



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107345309 B

(45)授权公告日 2019.02.26

(21)申请号 201710454908.3

审查员 张芳

(22)申请日 2017.06.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107345309 A

(43)申请公布日 2017.11.14

(73)专利权人 中国科学院力学研究所

地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号

(72)发明人 夏原 高方圆 李光 聂学渊

(74)专利代理机构 北京和信华成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

(51)Int.Cl.

G25D 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,包括预处理、确定负向截止电压、制备涂层等步骤。本发明基于等离子体电解氧化涂层制备过程中的放电特性,解决了现有技术中存在的高硅铝合金陶瓷涂层的结构完整性和力学性能不稳定等问题,实现了高硬度(1000Hv)、高速油润滑的低摩擦系数(0.05)及良好的耐腐蚀性能(中性盐雾超过1400h)的高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层的快速稳定制备,保证了工业化生产过程中的工艺稳定性和可重复性,具有巨大的经济和社会效益。

A. 预处理: 使用砂纸打磨光滑, 再使用丙酮、酒精、去离子水进行超声清洗处理, 并烘干;

B. 确定负向截止电压: 将预处理的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中, 设定电特性参数, 并获得负压最优区间;

C. 制备涂层: 按照设定的电特性参数, 进行涂层制备, 当负向电压增加至最优值区间后, 关闭电源, 停止涂层的制备, 得到等离子体电解氧化陶瓷涂层。

1. 一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,其特征在于,选用不锈钢槽体和硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为9~12g/L, KOH为1~2g/L,多聚磷酸钠为2~4g/L,电解液温度为25~40℃,采用交变脉冲电源的恒流模式,包括下列步骤:

a. 预处理:将预进行等离子体电解氧化处理的高硅铝合金工件,采用200目、400目、800目、1000目砂纸依次打磨光滑,然后分别使用丙酮、酒精、去离子水进行超声清洗处理,并烘干;

b. 确定负向截止电压:以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理后的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中;设定电特性参数:正向电流密度为5~20A/dm²,负向电流密度为-5~-25A/dm²,正负占空比为10~50%,频率为50~2500Hz,处理时间为60min~120min;记录确定电特性参数下,得到的等离子体电解氧化制备过程生长电压-时间曲线;根据正负电压的变化情况,确定位于微弧放电阶段,负向快速增加后趋于平稳的电压最优区间,并确保该区间未进入放电的弧光放电阶段;确定的最优区间为:正电压为380~500V,负电压为-100~-200V;

c. 制备涂层:采用同步骤a的预处理方式,以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中,设定步骤b使用的电特性参数,开始涂层的制备;当负向电压增加至步骤b确定的最优值区间后,关闭电源,停止涂层的制备,得到厚度为40~90μm的等离子体电解氧化陶瓷涂层。

2. 如权利要求1所述的一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,其特征在于:选用硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为12g/L, KOH为2g/L,多聚磷酸钠为3g/L;所述步骤b中,设定电特性参数:正向电流密度为14A/dm²,负向电流密度为-16A/dm²,正负占空比为50%,频率为50~1500Hz,处理时间为60min~120min;确定的最优区间为:正电压为470~500V,负电压为-130~-160V,得到厚度为50~90μm的等离子体电解氧化陶瓷涂层。

3. 如权利要求1所述的一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,其特征在于:选用硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为12g/L, KOH为2g/L,多聚磷酸钠为4g/L;所述步骤b中,设定电特性参数:正向电流密度为16A/dm²,负向电流密度为-18A/dm²,正负占空比为50%,频率为1500Hz,处理时间为80min;确定的最优区间为:正电压为480~490V,负电压为-140~-150V,得到厚度为60μm的等离子体电解氧化陶瓷涂层。

