

ZL301 铸造铝合金硬质阳极氧化工艺研究

顾琳, 魏晓伟

(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

[摘要] 采用自制的电源设备和氧化装置对铸造铝合金 ZL301 在 4 种不同电解液中的硬质阳极氧化进行了研究。探讨了氧化膜层厚度与硬度、膜的生成电压的关系, 得到 ZL301 脉冲阳极氧化最佳工艺方案。采用该工艺方案, 阳极氧化过程中膜的生成电压较其他 3 种方案低, 膜层光滑且致密。膜层厚度大于 60 μm , 平均硬度 HV \geq 300。

[关键词] 铸造铝合金 ZL301; 硬质阳极氧化; 氧化膜

[中图分类号] TG174.451; TQ153.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0055-03

Hard Anodic Oxidation Technology for Cast ZL301 Alloy

GU Lin, WEI Xiao-wei

(Department of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

[Abstract] The hard anodic oxidation coating of cast ZL301 alloy was investigated in four different solutions with special apparatus. The relations between the oxide film and the hardness of films-forming voltages of the hard anodic films were discussed; the optimum technology method of ZL301 pulse anodic oxidation was obtained. After applying this technology method, the voltage of film is lower than others during the process of anodic oxidation. The film is smooth and compact. The thickness of film is greater than 60 μm ; the average Vickers hardness of films is equal or greater than 300HV.

[Key words] Cast ZL301 alloy; Hard anodic oxidation; Oxide film

0 引言

Al-Mg 系铸造铝合金是铸造铝合金中抗蚀性最好的合金, 这是因为固态镁能完全溶解成为单相 α 固溶体, 在腐蚀介质中不易发生电化学腐蚀。铸造铝合金 ZL301 由于比重小, 加工性能好, 导电、导热性能优良, 塑性好, 易于成形以及价格便宜等优点而被广泛应用于轻工、建材、航天和电子等领域^[1], 但铝合金表面易氧化、光泽性差。随着铝镁制品工业的不断完善发展, 人们开始探讨各种方法, 使其达到工艺要求。硬质阳极氧化法就是其中一种最为常用的表面处理方法^[2-3], 该法用于其他 Al-Mg 系铸造铝合金的报道较多^[4-6], 而用于 ZL301 铸造铝合金的报道较少^[7]。国内外的研究者主要对其它铸造铝合金从电流密度、氧化时间、槽液浓度及温度等方面进行了广泛的研究^[5-8], 有利于减少氧化膜的烧损, 并使氧化膜易于生成。但由于铸造铝合金 ZL301 含镁量过高, 生成的 Mg_2O_3 等产物对氧化膜的生长极为不利, 因此, 很少有人对此进行研究。鉴于此, 为了使铸造铝合金 ZL301 表面的硬质氧化膜层厚而均匀, 同时有硬度高、耐磨性好等特点, 本文在总结已有研究的基础上自制了脉冲恒流电源装置, 对 ZL301 硬质阳极氧化工艺进行了研究, 通

过比较材料在不同配方下的阳极氧化特性, 提出了高效率成膜的解决方法, 有效地防止了电压不易升高的现象, 提高了氧化膜的厚度和质量, 这对于铸造铝合金硬质阳极氧化的研究和实际生产均具有重要的意义。

1 试验部分

1.1 试验材料

试验材料直接采用某烟草机械厂提供的生产零件, 材质为铸造铝合金 ZL301, 其化学成分(质量分数)为: 9.5% ~ 11.5% Mg, 余量 Al。氧化槽液由硫酸、草酸、甘油、硫酸氢钠、柠檬酸以及去离子水等组成, 氧化槽用 PVC 材料制作, 夹具用钛和纯铝材料制作。

1.2 试验方法

试验在自制的多功能脉冲恒流电源(WD20-600)和氧化装置上进行, 见图 1。脉冲电源电流输出为 0 ~ 300A(直流)和 0 ~ 300A(脉冲), 并具有恒流特性, 脉冲周期、占空比、脉冲形状均任意可调, 空载电压为 125V 左右, 电源功率在 20kW 左右。采用制冷机、自制的制冷管、阴极石墨板、搅拌器、Mini-test 100FN 型测厚仪、MVC-1000JmT₁ 型显微硬度计等设备。脉冲电源为氧化提供脉冲电流, 制冷机通过温度传感器可将氧化液温度控制在所需的范围内; 搅拌器用于排除氧化过程中工件表面产生的气泡, 并起散热作用; 电脑采集电压数据并传送至自动控制系统; 自动控制系统用于控制氧化时间及绘制电压变化曲线。

