

铝合金阳极化常温封闭工艺研究

北京航空材料研究所 费瑞梅 井玉兰

本文主要论述铝及铝合金阳极氧化常温封闭工艺, 并对封闭膜层的机理进行了初步的探讨。

Ambient Temperature Sealing Technology

Fei Ruimei Jing Yulan

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

The purpose of this paper is mainly to discuss the ambient temperature sealing technology and to study the primery mechanizm of sealing the anodizing film of aluminium and its alloys.

一、前言

铝合金阳极氧化膜的防护性能主要取决于膜层的厚度和封闭的质量。因此, 封闭是阳极氧化的重要环节。

本文重点叙述了常温封闭工艺。其封闭条件为: 封闭溶液温度为25~35℃, 封闭时间为10~25分钟, 溶液的pH为5.5~6.5。此工艺节能效果显著。而封闭膜层性能, 通过铜盐加速试验(CASS)、滴碱试验、耐冲刷试验证明都符合日本工业标准JISH8601的要求; 经过24小时老化期后, 耐酸腐蚀失重试验符合ISO3210的要求; 耐染色吸收和耐老化试验结果都优于热水封闭工艺; 封孔度试验结果满足西德标准DIN50920的要求。而且常温封闭又克服了热水封闭常引起电解着色因高温造成的变色弊病。因此常温封闭完全可以代替热水封闭。

通过外观扫描和电子能谱分析试验, 我们对常温封闭的机理进行了初步的探讨, 进一步证明了我们研究的封闭工艺质量达到了国内外同类封闭工艺的水平。

二、工艺程序及常温封闭工艺条件

1. 阳极氧化处理
2. 自来水漂洗
3. 软化水漂洗
4. 常温封闭

工艺条件: 镍盐(化学纯) 1~3克/升
丙二酸(或硼酸) 0.3~1克/升
添加剂A 0.3~1克/升
添加剂B 0.5~1毫升/升

pH5.5~6.5

温度25~35℃

封闭时间

10~25分钟

5. 软化水漂洗
6. 热空气中烘干(40~45℃)或听其自然干燥
7. 从夹具卸下并包装

三、常温封闭膜层性能试验结果

1. 铜盐加速腐蚀试验(CASS)

按JISH8681试验方法进行, 腐蚀等级达到九级以上为合格。试验结果列于表1中。

2. 滴碱试验

按JISH8681试验方法进行, 按JISH8607的要求, 对大于或等于14 μ m的膜层, 抗腐蚀时间需大于或等于75秒为合格。试验结果列于表1。

3. 封孔度试验

这是一种用定量、快速、非破坏性的测量损耗系数d来评价封闭质量的方法, 其损耗系数是元件阻性分量和容性分量之比。按DIN50920西德标准的规定d<0.55为合格, 试验结果列于表1中。

4. 落砂试验

按JISH8682试验方法进行, 结果列于表1。

5. 酸腐蚀失重试验

这是一种检验膜层质量的最灵敏、可靠、仲裁性的试验方法。按ISO3210试验方法进行, 结果列于表1中。

6. 染色吸收试验

按ISO2143中规定用铝兰、铝红做染色斑试验。采用如下溶液进行试验。

茜素黄 7克/升
茜素红 0.7克/升

去离子水配制，温度60℃，浸渍15分钟。试验结果列于表1中。

7. 耐老化试验

试验参照GB1865—80进行，光泽试验则参照GB1743—79进行。试验结果列于表1中。

表 1

试 验 项 目	试 验 结 果					
	常温封闭			热水封闭		
CASS试验评级*	9.5	9.8	9.8	9.3	9.3	9.5
滴碱试验*	80"	80"	85"	75"	75"	75"
	14.5 μ	14.5 μ	15 μ	13.5 μ	14.6 μ	14.5 μ
封孔度试验*	0.32	0.26	0.39			
落砂试验*	78"	100"	87"	60"	45"	56"
	13.5 μ	14 μ	14 μ	13.5 μ	14.6 μ	14.5 μ
酸腐蚀失重(mg/dm ²)	8.5	8.0	13.2	18.9	18.6	19.1
染色吸收	基本上不上色			轻微上色		
耐老化 试验**	外观颜色	青铜色		青铜色		
	失 光 率	14.6%		25.4%		
	色 差	$\Delta E=0.7$		$\Delta E_1=2.3$		
	其 它	无异常		无异常		
	退色评级	优，不退色		优，基本上不退色		

