

鑄造A390鋁合金之硫酸陽極處理探討

尹清峰、胡瑞峰

E-mail: 324900@mail.dyu.edu.tw

摘要

鋁合金因為具有優良的特性，所以經常使用於輕量化工業界與車輛零組件上，而鋁合金的表面氧化膜雖具有抵抗腐蝕與磨耗功能，但因環境與時間等外力因素而剝離，故工業界採用陽極處理使其表面生成穩定的陽極氧化膜，而使鋁合金應用更加廣泛。但文獻上甚少有關於高矽鋁合金鑄件的陽極處理資料，因此在探討不同硫酸陽極處理條件對高矽鋁合金鑄件的陽極氧化膜之特性有何影響，實為值得研究的主题。因此，本研究對於A390高矽鋁合金階梯型鑄件及車用活塞鑄件進行硫酸陽極處理，探討不同厚度的鑄件、電流密度、陽極處理時間與硫酸溶液濃度等製程參數條件對A390鋁合金鑄件陽極氧化膜性質的影響，進而尋找A390鋁合金鑄件硫酸陽極處理的較佳條件。研究結果發現A390鋁合金階梯型鑄件因為冷卻速率的不同，三種厚度鑄件在鋁基地的初晶鋁大小會有所差異，造成在陽極處理後，厚件會較中件與薄件有著較大厚度的氧化膜。在硫酸陽極處理的過程中，矽晶所參與的氧化反應相當緩慢，在封孔處理完成時，陽極氧化膜將會包覆細小矽晶粒而形成扇貝狀的次表層(scalloped substrate)。其次，A390鋁合金階梯型鑄件經過硫酸陽極處理後，陽極氧化膜厚度會隨著陽極處理時間之增加而逐漸增加，硬度亦隨著增加，係因較大厚度的陽極氧化膜能夠包覆較多的矽晶粒，有助於陽極氧化膜硬度的增加。在3A/dm²電流密度與20mins的陽極處理時間條件下，三種厚度的階梯型鑄件之氧化膜具有最大的厚度與最高的硬度，若電流密度提高至4A/dm²時，會因為過大的電流密度而使得陽極氧化膜的溶解速率大於生成速率，造成陽極氧化膜厚度與硬度會減低。對於A390鋁合金鑄件之陽極氧化膜分析結果發現，經硫酸陽極處理之氧化膜表面會呈現淡黃色。在電流密度2A/dm²條件下，測色計的分析指出色度b*值會隨著其陽極氧化膜厚度之增加而增加，其顏色轉為較黃。但改變電流密度為3A/dm²時，氧化膜厚度雖較2A/dm²時大，其色度b*值卻反而降低，其黃色轉為較淡。而使用14wt.%硫酸溶液濃度時，陽極處理時間需要20mins才能使A390鋁合金鑄件陽極氧化膜達到最佳明亮度，即亮度L*值為最大。但硫酸溶液濃度改變為17 wt.%或20wt.%時，在10mins的陽極處理時間，亮度L*值可達到最大，氧化膜為最明亮。以階梯型鑄件之較佳製程參數20mins陽極處理時間、20wt.%硫酸溶液濃度與及電流密度3A/dm²對大小活塞進行硫酸陽極處理後，發現大活塞表面呈現亮藍紫色，係因大活塞表面冷激層中的微細矽晶和鋁晶所造成。而小活塞鄰近氧化膜的鋁基地含有較大的鋁晶與初晶矽，且初晶矽含量甚多，以致於小活塞表面呈現暗淡紅褐色。大小活塞表面顏色皆與階梯型鑄件氧化膜顏色不同。

關鍵詞：A390鋁合金、陽極處理、硫酸、活塞、硬度、顏色

目錄

| | | |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 封面內頁 簽名頁 中文摘要 | iii | |
| ABSTRACT..... | v 誌謝 | |
| | vii 目錄 | viii |
| 圖目錄 | xi 表目錄 | |
| | xvi 第一章 前言..... | 1 |
| 第二章 文獻探討 | 2 2.1 A390鋁合金..... | 2 2.2 |
| 鋁合金的析出硬化熱處理 | 3 2.2.1 固溶處理 | 3 2.2.2 淬 |
| 火..... | 4 2.2.3 時效處理 | 4 2.3 鋁合金的表面處 |
| 理..... | 5 2.3.1 化成皮膜處理 | 5 2.3.2 陽極處理 |
| | 5 2.4 硫酸陽極處理的種類 | 10 2.4.1 傳統硫酸陽極處理 |
| | 10 2.4.2 半硬質陽極處理 | 11 2.4.3 硬質陽極處理 |
| | 12 2.5 鋁合金的硫酸陽極處理 | 12 2.6 近代硫酸陽極處理法 |
| | 13 第三章 實驗方法及步驟 | 20 3.1 建立鑄件模型 |
| | 20 3.2 鑄件熔煉與處理..... | 21 3.2.1 澆鑄準備 |
| | 21 3.2.2 合金熔煉與處理 | 21 3.2.3 除氫處理與減壓測試 |
| | 22 3.2.4 析出硬化熱處理 | 23 3.3 陽極處理試片準 |
| 備..... | 23 3.3.1 階梯型鑄件試片 | 23 3.3.2 試片精製 |
| | 23 3.4 硫酸陽極處理 | 24 3.4.1 陽極處理參數 |
| | 24 3.4.2 硫酸陽極處理過程 | 25 3.5 微小硬度測試與氧化膜厚度量測 |

