

腔体类零件的硬质阳极氧化

董晓荣, 黄娟, 马利民

(西安西开高压电气股份有限公司, 陕西 西安 710082)

[摘要] 高压六氟化硫断路器、气体绝缘金属封闭组合电器液压机构的重要部件之一工作缸类零件是液压机构的关键零件。为了提高工作缸腔体零件的耐磨性能, 需要对其进行硬质阳极氧化, 以保证氧化膜厚度; 且为了满足该工件良好的密封性能, 尺寸要求十分严格。通过技术攻关, 从控制阳极电压、制作专用象形辅助阴极、采用专用涡流测厚仪检测尺寸等影响腔体类零件阳极氧化厚度的一些方面进行实验, 提出了腔体类零件阳极氧化尽量选择薄层氧化要求; 而且必须增设辅助阴极; 采用专用内腔涡流测厚仪检测氧化膜厚度。

[关键词] 铝合金; 缸体内腔; 硬质阳极氧化; 氧化膜厚度; 辅助阴极

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0085-04

Study on Hard Anode Oxidation for Parts of Tank

DONG Xiao-rong, HUANG Juan, MA Li-min

(Xi'an Shiky High Voltage Electric Co., Ltd, Xi'an, China)

[Abstract] Parts in cylinder are the key ones within the hydraulic operating mechanism, which is one of the important parts of product above mentioned. According to the product drawings requirements, the parts in cylinder are required for hard anode oxidation, which should guarantee the machining size before oxidation, oxide film thickness as well as assembly size after oxidation. The three requirements described above can't be satisfied at the same time in normal oxidation process and testing, which means there might be unqualified parts. Because it's difficulty to measure oxide film thickness accurately, it's hard to control the oxidation process. A new view about influencing factors of oxide film thickness for parts of tanks and several improvement methods, such as positive votage controlling, special pictograph auxiliary cathode and accurately thickness measuring, are mentioned. Applied special thinckness detector of eddy, and suggest that tank parts anode oxidation of shall chose thinner day oxidation requirement; moreover, hose parts have to add auxiliary cathodion and applied with special thickness detector of eddy to inspect thinckness of oxide film.

[Key words] Aluminum Alloy; Parts in cylinder; Hard anode oxidation; Oxide film thickness; Auxiliary cathode

1 分析影响硬质阳极氧化的各种因素

首先, 对现有硬质阳极氧化工艺进行分析, 铝件低温硬质阳极氧化工艺是 1 种一边溶解一边成膜的特殊工艺, 该工艺是铝合金在一定浓度的硫酸溶液中, 在给定的工作条件下受到外加的直流电作用, 表面形成 1 层抗腐蚀的氧化膜, 其获得的氧化膜具有无色透明、孔隙多、吸附性强、硬度高的优点^[1]。由于该氧化膜是 1 种电化学生长和化学溶解的 2 个过程同时进行的结

果, 一般的硬质阳极氧化采用低温 ($-7 \sim 10^{\circ}\text{C}$)、高电压 ($40 \sim 100\text{V}$) 和较大的电流密度 ($2 \sim 4\text{A}/\text{dm}^2$)。使氧化膜的电化学生长速度大于膜的化学溶解速度, 从而获得较厚而致密的氧化膜。

由于工作缸腔体类零件结构的特殊性, 加之一般的硬质阳极氧化厚度变化范围较大, 所以难以控制此类零件氧化膜厚度, 难以保证零件有效尺寸。为此, 就此种零件硬质阳极氧化膜的

有关问题进行专题攻关。首先, 归纳整理影响腔体类零件硬质

阳极氧化厚度的所有因素, 并进行初步分析筛选, 结果见表 1。

表 1 影响低温硬质阳极氧化膜层厚度的原因分析

Table 1 Analysis for the effect on oxide film thickness of hard anode oxidationn at low temperature

序号	影响因素	原因分析	排除方法	结果
1	零件面积	零件面积直接影响操作者操作时所给电流的大小。	仔细验证零件的硬质阳极氧化的面积。确认无误。	已排除
2	导电接触	选用耐腐蚀的钛挂具固定零件, 同时检查导电梁、V 型座及接触部位。导电不良, 容易引起零件烧伤损坏。	专人检查导电固定部分、接触的所有部位是否良好。	已排除
3	槽液成分	硫酸的浓度大小, 将会使成膜的速度和溶解的速度改变。	分析硫酸浓度, 调整槽液使硫酸浓度达到最佳。	已排除
4	搅拌	影响溶液的浓度及溶液的温度。	加强搅拌, 使溶液浓度和温度均匀。	待改进
5	温度	在低温条件下, 成膜速度大于溶解速度, 而且膜层致密。	冷冻设备要保证温度在 $-7 \sim -3^{\circ}\text{C}$ 。	已排除

