

铝及铝合金无色化学氧化工艺研究

南昌飞机制造公司 尹国光

本文介绍了提高铝及铝合金零件耐蚀性能的一种化学氧化新工艺。此工艺采用低浓度氧化溶液,在零件表面生成无色化学氧化膜,既显著提高零件耐蚀性,又保持了铝基色泽。工艺简单,生产效率高。

Study on the Technology of Uncolored Chemical Conversion Coating of Aluminium and Its Alloys

Yin Guoguang

(Nanchang Aircraft Manufacturing Company)

This paper expounds a new coating process which improves the corrosion resistance of aluminium and its alloys. A very thin aqueous coating solution is used in the process to create an uncolored coating on aluminium surface. This process, not only remarkably improving the anticorrosion of parts but also remaining the metallic luster of underlying aluminium, is easy in technology and high in production efficiency.

一、前言

铝及铝合金的化学氧化可分为有色化学氧化和无色化学氧化。有色化学氧化,如“磷酸-铬酸法”和“铬酸盐法”等,已经广泛应用于生产。无色化学氧化工艺在美、英、法、日等国已应用于军、民品的生产,但其配方仍未公开。此工艺的关键问题是,要求生成的化学氧化膜既具有一定的抗腐蚀能力,又必须是无色透明的膜层。铝及铝合金虽然在沸腾的蒸馏水中也能生成耐腐蚀性较好的无色化学氧化膜,但其处理时间长(一般需在100℃沸腾的蒸馏水中处理1小时),而且蒸馏水和热能的消耗量大,不适于大零件的批量生产。

我公司由于大量摩托车零件按设计要求必须进行无色化学氧化,为解决生产急需,1985年11月开始研究此工艺。经过80多个配方,900多块试片的试验于1986年9月完成并投入试生产,效果良好。

本工艺能在室温下快速成膜(氧化时间不超过1.5分钟)。氧化溶液稳定而且浓度很低,总溶质含量在每升1克左右。工艺简单,不受零件形状大小限制,生产效率高。氧化膜无色透明,耐盐雾腐蚀时间比自

然氧化膜长140小时,与油漆结合力优良。其技术指标达到美国道格拉斯飞机公司相应技术标准。

二、无色化学氧化溶液配方及工艺条件和配制方法

1. 配方及工艺条件

重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)	0.2~0.4g/l
氢氟酸(含HF40%)	0.2~0.25ml/l
CL添加剂	0.4~0.5g/l
DL添加剂	0.04~0.1ml/l
pH	<3.4
氧化温度	25~40℃
氧化时间	0.5~1.5min

2. 配制方法

(1)称(量)取计算量的重铬酸钾、氢氟酸、CL添加剂、DL添加剂。

(2)槽中加入需配溶液总体积一半的去离子水。

(3)将重铬酸钾预先溶解,然后倒入槽中,搅拌均匀。

(4)把CL添加剂用热去离子水调成糊状,一边搅拌一边缓缓加入氢氟酸。再加去离子水稀释至五倍后

适当加热,继续搅拌直至完全溶解。然后缓缓倒入槽中,搅拌均匀。

(5)加入DL添加剂。加去离子水至需配槽液总体积。充分搅拌槽液。

(6)槽液静置24小时后,用废料铝板按工艺流程氧化1~3槽即可正式生产。

(7)新配槽液通常不需调整pH值,一般为2.6~2.7。若不在此范围可用稀释的硝酸或氢氧化钠调整。

三、溶液各因素对氧化膜的影响

试验以下述工艺规范为基础:

重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)	0.3g/l
氢氟酸 (含HF40%)	0.2ml/l
CL添加剂	0.4g/l
DL添加剂	0.08ml/l
pH	2.7
氧化温度	30℃
氧化时间	1min

试片材料为LD2板材。试片氧化后在15~20小时内按HB5060—77方法做点滴试验 (点滴温度为20℃左右)。根据点滴试验结果作出曲线,以比较各因素对氧化膜耐蚀性能的影响。见图1~7。曲线中每个点的数据是同一试片上5至10个点的抗点蚀时间平均值 (各图之间相同氧化条件下所生成氧化膜耐点蚀时间的差异,主要是氧化膜老化时间的不同和点滴液的更换造成的)。