一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属表面处理技术领域,特别涉及一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球能源危机和环境问题日益严重,我国已将节能减排列为极为重要的国策之一,汽车行业也向轻量化、节能化发展。发动机作为汽车的核心部件,其重量约占汽车的30%,将最早采用的铸铁制发动机改为铝制发动机将大大减轻发动机重量,进而促进了汽车轻量化,达到减少燃油消耗的目的。铸造铝硅合金(Cast aluminium-silicon alloys)由于其具有优良的比强度、比重量,以及机械性能、热传导性好、热膨胀系数低、易加工成型等优点,已被广泛应用于汽车零部件制造和航空航天等领域。近年来,随着汽车向轻量化、节能化发展,铝合金在汽车制造上的应用进一步扩大。目前一些汽车企业为实现发动机缸体的轻量化,开始采用压铸铝材料来代替铸铁材料,由于铸铝材料的强度和耐磨损性较差,单独使用铸铝材料无法满足发动机使用要求。针对这一问题,目前主要有两种途径:第一种是在铸铝缸体缸筒内镶嵌铸铁缸套技术,该方法是铸铁缸套与活塞进行匹配,避免了铸铝直接与活塞及活塞环接触;第二种是在铸铝发动机缸筒表面进行表面硬化处理技术,如热喷涂技术、等离子体电解氧化技术、等离子喷涂技术等。

[0003] 等离子体电解氧化技术(Plasma electrolytic oxidation),是一种直接在铝、镁、钛、锆及其合金表面原位生长出陶瓷涂层的新方法。其基本过程为:将待处理工件放入盛有特定电解液的电解槽内,并与电源正极相连作为阳极,电解槽(一般为不锈钢槽)与电源负极相连作为阴极。接通电源后,在电场作用下,工件表面会发生电化学、热化学、等离子体化学等一系列复杂的物理化学反应,最终形成陶瓷层。等离子体电解氧化涂层具有与基体结合好、硬度高、耐磨抗腐等优异特性,如在LY12铝合金表面制备的陶瓷层在中性盐雾试验1200h后表面完好,表现出优异的耐腐蚀性;7075铝合金表面陶瓷层的耐磨性较基体提升了近2个数量级。目前,等离子体电解氧化技术主要应用于低硅铝合金(如7075、6061),而为了保持良好的铸造性能,应用到发动机缸体的制造铝合金要求保持较高的硅含量(>9%),但硅元素的存在会对等离子体电解氧化陶瓷层的生长有一定抑制作用,等离子体电解氧化过程中硅元素会阻碍Al和O反应,容易在界面形成微观缺陷,不利于形成完整致密的氧化层,由此导致等离子体电解氧化陶瓷层的质量下降,造成涂层的硬度、耐磨性以及耐腐蚀性能不理想。

发明内容

[0004] 本发明的目的是:提供一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,实现高硬度、高抗磨损性、高耐腐蚀性能的高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层的快速稳定制备,解决现有技术中存在的高硅铝合金陶瓷涂层的结构完整性和力学性能不稳定等问题,。

[0005] 本发明的技术方案是：研究不同脉冲频率下，高硅铝合金等离子体电解氧化涂层制备过程中的放电特性，得到等离子体电解氧化处理过程中生长电压—时间曲线的典型特征。根据等离子体电解氧化过程中正负电压的变化规律，将等离子体电解氧化过程分为阳极氧化(I)、辉光放电(II)、微弧放电(III)和弧光放电(IV)四个阶段。

[0006] 在阳极氧化(I)阶段，正向电压迅速升高，高硅铝合金表面形成钝化层，同时表面产生大量气泡。负向电压的增长率随脉冲频率的升高而增大，负向电压促进电解质与基体的反应，减少初始氧化膜内的缺陷，减少正向电压集中放电现象，促使此阶段形成的钝化膜层均匀、致密，提升了陶瓷层的生长速率。

[0007] 当到达钝化层击穿放电的临界电压，发生击穿放电，样品表面遍布细小白色火花，为辉光放电(II)阶段。正向电压增长速率放缓，频率对此阶段的持续时间影响不大。而负向电压增长速率的差别较为明显，随着频率的增加而逐渐增大。该阶段肉眼可见的细小电火花均匀分布在区域，单个火花的持续时间极短。

