

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.02.009

2A12铝合金硫酸阳极化膜黑斑原因分析及改进方法

李 博*

(中航飞机起落架有限责任公司, 陕西 汉中 723200)

摘要: 针对2A12铝合金零件经硫酸阳极化后膜层存在黑斑或黑点现象, 介绍了硫酸阳极氧化工艺流程、槽液成分、氧化参数及操作要点。通过分析影响2A12铝合金硫酸阳极氧化的主要因素, 从零件预处理质量、工艺参数的选择、槽液日常维护和 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Cl^- 等杂质的处理及加工过程中零件的装挂等多方面提出改进、优化, 使硫酸阳极化膜层出现黑点或黑斑的现象得以彻底消除。

关键词: 2A12铝合金; 硫酸阳极氧化; 黑色斑点; Cu^{2+} 杂质; 方法

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

Cause Analysis and Quality Improvement of Black Patches of Sulfuric Acid Anodic Coating on 2A12 Aluminum Alloy

LI Bo*

(AVIC Landing Gear Manufacturing Corporation, Hanzhong 723200, China)

Abstract: Aiming at the phenomenon of black patches or spots existing in the coatings after anodizing with sulfuric acid of 2A12 aluminum alloy parts, process flow, composition of bath, oxidation parameters and keys points of operation for sulfuric acid anodic oxidation were introduced. By analyzing the main factors affecting sulfuric acid anodic oxidation of 2A12 aluminum alloy, the improvement and optimization were put forward from the aspects of pretreatment quality of parts, selection of process parameters, daily maintenance of baths, treatment of impurities, such as Cu^{2+} , Al^{3+} and Cl^- , and racking of parts during processing so that the phenomenon of black patches or spots occurring in sulfuric acid anodizing coatings can be eliminated completely.

Keywords: 2A12 aluminum alloy; sulfuric acid anodic oxidation; black patches; Cu^{2+} impurities; method

2A12牌号的含义是:2代表2系铝合金,是以铜为主加元素的铝合金,A代表原始合金,12是序号。2A12铝合金为一种高强度硬铝,可以进行热处理强化,主要用于制造各种高复合零件和构件(不包括冲压件和锻件)等,但其抗腐蚀能力较差,所以对抗腐蚀性能要求较高的零件一般均采用硫酸阳极氧化处理,即在一定浓度的硫酸溶液中,对铝合金零件通电处理,使其表面生成一层致密的氧化物薄

膜,并采用重铬酸盐封闭处理,成倍提高铝合金零件抗蚀性能的工艺。我公司多型号起落架铝合金零件加工采用硫酸阳极化工艺,但近一段时间来,时有膜层表面出现黑色斑点(见图1)的现象发生,严重影响配套交付。为此,通过查阅大量资料并结合工艺试验验证,总结出了一些能有效控制膜层出现黑斑、黑点,提高2A12铝合金零件硫酸阳极化膜层质量的方法。

收稿日期: 2019-07-30

修回日期: 2019-10-20

通信作者: 李博(1969—),男,高级工程师,主要从事表面处理工艺的应用和研究。email: libo1969@163.com

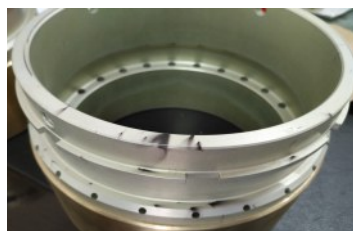


图1 硫酸阳极化膜层黑斑

表1 铝合金(2A12)化学成分

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Fe+Ni	Ti	其他		Al
										单个	合计	
含量/wt. %	0.50	0.50	3.80 ~ 4.90	0.30 ~ 0.90	1.20 ~ 1.80	0.10	0.10	0.50	0.15	0.05	0.10	余量

1.2 工艺流程

氧化前验收→有机溶剂除油→装挂和保护→化学除油→热水洗→冷水洗→脱氧→冷水洗→去离子水洗→硫酸阳极氧化→去离子水洗→冷水洗→封闭或着色→冷水洗→热水洗→吹干→检验

