

铝合金硫酸阳极氧化+局部硬质阳极氧化工艺研究

冯 阁 吴风岭 韦亚琳
新航集团 河南新乡 453000

摘 要: 针对某些材料为2A12的硫酸阳极氧化后局部需要进行硬质阳极氧化的零件, 提出了改变硫酸阳极氧化的氧化时间和槽液温度, 提高膜层致密性, 再采用重铬酸盐封闭和镍盐封闭对阳极氧化膜层进行封孔, 然后经局部机加工后直接进行硬质阳极化的工艺方法。经过试验验证和加工生产, 本方法的加工质量和生产效率均优于传统的采用油封闭和涂漆绝缘的工艺方法, 且硬质阳极氧化后, 零件的阳极氧化膜层经过中性盐雾试验336小时, 无腐蚀现象。
关键词: 阳极氧化时间; 阳极氧化槽液温度; 膜层致密性; 双重封闭

Study on anodic oxidation of aluminum alloy with sulfuric acid and local hard anodic oxidation

Ge Feng, Fengling Wu, Yalin Wei
Aviation Industry of China (AVIC) Sia Group, Xinxiang Henan 453000

Abstract: In view of some materials of 2 a12 sulfuric acid anodic oxidation after local need for parts of hard anodic oxidation is put forward to change the sulfuric acid anodizing oxidation bath temperature and time, improve the membrane layer density, again USES the bichromate closed and nickel salt sealing of anodic oxide film layer hole sealing, then directly after partial machining hard anodization process method. After testing and processing production, the processing quality and production efficiency of this method are better than the traditional process method of oil sealing and paint insulation, and after hard anodic oxidation, the anodic oxidation film of the parts has been tested for 336 hours by neutral salt spray, and no corrosion phenomenon.

Keywords: Anodic oxidation time; Anodic oxidation tank temperature; Film density; Double closure

一、前言

航空航天领域, 铝合金应用广泛, 为提高铝合金的耐腐蚀性和耐磨性, 铝合金零件多采用硫酸阳极化和硬质阳极化的表面处理, 近年来, 为了兼顾铝合金的耐腐蚀性和耐磨性, 越来越多的零件采用硫酸阳极化+局部硬质阳极化的工艺方法进行表面处理, 此工艺的常工艺方法为: 铝合金零件硫酸阳极氧化→机加工去除需要进行硬质阳极氧化区域的硫酸阳极化膜层→对零件硫酸阳极氧化区域进行绝缘漆绝缘→对零件进行硬质阳极氧化处理→去除绝缘漆。

本方法的缺点为: (1) 绝缘漆漏涂部位在硬质阳极氧化过程中阳极化膜层容易被击穿, 即硫酸阳极氧化膜层在硬质阳极化过程中被酸液溶解, 然后被电流击穿, 进而生成了硬质阳极化膜层, 废品率高; (2) 在绝缘漆的调制和涂绝缘漆的过程中, 会挥发有毒的气体, 对人体造成危害; (3) 生产效率低, 绝缘漆涂覆之后, 通常需要至少要经历8个小时的干燥, 漆层干燥后, 还需对漆层的边界进行修整, 修整完毕后方可进行下道的硬质阳极化工序, 同时退除绝缘漆也需要至少4个小时的时间。如图1, 某零件材料为2A12, 要求内表面硬质阳极氧化(25-40) μm , 其余表面硫酸阳极化, 采用的工艺流程为: 零件整体硫酸阳极化→机加工→图绝缘漆保护→硬质阳极化→去除绝缘漆, 硬质阳极化后, 硫酸阳极化面被击穿, 此零件的加工合格率只有30%左右, 严重影响零件的质量和交付周期。

作者简介: 冯阁(1988.12.25), 性别: 男, 民族: 汉, 籍贯: 河南新乡, 大学本科学历, 工学学士学位, 工程师, 主要从事金属表面处理相关工作, 现为新航集团116厂表面处理工艺员。

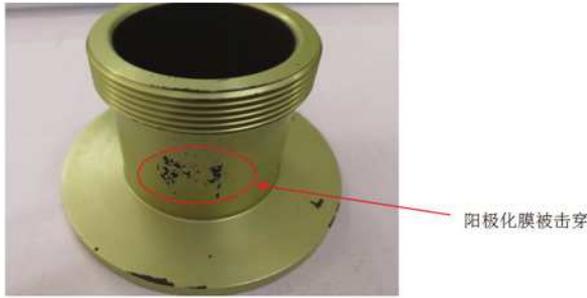


图1

本篇文章主要是通过研究硫酸阳极化参数对膜层的影响,进而调整槽液温度和硫酸阳极化时间等工艺参数,再采用重铬酸盐封闭和镍盐封闭对阳极氧化膜层进行封孔,然后经局部机加工后直接进行硬质阳极化的工艺方法,提高此类零件的一次加工合格率,消除绝缘漆对人体危害,缩短加工周期。