[0008] 微弧放电(III)阶段为等离子体电解氧化陶瓷层生长的主要阶段，此阶段陶瓷层的厚度和致密性不断增加，正向电压增长缓慢，放电状态比较稳定，火花由原来的红白色变为了橘黄色，随着时间的增加，火花的尺寸越来越大，持续时间不断延长。负向电压可以有效提高放电能量增大陶瓷层的厚度，合适的负向电压可以提高等离子体电解氧化膜层致密性。更高的脉冲频率能使陶瓷层生长速度加快，此时就需要更高的负向电压来提高放电能量从而击穿陶瓷层。因此随着脉冲频率的提高，负向电压增长速率也随之增大。当脉冲频率增加到一定程度后，正向电压并不是一直保持缓慢增长，而是在局部时间区间内出现一次波动(极小值)，表现为先下降后增加，继而继续保持缓慢增长的态势。对应的，在该时间段负向电压的增长速率急剧提高，而当正向电压趋于稳定后，也随之趋于稳定。正向电压出现下降的时间及负向电压出现急剧增加的时间相一致且均受到频率的影响，频率越高，时间越靠前，且正向电压的下降幅度越大。

[0009] 进一步延长等离子体电解氧化处理时间，随陶瓷层厚度增加，击穿变得困难，等离子体电解氧化进入第IV阶段。这个阶段的放电方式仍是以击穿放电为主，但是膜层厚度的不断增加也相对应的使得击穿放电变得困难，电流趋向于找阻值较小的地方去流通，导致后期的电流大量流向膜层厚度较小的地方，使得火花明显的稳定集中在某几个区域不动，而且火花的数量减少，局部存在强烈放电的单个火花并伴随着清脆的爆鸣声。负向电压增长速率再次提高，在PEO的最后阶段，巨大的能量积蓄更容易导致相变，会产生局部的高硬度区，同时陶瓷层表面出现较大缺陷，破坏了膜层的均匀性，降低了陶瓷层质量。

[0010] 因此，本发明针对等离子体电解氧化涂层制备过程中的放电特性，将制备的时间截点选定在涂层生长的微弧放电(III)阶段，负向电压急剧增加后趋于稳定的中段，保证生长模式尚未进入弧光放电(IV)阶段。由此，通过控制涂层的制备过程，利用微弧放电(III)阶段负向电压的稳定区间，在较高的脉冲频率下快速稳定的制备性能优异的高硅铝合金陶瓷涂层。

[0011] 一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法，选用不锈钢槽体和硅酸钠弱碱性电解液，其中 Na_2SiO_3 为9~12g/L，KOH为1~2g/L，多聚磷酸钠为2~4g/L，电解液温度为25~40℃，采用交变脉冲电源的恒流模式，包括下列步骤：

[0012] a. 预处理：将预进行等离子体电解氧化处理的高硅铝合金工件，采用200目、400

目、800目、1000目砂纸依次打磨光滑,然后使用丙酮、酒精、去离子水进行超声清洗处理,并烘干;

[0013] b. 确定负向截止电压:以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理后的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中;设定电特性参数:电流密度为 $5\sim 20\text{A}/\text{dm}^2$,正负占空比为 $10\sim 50\%$,频率为 $50\sim 2500\text{Hz}$,处理时间为 $60\text{min}\sim 120\text{min}$;记录确定电特性参数下,得到的等离子体电解氧化制备过程生长电压-时间曲线;根据正负电压的变化情况,确定位于微弧放电阶段,负向快速增加后趋于平稳的电压最优区间,并确保该区间未进入放电的弧光放电阶段;确定的最优区间为:正电压为 $380\sim 500\text{V}$,负电压为 $-100\sim -200\text{V}$;

[0014] c. 制备涂层:采用同步骤a的预处理方式,以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中,设定步骤b使用的电特性参数,开始涂层的制备;当负向电压增加至步骤b确定的最优值区间后,关闭电源,停止涂层的制备,得到厚度为 $40\sim 90\mu\text{m}$ 的等离子体电解氧化陶瓷涂层。

[0015] 更进一步地,选用硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为 $12\text{g}/\text{L}$, KOH 为 $2\text{g}/\text{L}$,多聚磷酸钠为 $3\text{g}/\text{L}$;所述步骤b中,设定电特性参数:正向电流密度为 $14\text{A}/\text{dm}^2$,负向电流密度为 $-16\text{A}/\text{dm}^2$,正负占空比为 50% ,频率为 $50\sim 1500\text{Hz}$,处理时间为 $60\text{min}\sim 120\text{min}$;确定的最优区间为:正电压为 $470\sim 500\text{V}$,负电压为 $-130\sim -160\text{V}$ 。