[收稿日期] 2008-03-29

[作者简介] 顾琳(1983-), 女, 辽宁鞍山人, 硕士, 主要从事铝合金表面处理方面的研究。

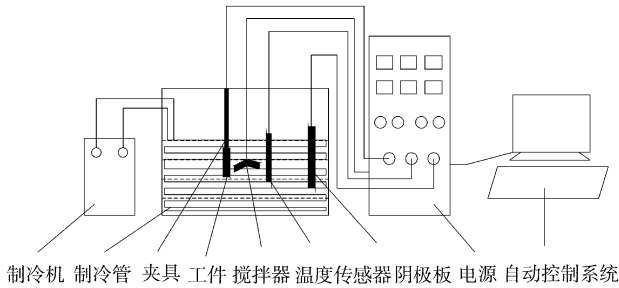


图1 ZL301 铸造铝合金硬质氧化装置示意图

Figure 1 Demonstration of the anodize equipment for as cast ZL301 alloy

将工件进行预处理:化学除油→清水洗→去离子水洗(不需要酸、碱溶液),然后进行封装和装配在氧化槽中,开启电源进行氧化,硬质阳极氧化工艺条件见表1。氧化时间均为60min。

表1 ZL301 铸造铝合金硬质阳极氧化工艺条件

Table 1 Hard anodic oxidation technology conditions for as cast ZL301 alloy

工艺条件及参数	1	2	3	4
硫酸/(g·L ⁻¹)	240~260	190~210	190~210	—
草酸/(g·L ⁻¹)	—	20	25	—
甘油/(g·L ⁻¹)	—	50	50	—
硫酸氢钠/(g·L ⁻¹)	—	—	—	230~240
柠檬酸/(g·L ⁻¹)	—	—	—	100
电流密度/(A·dm ⁻²)	2.5~3	2.5~3	2.5~3	2.5~3
温度/℃	0,2	5,12	-2~-1	15,23

2 试验结果与讨论

2.1 膜层厚度与硬度

ZL301 铸造铝合金经由表1 工艺条件作硬质阳极氧化处理,测量氧化膜的厚度(在工件表面上测量15个点后取平均值)和硬度(在工件表面上测量8个点后取平均值),结果列于表2。

表2 ZL301 铸造铝合金硬质阳极氧化膜的厚度和硬度

Table 2 The hard oxide thickness and the hardness for as cast ZL301 alloy

参数及性能	配方							
	1		2		3		4	
温度/℃	0	5	5	12	-2	15	23	
膜厚/μm	69	45	25	18	30	深色:33 浅色:18	深色:13 浅色:5	
硬度 HV	348	311	363	325	403	289	245	

由表2可见:

1) 配方1较为理想,在0℃条件下阳极氧化处理60min,材料的膜层厚度大于50μm,满足了生产的要求。这是因为氧化膜的生成速度与电解液中硫酸浓度有着密切的联系。通常,随着硫酸浓度的增加,氧化膜的溶解速度也增大,反之,浓度降低,溶解速度也减小。因此,采用稀硫酸有利于膜的生成。但硫酸浓度不能过低,过低会使溶液电导降低^[9-10]。试验中发现,硫酸阳极氧化初期,氧化膜在浓溶液中的生成速度大于在稀溶液中的,但随着氧化时间的增加,浓溶液中膜的生成速度比稀溶液中的小。而添加剂的加入,使此影响变小。

2) 分别在配方1、配方2、配方4中,阳极氧化温度越低,得到的膜层硬度越高。其原因是由于温度上升,氧化膜溶解速率加大,阻挡层厚度减小,同时温度升高,氧化膜的抗蚀性、耐磨性和厚度均下降^[11],因此,阳极氧化液温度一般控制在0℃左右较好,此时能获得耐蚀性、耐磨性好的氧化膜。

3) 配方2和配方3相比较表明了草酸的增加,对膜的腐蚀减弱,膜的厚度也随之增加,这是因为草酸对铝的溶解度小,易获得较厚的氧化膜;电解过程中需要较高电流密度和电压,使膜的阻挡层增厚,孔隙度减小,因此形成的膜较致密,更耐磨。但也由于形成的电压高,阳极氧化过程中容易发生烧蚀现象^[5]。

