

铝质主缸的阳极氧化过程质量要素

冯 翊

南方天合底盘系统有限公司 重庆 402760

摘要: 主缸作为液力制动系统的核心，是一个非常关键的安全件，阳极氧化是为了增加其耐磨和耐蚀性，但是阳极氧化的不恰当和不受控的过程，会导致漏油等严重的后果。每个过程环节中的过酸、过碱，都可能使主缸的基材受到腐蚀，而影响氧化膜的生成和质量。导电性和清洗是氧化膜生成的重要控制细节。氧化的各项参数如电流大小、硫酸浓度、铝离子含量会对膜层厚度和粗糙度起着重要的影响，而膜层厚度和粗糙度是阳极氧化过程重要的质量指标。因此研究阳极氧化过程中的各影响因素对于开发稳定的氧化过程有着重要意义。

关键词: 腐蚀、膜层厚度、粗糙度

主缸作为液力制动系统的核心，是一个非常关键的安全件，阳极氧化是为了增加其耐磨和耐蚀性，但是阳极氧化是一个错综复杂的化学过程，一些不恰当的参数选择，和不良的过程控制，会导致膜层厚度过厚或过薄，以及粗糙度不良，最终导致制动早期磨损、漏油，后果非常严重，因此开发一个稳定的氧化过程是非常必要的，这就需要过程开发人员去研究阳极氧化过程中哪些因素会导致氧化不良。

1 阳极氧化的基础信息

1.1 什么是阳极氧化

阳极氧化是一种材料的转换，不同于电镀的过程。基材中的铝离子在材料表面转换成一层氧化层：

- AlMgSi7 主缸的基材
- 转换: Al → Al₂O₃
- 硫酸 (H₂SO₄) 是最常见的用于实现将电子从阴极转移到阳极的的电解液。

阳极处理过程：电流从阴极到阳极

- 阴极 负极: $6H_3O^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2 + 6H_2O$ (减少)
- 阳极 正极: $2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e^-$ (氧化)
- 进一步反应: $2Al^{3+} + 9H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H_3O^+$
- 完全反应方程式: $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$

被氧化的零件是阳极，安装在氧化槽中的铝块是阴极。

1.2 阳极氧化原理

利用电解作用，电流通过时，阴极上放出氢气；阳极上，析出的氧不仅是分子态的氧，还包括原子氧(O)和离子氧。作为阳极上的铝被其上析出的氧所氧化，形成无水的氧化铝膜。

氧化后必须将氧化膜层的细微孔隙予以封闭，经过封闭处理后膜层表面变得均匀无孔，形成致密的氧化膜。

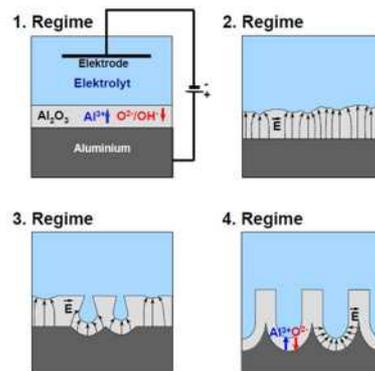
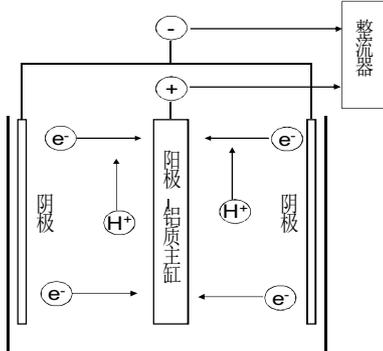


