(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105986295 B
(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201510093390.6

(22)申请日 2015.03.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105986295 A

(43)申请公布日 2016.10.05

(30)优先权数据
10-2014-0145141 2014.10.24 KR

(73)专利权人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔
专利权人 仁荷大学校产学协力团

(72)发明人 金睿琳 尹亨燮 刘玹硕 李东垠 李喆浩 崔镇燮

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳

(51)Int.Cl.
C25D 11/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 102041538 A,2011.05.04,
CN 104005072 A,2014.08.27,
CN 104233428 A,2014.12.24,
CN 101311326 A,2008.11.26,
KR 100696000 B1,2007.03.16,
CN 101463476 A,2009.06.24,
CN 101307477 A,2008.11.19,
C. Siva Kumar et. al..“Studies on white anodizing on aluminum alloy for space applications.《Applied Surface Science》.1999,第151卷第280-286页.

审查员 侯琴

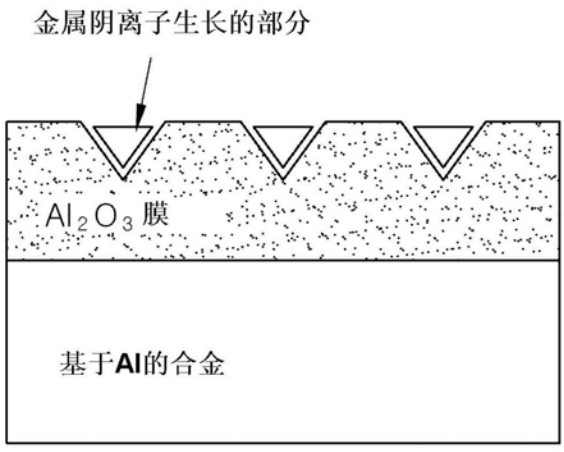
权利要求书1页 说明书4页 附图10页

(54)发明名称

用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液和方法

(57)摘要

本发明提供通过向电解液中添加金属阴离子化合物而在铸造用铝合金中形成氧化膜的铝合金表面处理方法。该方法可以防止在应用阳极氧化方法时在铸造用铝合金的表面上出现开裂。



CN 105986295 B

1.一种用于对铸造用铝合金进行表面处理的方法,包括:

通过向电解液中添加金属阴离子化合物而在所述铸造用铝合金中形成氧化膜,其中所述金属阴离子化合物是$NaAlO_2$,并且所述方法包括以下步骤:

通过选择硫酸和草酸中的任意一种来制备所述电解液;

向所述电解液中添加所述的金属阴离子化合物;以及

通过控制电压、电流、时间和温度的范围,使所述电解液中包含的金属阴离子化合物的阴离子与所述铸造用铝合金的表面上形成的开裂结合,其中,

将所述电压控制在10～200V的范围内,将所述电流控制在0.2～10A/cm^2的范围内,并将所述时间控制在1～24h的范围内,并且

所添加的金属阴离子化合物在0.02～0.4M的范围内。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述铸造用铝合金包含在4.0～24.0wt%范围内的Si,并且

所述氧化膜具有设为等于或大于5μm的厚度。

用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液和方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液和方法，并且更具体地，本公开内容涉及能够在应用阳极氧化方法时防止在铸造用铝合金的表面上出现开裂的用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液和方法。

背景技术

[0002] 铝合金因其合金元素与纯铝相比具有更低的耐腐蚀性。因此，需要在铝合金的表面上以电化学方式形成氧化膜，以增强表面耐磨性。在本文中，用于形成氧化膜的方法被称为阳极氧化方法。

[0003] 阳极氧化方法是阳极和氧化的复合词，是通过使用铝合金作为阳极在电解液中导电并经阳极产生的氧使铝表面氧化而形成铝膜(Al_2O_3)的方法。

[0004] 铝膜具有优异的耐久性和耐腐蚀性，且其微柱单元(micro columnar cell)在数纳米至数微米的范围内，在铝膜上生长以形成微孔表面。

[0005] 一般的阳极氧化使用硫酸浓度范围为15～20wt％的电解质来执行。

[0006] 参考图1，铸造用铝合金包括大量Si以便改善流动性。在包括大量Si的合金中，Si在阳极氧化过程中不溶解，因此保留在原位，未阳极氧化的Si团块形成岛(island)，在氧化膜的表面上引起开裂，从而降低耐腐蚀性。

[0007] 已经提供描述为相关技术的内容，其仅是为了帮助理解本公开内容的背景，而不应被认为相应于本领域技术人员已知的相关技术。

发明内容

[0008] 本发明构思的一方面涉及提供用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液和方法，其能够防止耐腐蚀性因氧化膜表面上出现的开裂而降低，该开裂由在包括大量Si的合金中未被阳极氧化的Si团块所形成的岛而引起。

[0009] 本公开内容的其它目的和优点可以根据以下描述来加以理解，并且参考本发明构思的实施方式其会变得清楚明显。另外，对本公开内容所属领域的技术人员而言明显的是，本发明的目的和优点可以通过所要求保护的方式及其组合而实现。

[0010] 根据本发明构思的实施方式，对铸造用铝合金进行表面处理的方法包括通过向电解液中添加金属阴离子化合物而在铸造用铝合金中形成氧化膜。

[0011] 电解液可使用选自硫酸和草酸的任意一种材料作为基材而制备。

[0012] 金属阴离子化合物可以是$NaAlO_2$。

[0013] 金属阴离子化合物可以是选自$NaMoO_4$和$Na_2Ti_3O_7$的任意一种。

[0014] 铸造用铝合金可以包括4.0～24.0wt％的Si，并且氧化膜可以具有设定为等于或大于5μm的厚度。

[0015] 该方法还可包括选择硫酸和草酸中的任意一种来制备电解液。选择选自$NaMoO_4$、$Na_2Ti_3O_7$和$NaAlO_2$的任意一种金属阴离子化合物并向电解液中添加所选的金属阴离子化合