[收稿日期] 2008-06-17

[作者简介] 董晓荣 (1970-), 女, 陕西西安人, 主管检验员, 学士, 从事高压 SF6 产品用零部件的电镀油漆等表面处理的工艺及质量检验工作。

续表 1				
序号	影响因素	原因分析	排除方法	结果
6	电压	硬质阳极氧化电流大小是关键,直接影响氧化层的质量。	严格控制总电流	待改进
7	时间	时间长短是保证膜层的必要条件。	严格控制硬质阳极氧化的时间	已排除
8	辅助阴极	零件内腔的大小、深度会影响内腔的硬质阳极氧化的厚度质量。	可以制作辅助阴极	待研究
9	测量方法	氧化膜厚度现有检测方法:用千分尺测量零件镀前、镀后内径尺寸,其差值即为厚度。由于硬质阳极氧化厚度在理论上只能在原来基础上增加一半,而且厚度一般在 100μm 以下。因此,此方法误差较大。	采用专用测厚仪或金相法测厚,减小测量误差。	待改进
10	其他	人为的其他误差	加强管理	已排除

2 确定试验方案

对以上待改进的影响因素进行分析讨论,确定实施方案。见表 2。

表 2 原因分析及改进方法		
Table 2 Analysis and improvement method		
序号	主因	实施方案
1	搅拌不当	由于压缩空气的搅拌只在局部,活塞缸内孔小,内腔溶液很难流动。 把零件正对压缩空气正上方搅拌,使零件内腔溶液浓度和温度均匀。
2	控制电压	硬质阳极氧化电流大小是关键,直接影响氧化层的质量。 在恒定电流条件下,氧化膜层达到一定厚度,电压唯一。
3	辅助阴极	零件内腔小,难以固定常规的辅助阴极,而且必须避免阴阳极接触。而且,设计图纸要求硬质阳极氧化厚度 50 μm 。 设计制作专用的辅助阴极装置
4	测量方法	现有检测方法:用千分尺测量零件镀前、镀后内径尺寸,其差值即为厚度。此方法误差太大。 采用专用涡流测厚仪,外加金相法测厚校正。得出准确厚度。

3 实施方案

为了节约成本,降低实验费用,首先,模拟工作缸类零件结构,设计制作形状与零件类似的简易直桶试样,并且,设计制作相应的辅助阴极。开始实施相关的工艺检验试验。具体如下:

- 1) 制备试样: $\phi_{\text{外}} 70\text{mm}(\phi_{\text{内}} 30\text{mm}) \times 490\text{mm}$ 的锻铝管 4 件, $\phi_{\text{外}} 85\text{mm}(\phi_{\text{内}} 65\text{mm}) \times 490\text{mm}$ 的锻铝管 3 件。
- 2) 制作中间辅助阴极:加工 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的钛圆棒作为辅助阴极,同时对边沿靠近两端位置绝缘,起到平衡电流分布作用。
- 3) 溶液控制:温度 $(-5 \pm 2)^{\circ}\text{C}$,硫酸含量为 298g/L。
- 4) 压缩空气搅拌正对氧化工件
- 5) 确定低温硬质阳极氧化工艺流程,见表 3。

表 3 工艺流程						
Table 3 Processing procedure						
序号	工序名称	主要管理项目				
		配 方	处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	处理时间/min	电流密度/ $(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	
		主要成分	质量浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			
1	除油	NaOH	30 ~ 50	50 ~ 60	0.6 ~ 0.7	
2	热水洗			60 ~ 70	1 ~ 2	
3	冷水洗			室温	1 ~ 2	
4	酸洗	HNO_3 NH_4HF_2	50 ~ 60(V/V) 80 ~ 120	室温	0.2 ~ 0.3	
5	冷水洗			室温	1 ~ 2	
6	冷水洗			室温	1 ~ 2	
7	吹干					
8	氧化	H_2SO_4	280 ~ 300	-7 ~ -3	60	3
9	冷水洗			室温	1 ~ 2	
10	热水洗			60 ~ 70	0.5 ~ 1	
11	吹干					
12	检查					

4 试验结果

- 1) 试样为 $\phi_{\text{外}} 70\text{mm}(\phi_{\text{内}} 30\text{mm}) \times 490\text{mm}$ 的锻铝管试验结果,见表 4。

