

瓷质阳极化工艺技术研究

韦亚琳 吴风岭 冯阁

(新乡航空工业(集团)有限公司 河南新乡 453000)

摘要: 在航空发动机液冷系统中,有些铝合金材料经过硫酸阳极化或铬酸阳极化后其耐腐蚀性仍达不到使用要求,经过调研发现液冷系统中的铝合金零件采用瓷质阳极化工艺可代替硫酸阳极化工艺,其耐腐蚀性可满足使用要求。本文通过对瓷质阳极化槽液配制方法、极板验证、阳极模式、温度、封闭方式等各种工艺参数试验验证,试验出最佳的工艺方法和工艺参数,得到其耐腐蚀性及厚度满足液冷系统中使用的瓷质阳极化工艺。

关键词: 液冷系统、瓷质阳极化、槽液配制、工艺参数

一、引言

瓷质阳极氧化法要在铝制件表面制得外观和搪瓷釉色泽差不多的不透明氧化膜层,又称为防釉阳极氧化。氧化膜层的特点:致密、光滑,有较高的硬度、耐磨性,良好的绝热性和电绝缘性。铝及其合金瓷质阳极氧化主要有四种方式,分别为草酸钛钾法、铬酸-硼酸法、硫酸锆法和混合酸法。相关资料表明,草酸钛钾法瓷质阳极化外观及耐腐蚀性相比其他方法效果均较好,原因是因为草酸钛钾在阳极氧化过程中由于水解作用而产生色素体,这种色素体会在

膜孔内沉积,从而提高了膜层的瓷质感,草酸钛钾使所得氧化膜层细密、紧致,耐腐蚀性提高。本论文是试验用草酸钛钾法得到性能稳定的氧化膜层。

二、研究实施情况

1.槽液配制

槽液的配制方法不同,直接影响槽液的稳定性,瓷质阳极化主槽液配方及含量,见表1:

表1 瓷质阳极化成分及含量

槽液成分	工艺参数	工艺材料等级或规格	备注
草酸钛钾	(30~60) g/l	分析纯	
硼酸	(7~10) g/l	分析纯	
柠檬酸	(0.5~1.5) g/l	分析纯	
草酸	(2~5) g/l	分析纯	
Al ³⁺	≤20 g/L		
Cl ⁻	≤0.2 g/L		
pH	1.8~2.0 (草酸调节 pH 值)		

直接将药品加入到槽中,经分析各个槽液组分变化浮动大,且不能得到致密的瓷质阳极化膜层,经过试验验证,按以下要求配制槽液,槽液生产过程稳定,槽液配制按以下方式进行:

- (1) 向槽中加入去离子水到液位开关中限,加热至(50~60)℃;
- (2) 取槽中热水单溶计算量的草酸钛钾;
- (3) 取槽中热水单溶计算量的柠檬酸;
- (4) 取槽中热水单溶计算量的硼酸;
- (5) 在搅拌情况下分别将溶解好的草酸钛钾、柠檬酸、硼酸加入槽中;
- (6) 加水至规定液面,取样分析;
- (7) 根据 pH 值添加单溶的适量的草酸,用草酸调整至槽液 pH 合格。

槽液的。

2.极板选用

查阅相关资料文献,可选用铅板、石墨板、铝板作为阴极材料,选用铅板后所得膜层疏松、不均匀,氧化过程中电流密度较大,零件过烧,不能形成致密的瓷质阳极化膜层。考虑到铅板在槽液中发生反映,槽液中混入铅离子,污染槽液,槽液不易控制。试验过

程中采用石墨板代替铅板做阴极极板,膜层仍疏松、不均匀,仍不能形成致密的瓷质阳极化膜层。

航标中指出槽液中可存在≤20g/L的 Al³⁺, Al³⁺的加入不会污染槽液,因零件在氧化过程中也会在溶液中融入 Al³⁺,故考虑采用纯铝板作为阴极材料,槽液在工作时便不会受外部离子的污染。经过试验验证,采用纯铝板作为瓷质阳极化阴极材料,可得到满足使用要求的瓷质阳极化膜层。

