

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.06.007

铬酸阳极化中温去离子水封闭工艺研究

王立亮*, 颜杰红, 李森

(中航沈飞民用飞机有限责任公司, 辽宁 沈阳 110179)

摘要: 针对铬酸阳极化中温去离子水封闭工艺氧化膜水合度不易控制并且耐蚀性差的问题, 研究了不同封闭温度下氧化膜的水合度以及阳极化保压时间等因素对耐蚀性的影响。结果表明: 铬酸阳极化中温去离子水封闭工艺, 封闭温度越低, 达到水合度 15 % 的封闭时间越长, 耐蚀性也越差, 延长阳极化保压时间可以提高阳极化膜的耐蚀性。采用封闭温度 70 ℃, 保压时间 45 min 的工艺参数可以很好控制 15 % 的氧化膜水合度要求, 并能够满足 336 h 盐雾试验的质量控制要求。

关键词: 铬酸阳极化; 中温去离子水封闭; 飞机; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.6

文献标识码: A

Study on Medium Temperature Deionized Water Seal of Chromic Acid Anodizing

WANG Liliang*, YAN Jiehong, LI Sen

(AVIC SAC Commercial Aircraft Company Ltd., Shenyang 110179, China)

Abstract: In view of the difficulty in controlling the extent of hydration and poor corrosion resistance of the anodized film in the process of medium temperature deionized water sealing of chromic acid anodizing, the influence of the extent of hydration of oxidation film under different sealing temperatures and the voltage holding time of anodizing on the corrosion resistance was studied. The results showed that the sealing process of chromic acid anodized with medium temperature deionized water, the lower the sealing temperature, the longer the sealing time to achieve 15 % hydration, but the worse the corrosion resistance. Prolonging the anodizing voltage holding time can improve the corrosion resistance of the oxidation film. The sealing temperature of 70 ℃ and the voltage holding time of 45 min can be used to control the 15 % hydration of oxidation film and meet the quality control requirements of 336 h salt spray test.

Keywords: chromic acid anodizing; medium temperature deionized water seal; aircraft; corrosion resistance

铝及铝合金阳极氧化膜是一种具有蜂窝状结构的多孔膜, 未经封闭处理的阳极氧化膜的表面具有极高的化学活性, 阳极氧化膜抗腐蚀性和抗污染能力不强, 防护性能不佳。氧化膜的封闭实际上就

是封闭氧化膜的微孔, 降低表面活性, 从而提高阳极氧化膜的耐腐蚀性。

飞机零件上铬酸阳极化膜封闭的方法最常用的是稀铬酸盐封闭、重铬酸盐封闭、去离子水封闭。

收稿日期: 2019-07-24

修回日期: 2019-09-17

通信作者: 王立亮(1980—), 女, 研究生, 高级工程师, email: wang.liliang@sacc.com.cn

稀铬酸盐封闭与重铬酸盐封闭后的零件耐蚀性好,缺点是含铬溶液污染性强。采用的去离子水封闭方法形成的无色膜层,无污染,但水质要求高,而且要达到稀铬酸盐或重铬酸盐封闭后 336 h 盐雾试验的耐蚀性一般都是沸水进行封闭,中温去离子水封闭工艺目前在生产中应用极少,因为在相同生产条件下,其耐蚀性远不如沸水封闭。

国外波音项目,铬酸阳极化去离子水封闭工艺,要求去离子封闭后,达到水合度 15 %,盐雾试验通过 336 h^[1]。由于膜层性能要求高,而又有水合度要求,致使封闭温度不能太高,如果太高,封闭速度过快,很容易超出水合度要求,如果温度低,膜层的耐蚀性又不能满足要求。本文通过在生产条件下大量试验,摸索出了铬酸阳极化去离子水封闭在达到水合度 15 %生产出合格耐蚀性氧化膜的工艺参数。

