

Al-Si 基铸铝合金阳极氧化

李珍芳

(金华职业技术学院, 浙江 金华 321017)

[摘要] Al-Si 合金由于其良好的性能已在工业中得到了广泛的应用。阳极氧化成为铝合金铸件表面处理的一种重要方式, 而阳极氧化膜色差直接影响到铸件的表面质量、使用寿命及外观要求。探讨了影响铸铝阳极氧化的因素, 研究了铸铝合金的表面预处理和阳极氧化工艺, 讨论了铸铝合金的表面预处理和工艺条件对阳极氧化膜性能的影响, 据此优化工艺, 获得了合适的表面预处理方法和阳极氧化最佳工艺条件。该工艺操作简便, 节约能源, 生产效率高, 易于推广应用。

[关键词] 铸铝合金; 阳极氧化; 氧化膜; 色差

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0056-03

Oxidation on Al-Si Casting Aluminium Alloy

LI Zhen-fang

(College of Profession and Technology, Jinhua 321017, China)

[Abstract] Al-Si alloy has been widely applied in industry for its good properties. Anodization is the important process of surface pretreatment for Al-alloy casting and the anodising membrane chromatism of aluminium alloy casting directly influenced the surface quality, service life and appearance. Influence factors of quality of cast aluminium positive pole oxidizing were discussed. Processes of surface pretreatment and anodization of cast Al alloys were investigated, effects of surface pretreatment and echnological conditions of cast Al alloys on corrosion resistance and thickness of anodized film were discussed. Based on this optimum technology, applicable method of surface pretreatment and technological conditions of anodization were obtained. The technology was simple and efficient.

[Key words] Cast Aluminium Alloys; Anodization; Oxide film; Chromatism

0 引言

Al-Si 合金, 一般 Si 的质量分数为 4% ~ 22%, 该系合金不仅具有密度小、比强度高、导热性能好的特点, 而且铸造性能优良、流动性好、气密性好、收缩率小和热裂倾向小, 经过变质和热处理之后, 具有良好的力学性能、物理性能和中等的机加工性能, 加上采用先进技术, 现已能用来制造气缸、缸盖、轮毂、叶轮等许多重要结构的铸件, 是铸造铝合金中产量最大、品种最多、用途最广的一类合金^[1]。

铝及铝合金的阳极氧化是以铝及铝合金零件作为阳极, 以铅板作为阴极, 在硫酸、草酸、铬酸等水溶液中电解, 使其表面生成氧化膜。其中硫酸阳极氧化处理应用最为广泛^[1-3]。虽然铝合金硫酸阳极氧化工艺是比较成熟的工艺方法, 但在通常的化学抛光工艺中, Al-Si 合金由于硅的存在, 共晶组织中存在分散不均匀的硅及硅的氧化物, 易造成硅组织的偏析, 导致抛光时表面挂灰。采用通常的阳极氧化工艺, 在 Al 溶解或成膜过程中,

表面上的 Si 既不溶解于酸性水溶液, 也不与电解液反应, 使得铸铝较之其它铝合金更难阳极氧化, 在阳极氧化之后残留的 Si 将形成“硅灰”, 表面出现光泽不一的暗斑和黑点, 即存在阳极氧化膜色差, 既影响了氧化膜的性能, 也不利于获得装饰外观, 严重影响了铝合金的装饰效果和使用性能。硅含量越高, 越难抛光和氧化。因此在 Al-Si 基铸铝合金表面上要形成高质量的氧化膜存在一定的困难。近年来, 铸铝的阳极氧化问题受到越来越多的关注, 已成为铝合金阳极氧化研究的一个热点^[4-6]。本试验探索出一种较好的铸铝合金阳极氧化工艺, 获得具有金属光泽的本色阳极氧化膜, 解决了铸造铝合金因阳极氧化时产生“硅灰”而造成的阳极氧化膜色差缺陷, 保证氧化膜颜色的均匀性, 对提高铸铝合金硫酸阳极氧化质量有重要的现实意义。

1 试验方法

1.1 试验材料

本试验采用的材料为浇铸的 ZL102 合金 (Si: 10% ~ 13%), 试样尺寸为 70mm × 20mm × 5mm。试验溶液均用化学纯级以上的药品配制而成。

[收稿日期] 2007-08-27

[作者简介] 李珍芳 (1965-), 女, 浙江东阳人, 副教授, 硕士, 研究方向: 金属材料表面处理。

1.2 工艺流程与工艺参数

本试验工艺流程为:铸铝试样→机械抛光→清洗剂清洗→冷水洗→化学除油→热水洗→冷水洗→出光→冷水洗→化学抛光→热水洗→冷水洗→去离子水洗→阳极氧化→二道冷水洗→去离子沸水封闭→干燥→检验与性能测试。