3.瓷质阳极化工艺参数确定

瓷质阳极化主要工艺流程:

镀前验收→有机溶剂或水基清洗剂除油→装挂→化学除油→流动热水洗→流动冷水洗→硝酸出光→流动冷水洗→碱腐蚀→流动热水洗→流动冷水洗→硝酸出光→流动冷水洗→瓷质阳极化→流动冷水洗→封闭→吹干→干燥→检验

(1) 阳化模式验证

恒流、恒压模式阴极板采用铅板,槽液温度设定为 31℃,通过对两种电源模式进行试验,找出各电源模式的特点和影响膜层质量的因素,以及各因素之间的关系。确定最佳电源模式,并根据各模式下的特点,试验并得出最佳工艺参数。恒流模式试验参数及结果见表2。

表2 恒流模式试验参数及结果

缓启时间 (min)	电流密度 (A/dm ²)	保持时间 (min)	最大电压值 (V)	试验结果
16min	1	100	89	1) 外观呈浅灰有光泽的类似瓷釉和搪瓷的外观,膜层连续、均匀、完整。 2) 膜厚 6.5~8.9 μm
26min	1	90	91	
31min	1	85	94	
76min	1	45	90	

电流密度设定为 1 A/dm²,缓启时间 15min,保持时间 100min,

瓷质阳极化过程中电流、电压、电流密度变化图线如图 1、图 2 所示:

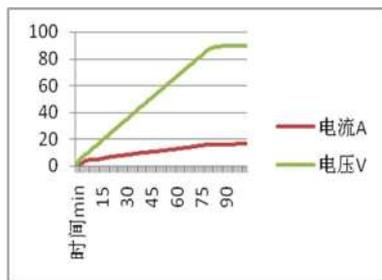


图1 恒流模式电流电压变化曲线

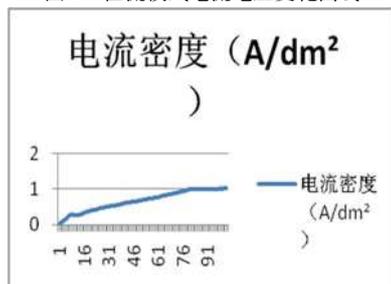


图2 恒流模式电流密度变化曲线

恒流模式下所得氧化膜层表面光滑、致密、呈灰色、光洁度较好。

根据恒流模式试验过程中电流电压相对值, 设定 a、b、c、d 四种恒压模式, 分别如表 3、表 4、表 5、表 6:

表 3 a 式恒压模式参数设定

缓期时间 (min)	升压值 (V)	保持 (min)
26	0 ~ 35	1
31	35 ~ 65	1
31	65 ~ 90	30
阴阳极面积比分别选用 1:1; 1:2; 1:3; 1:4		

表 4 b 式恒压模式参数设定

缓期时间 (min)	升压值 (V)	保持 (min)
16	0 ~ 35	5
16	35 ~ 65	5
16	65 ~ 90	30
阴阳极面积比分别选用 1:1; 1:2; 1:3; 1:4		

表 5 c 式恒压模式参数设定

缓期时间 (min)	升压值 (V)	保持 (min)
26	0 ~ 35	1
31	35 ~ 65	1
31	65 ~ 95	10
16	95 ~ 110	20
阴阳极面积比分别选用 1:1; 1:2; 1:3; 1:4		

表 6 d 式恒压模式参数设定

缓期时间 (min)	升压值 (V)	保持 (min)
16	0 ~ 35	5
16	35 ~ 65	5
16	65 ~ 95	5
11	95 ~ 110	20
阴阳极面积比分别选用 1:1; 1:2; 1:3; 1:4		

a、b、c、d 四种恒压模式下, 试验结果表明: 在阴阳面积比 1:1 ~ 4 此面积比范围内, 都可以得到均匀、致密的膜层。a、b、c、d 四种恒压模式, 在温度 31℃, 阴阳面积比 1:3, 电流密度变化趋势如图 3、图 4、图 5、图 6:

