

7N01 铝合金微弧氧化 处理及膜层质量评价

刘万辉 著★

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

7N01 铝合金微弧氧化处理及膜层质量评价

刘万辉 著



HEUP 哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了车用铝合金的实际应用、发展概况和表面防护方法,并在实验研究的基础上阐述了国产机车用 7N01 铝合金的微弧氧化处理工艺,分别讨论了工作电压、电流密度、脉冲频率、占空比等工艺参数对陶瓷层厚度与表面特性(表面孔隙率、孔径分布、轮廓支撑率等)的影响,突出氧化工艺的实践性;利用正交设计方法,分析评价电解液体系与组分构成;通过 SEM,EDS,XRD,XPS 等手段表征陶瓷层的微观形貌、物相组成、元素分布等,并评价陶瓷层的硬度、抗热震性、耐磨性及其耐蚀性。

本书可作为铝合金表面处理行业及其相关领域的工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

7N01 铝合金微弧氧化处理及膜层质量评价/刘万辉
著. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2016. 12

ISBN 978 - 7 - 5661 - 1394 - 8

I. ①7… II. ①刘… III. ①铝合金—金属表面处理
IV. ①TG178

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 290633 号

选题策划 龚 晨 马佳佳
责任编辑 张忠远 马佳佳
封面设计 恒润设计

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787 mm × 960 mm 1/16
印 张 7.5
字 数 178 千字
版 次 2016 年 12 月第 1 版
印 次 2016 年 12 月第 1 次印刷
定 价 32.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

随着现代铁路运输业的迅速发展,铝合金车体轻量化设计已成为生产制造轨道车辆的必然趋势。7N01 铝合金是非常理想的中强可焊结构材料,主要用于轨道高速列车车体的端面梁、底座、侧面构件骨架等重要部件,其服役条件要求工件具有较高的表面硬度,较低的表面粗糙度,且不易发生磨损和腐蚀现象。微弧氧化(MAO)技术可以对国产机车用 7N01 铝合金进行表面防护处理,使其表面获得均匀一致的陶瓷膜,提高其表面性能。

本书通过正交设计方法对比筛选适宜的电解液体系及溶液组分配比,利用扫描电镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱仪(XPS)等测试技术表征陶瓷层的微观形貌、物相组成及陶瓷膜层中元素的分布情况,分析讨论工作电压、电流密度、脉冲频率、占空比等工艺参数对陶瓷层厚度与表面特性(表面孔隙率、孔径分布、轮廓支撑率等)的影响。结果表明,微弧氧化陶瓷层表面存在大量放电“喷射孔”、熔岩沉积、微裂纹等微观形貌特征,陶瓷层与基体之间结合良好,放电微孔并未到达界面处。

陶瓷层表面主要由铝和氧两种元素组成,并沿截面方向呈现梯度变化规律。本书利用硬度计测取陶瓷膜的维氏硬度值,采用冷热冲击法评价涂层的抗热震性能,以 WTM-2E 摩擦磨损试验仪进行摩擦磨损试验,并借助 SEM、EDS 等手段研究了陶瓷层的磨痕形貌、磨屑特征、元素分布及其摩擦磨损机制。分别采用点滴腐蚀、盐雾腐蚀(NSS)和电化学方法研究了陶瓷层的耐腐蚀性能,分析了陶瓷膜层的耐腐蚀机制。

由于作者水平有限,书中难免有纰漏之处,恳请广大读者不吝批评指正。

刘万辉

2016 年 11 月

目 录

第1章 机车用铝合金及其表面处理技术	1
1.1 概述	1
1.2 机车用铝合金种类	2
1.3 铝合金车体的发展	4
1.4 常用表面处理技术	6
第2章 微弧氧化技术概述	12
2.1 微弧氧化技术的发展	12
2.2 微弧氧化技术的基本理论	13
2.3 微弧氧化陶瓷膜的生长过程	17
2.4 影响微弧氧化的主要因素	20
第3章 微弧氧化装置及处理工艺	23
3.1 微弧氧化处理装置	23
3.2 微弧氧化专用电源	24
3.3 微弧氧化处理工艺	27
3.4 质量评价和测试方法	28
第4章 电解液的优化设计	33
4.1 微弧氧化溶液体系	34
4.2 微弧氧化电解液组分优化	35
第5章 工作电压和电流密度的影响规律	38
5.1 工作电压的影响	38
5.2 电流密度的影响	43