1 实验参数

1.1 实验材料及设备

水合度试片材料为:2024-T3 裸铝;尺寸为:7.62 cm×7.62 cm×0.10 cm;盐雾试验试片材料为:2024-T3 裸铝;尺寸为:7.62 cm×25.4 cm×0.08 cm;膜重试片:2024-T3 裸铝/7075-T6 裸铝;尺寸为:7.62 cm×7.62 cm×0.10 cm。采用 Q-FOG 精密型盐雾试验机进行盐雾试验。

1.2 工艺流程

碱清洗→温水洗→冷水洗→脱氧→冷水洗→喷淋→阳极化→冷水洗→喷淋清洗→去离子水封闭→干燥。

1.3 工艺参数

1.3.1 碱清洗

表 1 碱清洗槽液控制参数

Tab. 1 Control parameters of alkaline cleaning tank

清洗剂成分	浓度/ (g·L ⁻¹)	温度/℃	时间/ min
Isoprep 44 #	45 ~ 60	57.3 ~ 62.7	≥10

1.3.2 脱氧

1.3.3 阳极化工艺控制

阳极化过程:初始电压不大于 5 V,以不超过 7 V/min 的速率,在 7 min 内升压到 22±2 V,阳极化 35 min。

表 2 脱氧槽液控制参数

Tab. 2 Control parameters of deoxidizing tank

项目	参数
Cr ⁶⁺ /(g·L ⁻¹)	22.5 ~ 26.2
HNO ₃ /(g·L ⁻¹)	75 ~ 105
Cu ²⁺ (10 ⁻⁶)/(g·L ⁻¹)	≤300
Al ³⁺ /(g·L ⁻¹)	≤17.2
温度/℃	室 温
时间/min	1 ~ 3
单面腐蚀速率/(μm·h ⁻¹)	20.3 ~ 25.4

表 3 铬酸阳极化槽液控制参数

Tab. 3 Control parameters of chromic acid anodizing tank

项目	参数
游离铬酸(以 CrO ₃ 计)/(g·L ⁻¹)	30.5 ~ 52
六价总铬含量(以 CrO ₃ 计)/(g·L ⁻¹)	30.5 ~ 107.5
温度/℃	35±2.2

1.3.4 去离子水封闭

表 4 去离子水封闭槽液控制参数

Tab. 4 Control parameters of deionized water seal tank

项目	参数
TDS /10 ⁻⁶	≤12
SiO ₂ / 10 ⁻⁶	≤4
温度/℃	≥66

1.4 实验要求

1.4.1 中性盐雾试验

根据 ASTM B117《盐雾试验》要求,能够承受 336 h 盐雾腐蚀实验^[2]。3 片试片腐蚀点累计不超过 9 个,每片试片腐蚀点不应超过 5 个,腐蚀点直径不应大于 0.8 mm。

表 5 中性盐雾试验条件

Tab. 5 Conditions of neutral salt spray test

项目	参数
氯化钠/(wt. %)	5
pH	6.5 ~ 6.9
雾室温度/℃	35
80 cm ² 面积雾沉降量/(mL·h ⁻¹)	1.1 ~ 1.5
倾斜角度/(°)	6

1.4.2 水合度

水合度即阳极氧化工艺封闭后氧化膜产生水合作用后水分所占膜重的百分比。

水合度测定采用重量法,在本文去离子水封闭溶液中,要求被处理合金类型达到 $15\pm 2\%$ 水合度。按BSS7325完成封闭测定^[3],方法如下:

(1)按本文1.1节准备3个未封闭的阳极化试样。在操作阳极化试片时应带上手套。

(2)空气干燥(不超过70℃)试片并贮存在干燥皿内至少15 min。

(3)用天平称量试片的重量,记为 W_1 ,精确到 ± 0.0005 g。

(4)以3个不同的时间封闭阳极化试样。每个试片间的时间间隔应该是相等的,且都需要分布在允许封闭的范围内。

(5)空气干燥(不超过70℃)试片并贮存在干燥皿内至少15 min,并第2次称重(W_2)。

(6)将试片放入约为93℃的铬酸-磷酸褪膜液中约5 min。褪膜溶液由每升水中包含 20 ± 1 g的 CrO_3 和 27 ± 1 mL的85%磷酸组成。

(7)褪膜后将试片用水冲洗干净,空气干燥(不超过70℃)试片并贮存在干燥皿内至少15 min后重新称量试片重量,记为 W_3 。

(8)重复(6)和(7)步骤,必须保证阳极化的膜层被去除掉。当每个试片彼此两次相连称重相差3.0 mg之内时,表明褪膜完全。

(9)按如下公式计算水合度:

$$\text{水合度} = 100 \times \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3}$$