[0016] 更进一步地,选用硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为 $12\text{g}/\text{L}$, KOH 为 $2\text{g}/\text{L}$,多聚磷酸钠为 $4\text{g}/\text{L}$;所述步骤b中,设定电特性参数:正向电流密度为 $16\text{A}/\text{dm}^2$,负向电流密度为 $-18\text{A}/\text{dm}^2$,正负占空比为 50% ,频率为 1500Hz ,处理时间为 80min ;确定的最优区间为:正电压为 $480\sim 490\text{V}$,负电压为 $-140\sim -150$ 。

[0017] 本发明基于等离子体电解氧化涂层制备过程中的放电特性,解决了现有技术中存在的高硅铝合金陶瓷涂层的结构完整性和力学性能不稳定等问题,实现了高硬度(1000Hv)、高速油润滑的低摩擦系数(0.05)及良好的耐腐蚀性能(中性盐雾超过 1400h)的高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层的快速稳定制备,保证了工业化生产过程中的工艺稳定性和可重复性,以该涂层技术应用于汽车用铸铝发动机缸筒表面,可以在表面耐磨润滑及抗腐蚀方面表现出很大的优势,具有巨大的经济和社会效益。

附图说明

[0018] 图1为本发明流程图;

[0019] 图2为本发明不同脉冲频率下高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备过程中的生长电压-时间曲线;

[0020] 图3为本发明不同脉冲频率下等离子体电解氧化陶瓷涂层厚度随处理时间的变化规律;

[0021] 图4为本发明不同脉冲频率下等离子体电解氧化陶瓷涂层显微硬度随处理时间的变化规律;

[0022] 图5为本发明所得高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层在高速油润滑条件下的摩擦曲线。

具体实施方式

[0023] 实施例1,参见图1至图5,一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,选用不锈钢槽体和硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为9~12g/L,KOH为1~2g/L,多聚磷酸钠为2~4g/L,电解液温度为25~40℃,采用交变脉冲电源的恒流模式,包括下列步骤:

[0024] a. 预处理:将预进行等离子体电解氧化处理的高硅铝合金工件,采用200目、400目、800目、1000目砂纸依次打磨光滑,然后使用丙酮、酒精、去离子水进行超声清洗处理,并烘干;

[0025] b. 确定负向截止电压:以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理后的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中;设定电特性参数:正向电流密度为5~20A/dm²,负向电流密度为-5~-25A/dm²,正负占空比为10~50%,频率为50~2500Hz,处理时间为60min~120min;记录确定电特性参数下,得到的等离子体电解氧化制备过程生长电压-时间曲线;根据正负电压的变化情况,确定位于微弧放电阶段,负向快速增加后趋于平稳的电压最优区间,并确保该区间未进入放电的弧光放电阶段;确定的最优区间为:正电压为380~500V,负电压为-100~-200V;

[0026] c. 制备涂层:采用同步骤a的预处理方式,以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中,设定步骤b使用的电特性参数,开始涂层的制备;当负向电压增加至步骤b确定的最优值区间后,关闭电源,停止涂层的制备,得到厚度为40~90μm的等离子体电解氧化陶瓷涂层。

[0027] 实施例2,参见图1至图5,一种高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,选用不锈钢槽体和硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为12g/L,KOH为2g/L,多聚磷酸钠为3g/L,电解液温度为25~40℃,采用交变脉冲电源的恒流模式,包括下列步骤:

[0028] a. 预处理:将预进行等离子体电解氧化处理的高硅铝合金工件,采用200目、400目、800目、1000目砂纸依次打磨光滑,然后使用丙酮、酒精、去离子水进行超声清洗处理,并烘干;

[0029] b. 确定负向截止电压:以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理后的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中;设定电特性参数:正向电流密度为14A/dm²,负向电流密度为-16A/dm²,正负占空比为50%,频率为50~2000Hz,处理时间为60min~120min;记录确定电特性参数下,得到的等离子体电解氧化制备过程生长电压-时间曲线;根据正负电压的变化情况,确定位于微弧放电阶段,负向快速增加后趋于平稳的电压最优区间,并确保该区间未进入放电的弧光放电阶段;确定的最优区间为:正电压为470~500V,负电压为-130~-160V;