由图1可见,当溶液中重铬酸钾含量由零增加到0.2克/升时,氧化膜耐蚀性明显提高。含量在0.2~0.4克/升之间,耐蚀性趋于稳定,是较理想的工艺范围。而超过0.4克/升之后,氧化膜耐蚀性出现下降趋势。

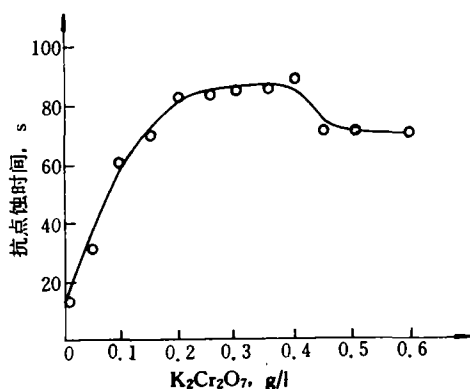


图1 重铬酸钾对耐蚀性能的影响

由图2可见,氢氟酸含量对氧化膜耐蚀性能的影响很大。其含量低于0.15毫升/升时,溶液浑浊或出

现白絮状沉淀物,氧化膜耐蚀性能低。由0.15毫升/升增加到0.2毫升/升,其耐蚀性能迅速提高。当氢氟酸含量超过0.25毫升/升以后,耐蚀性能开始下降。氢氟酸含量过高,活化作用太强,氧化反应时会放出大量气体,在膜上产生较大孔隙,使膜层疏松并且还会出现彩色。因此,氢氟酸含量的理想范围是0.2~0.25毫升/升。

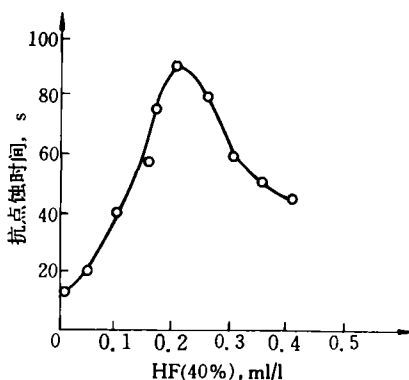


图2 氢氟酸对耐蚀性能的影响

由图3可见,CL添加剂的加入能显著提高氧化膜的耐蚀性能,但其含量必须适当。点滴试验和盐雾试验结果表明,每升氧化溶液中所含氢氟酸 (含HF40%) 的毫升数与CL添加剂的克数之最佳比值为0.5~0.6。

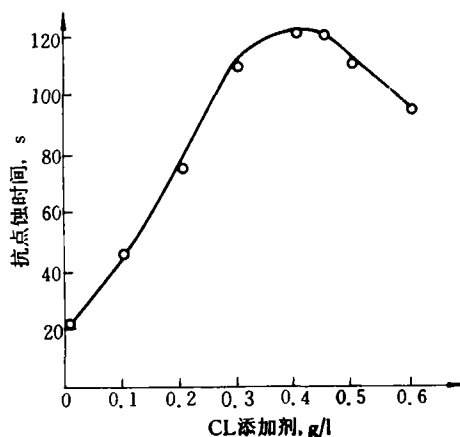


图3 CL添加剂对耐蚀性能的影响

由图4可见,适量加入DL添加剂能改善氧化膜的耐蚀性能。DL添加剂是一种非离子型表面活性物质,能降低溶液在零件界面间的自由能,增加溶液和零件界面间的润湿性,提高零件氧化质量。DL添加剂的含量在0.04~0.1毫升/升之间为宜。