表 4 试样为 $\phi_{\text{外}} 70\text{mm}(\phi_{\text{内}} 30\text{mm}) \times 490\text{mm}$ 的锻铝管									
Table 4 Forging aluminium tube type of $\phi_{\text{outside}} 70\text{mm}(\phi_{\text{inside}} 70\text{mm}) \times 490\text{mm}$									
试样 编号	时间 /min	电流密度/ ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	氧化膜厚度测试						
			千分尺测量法/ μm		涡流测厚仪法/ μm		金相法/ μm		测量部位
			内侧厚度	外侧厚度	内侧厚度	外侧厚度	内侧厚度	外侧厚度	
1 [#]	60	3	32	25	47	48	46	50	上
			46	36	48	46	48	50	中
			52	45	48	47	42	50	下
2 [#]	90	3	49	54	66	68	67	70	上
			62	47	73	75	72	75	中
			58	46	65	65	63	67	下

续表 4

试样 编号	时间 /min	电 流 密 度/ (A · dm ⁻²)	氧化膜厚度测试						测量部位
			千分尺测量法/μm		涡流测厚仪法/μm		金相法/μm		
			内侧厚度	外侧厚度	内侧厚度	外侧厚度	内侧厚度	外侧厚度	
3 [#]	120	3	71	58	85	86	88	90	上
			83	80	96	98	96	100	中
			78	86	90	93	92	95	下
4 [#]	120	3	32	63	43	86	50	90	上
			23	124	26	113	30	115	中
			65	113	87	92	95	95	下

注: 4[#]试样没有辅助阴极, 1[#]、2[#]、3[#]辅助阴极为 $\phi 10\text{mm}$ 的钛圆棒。

为进一步分析表 4 中 3 种测量方法测出的零件内腔氧化膜厚度数据, 对此作出折线图, 如图 1 所示。

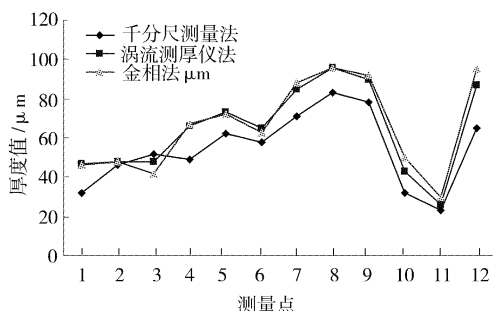


图 1 3 种测量方法检测内腔厚度折线图

Figure 1 Diagram of inside thickness
polygonal line in three measurement methods

为进一步分析表 4 中三种测量方法测出的零件外侧厚度数据, 对此做出折线图, 如图 2 所示。

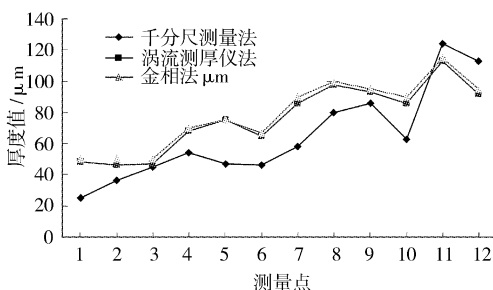


图 2 3 种测量方法测外侧厚度折线图

Figure 2 Diagram of outside thickness
polygonal line in three measurement methods

从表 4、图 1、图 2 可以看出, 测量结果中, 涡流测厚仪法和金相法结果相近, 千分尺测量结果误差较大。因此, 我们选择用涡流测厚仪法测量结果为依据, 判断实物硬质厚度。同时还可以看出, 因为 4[#]试样没有辅助阴极, 试样内外表面氧化层厚度差异较大。

2) 采用试样为 $\phi_{\text{外}}85\text{mm}(\phi_{\text{内}}65\text{mm}) \times 490\text{mm}$ 的锻铝管进行试验, 测试结果见表 5。

为进一步比较相同工艺条件下零件内外侧氧化膜厚度的区别, 我们对上述数据作出折线图, 如图 3。

从表 5、图 3 的数据可以看出, 对 $\phi_{\text{外}}85\text{mm}(\phi_{\text{内}}65\text{mm}) \times 490\text{mm}$ 的锻铝管采用不同的辅助阴极, 试样整体氧化膜质量稳定。

表 5 试样为 $\phi_{\text{外}}85\text{mm}(\phi_{\text{内}}65\text{mm}) \times 490\text{mm}$ 的锻铝管