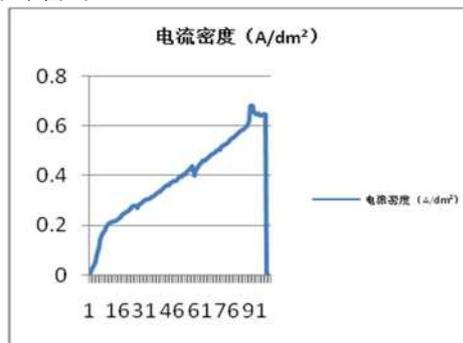


图 3 a 式升压模式电流密度变化

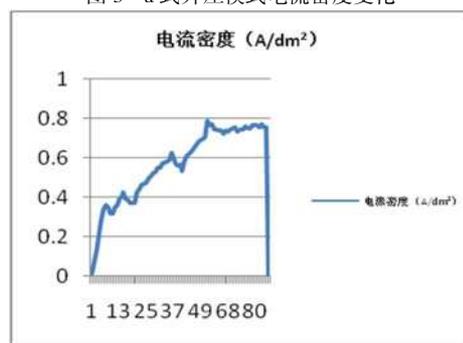


图 4 b 式升压模式电流密度变化

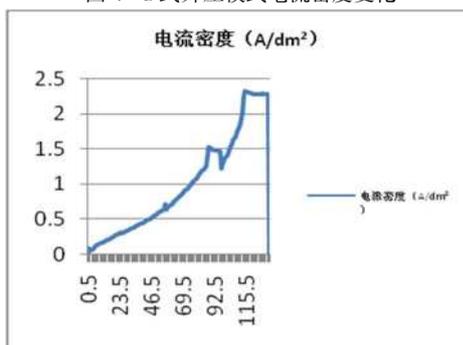


图 5 c 式模式下电流密度变化曲线

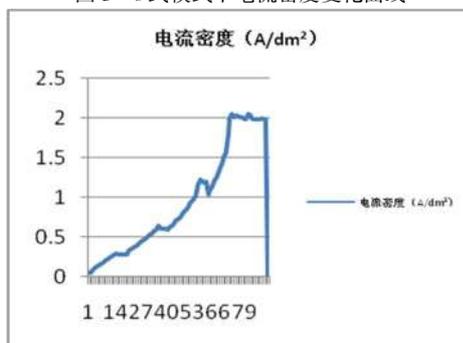


图 6 d 式模式下电流密度变化曲线

对比 a 式、b 式、c 式、d 式四种升压模式下膜层状态, 电流密度及膜层性能。a 式升压模式下各个阴阳面积比下形成的膜层状态较佳, 光洁度较高, 且电流密度升流过程较稳定, 分析瓷质阳极化前后槽液成份含量及 pH 值, 槽液稳定。故工艺参数选定 a 式升压模式。

然后相对恒流模式, 恒压模式在实际生产中基本不受氧化面积的影响, 生产过程中影响因素少, 且其他氧化类均采用恒压模式, 故阳极化模式选定恒压模式。

(2) 阳化温度的验证

通过显微镜观察相同条件、不同温度下的膜层状态,如图7、图8,发现槽液温度较低时形成的膜层稀疏、不均匀,部分膜层厚度满足不了使用要求。而温度设定为35℃时,在生产过程持续高压保压,槽液会继续升温,若槽体制冷机关闭情况下,槽液温度可达到50℃,槽液温度过高,槽液成份状态变化,影响阳极化效果。根据试验研究并结合相关资料记载,为得到致密的瓷质阳极化膜层,应将槽液温度应维持在(26~32)℃范围以内。

