

Effects of silicon in Al alloy anodising

Effetti del silicio sull'anodizzazione di Al

E. Costa, E. Ferri, Cermet, call@cermet.it

Introduction

Anodising is an electrolytic process mainly aimed at providing corrosion protection. The surface oxide layer, which develops during this treatment, is noticeably affected by the alloy elements that cause secondary and tertiary phases.

The aluminum alloys most commonly used for permanent mold casting and die casting processes have silicon as the main alloy component [1]. This element is available in a solid solution with the aluminum in very low percentages (0.05%at. at 300 °C), consequently the microstructure of alloys having a high silicon content consists of an Al primary phase and an Al-Si secondary eutectic phase. This secondary phase generally affects the anodized layer growth.

Silicon influence

During the anodizing, the aluminum matrix is dissolved by the electrolyte and originates Al³⁺

How to obtain an anodic film that guarantees corrosion resistance for alloys with a high silicon content

Come ottenere un film anodico che garantisca resistenza alla corrosione per leghe ad alto contenuto di silicio

ions which, binding with oxygen, produce Al₂O₃. In this way, eutectic silicon particles are discovered and are absorbed by the anodic layer.

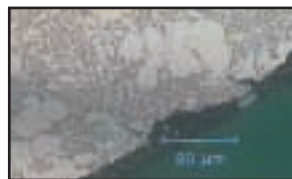
If the anodizing time increases, the silicon volumetric fraction inside the anodic layer increases, with consequent closing or deformation of the pores.

In order to obtain a corrosion resistant anodic film, a microstructure characterised by small grains must be obtained. Composition



1-2) Sections of anodic layers on 46100 (12% Si) Al alloys analyzed under the SEM.

Sezioni di strati anodici su lega di Al 46100 (12% Si) analizzate al SEM.



3-4) Defects that can be found in the anodic layers of a 46100 alloy. Difettologie riscontrabili in strati anodici di una lega 46100.

maria di α -Al ed una fase secondaria eutettica data da Al-Si. Questa fase secondaria ha effetti nefasti sulla crescita dello strato anodizzato.

Meccanismi d'azione

Durante l'anodizzazione, la matrice di alluminio viene disciolta dall'elettrolita per dare origine a ioni Al³⁺ che, legandosi all'ossigeno, producono Al₂O₃. In questo modo, vengono scoperte le particelle di silicio eutettico, che vengono inglobate nello strato anodico.

All'aumentare del tempo di anodizzazione cresce la frazione volumetrica di silicio all'interno dello strato anodico, con conseguente chiusura o deviazione dei pori che lo caratterizzano.

Per ottenere un film anodico che garantisca resistenza alla corrosione si deve ottenere una microstruttura caratterizzata da grani di piccole dimensioni.

La dimensione e la forma dei grani e delle dendriti [2] variano, a parità di composizione, in base alle velocità di raffreddamento del pezzo.

L'accrescimento del film d'ossido avviene seguendo la morfologia del metallo base.

Con diametri <5 μ m, le particelle di fase secondaria vengono

Introduzione

L'anodizzazione è un processo elettrolitico che ha principalmente lo scopo di proteggere dalla corrosione le leghe di alluminio.

Lo strato di ossido superficiale che si sviluppa durante questo trattamento risente notevolmente degli elementi di lega che danno origine a fasi secondarie e terziarie.

Le leghe di alluminio maggiormente usate per processi fusori presentano come elemento principale di lega il silicio [1]. Questo elemento si trova in soluzione solida con l'alluminio in percentuali molto basse (0,05%at. a 300 °C), di conseguenza la microstruttura di leghe ad elevato contenuto di silicio è composta da una fase pri-

References

1. I. Tsangarakis-Kaplanoglou, S. Theohari, Th. Dimogerontakis, Yar-Ming Wang, Hong-Hsiang Kuo, Sheila Kia, Effect of alloy types on the anodizing process of aluminium, Surf. & Coat. Tech. 200 (2006) 2634-2641
2. L.E. Fratila-Apachitei, H. Terry, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Duszczyk, L. Katgerman, Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers, Electrochimica Acta 49 (2004) 1127-1140
3. X. Jian, T.T. Meek, Q. Han, Refinement of eutectic silicon phase of aluminium A356 alloy using high-intensity ultrasonic vibration, Scripta Materialia 54 (2006) 893-896

being equal, size and shape of grains and dendrites [2] change according to the cooling velocity of the cast piece. Oxide film development occurs according to the base metal morphology. If the grains have a diameter below 5 µm, the secondary phase particles are absorbed within the anodic layer, which appears continuous. In particular, in presence of the eutectic phase, the interfaces between the oxide layer and the base metal assume an undulated trend; this phenomenon occurs as the presence of the eutectic silicon locally diminishes the quantity of dissolved aluminum, with consequent lowering of the oxide thickness. With regard to particles with diameters ranging from 5 to 20 µm, the anodic layer is still capable of absorbing the Si but the thickness is greatly reduced, the speed of growth diminished and the undulated trend of the oxide increases. For Si particle sizes greater than 20 µm, the velocity of dissolution of the primary aluminum around the particles decreases so greatly, that metallic aluminum may be found under the particle absorbed in the anodic layer. The influence of the silicon dimension on layer development is indicated in Table 1.