| | |
|----------------------------|--|
| 25 3.6 分光式測色計試驗..... | 26 3.7 金相顯微結構觀 |
| 察..... | 27 3.8 活塞硫酸陽極處理..... 28 3.8.1 脫脂處理 |
| | 28 3.8.2 硫酸陽極處理..... 28 第四章 結果與討論 |
| | 39 4.1 陽極處理條件對陽極氧化膜厚度的影響..... 39 4.1.1 陽極處理時間 |
| 對陽極氧化膜厚度之影響..... | 39 4.1.2 硫酸溶液濃度對陽極氧化膜厚度之影響..... 40 4.1.3 電流密度對陽極氧化膜厚度之 |
| 影響..... | 41 4.1.4 鑄件厚度對陽極氧化膜厚度之影響..... 42 4.2 陽極處理條件對陽極氧化膜硬度的影響 |
| | 42 4.2.1 陽極處理時間對陽極氧化膜硬度之影響..... 42 4.2.2 硫酸溶液濃度對陽極氧化膜硬度之影響..... 43 |
| 4.2.3 電流密度對陽極氧化膜硬度之影響..... | 44 4.2.4 鑄件厚度對陽極氧化膜硬度之影響..... 45 4.3 陽極氧化膜 |
| 顏色分析..... | 45 4.4 金相顯微組織觀察..... 48 4.4.1 光學顯微鏡之觀察 |
| | 48 4.4.2 掃描式電子顯微鏡之觀察..... 50 4.5 活塞硫酸陽極處 |
| 理..... | 51 第五章 結論..... 87 |