图 1 阳极氧化图解

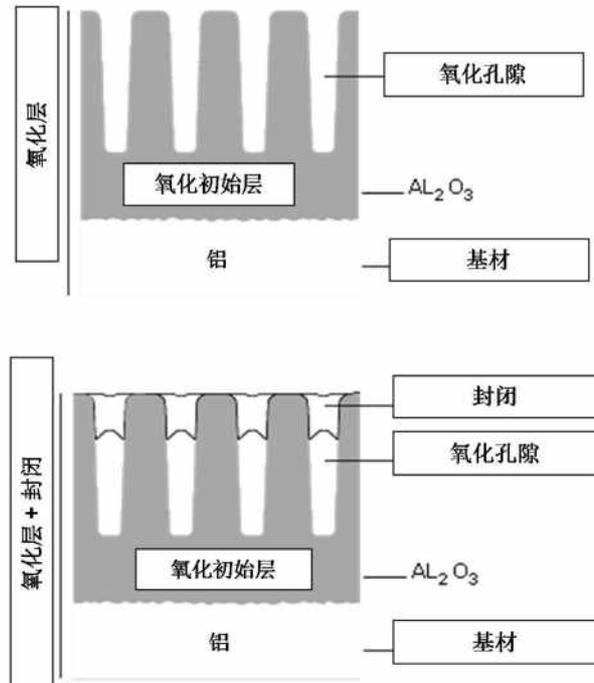


图 2 氧化膜生成图解

2 过程描述

2.1 阳极氧化工艺流程

阳极氧化的重要步骤主要有：脱脂（去污）→清洗→氧化→封闭。严格的清洁度、正确的参数（包括对槽液良好有序的维护）对于获得良好的氧化层是至关重要的。所以量产前所有的氧化过程应该作深入研究和验证。

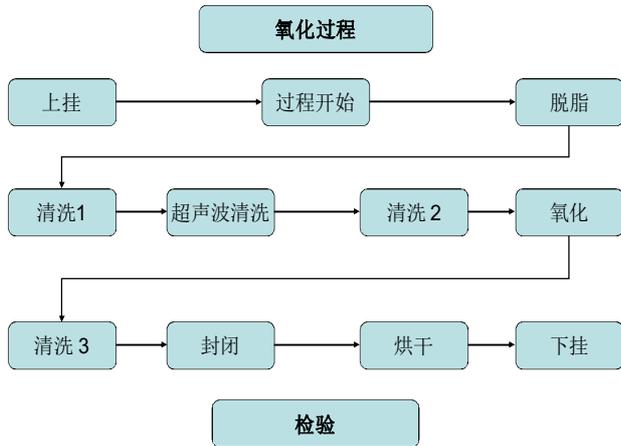


图3 氧化流程图

2.1.1 脱脂（去污）

脱脂的功能是去除零件在机加过程中残留的冷却液、油等物质，确保零件完全被清理，不含这些残余物。在脱脂过程中，应该尽可能地避免泡沫的产生和存在，因为从零件中清洗出来的杂质就混在泡沫里，所以过程中应该经常去清理脱脂槽中的泡沫。脱脂槽通常应该保持 PH 6~9 的弱碱性，因为基材中铝离子的溶解不允许氢氧化钠的存在，而同时高碱性溶液也会溶解基材中的铝离子。脱脂剂的浓度参数与温度必须在前期开发时通过工厂的经验并经过充分的验证确定下来，这是非常重要的，直接影响到脱脂剂的有效性。因此对于脱脂剂的浓度参数与温度是应该被周期性的检查并记录的。

2.1.2 清洗 1

清洗的功能是去除零件在前处理过程中的残留物，虽然可以使用自来水，但是水的质量更能保证清洗的有效程度，所以在清洗过程中更推荐使用纯净水。通常清洗是多级水洗，逆流和溢流结合使用，这样在保证满足产品要求的情况下，可以较好地节约成本，但必须注意控制正确的流量，以确保清洗槽中的水的质量。氧化生产线采用了纯水喷淋，以冲洗掉零件表面的残余物。

2.1.3 超声波清洗

其功能主要是清除零件上的颗粒和有机物，如铁屑、灰尘，在国外的工厂，超声波清洗溶液使用了弱酸。但在国内，超声波清洗往往与、与脱脂合在一起，在脱脂之后会增加硝酸出光的工序，硝酸除了出光还起中和前工序碱性槽液的作用。

2.1.4 清洗 2

清洗掉前工序在零件上的残余物，除了清洗 1 的要求，这个时候对水的质量较之清洗 1 有更高的要求，因此至少要求有一道纯水洗，纯水电导率控制 < 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

2.1.5 阳极氧化

实现合金中的铝转换成铝氧化物（ Al_2O_3 ）的过程。铝合金中的坚硬的共晶体必须被氧化层覆盖，这就要求氧化膜要足够的厚，但是，氧化膜的厚度又将势必造成膜层表面的粗糙度变差，由于主缸的特殊性，其生成的氧化膜必须要满足一定的厚度和粗糙度，这就对确定工艺参数作了很多限制。在 F18 的主缸开发中，虽然膜厚

在规范中要求是 2~10 μm ，但是检测不可能完全覆盖氧化层，为了确保每一处的膜厚都保证在 2 μm 以上，工艺设计时，就按 4 μm 为下限来确定的电流大小。在这个过程中，电流大小，硫酸浓度和溶液中铝含量必须周期的检测和记录，并得到良好的维护。

2.1.6 清洗 3

清洗掉前工序（氧化过程）中在零件上的残余物，除了清洗 2 的要求，纯水的电导率也必须控制得更严，通常要求电导率 < 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