本试验采用硫酸、添加剂 A、添加剂 B 为基础配方,针对硫酸含量、添加剂 A 含量、添加剂 B 含量、温度、氧化时间与电流密度等 6 个因素,进行正交试验,得到最佳阳极氧化工艺配方。各工序的工艺配方见表 1。

表 1 工艺配方

Table 1 Formulation of processes

工序	配方及工艺参数
化学除油	40 ~ 50g/L Na_3PO_4 、2 ~ 4g/L NaOH 、30 ~ 40g/L Na_2CO_3 、5 ~ 10g/L OP 乳化剂,60 ~ 70℃,1 ~ 2min
出光	750mL/L HNO_3 (65%)、250mL/L HF (48%),常温,3 ~ 5s
化学抛光	60 ~ 65mL/L HNO_3 、15 ~ 20mL/L HF 、15 ~ 17mL/L H_2O_2 、1mL/L 甘油,常温,1 ~ 2min
阳极氧化	160 ~ 180g/L H_2SO_4 、2g/L 添加剂 A、8g/L 添加剂 B、 Al^{3+} < 20g/L,13 ~ 26℃,40 ~ 50min, $J_A = 1 \sim 2\text{A}/\text{dm}^2$
封闭	pH 值 5.5 ~ 6,100℃,30 ~ 60min

1.3 氧化膜性能测试

1) 膜厚测定按 ISO2106 标准进行。

2) 膜层耐蚀性用点滴法进行检验,即用滴管将检验液滴于待测的已用石蜡封好的氧化膜上,根据溶液颜色由橙黄色变为绿色所需时间(min)加以评定氧化膜的耐蚀性能。点滴试样在氧化封闭后的 2h 内进行,点滴液组成为:25mL HCl (密度 $d = 1.19\text{g}/\text{cm}^3$)、3g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、75mL H_2O 。

2 结果与讨论

2.1 表面预处理对阳极氧化膜质量的影响

2.1.1 机械光整加工

铸铝的硅含量高,表面有 1 层铸造氧化膜,而且粗糙,用化学浸蚀的方法不能得到清洁光亮的表面,而且在浸蚀的过程中,工件表面的微裂纹、麻坑等缺陷会更加突出。为此可根据实际情况选择合适的前处理方法,其非机加工表面一般先用粘有石英砂的抛光轮、再用布轮进行抛光,这样可以消除制品表面的自然氧化膜和粗化表面(粘砂等),得到平整的外表。在抛光过程中应避免过度抛光引起的“抛光烧蚀”现象,否则会在过度抛光部分形成不透明阳极氧化膜,甚至不形成氧化膜。抛光后的工件在常温金属清洗剂中擦洗,以除去工件表面的抛光膏及抛光污物,同时也洗去了工件在未抛光时已附着的各种油污。

2.1.2 除油及化学抛光

化学除油目的是为了进一步除去工件表面的油污,同时对工件表面进行轻微腐蚀。由于铝在强碱性溶液中会遭到强烈腐蚀,因此,采用弱碱性溶液,并加入乳化剂,以提高除油效果。除油、抛光后进行阳极氧化的试片与未经处理即进行阳极氧化的试片进行比较,结果如表 2 所示。

表 2 除油、抛光对阳极氧化膜质量的影响

Table 2 The effect of degrease and chemical polishing on oxide film

工艺	耐蚀性/min	膜厚/ μm	膜色
未除油	1.0	0.5	暗灰
除油、未抛光	1.8	12	灰白
除油且抛光	12	15	光亮银白色

结果表明:除油、抛光后的氧化膜明显增厚,耐蚀性明显提高,膜色呈金属色;除油、无抛光的氧化膜虽然也明显增厚,但不耐蚀,色泽呈灰色,其膜层比较疏松;未除油的氧化膜薄而不耐蚀,表面色差严重。

2.1.3 酸蚀出光

铸铝中的金属或非金属元素如锰、铁、铜、硅等,在化学除油液中是不溶解的,碱蚀后残留在铝合金铸件表面,形成 1 层很薄的浅灰色膜。这层膜必须在酸性溶液中除去,使铸件表面光亮干净,同时也具有中和碱的作用。出光后工件要充分清洗,使工件不残存酸液。

2.2 阳极氧化工艺条件对阳极氧化膜质量的影响

2.2.1 硫酸含量

氧化膜的成长速度与电解液中 H_2SO_4 含量密切相关。通常随着 H_2SO_4 含量的升高,氧化膜的溶解速度增大,允许氧化温度逐渐降低。反之,含量降低,氧化膜的溶解速度也减小,提高了氧化温度上限。但含量过低(低于 120g/L),溶液导电性降低,电压升高,电耗增大。应根据对氧化膜的要求选择 H_2SO_4 含量。要获取厚而硬的耐蚀性好、无斑点、均匀无色差的氧化膜,选择 H_2SO_4 含量为中限值。