由图5可见,氧化溶液的pH值由2.6提高到3.1左右时,氧化膜的耐蚀能力逐渐提高。表明pH值升高,

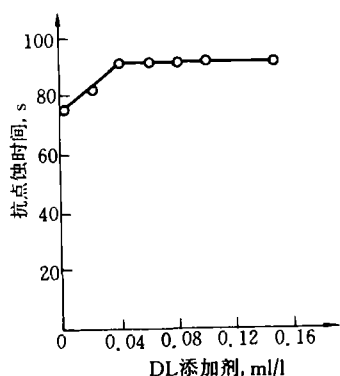


图4 DL添加剂对耐蚀性能的影响

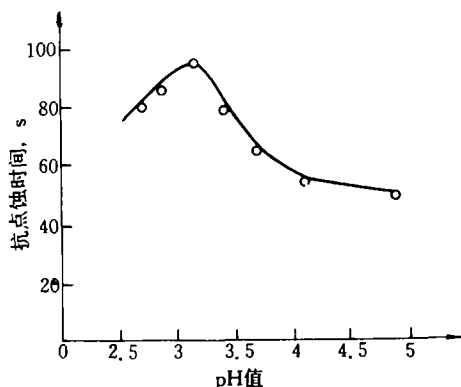


图5 pH值对耐蚀性能的影响

形成的膜致密,因而提高了耐蚀性能。但当pH值高于3.4以后,氧化膜的耐蚀性能就明显下降。这是因为在氧化还原反应中,随着铝的溶解,零件与溶液界面的pH值升高。如果溶液pH值本来就较高,基体金属就难以溶解,因而成膜困难。另外,溶液长期使用后,铝离子含量很高,pH值也升高,而氟离子的活化作用大大减弱。此时就必须部分或全部更换溶液。

由图6的一组曲线可以看出,在开始一段时间内,氧化膜的耐蚀性能随氧化时间的增加而提高。氧化时间超过某一值后,由于膜的溶解反应加剧,氧化膜的耐蚀性能就开始下降。氧化时间过长还容易出现轻微彩色。不同的温度氧化,其最佳氧化时间也不同。而且氧化温度越高(不超过40℃),其最佳氧化时间越短。例如,氧化温度是40℃时,氧化时间应为0.5分钟;氧化温度是25℃时,氧化时间应为1.5分钟。从图6可见,曲线2,3,4和5在氧化时间为0.5~1.5分钟的范围

内,能获得耐蚀性较好的氧化膜。

图7的一组曲线反映了氧化液温度对氧化膜耐蚀性能的影响。从图中可以看出,随着氧化液温度的升

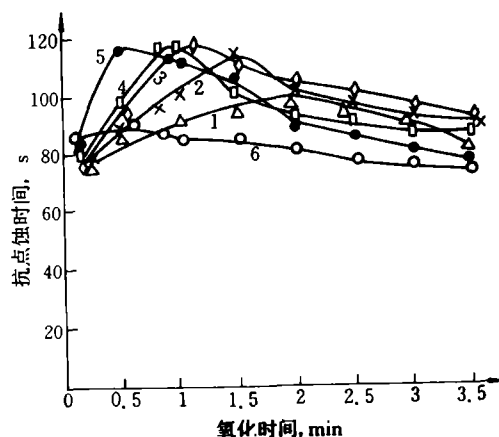


图6 氧化时间对耐蚀性能的影响

曲线1, 2, 3, 4, 5和6的氧化温度分别为15℃、25℃、30℃、35℃、40℃和50℃

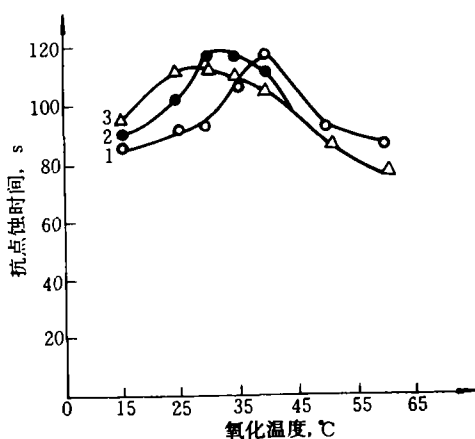


图7 氧化温度对耐蚀性能的影响曲线1, 2和3的氧化时间分别为0.5, 1和1.5分钟

高,氧化膜的耐蚀性有一个从上升到下降的过程。氧化液温度低,成膜速度慢,生成的膜层太薄,所以耐蚀能力差。氧化液温度高,成膜速度快。但氧化温度超过40℃后,由于金属和膜的溶解速度太快,氧化膜容易起粉,耐蚀性降低。适宜的氧化温度是25~40℃。