注：*该试验委托营口铝材厂检验科测试。

**试验委托中国建筑科学院测试中心检测。

由表1可知，铜盐加速试验、滴碱试验、落砂试验都符合日本工业标准JISH8601的要求，除滴碱试验性能与热水封闭相当外，其余均优于热水封闭的水平。经过24小时陈化后，耐酸腐蚀失重试验符合ISO3210的要求，而且同染色吸收试验、耐老化试验一样都优于热水封闭的性能。封孔度试验结果满足西德标准DIN50920的要求。

8. 同国内外同类封闭工艺的性能比较试验

该试验是按ISO3210试验方法进行的。试验结果参见表2。

表 2

常温封闭	国内某厂		法卡斯公司			我所研制		
试样编号	RF	5D	5X	5Z	5P	O	5K	5Q
酸腐蚀失重(mg/dm ²)	14.1	11.0	10.6	10.2	12.2	12.9	9.9	8.2

由表2可知，我们所研制的常温封闭工艺封孔的质量达到了国内外同类封闭工艺水平。

9. 本工艺投产后的测试结果

常温封闭工艺在浙江湖州721厂已投产两年。当试生产三个月后，曾进行过一次抽样检查。测试结果列于表3中。

表 3

试验项目	测试前外观	测试结果*
耐酸腐蚀失重	深棕色	8.71
		8.67
		10.07
		10.33
铜盐加速试验	深棕色	6件 9.5级
		3件 9.3级
	白 色	1件 9.5级
		2件 9.3级
		1件 9.0级

*该试验委托航空部301所测试中心测试。

由表3可知，该工艺用于生产后，产品质量是优良的，完全符合ISO3210、JISH8681标准的要求。

从以上试验结果可知，耐酸腐蚀、耐老化、耐磨性能都优于热水封闭。而且常温封闭温度低、时间短，消除了对薄板材料的电解着色膜常引起的高温变色。所以本工艺完全可取代热水封闭工艺。

四、常温封闭工艺机理的探讨

常温封闭与热水封闭工艺质量效果的差异可能来源于封闭工艺机理的不同。我们认为常温封闭是沉淀作用、化学接触作用和水合作用的综合方式来堵塞阳极化膜的微孔，从而起到封闭作用。它不同于传统热水封闭的机理模式。下面从阳极化膜的细胞结构、封闭样品的形貌比较、金属离子的作用及对封闭样品的能谱分析，来证明常温封闭机理模式的可能性。

1. 常温封闭工艺的机理模式

在探讨常温封闭工艺的机理之前，先简要介绍阳极化膜层的结构和热水封闭机理的模式。众所周知，铝及铝合金经过阳极氧化处理后，在极薄而致密的介电层上形成一层微孔覆盖层，微孔和晶胞直径取决于形成的电压，而且这种微孔具有较高的化学活性和极强的吸附能力。经过反复探索，终于在透射电镜上看到了硫酸阳极化膜层的细胞状结构，如图1所示。它表明膜层的细胞状结构清晰，微孔的孔隙率高，自然具有极高的吸附能力，其结果与资料介绍的一致。

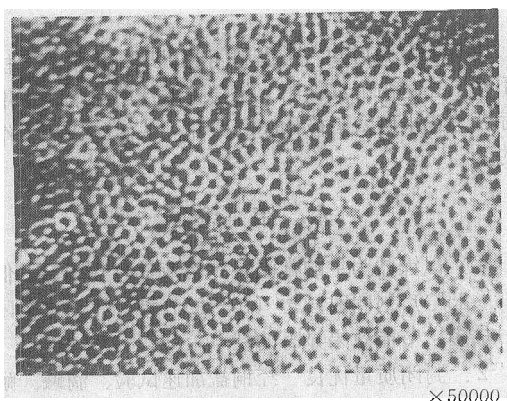


图1 硫酸阳极化膜层结构(透射电镜制片)