4) 配方4在不同温度下处理得到的膜层颜色不均匀,随着温度的降低,硫酸氢钠的浓度越高,膜层的颜色越趋于一致。

2.2 膜的生成电压

经对计算机输出数据的整理,图2和图3分别为ZL301在配方1~3和配方4条件下,绘出的阳极氧化过程中膜层的V-t曲线。阳极氧化膜的横截面形貌见图4。ZL301膜层的微观形貌见图5。由图2~图5可看出:

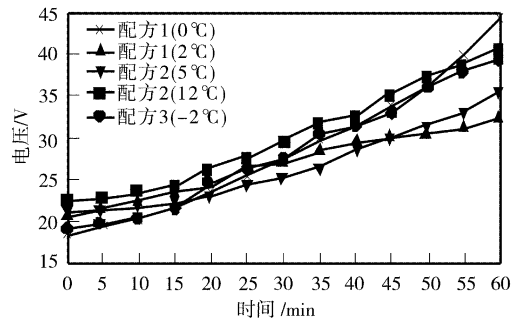


图2 ZL301在配方1~3中的V-t曲线

Figure 2 The V-t curve in formula 1 to 3 of ZL301

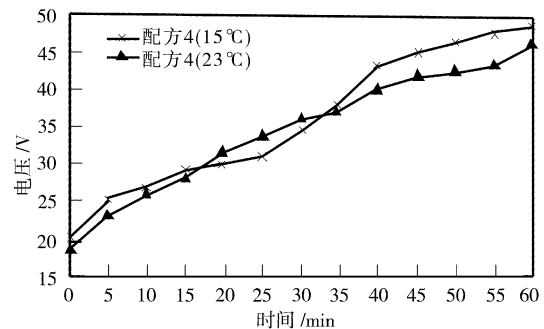


图3 ZL301在配方4中的V-t曲线

Figure 3 The V-t curve in formula 4 of ZL301

1) 配方1的生成电压在5种配方中是最低的,在V-t曲线中显示出非常良好的特性。由图4可以看出配方1得到的膜层(图4a)比配方4(图4b)厚且致密。由图5可以看出配方1(图5a)得到的膜层比配方3、配方4(图5b、图5c)要均匀致密。

2) 配方4的生成电压在5种配方中是最高的,比配方1硫酸电解液的高得多。这是因为有机酸和硫酸盐电解液对铝的溶解度小,易获得较厚和较硬氧化膜;电解过程中需要较高电流密度和电压,使膜的阻挡层增厚,孔隙度减小,因此形成的膜更致密,更耐磨。