物。通过控制电压、电流、时间和温度的范围，电解液中包含的金属阴离子化合物的阴离子与铸造用铝合金表面上形成的开裂相结合。

[0016] 可以将电压控制在10～200V的范围内，可以将电流控制在0.2～10A/cm^2的范围内，并且可以将时间控制在1～24h的范围内。所添加的金属阴离子化合物可以在0.02～0.4M的范围内。

[0017] 根据本发明构思的另一实施方式，提供用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液，其中将选自$NaMoO_4$、$Na_2Ti_3O_7$和$NaAlO_2$的任意一种金属阴离子化合物添加到选自硫酸溶液和草酸溶液的任意一种中，以在包括4.0～24.0wt％的铸造用铝合金的表面上形成氧化膜。

附图说明

[0018] 图1是示出在常规的阳极氧化过程中因Si团块形成岛而在氧化膜的表面上形成开裂的过程的图。

[0019] 图2是示出根据本发明构思示例性实施方式的铸造用铝合金的表面处理机制的图。

[0020] 图3是示出应用根据本发明构思示例性实施方式的处理方法的铸造用铝合金的开裂预防机制的图。

[0021] 图4A～4D是示出通过使用电子显微镜对在(a)常规硫酸法中使用的电解质H_2SO_4，(b)H_2SO_4+0.02M $NaAlO_2$，(c)H_2SO_4+0.1M $NaAlO_2$，和(d)H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$中阳极氧化2小时的铝合金锭ADC12合金的表面进行观察所得的结果的照片。

[0022] 图5A～5D是示出通过使用电子显微镜对在(a)常规硫酸法中使用的电解质H_2SO_4，(b)H_2SO_4+0.02M $NaAlO_2$，(c)H_2SO_4+0.1M $NaAlO_2$，和(d)H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$中阳极氧化3小时的ADC12合金的表面进行观察所得的结果的照片。

[0023] 图6A～6D是示出通过使用电子显微镜对在(a)常规硫酸法中使用的电解质H_2SO_4，(b)H_2SO_4+0.02M $NaAlO_2$，(c)H_2SO_4+0.1M $NaAlO_2$，和(d)H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$中阳极氧化4小时的ADC12合金的表面进行观察所得的结果的照片。

[0024] 图7A～7C是示出使用H_2SO_4和H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$阳极氧化(a)2小时、(b)3小时和(c)4小时的ADC12的极化曲线的图。

[0025] 图8是示出ADC12合金表面的阳极氧化膜硬度的图。

具体实施方式

[0026] 下文中将参考附图描述根据本发明构思示例性实施方式的用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液和方法。

[0027] 根据本发明构思示例性实施方式的用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液通过将选自$NaMoO_4$、$Na_2Ti_3O_7$和$NaAlO_2$的任意一种金属阴离子化合物添加到选自硫酸溶液和草酸溶液的任意一种而获得，以在包括4.0～24.0wt％的Si的铸造用铝合金的表面上形成氧化膜。

[0028] 通过使用电解液对Si范围为4.0～24.0wt％的铸造用铝合金进行表面处理，可以防止在使高Si铸造用铝合金阳极氧化时出现开裂。

[0029] 根据本发明构思示例性实施方式的用于对铸造用铝合金进行表面处理的方法包括通过选择硫酸和草酸中的任意一种来制备电解液。选择选自$NaMoO_4$、$Na_2Ti_3O_7$和$NaAlO_2$的任意一种金属阴离子化合物，并将所选的金属阴离子化合物添加到电解液。通过控制电压、电流、时间和温度的范围，电解液中包含的金属阴离子化合物的阴离子与铸造用铝合金表面上形成的开裂相结合。

[0030] 如图2所示，通过使用电解液(其中选自$NaMoO_4$、$Na_2Ti_3O_7$和$NaAlO_2$的任意一种金属阴离子化合物添加到硫酸和草酸的任意一种)应用阳极氧化方法，金属阴离子化合物中的Al_2O^-在电解质内解离，然后与在阳极氧化时出现的铸造用铝合金表面上的开裂结合。

[0031] 金属阴离子化合物的$NaAlO_2$的离子反应表示如下。

[0032] $NaAlO_2$------>Na^++Al_2O^-

[0033] 如图3所示，因Si出现的表面开裂通过使前述金属阴离子与铸造用铝合金(基于Al的合金)表面的Al_2O_3氧化膜上的开裂相结合并使其生长而得到防止。

[0034] 根据本发明构思示例性实施方式的用于对铸造用铝合金进行表面处理的方法实施表面处理操作，以在应用阳极氧化方法时制备最佳电解液并将该电解液应用于将在以下描述的表面处理方法。

[0035] 在执行铸造用铝合金的表面处理时，需要控制各种条件，例如电压、电流、时间、温度、所添加的金属阴离子化合物的种类等。这些条件需要能在包括高Si的铸造用铝合金中形成5μm的厚膜，并且最佳地保持以通过去除开裂来增强耐腐蚀性、耐磨性和膜厚度。

[0036] 电压和电流各自需要以10～200V和0.2～10A/cm^2施加，表面处理操作需要执行1～24h，并且金属阴离子化合物需要在0.02～0.4M的范围内添加。