查阅国外技术资料,目前主要通过双重封闭来提高膜层的耐蚀性。

查阅国内技术资料,针对此类工艺,多数厂家采用绝缘漆或者浸蜡的绝缘方法保护硫酸阳极氧化膜层,舒伟发针对此类工艺,曾做过与本文类似的研究,但采用的材料为6061,针对硬质阳极化时工艺性更差的2A12材料,未给出解决方案,且采用的工艺流程对电源要求较高,需具备恒流转恒压功能,通用性不强。

二、试验及改进措施

1. 理论分析

2A12材料的铝合金零件,在进行硫酸阳极氧化+局部硬质阳极氧化的工艺时,阳极化膜层被击穿,即硫酸阳极氧化膜层上生成硬质阳极氧化膜层,实际上是在进行硬质阳极氧化工艺时,绝缘漆漏涂部位的硫酸阳极氧化膜层出现了局部导通(绝缘性不好)现象,抛开机加工破坏阳极氧化膜层不谈,硫酸阳极氧化膜层出现局部导通现象的原因主要有:

- a. 硫酸阳极氧化膜层孔隙率大;
- b. 硫酸阳极氧化膜层封闭效果差;
- c. 硫酸阳极氧化膜层(包括封闭物)在硬质阳极化过程中被酸液溶解,然后被电流击穿,导致零件出现导电现象。

经上分析,要解决阳极化+局部硬质阳极化工艺中出现的问题,主要是解决硫酸阳极氧化产生的以上三个问题,众所周知,铝合金硫酸阳极氧化膜层时多孔型的,其孔隙率的大小与阳极氧化的参数有关,要减小硫酸阳极氧化的孔隙率,需要调整阳极化的工艺参数,而封闭效果与封闭溶液的类型、溶液的浓度、封闭时间等因素相

关;膜层在硬质阳极化过程中溶解进而被击穿,主要与膜层的封闭物和膜层的厚度相关。

我厂沿用的硫酸阳极氧化工艺参数为: H_2SO_4 含量(180 ~ 200) g/L, 槽液温度(19 ± 1) °C, 阳极氧化电压(17 ± 1) V, 升压速率(6 ± 2) V/min, 阳极氧化时间(33 ± 2) min, 重铬酸钾填充温度(95 ± 5) °C, 重铬酸钾填充时间(18 ± 2) min, 重铬酸钾溶度(50 ± 5) g/L。硬质阳极化参数为: H_2SO_4 含量(310 ± 10) g/L, 槽液温度(-10 ~ 0) °C, 电流密度(2 ~ 2.5) A/dm²。

2. 试验材料

试验材料: 2A12 铝合金(GB/T 3191-2010), 主要成分(质量分数, %)为: Cu3.8 ~ 4.9, Mg1.2 ~ 1.8, Mn0.3 ~ 0.9。试片加工结构见图2。

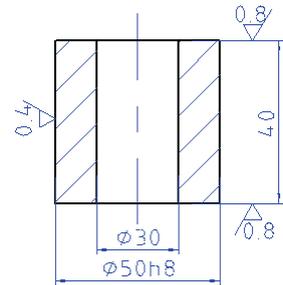


图2

(1) 方案

方案一

整体流程为: 机加工→零件整体硫酸阳极氧化→机加工试片端面→硬质阳极氧化(25 ~ 40) μm。

硫酸阳极化主要加工流程为: 化学除油→热水洗→冷水洗→硝酸出光→冷水洗→碱腐蚀→热水洗→冷水洗→硝酸出光→冷水洗→硫酸阳极化→冷水洗→重铬酸钾封闭→冷水洗→干燥。其中硫酸阳极氧化温度:(16 ± 1) °C, 阳极化时间:(38 ~ 40) min, 阳极氧化电压(17 ± 1) V, 升压速率(6 ± 2) V/min, 重铬酸钾填充温度(95 ± 5) °C, 重铬酸钾填充时间(18 ± 2) min, 重铬酸钾溶度(95 ± 5) g/L。硬质阳极化参数为: H_2SO_4 含量(310 ± 10) g/L, 槽液温度(-10 ~ 0) °C, 电流密度(2 ~ 2.5) A/dm²。针对原有工艺参数, 此方案主要的改变为: 1. 降低了硫酸阳极氧化槽液的温度, 来缩小硫酸阳极氧化膜层的空隙率; 2. 延长了硫酸阳极氧化时间, 来保证硫酸阳极氧化膜层的厚度; 3. 提高了重铬酸钾浓度, 提升封闭效率。