第 6 章 占空比和脉冲频率的影响规律	48
6.1 占空比的影响	48
6.2 脉冲频率的影响	52
第 7 章 微弧氧化陶瓷层的表征与分析	58
7.1 陶瓷层的微观形貌	58
7.2 EDS 能谱分析	62
7.3 X 射线光电子能谱分析	63
7.4 X 射线衍射分析	65
第 8 章 微弧氧化陶瓷层的耐磨性	67
8.1 陶瓷层的显微硬度	67
8.2 陶瓷层的抗热震性	68
8.3 陶瓷层的摩擦系数	69
8.4 陶瓷层的磨损量	72
8.5 陶瓷层的磨痕特征	74
8.6 陶瓷层的磨损机制	77
第 9 章 微弧氧化陶瓷层的耐腐蚀性	82
9.1 点滴腐蚀	82
9.2 盐雾腐蚀	83
9.3 电化学测试结果	86
9.4 陶瓷层腐蚀机制分析	88
第 10 章 7N01 铝合金 FSW 接头的微弧氧化处理	94
10.1 搅拌摩擦焊概述	94
10.2 FSW 接头及其微弧氧化处理	95
10.3 接头 MAO 层的微观形貌及物相构成	97
10.4 FSW 接头表面 MAO 层的性能	99
参考文献	103

第1章 机车用铝合金及其表面处理技术

随着现代社会的进步与发展,轨道交通的轻量化、高速化已是设计者和使用者长期追求的目标,也是检验现代化铁道车辆发展水平的重要指标之一。科学技术的发展以及新型材料的不断兴起,为轨道车辆的轻量化提供了新的发展方向。目前,采用不锈钢、铝合金、聚合物基复合材料等制造高速列车车体是减轻其自重的有效措施。但是,大量使用复合材料会使机车车体的制造成本增高,又由于不锈钢的密封性相对较差,通常只适于制造准高速列车(车速范围 160 ~ 200 km/h),而车速超过 200 km/h 的高速列车车体大部分采用铝合金材料制造。相对于钢制车体而言,铝合金车体的质量一般会减轻 1/3 左右,同时在保证强度、刚度、密封性等性能的基础上,更大程度地降低了机车的运行噪音,提高了运行速度和乘车舒适性,降低能耗并且减轻大气污染。

1.1 概 述

铝是在自然界中分布最广及储量丰富的金属元素,其密度小,比强度与比刚度高,产量和用量仅次于钢铁。以铝为基体加入不同形式的强化元素,应用固溶强化、沉淀强化、时效强化、过剩相强化、冷变形强化、细晶强化等方式来提高其力学性能,即可获得不同性能的铝合金。铝合金是比较成熟的轻质金属材料,延展性和拉伸性能好,可以进行各种塑性加工,并具有良好的抗腐蚀性能,因此在发达国家的机车设计中得到了广泛应用。

目前,生产制造铝合金车体已是当前铁路运输事业和城市轨道车辆发展的主要方向之一,铝合金车体具有质量轻,耐蚀性好,使用寿命长,维护费用、运营费用低等特点。特别是一些 6N01, 7N01 等高强铝合金材料的不断研发成功,为轨道车辆的车体轻量化提供了新的突破。有数据表明,使用铝合金材料制造机车,可以大

大减少其车体自重(相对于钢材而言,约减少 100 kg/m)。假设,车厢长度为 25 m,则每辆机车总质量可以减少 2.5 t 左右。

另外,随着铁路运输载客量的逐年增加,列车的运行速度日益提高,相关行业面临着车用铝材国产化与扩大国产高速列车用铝合金材料的选择面等问题,因此开展机车用铝合金加工工艺、处理手段等方面的研究工作是十分必要的。

