

铝合金复合阳极氧化表面处理工艺

赵建华, 赵占西, 尹小三

(河海大学机电工程学院, 江苏 常州 213022)

[摘要] 针对特殊场合对铝合金耐磨性的高要求, 结合铝合金阳极氧化工艺以及阳极氧化膜多孔的特性, 在阳极氧化电解液中添加耐磨性物质 $n\text{-SiC}$, 使之进入铝合金氧化膜中, 达到提高耐磨性的目的。探讨了 $n\text{-SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化膜层的耐磨性, 对影响耐磨性的 4 种因素进行了分析。试验结果表明: 当纳米粉末质量浓度为 10g/L , 电流密度为 2A/dm^2 , 氧化温度不超过 20°C , 氧化时间不超过 45min 时, 膜层具有优良的耐磨性能。

[关键词] 复合阳极氧化; 铝合金; 纳米 SiC ; 耐磨性; 正交试验

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0054-03

The Composite Anode Oxidation Technique of Aluminum Alloy

ZHAO Jian-hua, ZHAO Zhan-xi, YIN Xiao-san

(Electromechanical and Engineering College of Hehai University, Changzhou 213022, China)

[Abstract] Especially for high wearability of aluminum alloy film in peculiar occasion, abrasion resistance matter $n\text{-SiC}$ was added to oxidize electrolyte and deposited in the aluminum alloy film, then the film got good wearability. To study wear resistance of $n\text{-SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite film, four facts were optimized through orthogonal test. The result of tests shows that the composite anodizing film has the excellent wear resistance when the mass concentration of $n\text{-SiC}$ powder is 10g/L , the current density is 2A/dm^2 , oxidation temperature is no more than 20°C , oxidation time is no more than 45min .

[Key words] Composite anodic oxidation; Al Alloy; $n\text{-SiC}$; Wear resistance; Orthogonal test

0 引言

铝及其合金具有比强度高、导热和导电性好、色泽美观、无磁性、耐腐蚀性好以及塑性和成形性好、无低温脆性等优点, 被广泛应用于国民经济的各个部门, 在产量和用途方面已成为仅次于钢铁的第二大金属材料^[1]。随着铝合金材料应用的发展, 其表面处理技术也迅速发展起来。

阳极氧化是一种常见而又有效的铝及其合金表面处理方法。它是用电化学的方法在铝表面形成一层较厚的 Al_2O_3 层, 以提高铝的表面硬度和耐蚀性。为了进一步提高涂层的性能, 可以在涂层中加入第 2 相粒子。本文以添加 $n\text{-SiC}$ 粉末为例, 利用正交试验, 研究了不同工艺参数对复合阳极氧化涂层耐磨性能的影响。

1 试验材料与方法

1.1 材料

阳极氧化的试样采用 6061 铝合金, 其化学成分见表 1。

试样尺寸为 $25\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$, 氧化前, 试样用金刚石膏抛光, 表面粗糙度 R_a 为 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 。 $n\text{-SiC}$ 粉末平均粒径为

表 1 6061 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy

元素	Si	Mg	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
质量分 数/%	0.6 ~ 0.8	0.8 ~ 1.2	0.04 ~ 0.35	0.15 ~ 0.40	0.7	0.15	0.25	0.15	余量

20nm, 合肥开尔纳米材料有限公司生产。

阳极氧化装置: GBA200A/0-25V 硅整流直流电源、PVC 氧化槽、FSV₂-F 制冷压缩机、钛丝挂具、压缩空气搅拌、铅板阴极。

1.2 试验方法

1) 阳极氧化溶液的配制 采用 JA1203 型电子天平(标准偏差 1mg)称取纳米粉末, 然后将纳米粉末分别加入到质量浓度为 20% 的硫酸电解液中, 以制取不同浓度的复合电解液。为了使纳米粉末在电解液中稳定均匀悬浮, 在电解液中加入适量的表面活性剂。