其中: W_1 为未封闭的阳极化试片重量,g; W_2 为封闭后阳极化试片的重量,g; W_3 为褪膜后试片的重量,g。

(10)如果水合度的计算结果没有分布在要求的范围内,重复(1)~(8)步骤,并使用不同的封闭时间和/或不同的温度。

1.4.3 膜重

封闭前阳极化膜重至少 2.16 g/m^2 ,按ASTM B137试验^[4]。此试验不作为工艺控制试验,仅作为参数选择时的参考试验。

1.5 实验方案

固定铬酸阳极化工艺中的参数,选择两项对耐蚀性影响较大的工艺参数进行试验。(1)在达到15%水合度下,根据不同温度下的封闭时间,选择最佳封闭温度:由于生产槽液温度控制误差为 $\pm 2.8^\circ\text{C}$,因此选择在95℃、90℃、85℃、80℃、75℃、70℃下,根据达到水合度15%所用的封闭时间下的耐蚀性结果,确定封闭温度。(2)摸索符合耐蚀性的

阳极化保压时间。分别在35 min和45 min的阳极化时间下,通过膜重试验,摸索阳极化时间与耐蚀性的关系,选择符合耐蚀性要求的阳极化保压时间。

2 结果与讨论

2.1 封闭温度的选择

在波音铬酸阳极化去离子水封闭工艺中,要求封孔膜达到水合度 $15\pm 2\%$ 。并根据达到这一水合度而确定封闭时间。经过一系列试验,达到这一水合度在不同的温度下所需的封闭时间如图1(阳极化时间保压时间为35 min)所示。

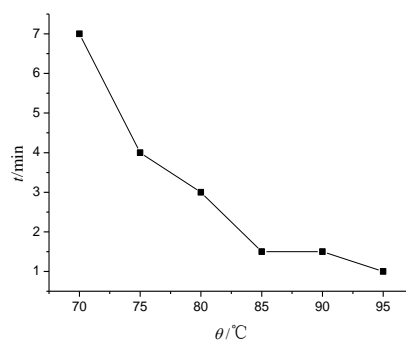


图1 温度与时间曲线(达到水合度15%)

Fig.1 Curve of temperature and time (achieve 15% hydration)

由此看出去离子水封闭槽温度越高,所需封闭时间越短。试验过程中,如果封闭温度超过80℃,水合度很容易超出15%的要求。同时如果封闭时间过短,实际生产中升降及开关槽盖带来的时间误差将影响实际的封闭时间,致使水合度很难控制。本文对于去离子水封闭达到水合度15%条件下,不同封闭温度,在不同的封闭时间下,进行了一系列的盐雾试验,但在这些温度下在达到15%水合度时,不同封闭时间的盐雾试验试片均不合格。

对此,针对不同封闭温度70℃、75℃、80℃下封闭时间:1 min、5 min、20 min做了盐雾试验。在70℃下不同封闭时间的盐雾试验结果如图2所示。从试片结果来看,虽然盐雾试验均不合格,但可以直观看出,去离子水封闭时间越长,盐雾试验效果越好,而封闭时间越长要达到要求水合度时,封闭温度就要越低。

波音规范要求铬酸阳极化去离子水封闭温度最低为66℃,考虑到槽温误差 $\pm 2.8^\circ\text{C}$,综合封闭时间与耐蚀性因素,选择去离子水封闭温度为70℃。