近年来,随着国内外相关领域的技术交流和研究的不断深入,国内许多科研单位已经积极投身于国产化铝合金材料的研发工作中,例如,中铝集团、南车集团戚墅机车、中南大学等单位为机车用铝合金材料的国产化做了很多工作,并促进了我国高速列车与铝合金产业的加速发展。在轨道机车用的铝合金牌号上,我国有 11 种铝合金可以和国外车辆用铝合金相对应,但由于国内的研究机构对车用铝合金型材的研发工作起步相对较晚,缺乏相应的研究基础和数据积累,因此对国外车辆中最常用的、综合性能较好的 6005(6N01),7N01,7003 等关键合金尚需进一步开展研究工作,以寻求各方面技术的突破。目前,国内已经开发出具有较高技术含量、较高附加值以及性能优良的高速列车用国产 7N01 合金系列型材,铝加工厂已经使用该种合金生产出了帽型、梁型材 20 余种,主要用来生产机车车体上的侧梁框架、缓冲器、端梁、枕梁与底座等部位构件,在高速列车车体材料的使用中占有很大的比重。

而我国目前关于 7N01 铝合金的文献报道大多是针对其腐蚀性能、塑性成形、焊接性能等的研究,对该合金的组织性能、热处理技术、表面改性等方面的研究工作还不够深入,尤其是该类合金的表面改性方面的研究涉及较少。因此,关于 7N01 铝合金表面处理工艺和相关性能的研究对于机车用材技术的选择和开发具有重要的理论意义和应用价值。

1.2 机车用铝合金种类

目前,铝合金的牌号种类已经达到 1 000 种以上,主要包括 1~9 系。从国外高速列车用铝合金的发展趋势看,主要选用综合性能优异的 5 系(Al-Mg 系,如 5005,5052,5083 等)、6 系(Al-Mg-Si 系,如 6061,6N01,6005A 等)、7 系(Al-Zn-Mg 系,如 7N01,7003,7005 等)铝合金板、型材,并根据机车车辆上部位、构件、用途的不同作相互匹配。例如,德国 ICE 主要用 AlMg4.5Mn 铝合金(相当于 5083)与 AlMgSi0.7 铝合金(相当于 6005A);日本主要用 5052,6061,6N01,7N01,7003 等合金。在实际生产中,主要根据高速列车不同部件对材料使用性能的要求,来选用不同牌号的铝合金及其加工状态。例如,由于 5 系是以 Mg 作为其主要

的合金元素,为 Al-Mg 系合金,该系列合金不需热处理,具有中等强度、良好的抗腐蚀性和焊接性能,可通过轧制和其他机械加工方法获得所需要的性能。所以,车体外板、骨架、车顶板、地板可采用耐蚀性和加工性能好的 5 系铝合金。

对于大型挤压型材结构车体,国外多采用挤压性好又兼有适当可焊性和较高强度的 6 系铝合金。这是因为该系是以 Mg 和 Si 作为其主要的合金元素,可热处理强化,有极好的压力加工成型性,具有比 5 系铝合金更好的挤压性能,属于 Al-Mg-Si 系的中等高强铝合金,是机车车辆上常用的铝合金。6 系铝合金可经热处理达到较高的强度,焊接性能和抗腐蚀性能也很好,无应力腐蚀倾向,通常用作挤压型材,比较适合制造机车车辆上对部件安全性和负荷性要求较高的结构。其中,6005A 铝合金以其优异的综合性能,在机车车辆上应用相对广泛。采用合理的热加工工艺,即可使该合金被挤压成壁薄、中空的大型铝合金型材,用于制造高速列车等机车车体上的相关部件。目前,我国 6005A 铝合金大型材已研制成功并投入生产。

7 系铝合金为中强(高强)可焊合金,属于 Al-Zn-Mg 系铝合金,具有良好的可成型性。经过适当的热处理强化后,其铝合金型材的抗拉强度可以达到 300~500 MPa。通常采用稍微过时效的热处理状态,就可获得强度、耐蚀性与韧度较高的综合性能。7000 系的铝合金是在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的基础上取消 Cu 元素,适当加入少量的 Mn, Cr, Ti, Zn 等元素,改善焊接性能,减少裂纹倾向性,并细化晶粒,故不需特殊的焊后热处理,仅靠自然时效即可将焊后强度恢复到母材水平,该合金主要适合加工高速列车上的底架、枕梁等对强度要求高的关键部件,但使用中应注意避免出现应力腐蚀裂纹。