3) ZL301 铸造铝合金在配方1~3中,生成电压是在逐步

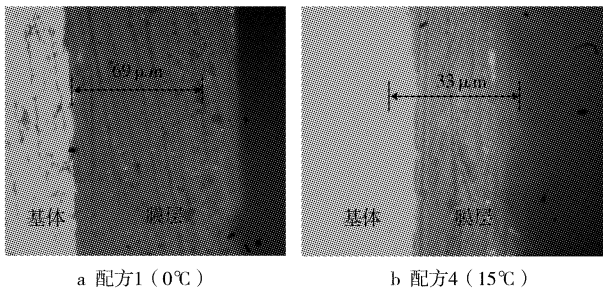


图4 阳极氧化膜的横截面形貌

Figure 4 Morphology of transverse section of anodic film

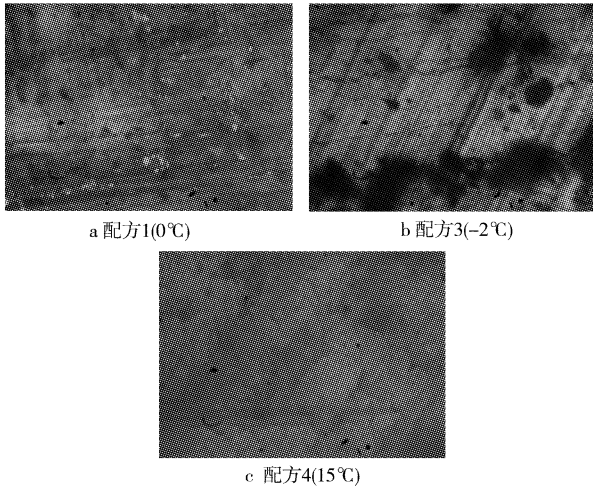


图5 ZL301 膜层的微观形貌

Figure 5 Morphology of anodic film for as cast ZL301 alloy

上升,随着氧化膜的不断增厚,氧化电压随之增加,当氧化膜厚度不断增长时,电压也随时趋于平缓。也就是说,在正常氧化条件下,氧化膜厚度与电压成正比。在配方4的电解液中,生成电压在40min后趋于平缓。其原因是:有机酸和硫酸盐电解液在硬质阳极氧化过程中,处于非正常氧化条件下,氧化膜厚度与电压不成比例关系^[12]。氧化电压除了受膜厚的影响外,还要受氧化液成分的影响。

3 结论

1) 研究开发了一种适合于铸造铝合金 ZL301 的脉冲硬质

阳极氧化最佳工艺。ZL301 在表2中配方1(0°C)的工艺条件下进行硬质阳极氧化处理,该工艺膜层厚度可大于60μm,平均硬度 HV≥300。

2) 阳极化过程中膜的生成电压低,膜层致密光滑,尤其是膜层光泽度和颜色优于草酸法、有机酸和硫酸盐电解液法得到的膜层。充分展现了脉冲电源在提高硬质氧化膜成膜速度、硬度和耐磨性方面的优势。

3) 配方1的工艺比草酸法、有机酸和硫酸盐电解液法工艺稳定,成膜的质量高,而且操作方便,可认为是一种适用于 ZL301 铸造铝合金的最佳工艺配方。

[参 考 文 献]

- [1] 黄伯云. 有色金属材料工程(上)[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 140-141
- [2] Yokoyama K, Konno H, Takahashi H, et al. Advantages of pulse anodizing [J]. Plating and Surface Finishing, 1982, 69(7):62
- [3] 王平. 多孔型阳极氧化膜的形成机理[J]. 材料保护, 2005, 38(6): 28-29
- [4] 欧阳新平,张振邦,叶斌. 铸铝合金硬质阳极氧化[J]. 材料保护, 1996, 29(5):13-15
- [5] 马骏,赵占西,苏冬云. 铸铝合金硬质阳极氧化工艺分析及改进[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 30-32
- [6] 阎永京. 不同铝合金在硫酸液中硬质阳极氧化工艺的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 9:463-465
- [7] 赵金安. 镁铝合金阳极氧化表面处理工艺研究[J]. 山西化工, 2007, 27(3):13-14
- [8] 马骏,赵占西,苏冬云. 等. ZL302 铸铝电机端盖硬质阳极氧化工艺[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 186-187
- [9] 周建军,蒋忠锦. 铸造铝合金硬质阳极氧化工艺研究[J]. 材料保护, 1998, 31(9):15-17
- [10] 刘忆,刘凤霞. 工业纯铝硬质阳极氧化的工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6):32-35
- [11] 杨昌林. 铝及铝合金脉冲阳极氧化膜性能的研究[J]. 电镀与环保, 2006, 26(4): 33-35
- [12] 朱祖芳. 脉冲技术在铝合金硬质阳极氧化中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(6):140-148

(上接第3页)

Coatings, 2005, 54: 276-284

- [7] Palanivel V, Zhu D, Van Ooij W J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminium alloys [J]. Prog Org Coat, 2003, 47: 384-392
- [8] Van Ooij W J, Zhu D, Stacy M, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes [J]. Tsinghua Science & Technology, 2005, 10(6): 639-664
- [9] 徐溢,唐守渊,滕毅,等. 金属表面处理用硅烷试剂的水解与缩聚[J]. 重庆大学学报, 2002, 25(10): 72-74
- [10] 王云芳. 双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物水解及其水溶胶的固化研究[J]. 咸阳师范学院学报, 2006, 21(2): 32-36

- [11] Hu Jiming, Liu Liang, Zhang Jianqing, et al. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58: 265-271
- [12] Hu Jiming, Liu Liang, Zhang Jianqing, et al. Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1, 2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3944-3949
- [13] Subramanian V, Van Ooij W J. Effect of amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes [J]. Corrosion, 1998, 54(3): 204-215
- [14] 杨余芳,龚竹青,阳征会,等. 光亮微晶态镍铁合金箔电沉积[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(6): 977-982