2) 阳极氧化工艺流程: 化学除油→自来水冲洗→碱蚀→自来水冲洗→中和→自来水冲洗→复合阳极氧化→自来水冲洗→封孔。

3) 耐磨性试验在 MPX-2000 盘销式磨损试验机上完成。下试样为复合阳极氧化涂层, 上试样为淬火 45 钢。试验参数: 试验室室温 25°C , 负载为 10N, 磨损 2 000 圈, 上试样逆时针旋转, 下试样静止, 工件转速为 549r/min 。试样在试验前后均用丙酮清洗, 晾干。试样失重等于磨损前后试样的质量之差 (Δm), 并作为耐磨性的考核指标。

4) 正交优化试验设计 选取电解液中纳米粉末质量浓

[收稿日期] 2008-06-25

[HTH][作者简介] 赵建华(1978-), 男, 四川阆中人, 助教, 硕士, 研究方向为金属材料表面处理。

度、电流密度、氧化温度以及氧化时间为影响因素,分别取 4 个水平,采用 $L_{16}(4^4)^{[2]}$ 正交试验表进行分析优化。试验因素水平如表 2 所示。

表 2 正交试验因素水平
Table 2 Facts of orthogonal

水平	因素			
	纳米粉末含量 $/(g \cdot L^{-1})$	电流密度 $/(A \cdot dm^{-2})$	氧化温度 $/^{\circ}C$	氧化时间 $/min$
1	5	1	10	30
2	10	2	20	45
3	15	3	30	60
4	20	4	40	75

2 试验结果与分析

2.1 纳米粉末质量浓度对膜层耐磨性的影响

n -SiC 粉末质量浓度的变化对铝合金阳极氧化膜耐磨性能的影响见图 1。从图中可以看出,随着 n -SiC 粉末质量浓度的提高,粉体在膜中夹杂、吸附量将增加,以致膜层耐磨性提高。粉体质量浓度也并非越高越好,当 n -SiC 粉末质量浓度超过 10g/L 时,较高的 SiC 共析量可能使膜层的结合力下降,反而降低了耐磨性。此外,粉体质量浓度增加,将引起槽电压上升^[3],导致能耗增加,所以 n -SiC 粉末质量浓度选用 10g/L 为宜。

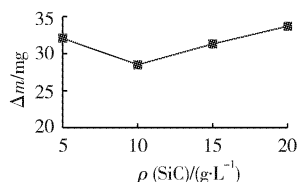


图 1 纳米 SiC 添加量对耐磨性的影响
Figure 1 The effect of n -SiC content on wear resistance

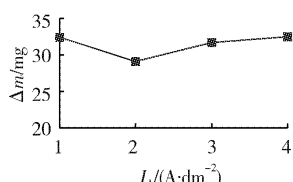


图 2 电流密度对耐磨性的影响
Figure 2 The effect of current density on wear resistance

2.2 电流密度对耐磨性的影响

电流密度对膜层耐磨性能的影响如图 2 所示。从图中可以看出,添加 n -SiC 的复合氧化膜的磨损量开始随着电流密度的增加而减少,当电流密度达到 $2A/dm^2$ 时,复合氧化膜的磨损量最少,耐磨性最好。其后随着电流密度的升高,磨损量反而增加。这是因为当电流密度 $> 3A/dm^2$ 后,则膜层孔内热效应加大,膜层表面附近溶液温度升高,加速了膜的溶解,使膜层厚度变薄,孔隙率增加,膜层耐磨性能下降。

2.3 氧化温度对耐磨性的影响

氧化温度对膜层性能的影响见图 3。由图 3 可知,氧化时电解液温度越低,则膜层耐磨性越好。因为当溶液温度低时,溶液电压变大,膜层阻挡层变厚,孔的数量减少,因此,低温溶液氧化膜的耐磨性好。但温度越低,需要专门的冷却设备,增加了能源消耗,对一般的阳极氧化溶液而言,温度控制在 $15 \sim 20^{\circ}C$ 。

2.4 氧化时间对膜层耐磨性的影响

氧化时间对膜层耐磨性的影响如图 4 所示。从图中可以看出,氧化时间对膜层耐磨性的影响不大。在一定条件下,膜层厚度是随氧化时间的延长而增加的,但存在一个最大极限厚度。