[0030] c. 制备涂层:采用同步骤a的预处理方式,以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中,设定步骤b使用的电特性参数,开始涂层的制备;当负向电压增加至步骤b确定的最优值区间后,关闭电源,停止涂层的制备,得到厚度为50~90μm的等离子体电解氧化陶瓷涂层。

[0031] 图2为放电特性曲线,根据正负电压的变化情况,可以确定当脉冲频率为1500Hz时,位于微弧放电阶段,负向快速增加后趋于平稳的电压最优区间为:负电压为-150~-160V,对应的处理时间为60min~70min。

[0032] 图3给出了不同脉冲频率下,等离子体电解氧化涂层厚度随处理时间的变化规律。

可以看出,在大的脉冲频率(1500Hz)下,涂层的生长速率显著增加,但随着处理时间的增加,当到达弧光放电阶段后,沉积速率有较大幅度的降低。而50Hz脉冲频率下,沉积速率一直呈现线性增加状态。

[0033] 图4给出了不同脉冲频率下,等离子体电解氧化涂层显微硬度随处理时间的变化规律。可以看出,随着等离子体电解氧化处理时间的不断增加,50Hz时陶瓷层的硬度呈缓慢增加趋势;而1500Hz时陶瓷层的硬度急剧增加,在处理时间达到60min时,陶瓷层获得了约为1050Hv的最高硬度值,而当进一步延长等离子体电解氧化处理时间时,陶瓷层的硬度显著下降。这主要是由于等离子体电解氧化处理时间较长时,陶瓷层表面会在同一位置出现长时间持续的强烈击穿放电,导致陶瓷层的表面孔洞尺寸及内部孔洞的缺陷增大,陶瓷层疏松程度增加,导致陶瓷层硬度降低。

[0034] 图5为本实施例脉冲频率1500Hz下,处理时间60min时,在摩擦速度 $V=1.6\text{m/s}$,润滑油条件下与40Cr对磨,所得的高硅铝合金等离子体电解氧化涂层的摩擦曲线。可以看出,此条件下等离子体电解氧化涂层的摩擦系数为0.05,可以很好的应用于发动机缸筒内壁,是具有极好润滑油高速条件低摩擦系数的耐磨陶瓷涂层。

[0035] 因此基于涂层制备过程中的放电特性,在微弧放电阶段,负向快速增加后趋于平稳的电压最优区间,可以制得高生长速率,高硬度及具有良好润滑耐磨性的高硅铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层。

[0036] 实施例2中,将涂覆有等离子体电解氧化陶瓷涂层的高硅铝合金工件放置于中性盐雾试验箱中进行耐腐蚀性能测试,结果表明,工件的耐中性盐雾时间超过1400小时,具有极高的耐腐蚀性能。

[0037] 实施例3,参见图1至图5,一种应用于发动机缸体的高硅铝合金材料ADC12的等离子体电解氧化陶瓷涂层制备方法,选用不锈钢槽体和硅酸钠弱碱性电解液,其中 Na_2SiO_3 为12g/L,KOH为2g/L,多聚磷酸钠为4g/L,电解液温度为 $25\sim 40^\circ\text{C}$,采用交变脉冲电源的恒流模式,包括下列步骤:

[0038] a. 预处理:将预进行等离子体电解氧化处理的高硅铝合金ADC12工件,采用200目、400目、800目、1000目砂纸依次打磨光滑,然后使用丙酮、酒精、去离子水进行超声清洗处理,并烘干;

[0039] b. 确定负向截止电压:以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理后的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中;设定电特性参数:正向电流密度为 $16\text{A}/\text{dm}^2$,负向电流密度为 $-18\text{A}/\text{dm}^2$,正负占空比为50%,频率为1500Hz,处理时间为80min;记录确定电特性参数下,得到的等离子体电解氧化制备过程生长电压-时间曲线;根据正负电压的变化情况,确定位于微弧放电阶段,负向快速增加后趋于平稳的电压最优区间,并确保该区间未进入放电的弧光放电阶段;确定的最优区间为:正电压为480~490V,负电压为-140~-150V;