四、氧化膜性能

为了检验无色化学氧化膜的性能,做了下述试验。

1. 按ASTM B-117进行5%盐雾试验

试片位置与垂直面倾斜6度。试片材料为LD₂板材。试片尺寸为250×75×2mm。每个试验号两块试片。试验情况见表1。

表1中的试验号1~8实际上是一个二水平七因素的正交试验表 [L8 (2⁷)]。其试验结果表明,在所述

无色化学氧化溶液配方及工艺条件下生成的氧化膜耐腐蚀性能, 已达到美国道格拉斯飞机公司DPS9.45-4.5的相应技术标准。

试验号9和10是未经氧化处理的试片, 在盐雾试验中很快就出现了腐蚀。经168小时盐雾试验后, 整个表面是一层厚厚的腐蚀产物。

2. 氧化膜与漆层的结合力试验

试验1:

试片材料 LC4CS

试片尺寸, mm 150×75×1 (共6块)

按表1中3号氧化条件氧化处理后, 在空气中放置24小时再喷H06-2环氧锌黄底漆, 干燥后停放24小时。然后按DMS1786规定进行耐水试验和冲击试验。结果漆层毫无脱落, 连裂纹也没有, 完全符合道格拉斯飞机公司标准DPS9.45-4.6.1的要求。

试验2:

试片材料 LD2

试片尺寸, mm 100×50×2

试片氧化后在空气中放置27小时后喷漆。见表2。

3. 氧化膜外观检测试验

试片材料 LC4CS、LY12CZ、LD2板材

试片尺寸, mm 250×75×1, 250×75×1, 250×75×2

每种材料三块试片, 按表1中3号氧化条件处理后, 在环境温度下时效1小时以上。然后用脱脂棉轻轻擦拭试片表面, 结果, 擦拭部位外观均无模糊不清的变

化, 说明氧化膜无疏松起粉的现象, 符合DPS9.45-4.4.2的规定。

五、工艺流程

1. 铝及铝合金无色化学氧化工艺流程(见表3)。

2. 主要工序说明

(1)初步准备

用有机溶剂或水基清洗剂清除零件残余油脂、油污或其他脏物。

(2)化学除油

化学除油液配方如下:

碳酸钠 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 工业级 3~4g/l

磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 工业级 5~7g/l

OP乳化剂

(3)出光

在下述溶液中出光:

硝酸 (HNO_3 , 比重1.42) 工业级 80~120ml/l

铬酐 (CrO_3) 工业级 40~50g/l

氢氟酸 (含HF40%) 工业级 10~20ml/l

温度: 室温

时间 3~5min (新配液1~3min)

但ZL-112等含硅铝合金铸件用下列溶液出光:

硝酸 (HNO_3 , 比重1.42) 工业级 90~

95% (体积比)

氢氟酸 (含HF40%) 工业级10~5% (体积比)

温度: 室温; 时间 5~15s

表1 试片氧化条件及盐雾试验结果

试验号	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ g/l	HF(40%) ml/l	CL添加剂 ml/l	DL添加剂 ml/l	pH值	氧化温度 ℃	氧化时间 s	氧化膜外观	连续168h盐雾试验结果
1	0.2	0.2	0.4	0.04	2.6	25	30	无色	合格
2	0.2	0.2	0.4	0.1	3.4	40	90	无色	合格
3	0.2	0.25	0.5	0.04	2.6	40	90	无色	合格
4	0.2	0.25	0.5	0.1	3.4	25	30	无色	合格
5	0.4	0.2	0.5	0.04	3.4	25	90	无色	合格
6	0.4	0.2	0.5	0.1	2.6	40	30	无色	合格
7	0.4	0.25	0.4	0.04	3.4	40	30	无色	合格
8	0.4	0.25	0.4	0.1	2.6	25	90	无色	合格
9	仅经汽油除油清洗和三酸出光, 未经氧化的试片								腐蚀严重
10	仅经汽油除油清洗, 未经氧化处理的试片								24h内即出现大量腐蚀

表2 氧化膜与漆层的结合力

无色化学氧化条件	三块试片喷H06-2环氧锌黄底漆	三块试片喷B01-6丙烯酸清漆
按表1中1号氧化条件处理试片	按HG2-462-66做漆膜结合力试验均符合一级	按HG2-462-66做漆膜结合力试验均符合一级
按表1中3号氧化条件处理试片	按HG2-462-66做漆膜结合力试验均符合一级	按HG2-462-66做漆膜结合力试验均符合一级