[0037] 电压、电流和时间范围的下限是在用于对铸造用铝合金进行表面处理的电解液中进行阳极氧化的电压、电流和时间的最小值，并且其上限是防止在阳极氧化时过度施加负载的电压、电流和时间的最大值。

[0038] 电解的温度可以在0～90℃的范围内，并且如上所述，添加的金属阴离子化合物可以是选自$NaMoO_4$、$Na_2Ti_3O_7$和$NaAlO_2$的任意一种。

[0039] 金属阴离子化合物的量不可超过0.4M，因为金属阴离子化合物需要以能够在电解液中溶解的量添加。

[0040] 图4A～4D是示出通过使用电子显微镜对在(a)常规硫酸法中使用的电解质H_2SO_4，(b)H_2SO_4+0.02M $NaAlO_2$，(c)H_2SO_4+0.1M $NaAlO_2$，和(d)H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$中阳极氧化2小时的ADC12合金的表面进行观察所得的结果的照片。图5A～5D是示出通过使用电子显微镜对在(a)常规硫酸法中使用的电解质H_2SO_4，(b)H_2SO_4+0.02M $NaAlO_2$，(c)H_2SO_4+0.1M $NaAlO_2$，和(d)H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$中阳极氧化3小时所得的ADC12合金的表面进行观察所得的结果的照片。图6A～6D是示出通过使用电子显微镜对在(a)常规硫酸法中使用的电解质H_2SO_4，(b)H_2SO_4+0.02M $NaAlO_2$，(c)H_2SO_4+0.1M $NaAlO_2$，和(d)H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$中阳极氧化4小时所得的ADC12合金的表面进行观察所得的结果的照片。

[0041] 从图8可见，在加入有0.02M $NaAlO_2$的金属阴离子电解质中执行阳极氧化的情况除外，在加入有0.1M和0.2M $NaAlO_2$的金属阴离子电解质中执行阳极氧化时，ADC12合金的阳极氧化膜硬度增加。

[0042] 图7A～7C是示出使用H_2SO_4和H_2SO_4+0.2M $NaAlO_2$阳极氧化(a)2小时、(b)3小时和

(c)4小时的ADC12的极化曲线的图。

[0043] 可以理解的是,在加入有0.2M $NaAlO_2$的电解质中进行阳极氧化的ADC12合金的塔菲尔曲线(Tafel plot)相比于仅使用H_2SO_4作为电解质进行阳极氧化的ADC12合金向右进一步移动,结果,可以理解的是在加入有0.2M $NaAlO_2$的电解质中进行阳极氧化的ADC12合金的耐腐蚀性增强。

[0044] 根据本发明构思的示例性实施方式,因上述技术配置可获得如下各种效果。

[0045] 首先,通过使用金属阴离子化合物可以在包含大量Si的铸造用铝合金中形成5μm或更厚的厚膜。

[0046] 第二,可以去除在铸造用铝合金上形成阳极氧化膜时出现的表面缺陷。

[0047] 第三,可以改善阳极氧化的铸造用铝合金的耐腐蚀性、耐磨性和膜硬度。

[0048] 尽管已关于具体的示例性实施方式示出和描述本发明构思,但对于本领域技术人员明显的是,在不偏离所附权利要求所限定的本发明的主旨和范围的情况下,可以对本公开内容进行各种修改和变化。