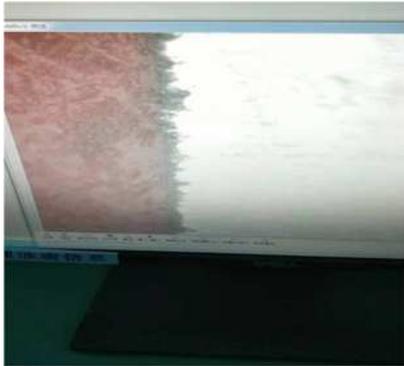


图7 18℃槽液状态下膜层显微图

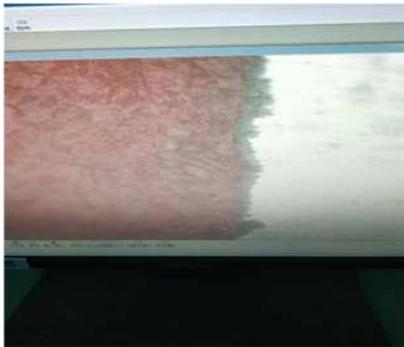


图8 35℃槽液状态下膜层显微图

(3) 封闭方式验证

为了进一步提高氧化膜的抗蚀性能,以及对杂质或油污的吸附能力,阳极氧化后应尽快按表7规定进行封闭处理。

表8 瓷质阳极化恒压模式参数

恒压模式						
阴极板	温度	阴阳极面积比	封闭方式	缓启时间 (min)	升压值 (V)	保持 (min)
纯铝极板	26~32℃	1:1~4	ASL 封闭 15~35min	25	0~35	1
				30	35~65	1
				30	65~90	30

该工艺参数所得的瓷质阳极化膜层满足以下性能:1)耐蚀性。中性盐雾试验336h后无腐蚀。2)厚度。膜层厚度达到了不小于4μm的要求。3)微观状态。在扫描电镜300倍下膜层致密均匀,见图12。4)实用性。经过设计试验工作证验证,该瓷质阳极化工艺满足铝合金在液冷系统中使用。

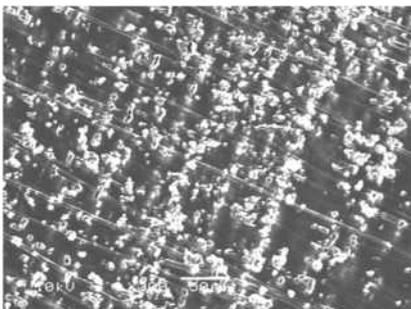


图12 瓷质阳极化金相图

表7 封闭配方及工艺参数

槽液成分	含量 (g/L) / 参数	
	重铬酸钾封闭	醋酸盐封闭
重铬酸盐 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	30~60	-
醋酸盐封闭 (ASL)	-	5~10
温度	(90~100)℃	(90~100)℃
时间	(10~35)min	(15~35)min

重铬酸钾封闭出来的膜层颜色呈黄色、浅黄色,如图9,ASL封闭后的膜层呈灰白、浅灰、灰色如图10。



图9 重铬酸钾封闭膜层状态 图10 醋酸盐封闭膜层状态

重铬酸钾封闭后膜层颜色与硫酸阳极化颜色相近,经两种封闭后的零件中盐盐雾试验336h,零件表面均无腐蚀,但重铬酸钾封闭的膜层经盐雾试验后膜层颜色褪色明显,见图11,醋酸盐封闭的膜层光洁度较高,故瓷质阳极化后选择醋酸盐(ASL)进行封闭。



图11 经盐雾试验后重铬酸钾封闭膜层状态

(4) 试验总结

根据以上工艺参数的试验验证,总结出了瓷质阳极化最佳工艺参数见下表8:

三、结论

- 采用草酸钛钾法可得到性能稳定良好具有浅灰、深灰有光泽的氧化膜层。
- 经瓷质阳极化后的零件,中盐盐雾试验336h无腐蚀,耐蚀性满足铝合金耐介质使用要求。
- 瓷质阳极化膜层厚度不小于4μm,致密均匀,光洁度好。
- 经瓷质阳极化后的零件,经试验验证可满足铝合金在液冷系统中使用。

参考文献:

- [1] HB/Z 20022-2014《铝及铝合金瓷质阳极氧化工艺及质量检验》杨全胜、黄红武、李智勇、闫书嵩、薛卫东、孙一卫、杨军.国家国防科技工业局,2014。
- [2]《电镀工艺手册》曾华梁等[M].北京:机械工业出版社,1984。
- [3]《铝合金表面氧化问答》郑瑞庭 [M].北京:化学工业出版社,2014。