2.2.2 温度

氧化时溶液温度会不断升高, J_A 升高(电压恒定时)或电压下降(电流恒定时),有利于提高生产效率和降低能耗,但电解液氧化膜的溶解度加大,膜的生长速度减小,氧化膜的厚度必然随着减小,若同时 J_A 也低,则会出现粉状膜层。 $\theta > 26^\circ\text{C}$,膜层质量开始降低,复杂工件会造成电流分布不均匀而烧蚀; $\theta \geq 30^\circ\text{C}$,氧化膜溶解太快,氧化膜较薄,严重时“有烧焦”现象,其耐蚀性和耐磨性较差,膜层质量明显降低;达到 40°C ,无法生产,膜层呈花纹状; $\theta < 13^\circ\text{C}$,因为温度过低,氧化膜生长太慢,在相同时间内氧化膜较薄,其耐蚀性和耐磨性较差,膜层脆性增大。在 20°C 获得的氧化膜质量最好。

2.2.3 电流密度

随着电流密度增加,氧化膜生长速度快,膜孔隙加大,阳极氧化膜变厚,硬度和耐磨性提高,其耐蚀性和耐磨性也增加;但电流密度过高,因焦耳热的影响,膜孔内热效应加大,局部温升显著,氧化膜溶解加快,成膜速度反而下降,膜层变薄,其耐蚀性和耐磨性也急剧下降。也就是说,电流密度提高在一定范围内可以加速膜生成速度,但达一定值后,成膜速度反而降低。而随着电流密度减小,膜的生长速度减小,当 J_A 小于 $0.8\text{A}/\text{dm}^2$ 时,氧化膜质量明显降低。因此,电流密度最好控制为 $1 \sim 2\text{A}/\text{dm}^2$ 。

2.2.4 氧化时间

必须根据 H_2SO_4 含量、温度、 J_A 、膜厚要求来决定氧化时间。随着氧化时间的增加,阳极氧化膜变厚,其耐蚀性和耐磨性也增加;但氧化时间过长,膜虽变厚,但并不会按正比例增厚。

由于阳极氧化膜层中的多孔质层被电解液溶解变薄,氧化膜的孔径逐渐变大,膜层逐渐变粗糙,硬度降低,其耐蚀性和耐磨性却稍有下降,膜层质量降低。通常氧化时间为 40~50min。

2.2.5 杂质离子含量

电解液中的主要杂质是 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 、 NO^- 等,铝离子含量会直接影响电流密度、电压、膜的耐蚀性和耐磨性。在氧化过程中,由于膜的溶解,铝离子会不断积累,导致游离 H_2SO_4 减少,导电性下降,造成膜厚度不足,透明性下降。当铝离子质量浓度大于极限值时 ($>20\text{g/L}$),氧化膜表面会出现白点或块状白斑,必须弃去部分溶液,补充去离子水,也可在氧化槽中加入适量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,加热至 40°C 待充分溶解后,停止搅拌,降温至 20°C 以下,静置 24h 后过滤,可除去 Al^{3+} 。当溶液中铜含量达到 0.02g/L 时,电解液的混浊度大为提高,氧化膜会出现暗色条纹和黑色斑点,它往往以褐色粉状物吸附在阳极上,一般用滤纸或微孔管过滤机仔细过滤可除去。当 Cl^- 、 F^- 、 NO^- 等阴离子含量高时,氧化膜孔隙率大大增加,氧化膜表面变得粗糙和疏松。允许含量为: $\text{Cl}^- < 0.05\text{g/L}$, $\text{F}^- < 0.01\text{g/L}$, $\text{NO}^- < 0.02\text{g/L}$ 。

2.2.6 冷却与搅拌

铝合金阳极氧化时产生的热量如积存在氧化膜表面附近的液层中,会导致氧化膜溶解和综合性能下降。在硫酸阳极氧化处理工艺中,通常采用压缩空气搅拌,并配有制冷装置,经过过滤的压缩空气可从槽底吹入槽内。搅拌使工件附近的热量迅速散失。在无冷却装置的情况下,可在电解液中加入 $1.5\% \sim 2\%$ 的丙三醇或乳酸等羧酸,可以有效减少反应热效应的不良影响,能在不降低氧化膜厚度和硬度的条件下提高电解液温度的上限。