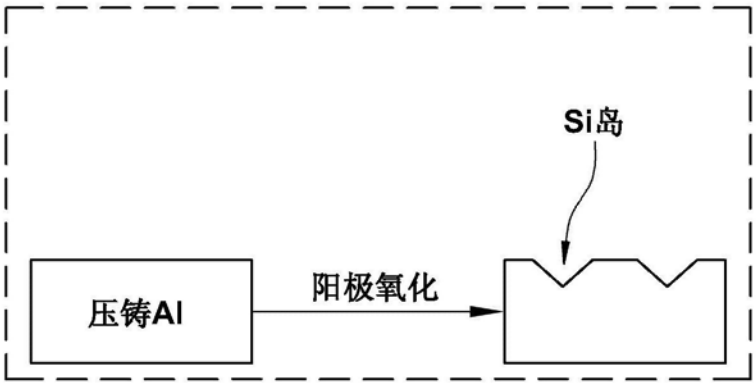


图1

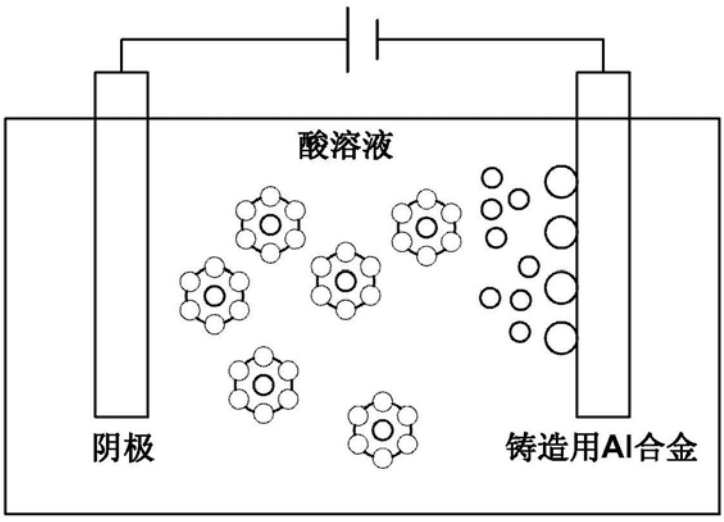


图2

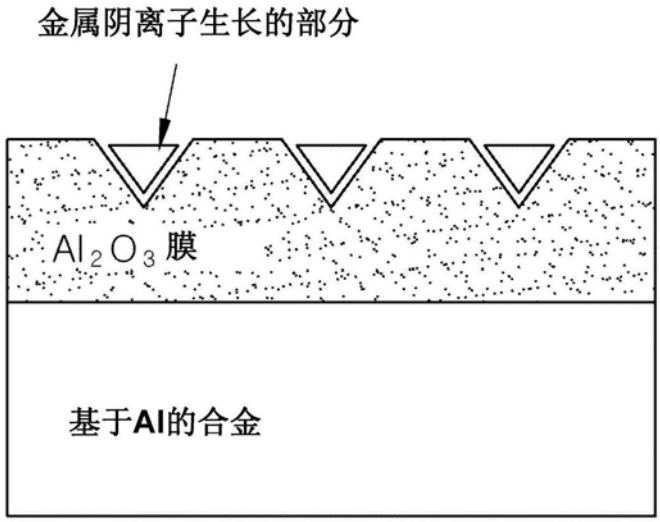


图3

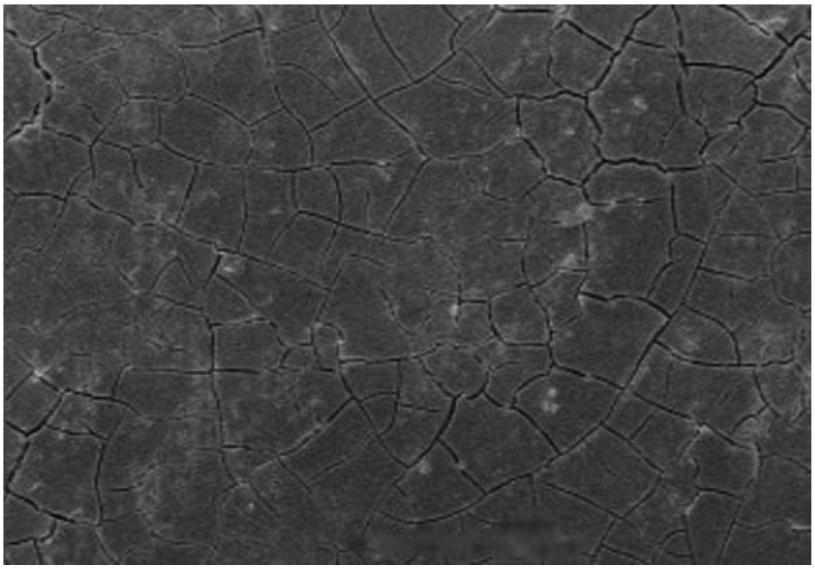


图4A

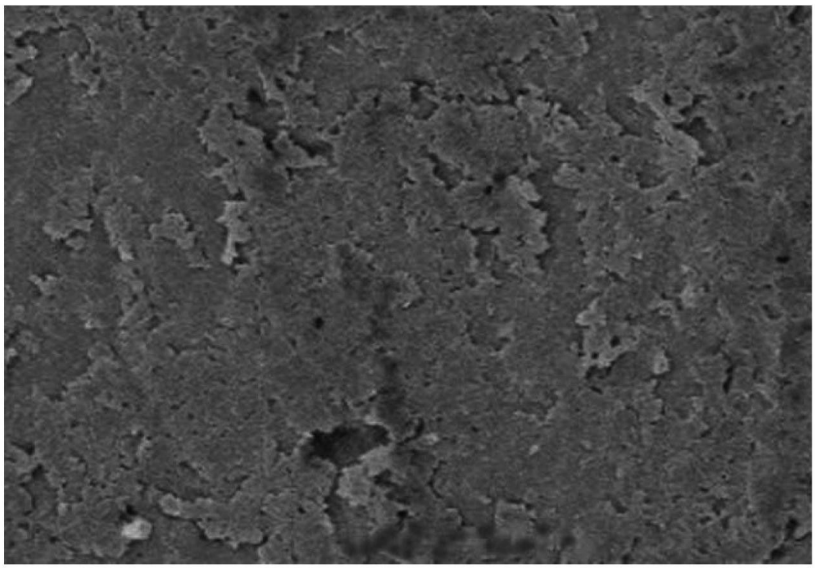