[0040] c. 制备涂层:采用同步骤a的预处理方式,以高硅铝合金工件作为阳极,以不锈钢槽体作为阴极,将预处理的高硅铝合金工件阳极表面浸没在电解液中,设定步骤b使用的电特性参数,开始涂层的制备;当负向电压增加至步骤b确定的最优值区间后,关闭电源,停止涂层的制备,得到厚度为 $60\mu\text{m}$ 的等离子体电解氧化陶瓷涂层。

[0041] 以上所述的实施例对本发明的技术方案和有益效果进行了详细说明,应理解的是

以上所述仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充和等同替换等,均应包含在本发明的保护范围之内。

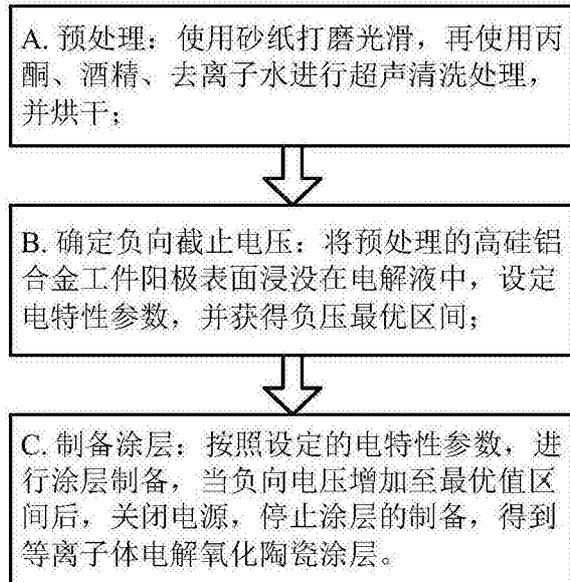


图1

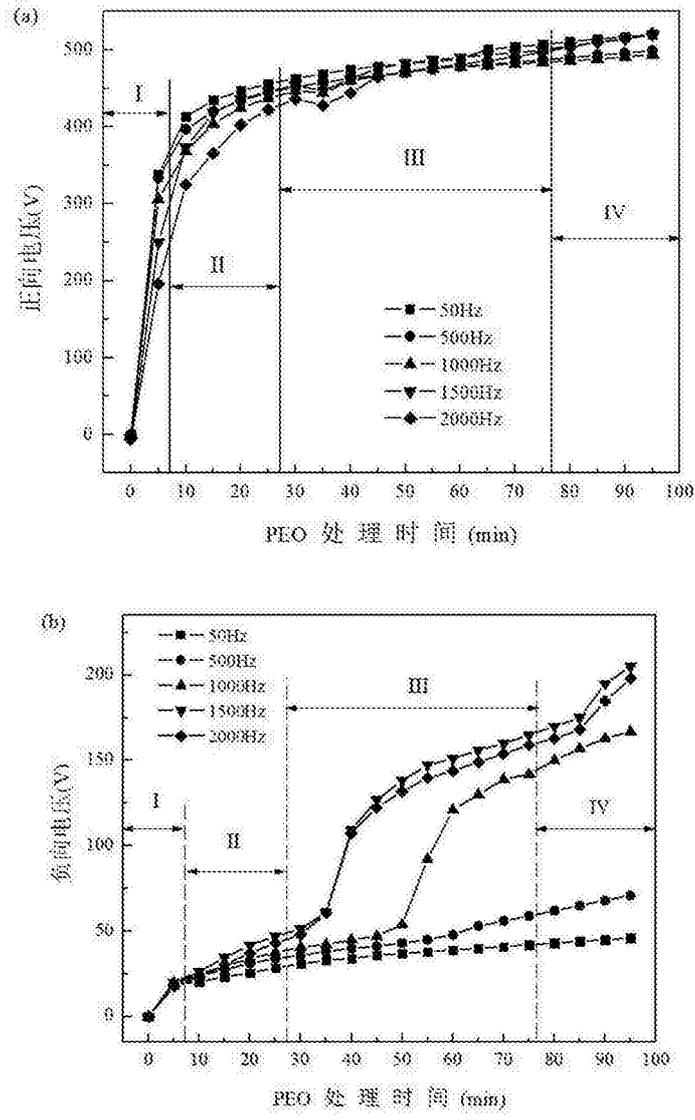


图2

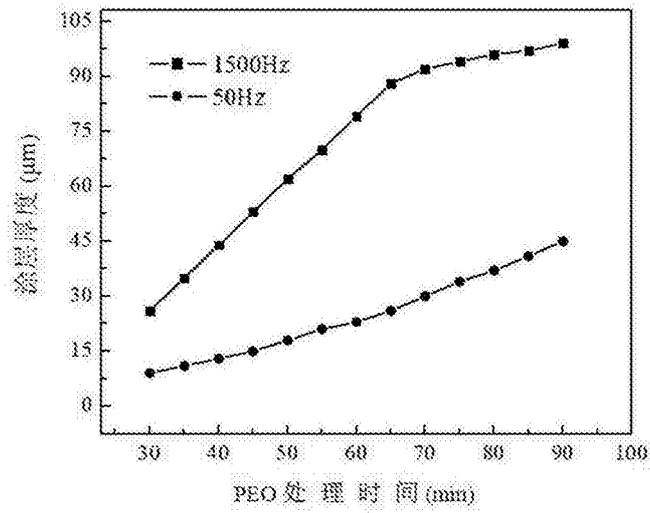


图3

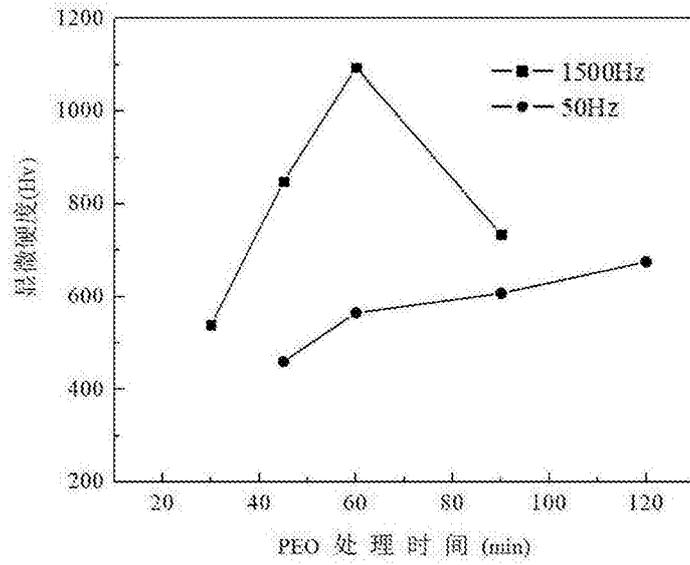


图4

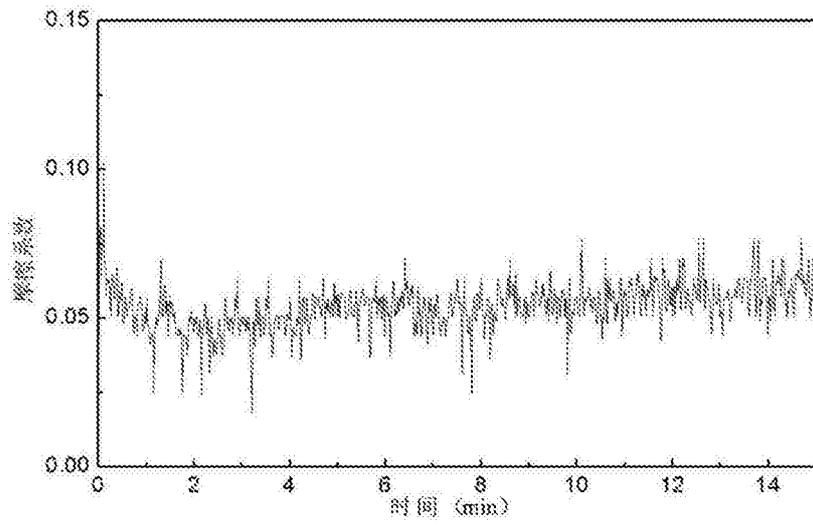


图5