对阳极化膜层进行热水封闭。在80℃以下发生Bayerite反应以形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，在80℃以上发生Bohmite反应以形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，同时伴随着其它类型的水介反应。由于水合作用在接近表面部位会导致容积增大，由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 生成细小的结晶物使孔隙明显的被封闭。为进行比较，我们制得了热水封闭后的外观形貌。见图2所示。

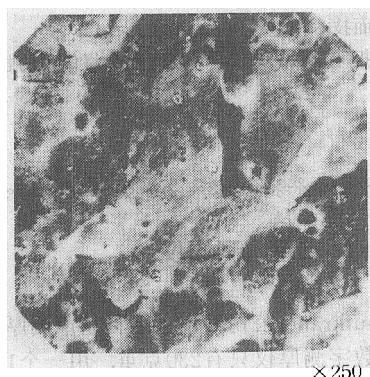
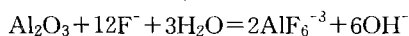


图2 热水封闭的形貌(扫描电镜制片)

国际标准ISO7599对封闭处理作如下定义，“封闭是在阳极化处理之后，为减少孔隙率及吸附率而进行的一种水合处理。”该定义概括了对热水封闭处理的机理主要是水合作用这个观点。

但是常温封闭工艺的机理存在着另一种模式的可能性。据资料报导，阳极化常温封闭的原理是在含有Ni、Co和F的化合物溶液中氧化层按着Cavalotti机理进行两步反应。第一步是：



第二步是反应产物 AlF_6^{3-} 与 Al_2O_3 进一步反应产生基本组成为 $\text{Al}_{x+y}(\text{OH})_{3x}\text{F}_{3y}$ 的复杂沉淀物而填充了氧化膜的微孔。镍、钴金属离子的存在增加了表面的

材料工程

氢氧根离子的浓度，从而加快水合铝离子的沉淀速度，促进了反应的进行，但本身没有参与反应，仅夹杂在反应产物中，在这样情况下能使氧化膜着色。

此外奥布赖—威尔逊公司的资料也提出，“低温封闭是通过水合作用、沉淀作用及化学转变作用的综合方式来堵塞阳极化膜中微孔从而起到封闭作用。”

上述资料对常温封闭工艺机理的阐述反映了实际的可能性。下面通过我们的试验和对比分析给这种机理存在的可能性提供证据。

2. 探索机理的试验及对比分析

(1) 为了确定常温封闭膜层中的元素成分及其含量，我们对常温封闭的样品进行电子能谱分析(ESCA试验)，分析结果如图3、表4所示。

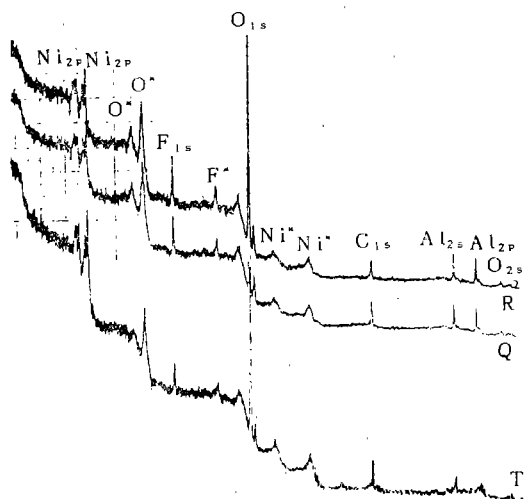


图3 常温封闭样品的能谱分析谱线

表4

元素名称	氧化膜中元素含量		
	T	Q	R
Al_{2p}	457.74	547.91	384.84
C_{1s}	542.47	451.00	216.90
$\text{Ni}_{2p_{3/2}}$	95.17	51.17	27.09
O_{1s}	852.61	970.52	690.41
F_{1s}	100.00	100.00	100.00

注：T—法卡斯的样品。

R、Q—我们研制的样品。

从图3、表4可知，T、R两试片以氩离子溅射约5分钟后，表面均有明显的镍、氟、氧和铝元素存在。我们常温封闭的样品Q、R与法卡斯的样品T相比，

氟的含量相对的高一些,镍的含量相对的低一些。按照Cavalotti提出的观点,在膜层中氟的含量高,就说明生成的不溶性的氟化铝氢氧化铝沉淀物多。自然封闭的效果会适当增强。从我们做的耐酸腐蚀失重试验的对比结果也证明了这一点。由此可知镍离子只是夹杂于沉淀之中而没有参加反应。