图4B

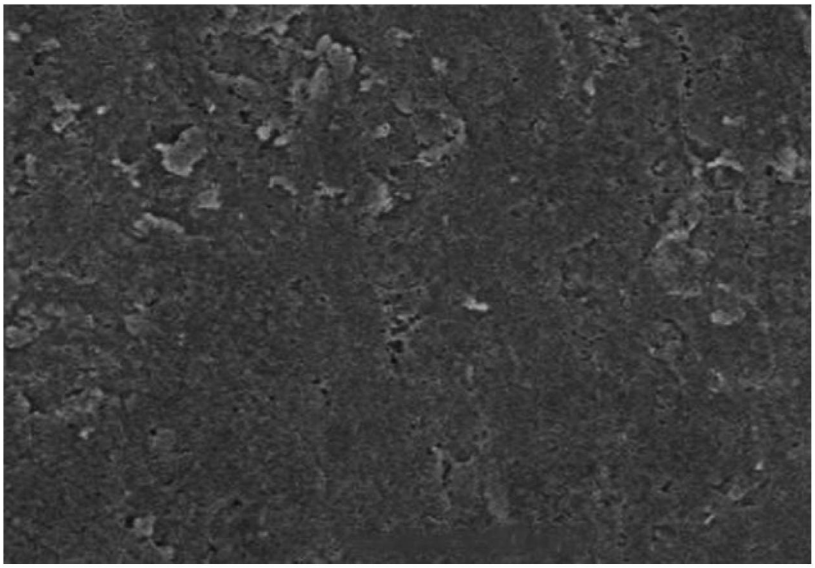


图4C

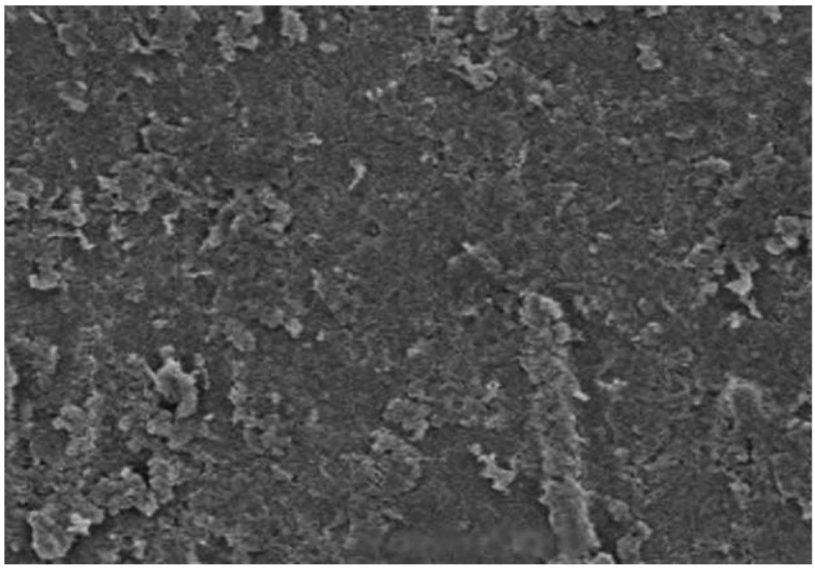


图4D

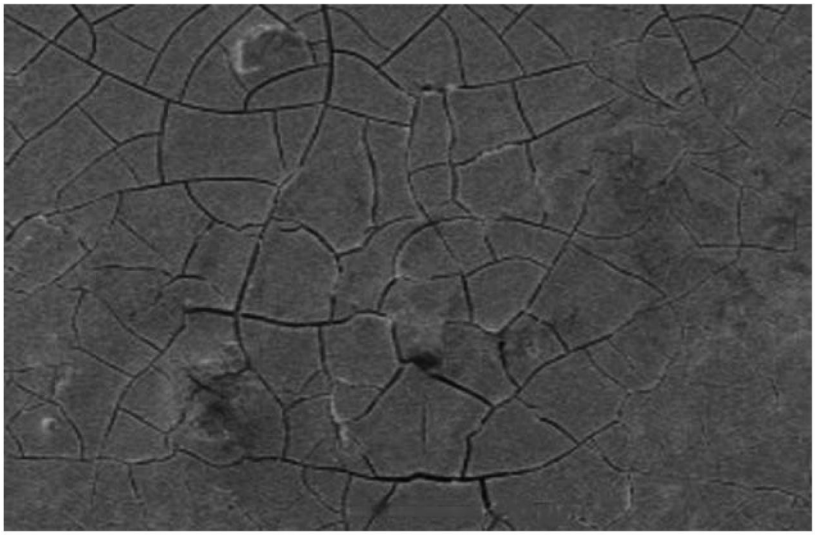


图5A

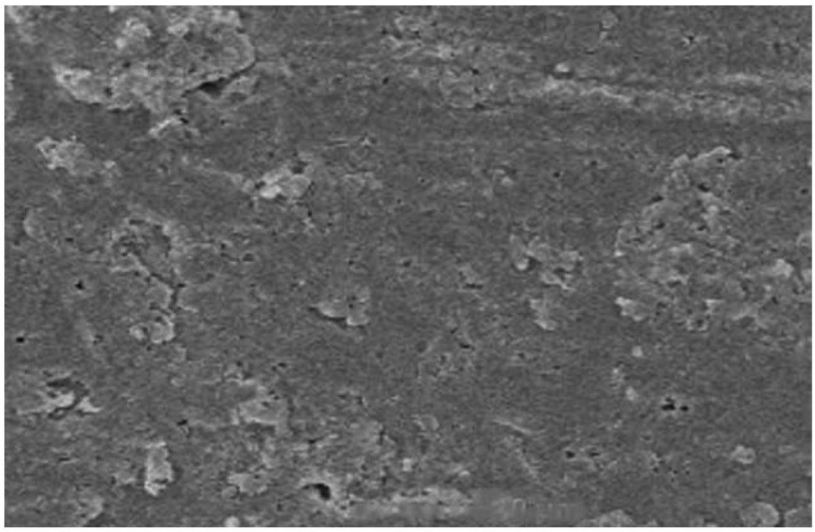


图5B