1.3 硫酸阳极氧化工艺

H₂SO₄浓度为180~200 g/L,氧化温度为13~26℃,氧化电压为13~22 V。

1.4 耐蚀性试验

按GB/T 10125进行盐雾试验336 h,试样与垂直方向夹角为15~30°,不出现腐蚀点为合格。

2 原因分析

2.1 硅含量偏析

吉林东光奥威汽车制造系统有限公司研究表明,铝硅合金或者含铜量较高的铝合金,氧化膜生成困难,而且膜层发暗、发灰、光泽不好。如果表面产生的金属相不均匀、组织偏析、微杂质偏析,则容易产生选择性氧化或者选择性溶解。铝合金中局部硅含量的偏析会导致无氧化膜生成,或膜呈黑色斑点、条纹,或出现局部选择性溶解,并产生孔穴等^[1]。

2.2 热处理不当

中国人民解放军驻320厂军事代表室采用SEM、金相分析等手段对基材和阳极氧化膜进行了综合分析,得出产生此现象的主要原因是氧化前热处理不当,基材本身产生了大量的残留杂质和富Cu相,使阳极氧化膜出现杂质和空洞,导致氧化膜出现发黑现象^[2]。

2.3 冷却液选用不当

长期的加工经验表明,铝合金零件精加工(表面粗糙度值小于Ra0.4 μm)时,若采用了乳化液冷

1 工艺试验

1.1 试样

铝合金(2A12)化学成分按GB/T3190-1996,见表1所示。耐蚀性试样材料为2A12-T4裸铝,规格100 mm×50 mm×(2~4) mm,或254 mm×76 mm×(0.8~1.3) mm, Ra≤0.8 μm。

却,就会导致其后的硫酸阳极膜层出现发花(腐蚀)或黑点现象。

2.4 杂质离子超标

广西大学工业测试中心研究表明,电解液中的有害杂质有铜、铁、氟、铝、氯、硫等离子,特别是氯、氟对含铜铝合金相的腐蚀作用很大^[3]。我们在JSM-5600LV扫描电镜(SEM)下,对出现黑点或黑斑的膜层进行观察和能谱分析,发现黑点或黑斑实质就是一些孔洞,内含大量的氯、硫等有害杂质(见表2),也从结果印证了这一推断的合理性。

表1 能谱分析结果

成分	Si/wt. %	Cl/wt. %	S/wt. %	Ca/wt. %
试样1	15.78	37.21	17.15	29.86
试样2	15.56	36.43	17.08	30.93

研究表明,如果硫酸电解液中的悬浮杂质、尘埃、铜、铁金属杂质离子含量过高,也会形成氧化膜黑斑或黑条纹^[2];溶液中Cu²⁺浓度超标也是产生黑斑或黑点的主要原因之一,在生产中硫酸阳极化所用导电杆为Cu棒,搅拌溶液造成迸溅及氧化过程中产生的酸雾对导电杆产生腐蚀,长时间则会使溶液中Cu²⁺杂质含量升高^[4]。另外,2A12铝合金含Cu量较高,在反应过程进入槽液,也会使Cu²⁺含量增高,导致膜层出现黑点或黑斑。分析此次膜层出现黑斑的槽液,Cu²⁺的质量浓度已达到0.38 g/L,远远超过允许的最大浓度0.02 g/L。

2.5 零件表面不洁净

2.5.1 阳极化前未清洗干净

如果零件表面有油污或未清洗干净,将使阴、阳极之间的电力线减弱,严重时会导致该处不导电,阳极化反应不能正常进行,影响Al₂O₃氧化膜的

生成,而硫酸的溶解过程则不间断地进行着,当硫酸的溶解速度大于 Al_2O_3 氧化膜的生成速度时,将会导致铝合金氧化膜层出现黑斑或黑点。

2.5.2 封闭处理前未清洗干净

为了提高膜层的耐蚀性,硫酸阳极化后的零件通常要在重铬酸钾溶液中进行封闭处理,若零件结构上存在盲孔、较深或封闭的凹槽等死角,就会影响溶液的流通性及清洗质量,如果清洗不彻底,零件表面就会残留硫酸溶液,在用重铬酸钾溶液封闭时,反应不能正常进行,有残酸的部位封闭后呈黑色或出现黑斑。