2.1.7 封闭

填充氧化膜孔隙已达到耐蚀的作用。使用纯水封闭，而且必须控制纯水质量，一般要求电导率 < 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，对于高要求的纯水电导率应该频繁检测并记录；对于 10 μm 以内的膜层封闭时间 25 分钟就足够了，温度需要 > 95 $^\circ\text{C}$ ，通常控制在 97 $^\circ\text{C}$ 以上。

2.1.8 烘干

零件必须保证 100% 干燥，烘干温度应该设置在 100~110 $^\circ\text{C}$ ，通常在 > 95 $^\circ\text{C}$ 的温度下，烘干 10~20 分钟就可以了

2.2 影响氧化质量的其他细节

2.2.1 极杠、挂架与极座

挂架与极杠之间的连接需要保证是充分接触，最好是螺钉固定，同时极杠上的腐蚀物（如盐、氧化物等）还应被经常清理，以确保两者之间导电性良好，由于主缸是安全性零件，良好的导电性是保证质量的关键。挂架和销子或挂钩（与零件连接的部分）的材料必须是钛，钛的耐蚀性和导电性是很好的，优于其他材料。

极座与极杠之间的接触面必须清理干净，不允许有腐蚀物（如盐、氧化物等）。为保证导电良好，连接极杠的两边极座都应该是与整流器连接的。曾经有氧化生产线，只有一边的极座连接整流器，生产中层多层出现导电不良，只能靠操作者临时摇晃极杠、或给元宝加水来解决，这些异常已经给质量带来风险和隐患。所以充足的电流和良好的导电性，都需要在硬件上得到保障。

2.2.2 PLC

PLC 的应用是必须的，它避免了人为因素带来的质量隐患，参数自动记录是被机理推荐的，但至少应该有主要参数的显示，并保证有记录。

2.2.3 槽液的维护

必须有相关的设备和人员对过程中的化学参数进行分析监控和记录，对各种化学溶液应该遵循“少添加、勤添加”的原则，好的生产线使用趋势图对槽液的各项指标进行监控。

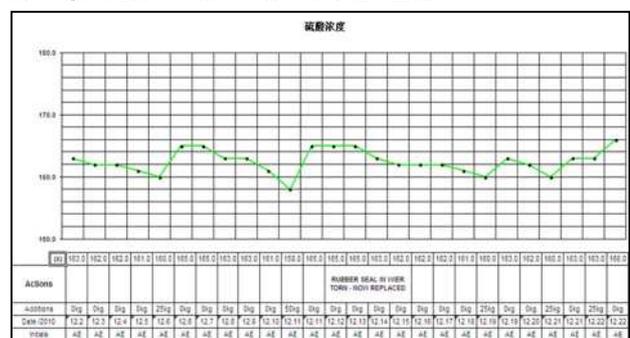


图4 槽液维护趋势图

2.3 影响阳极氧化表面质量的因素

影响阳极氧化膜层质量的除了阳极氧化过程本身，铸造、机加、氧化前的清洗、电化学去毛刺等都会存在影响的可能。

2.3.1 铸造的影响因素

铝含量可能会对所有过程都存在影响；

2.3.2 机加的影响因素

机加的粗糙度会直接影响到氧化后零件的粗糙度；机加的冷却液也必须选取合适的，偏碱性的冷却液若碱性强或易与铝发生反应，溶液腐蚀铝基材，导致阳极氧化膜层不足或不规则；甚至突出硅共晶，严重时，可导致漏油；缸孔内机加中的飞边、铝屑残留会给氧化生产线造成污染，同样也会导致阳极氧化膜层不足或不规则，同时附着在内孔的飞边、铝屑会形成活塞滑动面的高点，损害密封圈和活塞，导致漏油；机加后的清洗不彻底，会将导致残余的冷却液腐蚀基体，造成氧化膜层不足或不规则；

2.3.3 电化学去毛刺（ECD）的影响因素

ECD的参数如PH值选择或控制不好，容易腐蚀，铝基材导致阳极氧化膜层不足或不规则；甚至突出硅共晶；ECD的工装与零件的连接和保护不当时，会造成去毛刺区域过大，甚至影响到工作面；ECD之后的清洗不彻底，附着在零件上的来自于ECD过程的残余物会降低氧化过程中的清洗能力，从而影响膜层的生成，粗糙度和