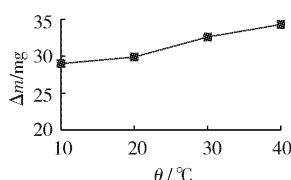


图 3 氧化温度对耐磨性的影响
Figure 3 The effect of anodizing temperature on wear resistance

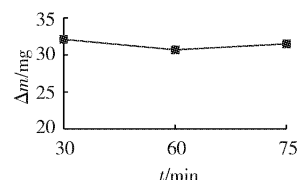


图 4 氧化时间对耐磨性的影响
Figure 4 The effect of current time on wear resistance

时间过长,由于氧化膜的表层被电解液溶解,氧化膜的孔径逐渐变大,膜层逐渐变粗糙,硬度降低^[4]。通常氧化时间控制在 $30 \sim 45min$ 。氧化时间过长,不仅带来膜层性能下降,还会造成氧化效率降低。

膜层耐磨性的正交试验结果见表 3。由表 3 可知,氧化温度和电解液中纳米粉末质量分数的极差最大,因此它们是影响膜层耐磨性的主要因素,其次是电流密度,氧化时间对膜层耐磨性没有明显影响。通过 4 种因素对耐磨性的综合分析,较好的试验方案(优化方案)为:纳米粉末的质量浓度 10g/L,电流密度 $2A/dm^2$,氧化温度不超过 $20^{\circ}C$,氧化时间不超过 45min。

表 3 正交试验结果及分析

Table 3 Results and analysis of orthogonal test

试验号	纳米粉末含量	电流密度	氧化温度	氧化时间	磨损量/mg
1	1	1	1	1	31.7
2	1	2	2	2	28.2
3	1	3	3	3	32.5
4	1	4	4	4	36.1
5	2	1	2	3	27.2
6	2	2	1	4	23.6
7	2	3	4	1	32.1
8	2	4	3	2	31.2
9	3	1	3	4	33.3
10	3	2	4	3	31.5
11	3	3	1	2	29.2
12	3	4	2	1	31.3
13	4	1	4	2	37.4
14	4	2	3	1	33.2
15	4	3	2	4	32.8
16	4	4	1	3	31.4
K1	128.5	129.6	115.9	128.3	
K2	114.1	116.5	119.5	126	
K3	125.3	126.6	130.2	122.6	
K4	134.8	130	137.1	125.8	
k1	32.1	32.4	29	32.1	
k2	28.5	29.1	29.9	31.5	
k3	31.3	31.7	32.6	30.7	
k4	33.7	32.5	34.3	31.5	
R	5.2	3.4	5.3	1.4	

优化方案的可行性验证:按优化方案条件施行复合阳极氧化,在相同的检测条件下进行磨损,所测得的磨损量为 18.7mg,小于表 3 中任何一种试验的磨损量。可见,该方案可以获得具有优良耐磨性的镀层。

在同样的氧化条件下,不加纳米 SiC 粉末的膜层的磨损量

为 32.3mg。可见,添加纳米 SiC 粉末的复合阳极氧化层的耐磨性比普通阳极氧化层的耐磨性有明显提高。

3 结 论

通过正交试验,得出了影响复合阳极氧化膜层耐磨性的 4 种主要因素的最佳方案,并进行了验证。4 种因素的最佳组合为:纳米粉末质量浓度 10g/L,电流密度 2A/dm²,氧化温度不超过 20℃,氧化时间不超过 45min。氧化温度和电解液中纳米粉末质量分数是影响膜层耐磨性的主要因素,其次是电流密度,氧

化时间对膜层耐磨性没有明显影响。

[参 考 文 献]

- [1] 徐滨士,刘世参. 表面工程[M]. 北京:机械工业出版社,2000. 3-5
- [2] 栾军. 试验设计的技术与方法[M]. 上海:上海交通大学出版社,1987. 222-226
- [3] 曾祥勇,旷亚非,曾凌三. 难熔粉体对硫酸溶液中阳极氧化膜性能的影响[J]. 材料保护,1998,31(12):6-8
- [4] 沈宁一. 表面处理手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1991. 71-74