3 提高2A12铝合金硫酸阳极化膜层质量的方法

3.1 二次热处理

对于由热处理不当导致的硫酸阳极化膜层黑斑或黑点问题,可通过对基体材料进行二次热处理的方式予以解决。

3.2 更换冷却液

对由冷却液使用不当而导致的硫酸阳极化膜层发花(腐蚀)或黑点问题,建议使用铝合金加工专用冷却液或采用煤油冷却的方式。

3.3 强化预处理

严格按照工艺流程进行产品加工,对零件表面有油污的,应采用丙酮、汽油等有机溶剂除油,水洗后进行30 s水膜连续性检查,以保证清洗质量;对于有盲孔、凹槽的零件,封闭前可在水槽中浸泡3 min以上,并左右晃动,出槽时再用流动冷水反复冲洗,干净后进行封闭,并及时水洗和干燥。

3.4 严控杂质含量

对槽液建立周期性分析制度,严控 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 及 Cl^- 等杂质离子含量,要求控制 $\text{Cu}^{2+} < 0.02 \text{ g/L}$ 、 $\text{Al}^{3+} < 20 \text{ g/L}$ 、 $\text{Cl}^- < 0.2 \text{ g/L}$ 。对于单独 Cu^{2+} 浓度超标时,可使用图2所示的不锈钢瓦楞型阴极,以铝材为阳极,采用 $0.1 \sim 0.2 \text{ A/dm}^2$ 的小电流通电处理,每处理一定时间后将阴极吊出来洗刷一下,然后再继续处理,循环多次后情况会大有改善;当有两种或以上离子浓度超标时,可通过更换全部或部分槽液予以解决。

3.5 优化工艺参数

硫酸阳极化过程应严格控制槽液最佳温度为 $18 \sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$,同时应使用压缩空气搅拌,并配备制冷

装置,使槽液温度保持在 $13 \sim 26 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。温度超过 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,氧化膜会出现粉化现象,质量变差,严重时会出现“烧焦”现象。

3.6 清洁生产

制定日常生产环境卫生维护与保持制度,责任落实到人;细化操作规范,明确导电棒的打磨方法,定期更换水洗槽中的水、定期对槽液进行过滤、除杂等。

综合采取以上改进措施后,截至目前共制造、交付2A12铝合金硫酸阳极化产品5批112件,膜层没有再出现黑点或黑斑现象(见图3)。



图2 瓦楞型阴极

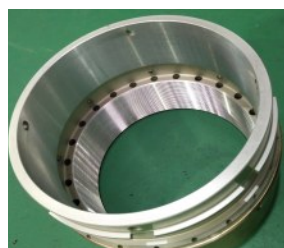


图3 改善后的阳极化膜层

4 结论

(1)2A12铝合金硫酸阳极化膜层出现黑点或黑斑与基材硅含量偏析、热处理不当、冷却液选用不当及槽液杂质 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 等含量超标、零件表面不洁净等因素有关。

(2)通过对基材进行二次热处理、更换冷却液、严格控制杂质离子含量、强化预处理及优化阳极化工艺参数等措施,能够彻底消除膜层黑点或黑斑现象。

(3)清洁生产对保证硫酸阳极化膜层质量也至关重要,不容忽视。

参考文献

- [1] 赵洪凯. 铝及铝合金硫酸阳极氧化常见故障的原因及排除措施[J]. 材料保护, 2012, 45(12):63.
- [2] 胡小华, 马林, 张斌, 等. LY12CZ 基材表面阳极氧化膜局部发黑成因[J]. 材料保护, 2010, 43(2):61-63.
- [3] 王宝棣, 黄纪蓉. LY12 铝合金阳极氧化层产生黑点原因分析[J]. 电子显微学报, 2000, 19(4):559-560.
- [4] 袁祖保, 黄红武, 毛喆. 铝合金硫酸阳极氧化生成黑色斑点、条纹的原因及预防措施[J]. 应用技术, 2017, 279(4):114-115.