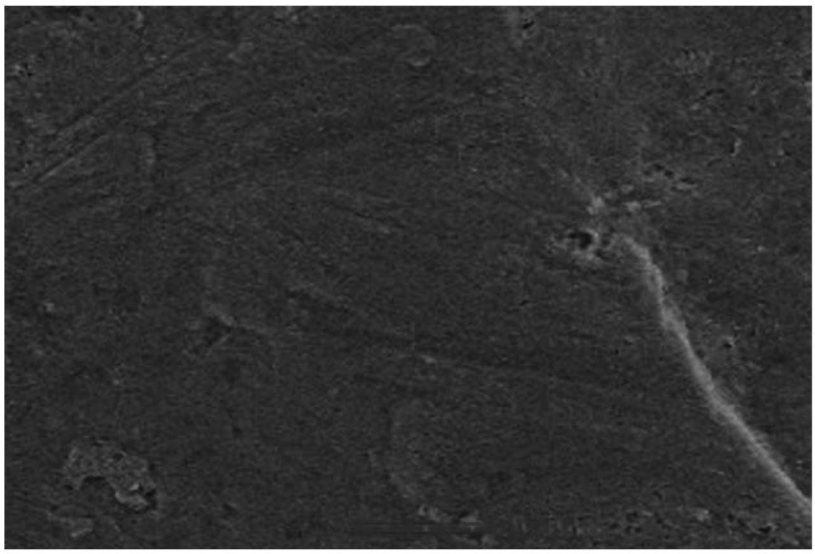


图5C

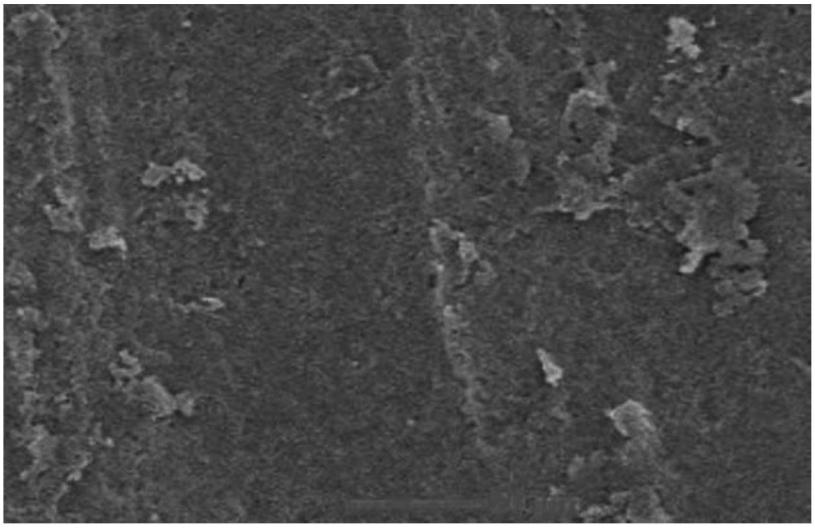


图5D

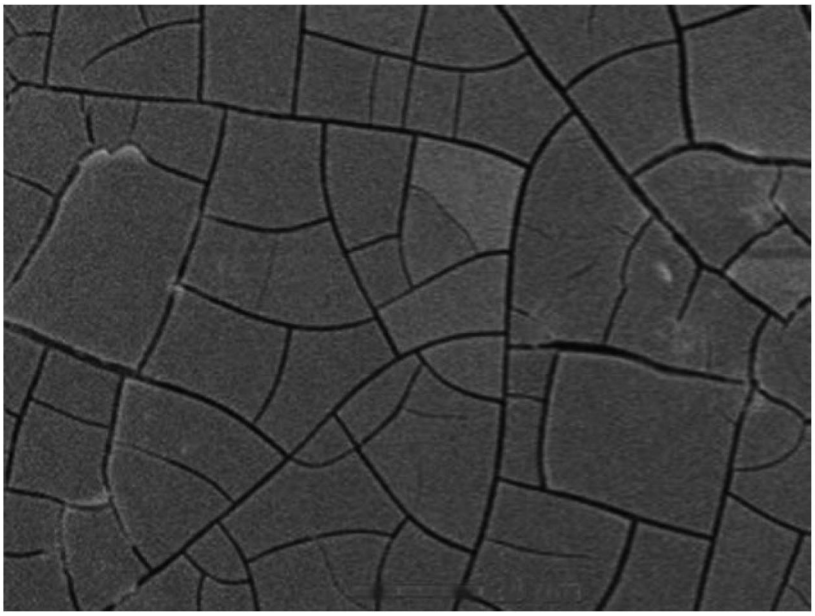


图6A

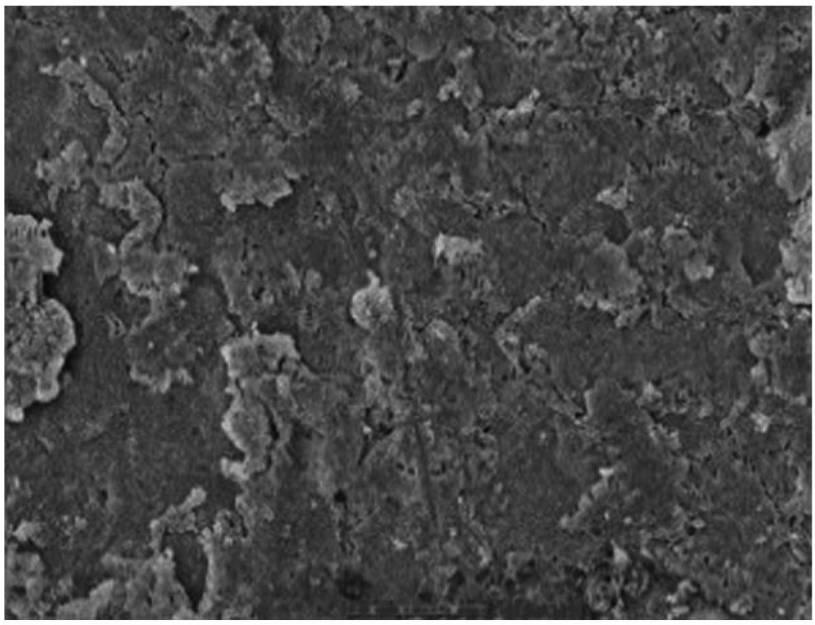


图6B

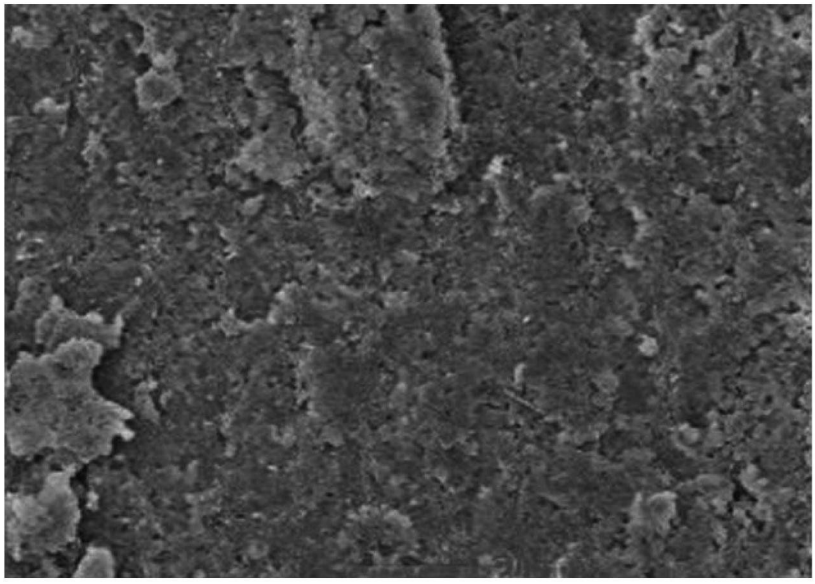


图6C