(上接第 38 页)

磷化膜相比于 30℃ 的磷化膜的腐蚀电流密度分别下降了 4 个数量级和 6 个数量级,腐蚀电位分别正向移动了 655mV 及 875mV,且磷化膜的极化电阻亦有了极大的增加。

这是因为磷化过程为吸热反应,当温度过低时,磷化膜成膜速度较慢,成膜较薄且不完整,磷化膜的防腐性能低。随着温度的升高,磷化反应的活化能降低,可以激活能量低的点,使其成为结晶“活化中心”,使晶核数目增多,提高结晶速度,形成厚且均匀致密的磷化膜,提高了磷化膜的防腐性能。但温度过高,则反应速度过快,膜层晶核粗大,孔隙较大,形成含渣较多的超重磷化膜,防腐性能降低。我们试验亦发现,当磷化温度为 55℃ 时,磷化膜表面就产生了白色的结晶物质。

2.3 喷漆的影响

图 3 为将环氧涂料喷涂于 AZ31B 镁合金裸板及磷化板上后的试样在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线。表 5 为由 Tafel 曲线计算的腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 i_{corr} 和极化电阻 R_p 。从中可看出:在镁合金表面磷化后再喷涂环氧涂料的试样比仅喷涂环氧涂料的试样的腐蚀电流密度下降了 3 个数量级,腐蚀电位正向移动了 588mV,且极化电阻亦有所增加,即磷化膜的存在

提高了涂层的防腐性能。这是因为磷化膜的多孔结构极大地改善了涂料对合金表面的润湿性,增大了涂料与基体的接触面积,增强了涂层与基体的结合力,从而提高了磷化膜的防腐性能。

3 结 论

通过试验得出以下结论:

- 1) 磷化时间对 AZ31B 镁合金磷化膜的防腐性能有较大影响,磷化时间过短或过长均导致防腐性能下降,其最佳磷化时间为 5min。
- 2) 磷化温度对 AZ31B 镁合金磷化膜的防腐性能亦有较大影响,防腐性能随着磷化温度的增加而提高,其最佳磷化温度为 50℃。
- 3) 磷化膜的存在提高了环氧涂层在 AZ31B 镁合金表面的防腐性能。

[参 考 文 献]

- [1] Zhou Wanqiu, Shan Dayong, Han Enhou, et al. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy [J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 329-337
- [2] Li G Y, Lian J S, Niu L Y, et al. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 1 814-1 820
- [3] Jegannathan S, Sankara Narayanan T S N, Ravichandran K, et al. Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2): 247-256
- [4] Niu Liyuan, Li Guangyu, Jiang Zhonghao, et al. Influence of sodium metanitrobenzene sulphonate on structures and surface morphologies of phosphate coating on AZ91D [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(3): 567-571
- [5] Kwo Zong Chong, Teng Shih Shih. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(1): 191-200
- [6] Cheng Yingliang, Wu Hailan, Chen Zhenhua, et al. Phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1 086-1 091

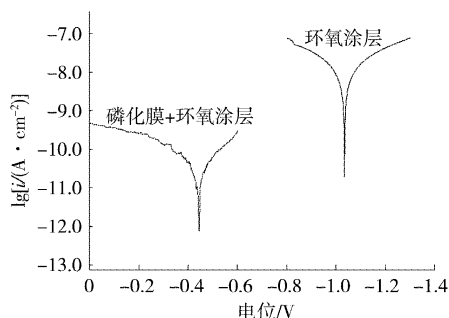


图 3 AZ31B 镁合金表面环氧涂层的 Tafel 曲线
Figure 3 Tafel curves of the epoxy coatings on the bare AZ31B and the phosphated magnesium alloy

表 5 AZ31B 镁合金表面环氧涂层的 E_{corr} 、 i_{corr} 和 R_p
Table 5 E_{corr} , i_{corr} and R_p of the epoxy films on the AZ31B magnesium alloy

涂层体系	腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	极化电阻 $R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
环氧	-1 034	1.13×10^{-2}	3.88×10^6
磷化膜 + 环氧	-446	6.657×10^{-5}	6.09×10^6