目前,7N01 合金在国内外铁道车辆车体材料的使用中所占比重很大,该合金是在铝基体中添加了 Zn, Mg, Mn, Ti, Zr 等元素,主要合金化元素 Zn, Mg 在铝中具有很大的溶解度,且溶解度随温度的升降的变化程度剧烈。适当提高 Zn, Mg 含量及加入 Mn, Cr, Ti, Zr 等微量元素,可有效提高合金抗拉强度,且 Ti, Zr 能细化晶粒和改善合金的可焊性,但为保证抗应力腐蚀能力,以及较好的塑性和焊接性能,必须严格控制合金成分,以及轧制成型和热处理工艺参数。7N01 铝合金的主要析出强化相为 $MgZn_2(\eta)$,它有很高的时效强化效果,抗拉强度可达 450 MPa 以上,具有良好的机械性能、良好的抗腐蚀性能、较好的焊接性能,淬火温度范围宽,在线淬火性好。

作为理想的中强可焊结构材料,7N01 铝合金能够被挤压成具有复杂结构的薄壁型材,可以用于高速列车、地铁列车等机车车体的端面梁、车端缓冲器、车架枕梁、底座和弹簧托架等受力承载构件,以及制造车厢栏架、门槛和车门拐角加强件等构件,因此要求其具有较高的表面硬度,较低的表面粗糙度,且不易发生磨损和

腐蚀现象。但是,由于铝合金在大气中自然形成的非晶态氧化膜较薄(仅为 4.0 ~ 5.0 nm),表面耐磨与耐蚀能力较差,无法满足相应部件在服役条件下的使用要求。因此,有必要采用适当的表面处理技术提高 7N01 铝合金的表面性能。

1.3 铝合金车体的发展

1896 年,法国首先将铝合金用于铁道客车的窗框;1905 年,英国利用铝合金材料加工客车的外墙板构件和内部装饰件;1923—1932 年,美国采用铝合金生产电动车(约 700 辆)及客车的外墙板和车顶构件等;1952 年,英国在伦敦地铁上使用了铝合金结构;1954 年,加拿大在多伦多地铁上采用了铝合金;1962 年,日本山阳电气铁道(兵库县)引进德国的相关技术,使用了铝合金制造机车车体;1964 年 10 月 1 日,日本开通了代表当时最先进高铁技术的东海道新干线(运行速度可达 210 km/h)。此后,各国相继发展机车用铝合金结构材料。德国、法国等欧洲国家开始制造并使用铝合金车体,并相继建成了多条速度在 200 km/h 以上的高速铁路。目前,中国、韩国、印度等一些发展中国家也正在积极引进国内外先进技术,大力开发国内相关产业。目前,日本的高速客车车体几乎全部由铝合金制成,欧洲一些国家也形成了批量生产铝合金车体的规模。

但是,我国对铝合金型材结构的车体研究工作开展相对较晚。1958 年,我国唐山机车车辆厂研制出了第一辆铝合金(2Al2T4)客车;1959 年,四方机车车辆厂(现南车四方机车车辆股份有限公司)最早将铝合金用于车体上的轻量化尝试工作,成功试生产了一系列混合结构的轻快列车,其车体主要由钢材和铝材共同组成,通过铆接和焊接的方式连接两种材料;1989 年,中国北车集团(长客股份)率先研制成功我国第一辆铝合金车体。1996 年,随着 ICE2 型铁路封闭式型材结构铝合金车体的技术开发,该单位又在铁道部的组织下成功制造出了中国第一台型材混合结构铝合金车体(中华之星号),并使用大量自动焊接设备对车体上的铝合金底架、车顶和侧墙进行连续焊接,客观上促进了国内企业对车辆用铝合金材料的研究和开发。但是,该车体所用的大型空心铝型材大多由德国企业直接进口,焊接生产线等相关条件当时还没有完全具备。

2001 年,长客股份公司又建成了国内第一条铝合金车体自动化焊接生产线,并利用国产铝型材先后开发研制了广州二号线地铁车辆、深圳一号线地铁车辆、长白山号动车组、武汉轻轨车辆和重庆单轨车辆等。仅用一年时间,中国就具备了铝合金车体生产的硬件条件和批量生产能力,使铝合金车体更广泛地应用于我国的相关铁路干线。重庆西南铝业(集团)公司、东北轻合金厂、天津铝厂、辽原麦达