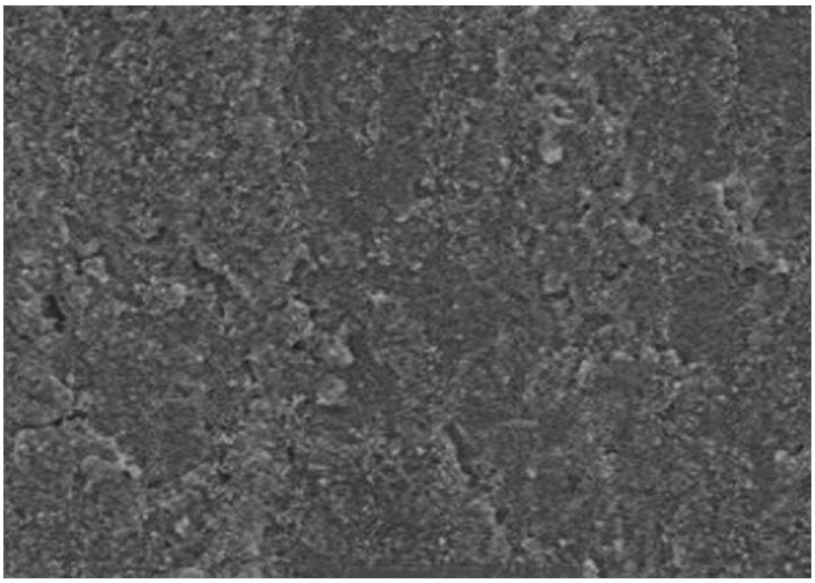


图6D

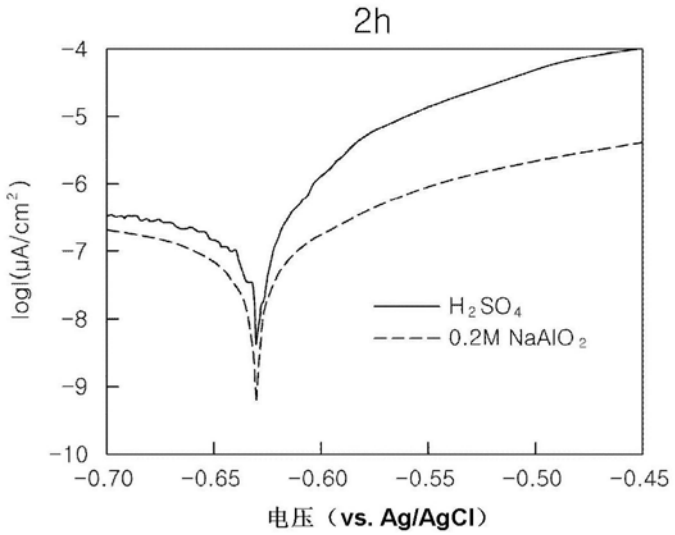

2h
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
log|(μA/cm²)
-0.70
-0.65
-0.60
-0.55
-0.50
-0.45
电压（vs. Ag/AgCl）
H₂SO₄
0.2M NaAlO₂