(2) 此外,当我们做工艺配方筛选试验时,曾选择过镍盐浓度为每升5克。在这种情况下,封闭时间必须缩短到3~5分钟,否则试样就被着色上颜色,呈极轻微的淡绿色。这就进一步地证明了镍离子只起促进反应的作用而没有参加反应这一观点。

(3) 为进一步探讨常温封闭的机理,我们还制得了常温封闭样品的外观形貌。如图4~5所示。将图4与图5比较可知,我们研制的常温封闭工艺的样品形貌与法卡斯的相类似。从形貌来看既均匀又致密。说明本工艺的封闭质量达到了国外同类产品的水平。再与图2相比,差别甚大。从图2可见,热水封闭后的样品形貌比较粗糙,而且均匀性很差,还存在着裂纹,这种差别可能就是不同封闭机理的反应,从而导致封闭效果的差异。表明常温封闭的效果要优于热水封闭。

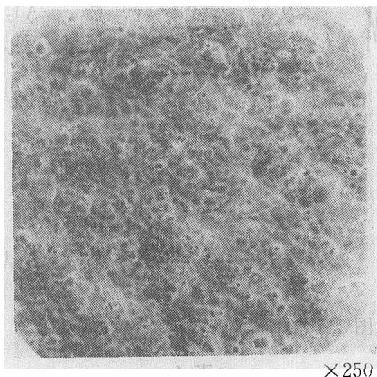


图4 自制的常温封闭样品形貌

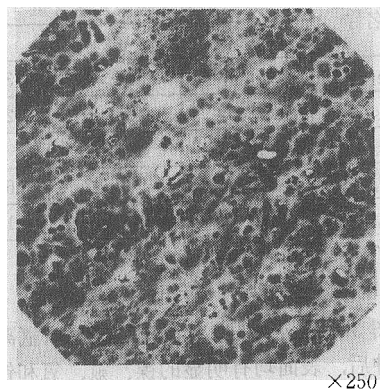


图5 法卡斯的常温封闭样品形貌

由上述试验可知,常温封闭的机理与热水封闭机理不同,它是由沉淀作用、化学接触作用和水合作用的综合方式来堵塞阳极化膜的微孔,从而起到封闭作用的。

六、结 论

1. 以镍盐为主的常温封闭溶液具有封闭温度低(25~35℃)、封闭时间短(10~25分钟)、比热水封闭快一倍多、节能效果显著的特点。

2. 封闭质量优良 经铜盐加速试验、滴碱、耐冲刷、封孔度、耐染色吸收、耐酸腐蚀失重及耐老化试验均优于热水封闭。

3. 使用证明,槽液寿命长、稳定、易维护、不改变电解着色膜层色调、不起粉、不发花、色调均匀、质量优良,可代替热水封闭。

4. 本工艺是八十年代初发展起来的,并在工业上已进入应用阶段,在一定程度上突破了传统氧化封闭范畴,成为阳极氧化技术发展的一个新的研究方向。

主要参考文献

- [1] 金属表面技术便览, P682~690。
- [2] 特许公报昭54—15856,《铝及铝合金氧化膜的封孔处理剂》。



超声测厚仪

西德Krautkräner公司推出了多种超声测厚仪,其中,DM3数字测厚仪只有230克重,用一个1.5伏的电池驱动,可完成300小时的检验工作,测厚范围0.6~300mm±0.1mm。既可对表面光滑的管材、板材进行壁厚测量,也可对内表面腐蚀的零件进行测定。这类袖珍式超声检验仪器极适合石油、化工、机械与冶金等行业进行现场检验使用。CL202P型仪器是专为实现空心料制品壁厚检测而设计的,测厚精度达±0.01毫米。测定结果均用数字绘出。

该公司生产的Microdur则是一种不用显微镜即可对成品零件进行维氏硬度或洛氏硬度现场测量的装置,整机重量仅1公斤余,但可完成50~990HV或20~68HRC范围内的硬度测定,借助该装置尚可实现硬度现场检验的全自动化过程。

(刘立新)

1988年第6期