斯、山东丛林、山东龙口铝厂等相关企业也都投入了大型挤压设备,提高了大型铝型材的生产能力。天津铝型材厂和德国 CORRUS 合作,进行实验和批量生产型材,取得了可喜的成果,成功为德国出口铝型材。其中,重庆西南铝业(集团)公司依托国内第一条车厢用铝合金特种型材生产线(2001 年 5 月建成),通过艰苦攻关与技术改造,突破了一系列的关键技术,具备了加工特种型材和大型薄壁管材的生产能力(约 6 000 吨/年),目前,该集团已成为国产地铁铝合金型材的定点加工厂,为铝合金车体国产化奠定了良好的基础。

直至目前,铝合金车体随着技术的不断进步主要经历了三个发展阶段。

1. 板梁结构阶段

其机车用铝合金主要是以 5083 (Al - Mg 系) 和 7N01 (Al - Zn - Mg 系) 合金为主导。例如,1980 年,日本采用日本轻金属株式会社等研发的薄壁宽幅型材,生产了运行速度为 210 km/h 的高速列车,该车车体主要采用 5083 合金板材、7N01 型材及部分 7N03 合金。但是,采用该结构制造的铝合金车体平整度较差,且对机车的整体减重效果不明显,这是由于该车体结构在焊接过程中易产生较大的变形,影响车体外观平整性,且为了保证较高的结构刚度只能增加板材厚度和质量。

2. 混合结构(板梁和型材)车体阶段

其主要是以的 6N01 (Al - Mg - Si 系) 合金为主,该合金挤压性能较好,更适合于加工生产机车用中空型材及大宽幅的薄板(带筋)。西欧等国在轨道车辆制造业中广泛采用 6005A (6N01) 材料制造列车车体,采用板梁和型材混合结构,可大量节约型材开模费,降低车体制造成本。但是,该结构的加工工艺相对比较烦琐,板梁部分需采用电阻焊工艺,型材连接采用气体保护电弧焊工艺。目前,世界各发达国家(除日本)基本上已经不再开发此类结构的机车车体。

3. 闭式型材结构(或开闭式混合结构)阶段

其生产制造工艺较前两者简单方便,制造的机车车体平整度高,刚度大。目前,该结构及产品已为世界很多国家竞相采用。

需要说明的是,上述机车用铝合金型材在挤压成型后必须要经过热处理,达到 T5(人工时效)或 T6(固溶处理 + 人工时效)的组织状态和力学性能。

我国在机车用铝合金型材的研制开发工作起步相对较晚,且随着铁路客运量的日益增大和列车速度的提高,机车制造领域必然将面临着寻找强度高、挤压性好、成型性好、焊接性能好的机车用国产化铝合金的问题。因此,开展该类铝合金的热处理工艺、板(型)材的成型技术、表面改性手段以及内部组织与力学性能关

系等方面的研究工作,从而促进现代化铁路车辆轻量化发展,具有十分重要的现实意义。

目前全世界已投入到商业运营中的车辆有 30 000 多辆,铁路运输业的发展对铁道车辆提出了越来越高的要求,在确保车体强度、刚度的前提下,在保证运行安全和具有必要的使用寿命的基础上,尽量实现车体承载结构的轻量化是十分必要的,不仅可以降低制造材料的使用成本,提高机车的整体运行速度,同时也有助于减少机车的牵引功率,节省运行能量,提高机车的密封性,减小机车行驶过程的振动现象,延长机车的服役年限与主要构件的使用寿命,降低轨道运营过程中的维修费用。

随着现代铁路交通运输业的迅猛发展,铁道车辆(尤其是高速列车、地铁列车等轨道列车)的轻量化在全世界范围内都呈现出了良好的发展趋势,已然成为促进铁道运输现代化的最重要因素之一。众所周知,仅仅通过对机车车体结构本身的改造与设计(如采用流线型外形等),只能在一定程度上减轻车体的质量。由于这类方法对机车车体的减重能力十分有限,因此,要做到轻量、高速,最好的办法就是减轻车体自身质量。随着铝合金制造技术的日趋成熟,可实现其型材的大型宽体化,制造铝合金车体所需的工作量较钢制车体大大减小,因此生产制造铝合金车体是轨道车辆发展的必然趋势。