參考文獻

- [1] A. H. Ardakan and F. Ajersch, " Thermodynamic Evaluation of Hypereutectic Al-Si(A390) Alloy with Addition of Mg ", *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 3422-3428, (2010).
- [2] F. Wang, M. Yajun, Z. Zhengye, C. Xiaohao and J. Yuansheng, *Wear*, vol. 256, p. 342, (2004) [3] G. K. Sigworth, " Theoretical and Practical Aspects of the Modification of Al-Si Alloys ", *AFS Transaction*, vol. 91, pp. 7-16, (1983).
- [4] J. Zhang, Z. Fan, Y.Q. Wang and B. L. Zhou, *Materials Science and Engineering*, vol. 281, p. 104, (2000) [5] D. M. Aylor, D. Taylor, *ASM Handbook*, vol. 2, pp. 101-772, (1986).
- [6] J. Rowe and W. E. Sicha, *AFS Transaction*, vol. 54, pp. 424-435, (1946).
- [7] 譚安宏、李勝隆、鄭榮瑞、林於隆, " Al-Si-Mg鑄造合金之熱處理 ", *鑄工季刊*第86期, pp. 68-74, 民國84年 [8] 許益得, " A390鋁基複合材料鑄件機械性質及耐腐蝕磨耗行為之研究 ", *國立台灣師範大學工業教育研究所碩士論文*, 民國87年 [9] 林玄良, " 田口方法於A390鋁合金最佳化製程之應用 ", *國立台灣師範大學工業教育研究所碩士論文*, 民國87年 [10] 蘇國翔, " 鋁合金表面處理與應用之研究 ", *朝陽科技大學應用化學系碩士論文*, 民國95年 [11] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, " Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum ", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 100, pp. 411-419, (1953).
- [12] L. Young, *Anodic Oxide Films*, Academic Press, London, (1961).
- [13] J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chemical Abstracts*, vol. 69, p. 365, (1969).
- [14] G. E. Thompson, R. C. Furneaux and G. C. Wood, *Corrosion Science*, vol. 18, p. 481, (1978).
- [15] G. Patermarakis, P. Lenas, C. H. Karavassilis and G. Papayiannis, *The Electrochemical Society Interface*, vol. 36, p. 709, (1991).
- [16] H. Habazaki, et al., *Corrosion Science*, vol. 39, p. 731, (1997).
- [17] J. W. Diggle, *Oxide and Oxide Films*, Marcel Dekker Inc., N, York, vol. II, (1973).
- [18] J. D. Laet, H. Terryn and J. Vereecken, *Thin Solid Films*, vol. 320, p. 241, (1998).
- [19] Y. C. Kim, B. Quint, R. W. Kesler and D. Oelkurg, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 468, p. 121, (1999).
- [20] P. O. Sullivan and G. C. Wood, *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. A317, p. 511, (1970).
- [21] Z. X. Fei, S. Ye, L. Lin and W. C. Yu, " Electronic Currents and the Formation of Nanopores in Porous Anodic Aluminum " *Nanotechnology*, vol. 20, 475303, pp. 1-7, (2009) [22] F. Y. Li, L. Zhang and R. M. Metzger, *Chemistry of Materials*, vol. 10, p. 2470, (1998).
- [23] G. E. Thompson, *Thin Solid films*, vol. 297, p. 192, (1997).
- [24] Z. X. Su and W. Z. Zhou, *Advanced Materials*, vol. 20, p. 3663, (2008).
- [25] T. P. Hoar and J. Yahalom, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 110, p. 614, (1963).
- [26] V. Lopez, E. Otero, E. Escudero and J. A. Gonzalez, " Nanostructural Changes in Porous Anodic Films of Aluminum during Aging ", *Surface and Coatings Technology*, vol. 154, pp. 34-41, (2002).
- [27] M. J. Bartolome, V. Lopez, E. Escudero, G. Caruana and J. A. Gonzalez, " Changes in the Specific Surface Area of Porous Aluminum Oxide Films during Sealing ", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4530-4537, (2006).
- [28] L. Hao and B. R. Cheng, " Sealing Processes of Anodic Coatings-Past ", *These and Future, Metal Finishing : Preparation, Electroplating, Coating*, vol. 98, pp. 8-10, (2000).
- [29] B. R. Cheng and L. Hao, " Comparative Study of the Effects of Sealing Processes on the Wear Resistance and the Sealing Quality of Hard Anodic Coating ", *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, pp. 48-55, (2000).
- [30] 田智宏, " 草酸法鋁陽極氧化膜之研究 ", *逢甲大學材料科學與工程學系碩士論文*, 民國97年 [31] I. Graeve, H. Terryn and G. E. Thompson, " Influence of Local Heat Development on Film Thickness for Anodizing Aluminum in Sulfuric Acid ", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150(4), pp. B158- B165, (2003).
- [32] X. Li, X. Nie, L. Wang and D. O. Northwood, " Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al – Si Alloy ", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 1994-2000, (2005).

- [33] B. Kasalica, S. Stohabinovic, Lj. Zekovic, I. Belca and D. Nikolic, " The Influence of Aluminum Treatment and Anodizing Conditions on the Galvanoluminescence Properties of Porous Oxide Films Formed in Sulfuric Acid Solution " , *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 735-739, (2005).
- [34] Z. Leszek, D. S. Grzegorz, S. Janusz and J. Marian, " Porous Anodic Alumina Formed by Anodization of Aluminum Alloy (AA1050) and High Purity Aluminum " , *Electrochemical Acta*, vol. 55, pp. 4377-4386, (2010).
- [35] J. Duszczuk, L. E. Fratila-Apachitei and L. Katgerman, " Vickers Microhardness of AISi(Cu) Anodic Oxide Layers Formed in H₂SO₄ at Low Temperature " , *Surface & Coatings Technology*, vol. 165, pp. 309-315, (2003).
- [36] B. Wielage, D. Nickel, G. Alisch, H. Pidlesak and Th. Lampke, " Effects of Pre-treatment on the Growth Rate and Morphology of Hard Anodic Films on Aluminum (EN AW-6082) " , *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 569-576, (2007).
- [37] W. Yucong and C. Simon, " Scuffing and Wear Behavior of Aluminum Piston Skirt Coatings Against Aluminum Cylinder Bore " , *Wear*, vol. 225-229, pp. 1100-1108, (1999).
- [38] I. T. Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y. M. Wang, H. H. Kuo and S. Kia, " Effect of Alloy Types on the Anodizing Process of Aluminum " , *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 2634-2641, (2006).
- [39] M. Takaya, K. Hashimoto, Y. Toba and M. Maejima, " Novel Tribological Properties of Anodic Oxide Coating of Aluminum Impregnated with Iodine Compound " , *Surface & Coatings Technology*, vol. 169, pp. 160-162, (2003).
- [40] 104儀器總局, <http://www.104go.com.tw/> [41] <http://tw.myblog.yahoo.com/jw!dldvpn.whxvmyenywuhyclco/> [42] 羅兆鈞, " 鋁陽極氧化膜黑色電解著色之研究 " , 大同大學化學工程學系專題研究報告, 民國97年