(下转第22页)

准备工作。

出炉后的多晶硅棒，先检查其外观（主要是看其表面颜色和光洁度情况），然后测其直径（取上中下直径的平均值），最后取150~300mm长的多晶硅棒，区熔一次成单晶，检验其电阻率、型号和寿命（氧含量）。合格后包装入库。

(4)氢气（食盐电解法副产品）的净化

为了保证多晶硅的质量，除对三氯氢硅进行提纯外，对作为还原剂的氢气也要提前净化处理。一般是先用氢氧化钠水溶液除掉其中的二氧化碳，然后用氯化钙盐水冷冻除去其中的水分和带入的水银（这里指用水银电解法生产的氢气），然后通过活性炭进一步除

掉水银和一氧化碳等，接着进入专用分子筛，并由专用催化剂（如105催化剂）除掉氧和其它杂质，最后经金属过滤器进一步净化后，部分氢气直接进入还原炉，另一部分氢气则进入挥发器后与三氯氢硅一同进入还原炉。此时，多晶硅的生产过程即告结束。

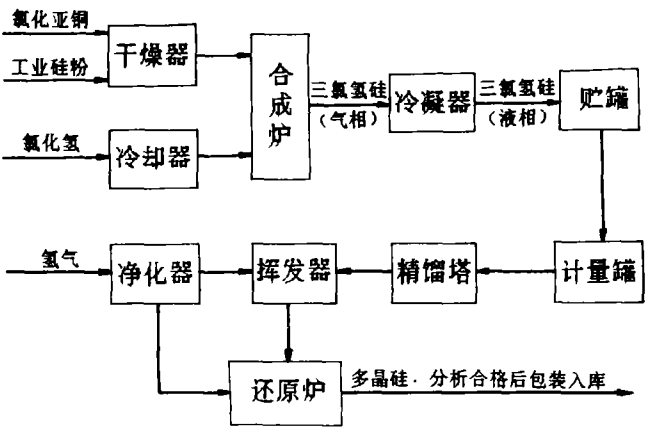


图 多晶硅生产流程框图

(上接第30页)

表3 无色化学氧化工序表

序号	工序名称	溶液温度 ℃	处理时间 min	处理方法
1	氧化前验收			
2	初步准备			
3	装挂			
4	流动冷水洗	室温	0.3~1	浸渍
5	化学除油	50~60	2~4	浸渍
6	流动温水洗	30~50	0.3~1	浸渍
7	流动冷水洗	室温	0.3~1	浸渍
8	出光	室温		浸渍
9	流动冷水洗	室温	0.3~1	浸渍(尽可能用去离子水)
10	流动冷水洗	室温	0.3~1	浸渍(用去离子水)
11	无色化学氧化	25~40	0.5~1.5	浸渍(搅拌溶液)
12	流动冷水洗	室温	0.3~1	浸渍(用去离子水)
13	流动冷水洗	室温	0.3~1	浸渍(用去离子水)
14	干燥	45~60	20~30	热风烘干 (或用无油和水 的压缩空气吹干)
15	拆卸	小心取下零件,避免氧化膜擦伤、破坏		
16	检验	氧化膜外观均匀、完整、无色		
17	涂漆	需要涂漆的零件在氧化后24h内涂漆		

六、结束语

此工艺适用于各种铝及铝合金的无色化学氧化，在我公司已应用于摩托车零件的生产。此无色化学氧化工艺研究是为配合生产急需而开展的，工作还不尽完善，比如氧化膜的组成、导电性等，还须继续测试。本工艺的应用形式（如刷涂法、喷涂法等）也当进一步开发，使我公司的无色化学氧化工艺日臻完善。

注：本试验研究工作得到高级工程师杨泰藩和工程师张立明等表面处理前辈的精心指导，借此深表感谢。

参考文献

[1] United States Patent (19)4313769, Feb.,2, 1982.
[2] 天津大学物理化学教研室编，物理化学。
[3] 于芝兰主编，金属防护原理。
[4] 北京航空学院103教研室编，电镀工艺。