综上所述,铝合金车体的优点如下:

- (1) 采用了高强度的铝合金型材结构,车体的比刚度大,安全性高;
- (2) 铝合金车体自重小,牵引动能的消耗低,最大限度发挥机车功率;
- (3) 铝合金表面钝化,耐腐蚀性好,维护成本低;
- (4) 铝合金车体回收利用率高,材料损耗少,环境污染小;
- (5) 铝合金型材结构易于实现自动化,制造加工效率较大,车体质量高;
- (6) 铝合金型材有利于封闭隔音,车体运行噪音小,平稳性好。

1.4 常用表面处理技术

表面处理技术通常是指通过某种方法(如电镀、热喷涂、气相沉积、阳极氧化等)改进工件的表面性能(如耐蚀性、耐磨性、装饰性等)的处理工艺,是一门涉及多个学科的综合性技术。可以通过涂覆、氧化、沉积、改性以及复合处理等手段改变工件表面的组织结构、成分组成、表面形态以及应力状态,使其表面性能优于基体材料,赋予工件在使用过程中所需的某种机械性能(耐磨、抗蚀、高硬度等)、物理性能以及装饰性等。近年来,随着工业技术的高速发展,铝及其合金在航空、航

天、汽车、运输、建筑等各领域的应用越来越多,其表面处理技术及方法日益引起了人们的关注,如化学氧化、阳极氧化、微弧氧化、电镀、热喷涂、气相沉积、激光改性等。

1.4.1 化学氧化法

化学氧化处理是通过调整工艺参数(温度、浓度、预处理等),使溶液中的活性氧和金属发生氧化反应,从而在工件表面获得不溶性氧化膜的工艺。化学氧化工艺流程一般包括:预处理(机械抛光→化学除油→清洗→浸蚀→清洗→出光→清洗)、化学氧化、后处理(清洗→热水烫→晾干→烘烤)三个过程。

其反应机理如下:



氧化溶液主要由氧化剂、活化剂构成。其中,后者主要作用是溶解铝合金表面的氧化膜,使其形成能够保证氧化膜不断生长的孔隙结构,从而促进膜层的增厚过程。氧化溶液中一般也需要加入少量的添加剂。添加剂一般由稳定剂和络合剂组成,起到改进溶液电化学性能或改善氧化膜层质量的作用。另外,为进一步改进膜层的表面质量,通常在溶液中加入润湿剂、光亮剂或针孔抑制剂等改良剂。目前,铝合金化学氧化液分为碱性氧化法和酸性氧化法两大类,而制备的膜层主要有铬酸盐膜、氧化物膜、磷酸盐膜、铬酸酐-磷酸盐膜等。

化学氧化法工艺操作容易,生产设备简单,不需要电能,成本低,生成速度快,氧化膜厚度可达 $4\text{ }\mu\text{m}$,比自然氧化膜厚 $100 \sim 200$ 倍,可单独作防护层或涂装底层。化学氧化膜层质地软、着色难,装饰性不好,耐磨性能和抗蚀性能均低于阳极氧化膜,承载场合容易破坏,因此其用途有一定的局限性,但是其具有较好的吸附能力,可作为涂漆前处理,防止膜下腐蚀。

1.4.2 阳极氧化法

阳极氧化工艺的原理实质上就是水电解的过程。将铝合金制品放入电解液中作为阳极,阴极一般选用在电解溶液中化学稳定性高的材料(铅、不锈钢、铝等),外加电流作用在阳极表面生成氧化铝薄膜。阳极氧化过程中阴极上的电极反应为 H^{+} 得到电子而生成氢气。阳极上反应的电极反应主要包括:

(1) OH^- 失去电子而析出活性较强的原子氧;

(2) Al 原子失去电子生成 Al^{3+} 。

由于上述反应生成的原子氧的氧化能力很强,因此它会与 Al^{3+} 发生反应,形成 Al_2O_3 氧化膜,并放出大量热量。

阳极氧化所采用的电源形式主要有直流、交流、交直流叠加、方波脉冲等几种。其中,直流电源模式只在早期有所使用,氧化膜的生长速度较慢,也不如其他模式所获膜层的性能优异。