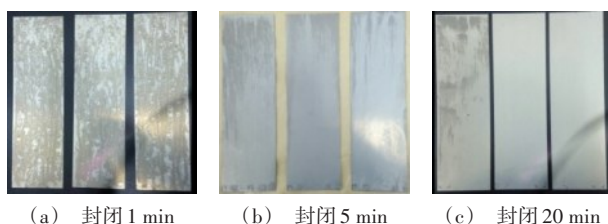


图2 去离子水封闭盐雾试验试片

Fig. 2 Salt spray test specimens of deionized water seal

2.2 阳极化时间的选择

通过试验不同阳极化保压时间的膜重,并对比其70℃下,达到15%水合封闭后的耐蚀性,对阳极化时间进行选择。

在不同阳极化时间(35 min、45 min)的膜重结果如下:35 min时膜重3.12 g/m²;45 min时膜重4.41 g/m²。当达到15%水合度条件下,增加阳极化膜重,延长阳极化时间大大改善了阳极化膜的耐蚀性,因此选择阳极化保压时间为45 min。

2.3 实验结果

2.3.1 阳极化封闭时间

经过一系列生产试验,在70℃下,阳极化保压时间设定45 min,达到15%水合度时,去离子水的封闭时间约3~6 min,大部分在4 min或5 min时达到15%水合度。

2.3.2 盐雾试验结果

在上述试验参数下,盐雾试验结果如图3所示。试片1的腐蚀点数为3个,试片2的腐蚀点数为3个,试片3的腐蚀点数为0个,共计6点。腐蚀点大于0.8 mm个数为0。盐雾试验结果符合规范要求。



图3 盐雾试验结果

Fig. 3 Results of salt spray test

3 生产中影响铬酸阳极化工艺耐蚀性的常见因素

3.1 封孔水质要求

封孔用水要求较严,若水中混入微量杂质即有可能抑制水化反应,导致封孔失效,对封孔质量来说,水质越高,封孔质量越好。因此需选用蒸馏水

或去离子水。

对封孔质量影响最大的有害杂质是:SO₄²⁻、Cl⁻、PO₄³⁻、F⁻、SiO₃²⁻[5]。因此阳极氧化后的清洗要充分,以减少残留的溶液和配槽水中的有害杂质混入封闭槽中。

3.2 封闭槽水质的pH

热水封孔技术要求pH控制在5.5~6.5之间最为合适[5]。pH偏低时,水化速度减缓,生产效率降低,当pH过低时还可能引起膜的腐蚀。pH偏高时虽有利提高水化反应进程,但也有其不利因素,即容易引起氢氧化物沉淀,尤其是pH较高时这一现象极为明显,这时膜层也会引起腐蚀。

3.3 阳极化槽氯化物和硫酸盐的含量

氯化物和硫酸盐影响膜层重量和耐蚀性。波音控制氯化物小于0.2 g/L,硫酸盐小于0.5 g/L[1]。

3.4 试片与脱氧工艺

考虑到降低成本,生产中曾采购国内铝板自切割制作试片,发现使用的盐雾试验试片质量以及脱氧去除氧化膜后试片的表面质量(试片表面夹杂、微观凹坑、弯曲以及切割毛边等)影响盐雾试验结果。

4 结论

(1)铬酸阳极化去离子水封闭达到水合度15%,在封闭温度70℃下,阳极化保压时间45 min时,能满足规范的外观、水合度、盐雾试验等质量控制要求。

(2)对中温铬酸阳极化去离子水封闭工艺达到15%水合度下得到的封闭时间提供经验参考。

(3)总结了在生产中影响铬酸阳极化工艺盐雾试验结果的槽液成分等的常见因素。

参考文献

- [1] Boeing Company. BAC5019(U) Chromic acid anodizing[S]. 2005.
- [2] ASTM. B117-16 standard practice for operating salt spray (fog) apparatus[S]. 2004.
- [3] Boeing Company. BSS7325(B) gravimetric method for determining the percent hydration of sealed anodic coatings[S]. 2013.
- [4] ASTM. B137 Standard test method for measurement of coating mass per unit area on anodically coated aluminum[S]. 2014.
- [5] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.