图7A

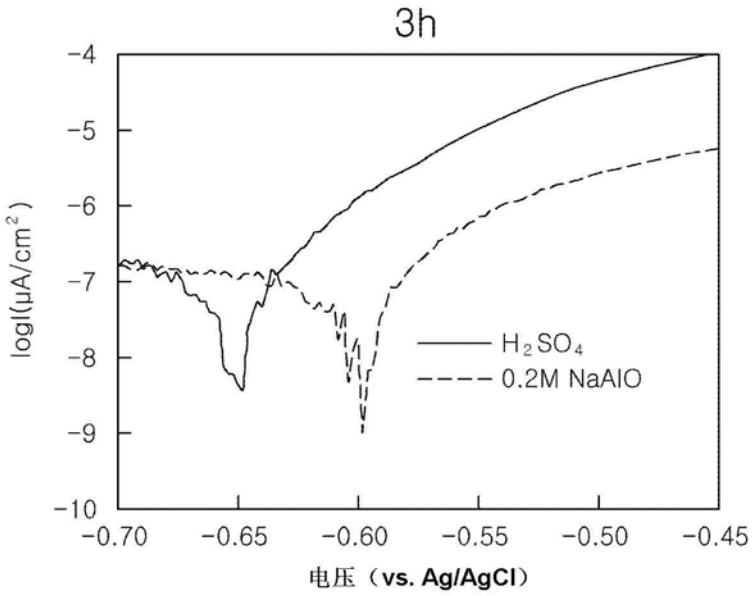

3h
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
logI(μA/cm²)
H₂SO₄
0.2M NaAlO
-0.70
-0.65
-0.60
-0.55
-0.50
-0.45
电压（vs. Ag/AgCl）

图7B

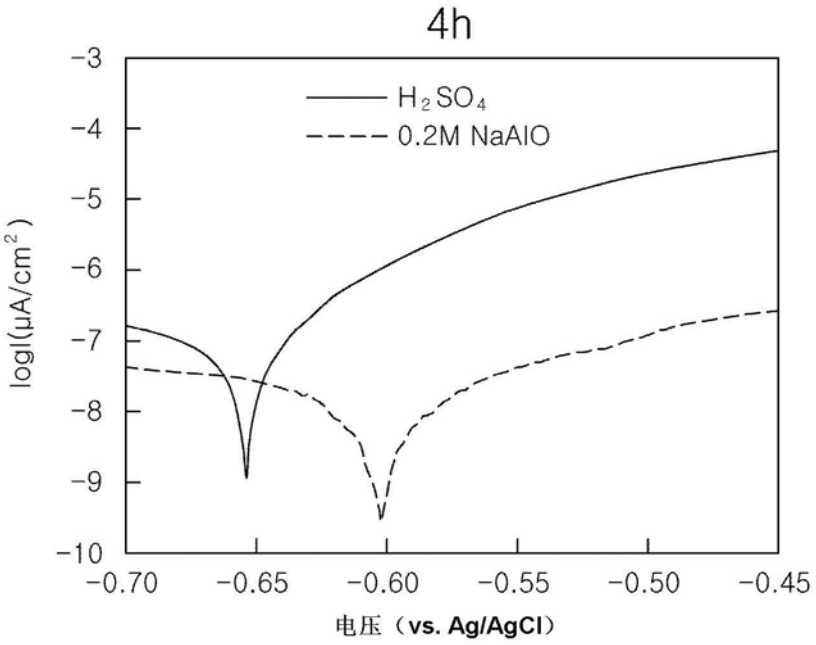

4h
-3
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
logI(μA/cm²)
H₂SO₄
0.2M NaAlO
-0.70
-0.65
-0.60
-0.55
-0.50
-0.45
电压（vs. Ag/AgCl）

图7C

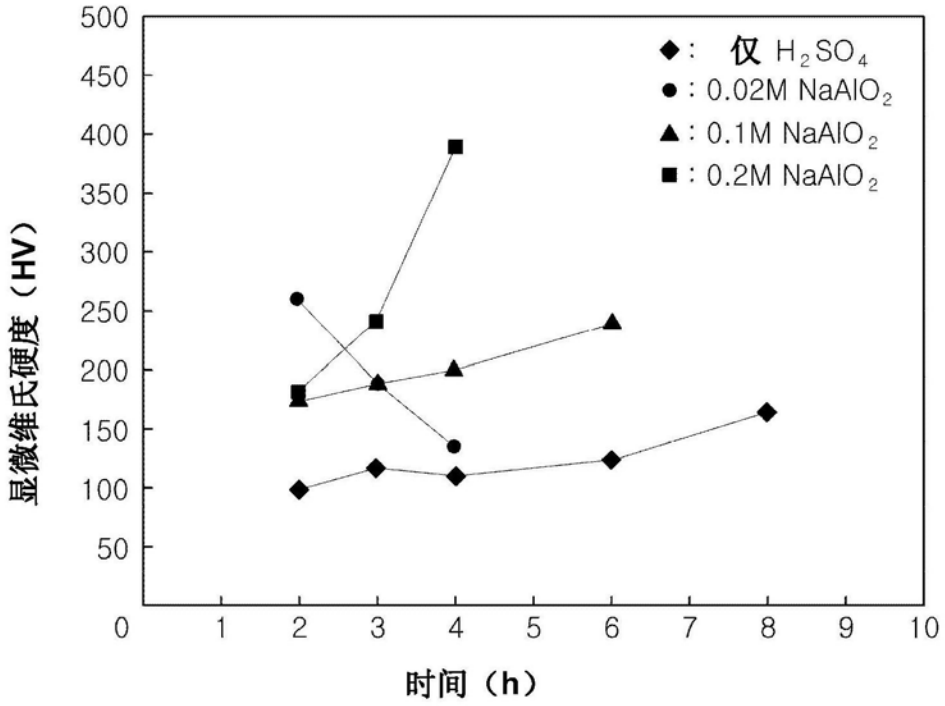

◆: 仅 H_2SO_4
●: 0.02M $NaAlO_2$
▲: 0.1M $NaAlO_2$
■: 0.2M $NaAlO_2$
显微维氏硬度（HV）
时间（h）
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

图8