近年来,研究者使用脉冲和直流叠加电源模式制备铝合金阳极氧化膜,获得了更快的膜层生长速度及更优异的膜层性能。铝及铝合金阳极氧化的工艺流程如下:

挂架→化学脱脂→清洗→中和→清洗→抛光→
清洗→阳极氧化→清洗→封闭→机械光亮→检验

常用的阳极氧化法主要有草酸法、铬酸法、磷酸法、有机酸法和混合酸法,且阳极氧化溶液大多为酸性(多为含氧酸体系)。其中硫酸法、草酸法和混合酸法较为普遍。常用添加剂有酒石酸、三乙醇胺、甘油、乳酸、苹果酸等。

1.4.3 电镀

电镀是把待镀工件置于电解质溶液(含有欲镀金属的盐)中作为阴极,以镀层金属作阳极,并在外电流的作用下,利用电化学阴极还原方法,使镀液中阳离子在金属表面沉积出来,形成镀层的一种表面处理方法。为了保持阳离子的浓度不变,电镀液主要采用含有镀层金属离子的水溶液、有机溶液和熔融盐,前两者又被称为湿法电镀。

电镀过程主要发生在电极界面处,阴极附近发生电荷转化与离子消耗,欲镀金属的阳离子在阴极表面被还原,从而形成相对均匀、牢固的表面镀层。一般来说,除取决于镀层金属的固有性质外,电解液组成、工艺条件、预处理质量、基体材料表面状态等也是影响镀层结构的主要因素。

由于铝原子与氧原子的亲和力比较大,并且易于钝化,通常采取介入预覆层(浸锌层、镀镍层、镀铜层等)手段及活化处理方法,使其表面可以更容易地电镀上所需的金属镀层,再通过镀后热处理等措施,更好地提高镀层的结合力。电镀工艺设备比较简单,操作条件易于控制,镀层厚度范围相对较宽,可以改善工件制品的外观,改善材料的抗蚀性、耐磨性、表面硬度、焊接性和装饰性等,以及赋予镀件其他一些特殊的性能。

另外,电镀所需原料取材广泛,镀层成本低,在航空、航天、石油化工、机械、汽车等各工业领域中被广泛应用,并发挥着极其重要的作用。但是,电镀环保性较差,工艺过程中会产生废液,污染环境,故具有一定程度的局限性。

1.4.4 热喷涂

热喷涂技术是利用热源(如气体燃料、液体燃料、等离子弧、激光等)将喷涂材料(如金属、陶瓷、氧化物、碳化物、塑料等)熔化,再借助焰流、高速气流将其雾化,并在高速气流的带动下使粒子撞击预处理的基材表面,冷凝沉积后形成具有某种功能的涂层的加工方法。

1. 过程

从喷涂材料进入热源到形成涂层,喷涂过程一般经历四个阶段:

- (1)喷涂材料熔化阶段;
- (2)熔滴雾化阶段;
- (3)飞行阶段;
- (4)碰撞阶段。

2. 分类

(1)按热源种类分类

热喷涂工艺按热源种类不同,又可分为燃气法(火焰喷涂/焊、爆炸喷涂、超音速喷涂等)、气体放电法(电弧喷涂、等离子体喷涂/焊)、电热法(感应加热喷涂、线爆炸喷涂、电容放电喷涂等),以及激光喷涂等。热喷涂涂层是由无数变形粒子互相交错堆叠在一起组成的层状结构,其中的颗粒与颗粒之间、变形颗粒与基材表面之间互相咬合。因此,涂层的性能具有一定的方向性。热喷涂涂层的结合强度既包括涂层与基材之间的结合力,也包含涂层中颗粒与颗粒之间的结合状况。