膜厚都会受到影响；

2.3.4 氧化过程的影响因素：

2.3.4.1 脱脂的影响因素

过高的脱脂剂含量，或碱性偏高的脱脂剂，会造成基体受到腐蚀，影响膜层的生成，甚至突出硅共晶；

因为温度、浓度不良的控制，脱脂效果会受到影响，会造成零件导电性降低，膜层生成质量差；

2.3.4.2 清洁活化零件表面的影响因素

如超声波清洗或出光等的溶液酸性偏高，可能会腐蚀或浸蚀零件基体，从而影响膜层的生成，甚至突出硅共晶；

2.3.4.3 水清洗的影响因素

水质不干净会使零件浸泡在含有杂质（油、灰尘）的脏水里受到污染，将脏水中的物质附着在零件表面，从而影响磨蹭质量；特别是阳极氧化后的清洗若使用自来水，就可能会使零件受到阳极氧化过程中氧化溶液的盐类物质残余物的污染，甚至有可能将酸性残余物封闭在氧化孔隙中，形成抗爆层；

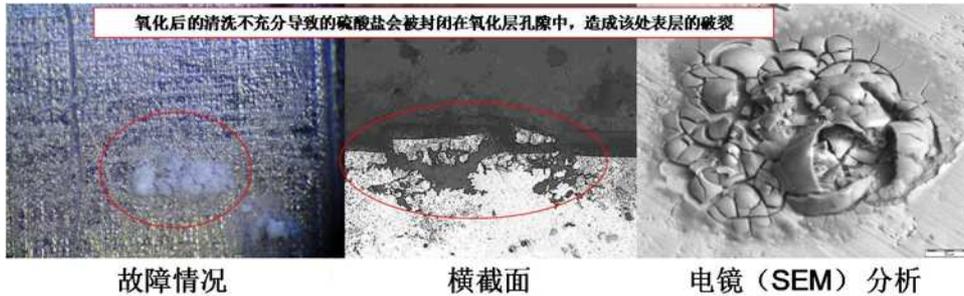


图5 氧化层破裂电镜分析图

2.3.4.4 阳极氧化的影响因素

硫酸浓度偏高，膜层会不受控，可能会导致膜层厚度和粗糙度偏高；硫酸浓度偏低，导致膜层厚度薄，不足以掩盖突出的硅共晶。槽液中的铝离子含量过高，可能会降低电解的效能，从而导致膜层厚度薄，不足以掩盖突出的硅共晶；而槽液中的铝离子含量过低，活跃的电解过程可能会导致粗糙度偏低，这在使用稳压方式氧化的过程中比较明显，而在稳流方式氧化的过程中，铝离子含量过低可能会使氧化膜孔隙率增大，而造成粗糙度变差，所以铝离子含量建议控制在2~15g/L，很多时候阳极氧化生产线按<15g/L控制，这在更换槽液的时候就会出现，正确的做法不是将槽液完全更换，因为这样铝离子的含量就会为0，而是保留一定量的旧槽液，再补充新的硫酸。错误的电压（或电流）参数，会使膜层生成过程不受控，可能导致膜层厚度和粗糙度过高或过低。

不恰当的阴极阳极比例，可能会影响电流密度而使膜层生成过程不受控，从而影响膜层厚度和粗糙度。不合适的温度可能会造成非功能层的生成，也可能使膜层生成过程不受控，从而导致膜层厚度和粗糙度过高或过低，虽然，在以往的过程中使用了两种温度范围19~21℃，10~13℃，但是10~13℃更被专家们所推荐，因为低温下生成的膜层硬度相对高些，耐磨性更好；不同温度下的电流参数也会随之而变，根据F18和F18 PHEV。氧化的时间也会对膜厚度

和粗糙度造成影响。

2.3.4.5 封闭的影响因素

封闭的时间参数不当，可能会使零件的封闭过程不充分，而造成零件耐腐蚀性不好。

3 结论

主缸的阳极氧化不同于染色性质的一般的阳极氧化，其质量指标是重要的安全特性，过程控制非常关键。要注意以下几点：

1 在阳极氧化过程中，酸碱度、溶液含量、清洁度、温度、时间等参数是过程控制的重点；

2 槽液需要定期检查、记录，勤添加、少添加是维护槽液的重要手段，设备工装也需要及时有序地维护；

3 温度和时间要靠设备和生产线来保证，避免采用手动和半自动生产线，推荐自动记录参数，即使无法自动记录，参数也应该得到实时监控，并保持记录。

事实证明，开发前期，充分地对这些要素评估、验证，并制定合理的控制计划，是完全可以获得稳定可靠的过程的。

参考文献：

- [1]朱祖芳.与表面处理[M].北京：化学工业出版社，2010.
- [2]杜安，李士杰，何生龙.金属表面着色技术[M].北京：化学工业出版社，2012.