溶液中通过交流电沉积的方式,得到沉积物以金属锌沉积在复合膜的孔底,沉积 300 s 时,锌的沉积量为 $31.404\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$,主要分布在复合膜孔底约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 内。

(2)LY12 铝合金复合氧化膜在硫酸锌溶液中交流电沉积过程的峰值电流变化规律与金属沉积的关系为在接通电源后的初始时间段内,阴极与阳极峰值电流迅速发生变化,且阴极的峰值电流比阳极峰值电流大,随后两者逐渐趋于一致;复合膜的颜色也发生改变,锌沉积到氧化膜孔中,沉积量先近似呈线性增大,随后趋于平缓增加。

(3)交流电沉积过程中,锌在复合膜孔中的沉

积量与沉积时间呈对数关系: $C = 7.6537 \ln t - 12.388$.

参考文献:

- [1] Shingubara Shoso, Okino Osamu, Sayama Yasuyuki, *et al.* Ordered two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum [J]. **Japanese Journal of Applied Physics**, 1997, **36**(12B):7791-7795.
- [2] Gerein N J, Haber J A. Effect of ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates [J]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005, **109**(37): 17372-17385.
- [3] YIN A J, LI J, JIAN W, *et al.* Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition [J]. **Applied Physics Letters**, 2001, **79**(7):1039-1041.
- [4] Sheasby P G, Short E P, Cheetham G. Interference coloring of anodized aluminum [J]. **Metal Finishing**, 1985, **83**(5):47-53.
- [5] Toshihiko Sato. Mechanism of electrolytic coloring of anodized aluminum [J]. **Plating and Surface Finishing**, 1991, **3**:70-72.
- [6] 骆美芹, 郑昌琼, 冉均国, 等. 铝材阳极氧化着色膜表面组成[J]. 成都科技大学学报, 1991, **59**(5):15-18.
LUO Mei-qing, ZHENG Chang-qiong, RAN Jun-guo, *et al.* A study on chemical components in aluminum anodic coloring films [J]. **Journal of Chengdu University of Science and Technology**, 1991, **59**(5):15-18. (in Chinese)
- [7] BAI Xin-de, QIU Qing-lun, GAN Dong-wen, *et al.* Study on the micro-analysis of colouring films and the mechanism of electrolytic colouring of aluminum [J]. **Journal of Tsinghua University (Sci &Tech)**, 1997, **7**(5):5-8.
- [8] Guhausen H J. Electrolytic of anodic oxide coatings on aluminum with tin electrolytes [J]. **Transaction of the Institute of Metal Finishing**, 1982, **60**:74-80.
- [9] Diggle J W, Downie T C, Goulding C W. Anodic oxide films on aluminum [J]. **Chemical Review**, 1969, **69**:365-405.
- [10] 马胜利, 郭振琪, 井晓天. α - Al_2O_3 单晶体的 X 射线衍射仪法分析 [J]. 西安理工大学学报, 1996, **12**(4):303-306.
MA Sheng-li, GUO Zhen-qi, JING Xiao-tian. Analysis on α -aluminum oxide single crystal with X-ray diffractometer [J]. **Journal of Xi'an University of Technology**, 1996, **12**(4):303-306. (in Chinese)
- [11] LIANG Kun, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao. Investigation of Ce/ Al_2O_3 composite coating on anodised aluminium film by ac deposition method [J]. **Surface Engineering**, 2009, **25**(5):403-408.
- [12] Benjamin S Y. Anodizing-its many colors [J]. **Metal Finishing**, 1984, **82**(6):57-62.
- [13] Sheasby P G, Short E P, Cheetham G. Interference coloring of anodized aluminum [J]. **Metal Finishing**, 1985, **83**(5):47-53.

Research on AC deposition behavior on LY12 aluminum alloy composite oxide film in zinc sulfate solution

LIANG Cheng-hao^{*1,2}, LIANG Kun^{2,3}, HUANG Nai-bao¹

(1. Electromechanics & Materials Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. Faculty of Science, Southwest Forestry University, Kunming 650024, China)

Abstract: By using alternating current (AC) deposition, the reaction process of zinc ion in the compound oxide layer is investigated through tracking the current change in the process of depositing Zn on the surface of LY12 aluminum alloy's sulfate - phosphate composite oxide film (composite film) by using oscilloscopes. The experimental results indicate that zinc mainly distributes at the bottom of composite film holes and is about $2 \mu\text{m}$ to the bottom when LY12 aluminum alloy composite oxide film is deposited in zinc sulfate solution for 300 s. The sediment yield is $31.404 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. At the initiative period of switching on power supply, the anodic and the cathodic peak currents through the oxide film change very rapidly, and the latter's value is greater than the former's. After that, they become equal. At the same time, the composite film's color changes, which indicates Zn is deposited into the composite film hole. The sediment yield of zinc on the composite film and time of sediment have a logarithmic relationship.

Key words: LY12 aluminum alloy; anodic oxide film; sinusoidal AC; zinc