(2)按结合形式分类

热喷涂工艺按结合形式可分为机械结合、物理结合、冶金-化学结合等,也可分为喷涂和喷熔两种技术。

采用合理的热喷涂技术规范,可以在铝及铝合金的表面获得性能优异的涂层材料,提高其表面耐磨性、耐腐蚀性,但是膜层与基体的结合强度相对较低。

1.4.5 激光表面改性

激光表面改性技术主要包括激光熔覆、激光表面重熔、激光表面合金化等。

1. 激光熔覆

激光熔覆是把熔覆材料(多为粉体)预先放置在基体材料表面(或用机械装置实现粉体的同步送给),再用设定好的功率、速率等工艺参数的激光源对其进行照射,使其与基体材料共同发生熔化与快速凝固,从而在材料表面获得与之呈冶金结合的表面层,显著增强其表面耐磨性。常用于激光熔覆的粉末材料主要有镍基、钴基、铁基、WC 型等自熔性合金粉末和 Co - Mo, Ni - WC, Ni - Al 等复合粉末。

2. 激光表面重熔

激光表面重熔是利用能量高度集中的激光束按一定速率和角度对工件表面进行快速扫描,而工件表面的金属薄层在高能量的作用下迅速发生局部熔化,随着激光束的移动,激光束在某个位置的停留时间非常短,因此,局部熔化的金属会快速凝固,激光重熔区的显微硬度及其他力学性能得到大幅度提高。

3. 激光表面合金化

激光表面合金化是利用激光对工件表面进行渗氮、渗碳等处理,改变该合金的表面化学组成与结构,从而实现其表面合金化,提高与改善其基材的硬度和耐磨性能。

1.4.6 离子注入法

离子注入技术是一种利用被加速的高能离子束流使注入元素与固体表层发生非热平衡相互作用的表面处理技术。这种技术不受基体与增强离子固溶度和扩散系数的影响,能够获得非平衡结构的特殊物质,可显著提高基体的硬度和耐磨性。刘洪喜等对铝合金进行离子渗氮强化,获得的强化表面显微硬度是未强化试样的 1.4 倍,且磨损失重降低了 75%,同时还缓解了铝合金在摩擦过程中严重的黏着磨损。汤宝寅等在不同温度下对铝合金进行了氮、氧离子注入。结果表明所获得的硬质层提高了铝合金表面耐磨性能,较单纯氮离子注入硬度提高了 3 倍。可见离子注入技术大大提高了金属表面的耐磨性和耐蚀性。

1.4.7 微弧氧化法

在阳极氧化基础上发展起来的微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO),又被称为等离子体氧化或阳极火花沉积技术,是近年来兴起的一种在金属表面原位生长陶瓷膜的新工艺。微弧氧化技术主要适用于铝、钛、镁、锆、铌及其合金等阀金属材料,它突破了传统阳极氧化的电压局限,将工件置于强电场的电解质溶液中而发生微弧放电,所产生的高温高压使微区的金属原子与溶液中的氧原子结合生成一层以氧化物为主要成分的陶瓷层。在铝合金表面通过微弧氧化技术获得的氧化陶瓷膜的性能优势十分明显(远优于普通硬质阳极氧化膜),膜厚度最大可达到300 μm ,绝缘电阻大于100 $\text{M}\Omega$,硬度甚至达到2 500 $\text{HV}_{0.2}$,从而极大地改善了工件表面的耐磨性、耐腐蚀性、绝缘性等。该技术所获陶瓷膜与基体结合牢固,致密均匀;另一方面,该工艺受工件形状影响比较小,工艺操作简单,处理过程可在常温下进行,工件处理能力强,生产效率高。用于微弧氧化处理的溶液无环保限制型元素加入,基本可实现无排放,对环境的污染相对较小。

7N01 铝合金是理想的中强可焊铝合金材料,具有较高的焊缝质量,可用于机车车体的端面梁、车架枕梁、底座等受力承载构件和加强件,但其在大气中自然形成的非晶态氧化膜较薄,易发生磨损和腐蚀现象,无法满足服役条件下的使用要求。通过微弧氧化处理技术可以提高该合金的表面性能,改善铝合金工件表面的耐磨耐蚀性能。目前,我国关于7N01等机车用铝合金的研究报道还很少,大多是针对其热处理技术、腐蚀性能、焊接性能的研究,有关该合金表面改性方面的研究工作涉及较少。因此,7N01 铝合金表面微弧氧化处理工艺的研究对于我国机车生产加工企业及相关行业领域具有重要的理论意义和应用价值。