2.2.7 电源波形

本工艺采用连续波硅整流器,电流效率高,硬度高,耐蚀性好。但必须掌握操作条件,避免出现“起粉”和“烧焦”现象。

(上接第 55 页)

示铁电极材料在碱液中 Fe(III) 向 Fe(IV) 转化的中间产物 Fe(V) 的氧化峰,有可能是 FeO_4^{3-} [Fe(V) 离子的存在形式],加速了高铁酸根的生成,提高了时空产率。试验结果表明:在大电流密度 ($50 \sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$) 下可制得高电流效率的高铁酸盐,这种新材料有望真正实现扩大生产。

[参 考 文 献]

- [1] Jiang Jiaqian, Barry Lloyd. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and waste water treatment[J]. J Water Research, 2002,36: 1397-1408
- [2] 朱伟,潘复生,张胜涛. 高铁酸盐的研究现状[J]. 材料导报,2002,16(8):51-53
- [3] Licht S, Wang B, Ghosh S. Energetic iron(VI) chemistry: the super-iron battery[J]. Science, 1999,285:1039-1043
- [4] 姜洪泉,刘红. 亚铬酸盐滴定法测定高铁酸钾[J]. 佳木斯大学学报,2001,19(1): 106-108
- [5] Bouzek K, Rousar I. Influence of anode material on current yields during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution. Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in

2.3 后处理对阳极氧化膜质量的影响

铝合金表面经阳极氧化后得到的氧化膜具有高的孔隙率和吸附性,很容易被污染,而且在腐蚀环境中使用时,腐蚀介质易进入孔中引起腐蚀,因此,经氧化后的膜不管着色与否,均须采用恰当的封闭技术将微孔闭合,以提高耐蚀、防污染和电绝缘性能,使铝制品外观保持持久不变。本实验采用热水封闭,氧化膜在热水中生成水合氧化铝,氧化膜体积的膨胀使膜孔显著缩小,从而达到封孔目的。热水封闭易采用蒸馏水或去离子水,不采用自来水,以防水垢吸附在氧化膜孔中。

3 结 论

1) 前处理对铸铝合金阳极氧化膜的质量有显著影响,除油、抛光后的氧化膜不挂灰,厚度明显增加,耐蚀性明显提高。

2) 电流密度有一个最佳范围,在 $1 \sim 2\text{A}/\text{dm}^2$ 范围内可获得良好的阳极氧化膜;氧化时间在 45min 左右;温度在 20°C 下获得的氧化膜质量最好。

[参 考 文 献]

- [1] 周永璋,刘正宝,周桃玉,等. 铸铝合金硫酸阳极氧化[J]. 电镀与环保,1999,19(2):22-25
- [2] 彭靓,钱翰城. 压铸铝合金表面化学转化膜技术[J]. 表面技术,2002,21(1):42-44
- [3] 刘槿,易茂中,熊翔,等. 铸造铝合金化学转化膜及其性能测试[J]. 材料保护,2000,33(9):23-24
- [4] 李欣瑞. 影响铸铝阳极氧化染色的因素[J]. 煤炭技术,2002,21(2):46-48
- [5] 李宗勇,王小勇. 铝合金阳极氧化膜层颜色均匀性问题[J]. 腐蚀与防护,2004,25(9):397-399
- [6] 唐春华. 高硅铸铝合金阳极氧化[J]. 电镀与环保,2003,23(3):33-35
- [7] concentrated alkali hydroxide solutions[J]. J. Appl Electrochem, 1996,26:919-924
- [8] Ding Zhe, Yang changchun, Wu Qiang. The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode[J]. J Electrochimica Acta, 2004,49:3155-3159
- [9] De Koninck M, Brousse T, Belanger D. The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes; effect of various operating parameters[J]. J Electrochimica Acta, 2003, 48:1425-1433
- [10] Denvir A, Pletcher D. Electrochemical generation of ferrate Part I Dissolution of an iron wool bed anode[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26:815-822
- [11] 黄宗卿,张胜涛. 椭圆偏振光谱分析方法对铁表面阳极氧化过程的研究[J]. 科学通报,1999,35(6):429-431
- [12] Seryer J M, Tompson G W, Ockerman T. Oxidation of chromium with potassium ferrate(VI)[J]. Anal. chem, 1950,22(11):1426-1427
- [13] Bouzek K, Rousar I, Bergmann H. The cyclic voltametric study of ferrate(VI) production[J]. J Electroanalytical Chemistry, 1997, 425: 125-137
- [14] Zhang Cunzhong, Liu Zhen, Wu Feng, et al. Electrochemical generation of ferrate on $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Ti electrodes in strong concentration basic condition[J]. J Electrochem Comm, 2004,6: 1104-1109