方案二

整体流程为: 机加工→零件整体硫酸阳极氧化→机加工试片端面→硬质阳极氧化(25 ~ 40) μm。

硫酸阳极化主要加工流程为: 化学除油→热水洗→冷水洗→硝酸出光→冷水洗→碱腐蚀→热水洗→冷水洗→硝酸出光→冷水洗→硫酸阳极化→冷水洗→双重封闭(重铬酸钾封闭→冷水洗→ASL镍盐封闭)→冷水洗→干燥。其中硫酸阳极氧化温度:(16 ± 1) °C, 阳极化时间:

(38 ~ 40) min, 阳极氧化电压 (17 ± 1) V, 升压速率 (6 ± 2) V/min, 重铬酸钾填充温度 (95 ± 5) °C, 重铬酸钾封闭时间 (18 ± 2) min, 重铬酸钾溶度 (50 ± 5) g/L, ASL封闭温度 (95 ± 5) °C, ASL封闭时间 (18 ± 2) min。硬质阳极化参数为: H₂SO₄含量 (310 ± 10) g/L, 槽液温度 (-10 ~ 0) °C, 电流密度 (2 ~ 2.5) A/dm²。此方案是在方案一的基础上, 讲重铬酸钾的浓度降到原有水平, 增加了ASL镍盐封闭, 来提升膜层的封闭效果。

3. 性能验收

(1) 硫酸阳极化膜层应完整、均匀、连续, 无击穿现象。

(2) 硬质阳极化膜层厚度满足 (25-40) μm 的范围要求。

(3) 中性盐雾试验336小时后, 硫酸阳极化膜层无腐蚀现象。

三、试验结果与讨论

方案一试验试片见图3, 方案二试验试片见图4, 采用金相法测量硬质阳极化膜层厚度, 按GJB150.11对试片进行中性盐雾试验336小时, 试验结果见表1



图3



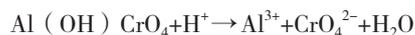
图4

表1

方案	外观	硬阳膜厚度 (μm)	中性盐雾试验 336h
方案一	阳极化膜层被击穿且有起粉现象	30.5 ~ 33.4	腐蚀
方案二	无击穿现象, 膜层完整	34.2 ~ 36.8	无腐蚀

方案一降低了槽液温度, 延长了硫酸阳极化时间, 提升膜层的致密性的同时, 保证了膜层厚度, 增加了重铬酸钾的浓度, 提升了硫酸阳极化膜层的封闭效果, 但是在硬质阳极化时, 重铬酸钾封闭产物碱式铬酸铝 (Al (OH) CrO₄) 和碱式重铬酸铝 (Al (OH) Cr₂O₇) 会发生

溶解, 导致硬质阳极氧化后, 硫酸阳极氧化膜层出现了轻微起粉且有局部击穿现象, 封闭产物在硬质阳极氧化溶液 (硫酸溶液) 中溶解方程式如下:



方案二降低了槽液温度, 延长了硫酸阳极化时间, 在重铬酸钾封闭后增加了ASL (镍盐) 封闭, 双重封闭保证了硫酸阳极化膜层的封闭效率, 同时消除了填充产物在硬质阳极化槽液中的溶解现象, 硬质阳极化后硫酸阳极化膜层完整, 度和中性盐雾试验均达到了要求。

四、结束语

1. 针对2A12材料的铝合金零件, 确定了硫酸阳极氧化+局部硬质阳极氧化的工艺参数及工艺流程: 机加工→零件整体硫酸阳极氧化 (降低槽液温度, 延长阳极氧化时间, 采用双重封闭)→机加工→硬质阳极氧化 (25-40) μm。

2. 采用双重封闭的方法代替了原有的绝缘漆绝缘, 提升了零件一次交检合格率 (文中开头提到的零件, 一次交检合格率提升至了90%以上) 和加工效率 (工艺流程时间减少24h), 同时消除了绝缘漆的挥发对人体的危害。

3. 解决了硫酸阳极氧化+局部硬质阳极氧化工艺中硫酸阳极氧化膜层被击穿的问题。

参考文献:

- [1]《中、俄双方表面处理工艺对比分析手册》[M].北京: 中、俄双方表面处理工艺对比分析手册编写委员会, 2001
- [2]《铝合金表面氧化问答》[M].北京: 化学工业出版社, 2014
- [3]《重要无机化学反应》[M].上海: 上海科学技术出版社, 1982
- [4]《电镀工实用技术手册》[M].江苏: 江苏科学技术出版社, 2004
- [5]《电解和化学转化膜》[M].北京: 轻工业出版社, 1987
- [6]《电镀工艺手册》[M].北京: 机械工业出版社, 1989
- [7]《电镀实践1000例》[M].北京: 化学工业出版社, 2011
- [8]《简明电镀工手册》[M].北京: 机械工业出版社, 2001
- [9]《无机化学试剂手册》[M].北京: 化学工业出版社, 1960