Technological developments
Several methods [3] have been developed to obtain these mi-

Table 1 - Anodic layer trend in the presence of secondary phase
Andamento dello strato anodico in presenza della fase secondaria

Secondary phase sizes / Dimensioni della fase secondaria	x < 5 mm	5 mm <x< 20 mm	x > 20mm
How the anodic layer appears	Continuous and well bound layer; particles are englobed in the film and make its trend undulatory	Continuous layer, with irregular trend; particles are englobed in the film	The layer may show discontinuities; particles cause clear damages on the film
Come si presenta lo strato anodico	Strato continuo e ben adeso; le particelle vengono inglobate nel film, causandone l'andamento ondulatorio	Strato continuo, ma con andamento irregolare; le particelle sono inglobate nel film	Lo strato può presentare discontinuità; le particelle causano danni evidenti al film

crostructure characteristics; the most used is a chemical method, by adding elements such as sodium, strontium, antimony, potassium, calcium and barium, which are identified as modifiers, to the casting bath. The addition of these elements results in a Si fine microstructure that may also be obtained by modifying the cooling velocity, without the addition of any element. One of the most advanced techniques produces quite fine Si particles, by combining casting bath superheating with ultrasounds applied after the die pouring so as to obtain a large spheroid primary aluminum phase, bordered by the eutectic phase, with Si particle size below 5 µm.

A complete version of the article is available on www.aluplanet.com

inglobate nello strato anodico, che si presenta continuo. In particolare, in presenza della fase eutettica, le interfacce tra lo strato di ossido e il metallo base assumono un andamento ondulato, in quanto la presenza del silicio eutettico riduce localmente la quantità di alluminio disciolto, comportando la riduzione dello spessore dell'ossido. Per particelle con diametri che vanno dai 5 ai 20 µm, lo strato anodico è ancora in grado di inglobare il Si ma lo spessore viene ridotto notevolmente, la velocità di crescita risulta diminuita e aumenta l'andamento ondulatorio dell'ossido. Per dimensioni del Si superiori ai 20 µm, la velocità di dissoluzione dell'alluminio primario attorno alla particella si riduce a tal punto che sotto la particella inglobata nello strato anodico si

può trovare alluminio metallico. L'influenza della grandezza del silicio sulla crescita dello strato viene schematizzata nella Tabella 1.

Tecniche innovative
Per ottenere queste caratteristiche microstrutturali sono state sviluppate diverse metodiche [3]; il procedimento maggiormente usato è di tipo chimico, aggiungendo al bagno di fusione elementi come sodio, stronzio, antimonio, potassio, calcio, bario, che vengono identificati come modificatori. Questa addizione porta ad ottenere una microstruttura fine del Si, a cui si arriva anche agendo sulla velocità di raffreddamento senza l'aggiunta di alcun elemento. Una delle tecniche più all'avanguardia permette il raggiungimento di particelle di Si adeguate finemente, combinando il surriscaldamento del bagno fuso agli ultrasuoni applicati dopo la colata nello stampo, in modo da ottenere una fase di alluminio primario sferoidale di grandi dimensioni, al cui bordo si trova la fase eutettica, con dimensioni delle particelle di Si inferiori ai 5 µm.

La versione completa dell'articolo è disponibile sul portale www.aluplanet.com

CALL PROJECT

The CALL (Centre for innovation in the application of light alloys) project, co-ordinated by Cermet, aims to draw attention to the extent to which the increasingly vast use of products in light alloy is a key topic for the manufacturing industry and strategically important for maintaining competitiveness. Its main goals are:

- to gather and transfer information on the development of applications of light alloys in various contexts;
- to create professional profiles on light alloy technology;
- to sustain product and process innovation by means of suitable support to design and testing in order to create the ability to effect the autonomous assessment of the potential for using emerging technologies and materials;
- to set up a recipient body for the demand from companies for innovation in the field of light alloys. The body shall be authoritative and well referenced for access to national and community programmes for incentivating industrial innovation, thanks also to the recovery of the visibility of the ISML mark.

For more information: call@cermet.it.

PROGETTO CALL

Il progetto CALL (Centro per l'innovazione nell'applicazione delle leghe leggere) intende richiamare l'attenzione su quanto l'uso sempre più vasto di prodotti in lega leggera rappresenti un tema chiave per l'Industria manifatturiera, di importanza strategica per il mantenimento della competitività. Gli obiettivi del progetto sono i seguenti:

- raccogliere e trasferire le informazioni sugli sviluppi applicativi delle leghe leggere ai diversi ambiti applicativi;
- creare profili professionali specializzati sulle tecnologie delle leghe leggere;
- sostenere l'innovazione di prodotto e di processo, attraverso opportuni supporti alla progettazione e al testing, per garantire capacità di valutazione autonoma sulle potenzialità di impiego di tecnologie e materiali emergenti;
- costituire un soggetto collettore della domanda delle imprese per l'innovazione nel campo delle leghe leggere, autorevole e referenziato per l'accesso ai programmi nazionali e comunitari di incentivazione dell'innovazione industriale, grazie anche al recupero della visibilità del marchio ISML.

Per informazioni: call@cermet.it.