Table 5 Forging aluminium tube type
of $\phi_{\text{outside}}85\text{mm}(\phi_{\text{inside}}65\text{mm}) \times 490\text{mm}$

试样 编号	时间 /min	电流密度/ (A·dm ⁻²)	金相法测厚度/μm			备 注
			测量部位	内侧厚度	外侧厚度	
5 [#]	60	3	上	68	75	φ10mm 辅助阴极
			中	68	82	
			下	68	75	
6 [#]	90	3	上	85	100	φ6mm 辅助阴极
			中	87	107	
			下	90	100	
7 [#]	90	3	上	86	98	φ10mm 辅助阴极
			中	93	105	
			下	85	103	

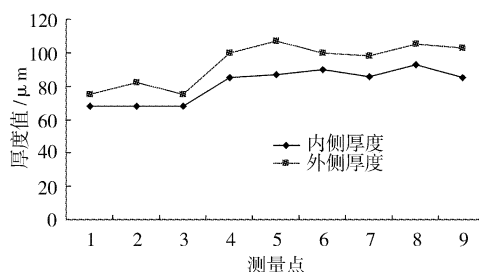


图 3 金相法测量内外侧厚度折线图

Figure 3 Diagram of inside and
outside thickness with metallographic methods

5 试验结果及分析

电流分布对氧化膜生长的影响, 理论上曾有人提到, 阳极氧化不需要辅助阴极, 原因是表面生成的 Al_2O_3 电阻高于阳极化电解液的电阻, 并具有良好的分散能力。实际上, 对深腔零件, 电流在深腔内的分布, 仍然遵循电力线的分散规律, 试验 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]试样证明这一规律。

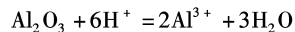
辅助阴极的直径大小, 对于内腔 ($\phi 100\text{mm}$ 以内) 类零件硬质阳极氧化影响不大。主要是在低电压 (氧化电压 100V 以下), 电流分散没有太大变化。

随着氧化膜膜层继续增加, 腔体类零件内外表面氧化膜厚

度偏差增大,所以,对尺寸要求严格的零件,尽量选择薄层氧化要求(最好控制在 $50\mu\text{m}$ 以内)。

氧化膜的生长与金属的电沉积不同,氧化膜不是在已生成的膜层外表面上继续生长,而是在已生成的氧化膜下面,即氧化膜与铝合金基体的交界处,向着铝合金金属内部生长。为此,必须使电解液达到孔隙的底部,溶解阻挡层,而且,孔内的电解液还必须不断更新。这就是阳极氧化中的电渗现象^[1-2]。宏观上要求电解液必须充分搅拌,才能保证有效的电渗现象完成,这是氧化膜生成的必要条件之一。

铝合金硬质阳极氧化反应相当复杂,至今仍有一些问题尚不清楚。早期的观点认为,在酸性电解液中,铝合金阳极氧化是在阳极上产生的活性氧直接与铝反应,生成氧化膜,并伴随氧析出和产生热量使溶液温度升高。在氧化膜生成的同时,还进行电解液对生成的氧化膜化学溶解,其反应方程式为:



生成与溶解同时进行,因此只有当膜的生成速度大于膜的溶解速度时,膜层才能不断增长^[3-4]。

综上所述,氧化膜的生成是2种不同反应同时进行的:一种是电化学反应析出氧与金属铝合金结合生成氧化膜;另一种是化学反应,即酸液对膜层的溶解。只有当电化学反应速度大于化学反应速度时,氧化膜才能顺利生长并保持一定厚度。因此,氧化膜厚度的测量,也不能象其它镀层那样,用千分尺测量镀前镀后尺寸来确定镀层厚度。可以采用涡流测厚仪检测。

6 结 论

1) 在相同工艺条件下,对铝合金工作缸类零件进行硬质阳极氧化,若按常规工艺不采用辅助阴极,则零件内腔深部膜层与边沿部位膜层厚度差别较大;而且在相同工艺条件下,比采用了辅助阴极的氧化厚度明显偏小。因此,为保证工作缸类零件硬质阳极氧化质量,必须增设辅助阴极。

2) 辅助阴极直径大小对硬质阳极氧化膜层厚度均匀性影响较小。

3) 随着工艺时间增加,腔体类零件内外表面氧化膜膜层厚度偏差增大。因此,对尺寸要求严格的零件,尽量选择薄层氧化要求(最好控制在 $50\mu\text{m}$ 以内)。

4) 工作缸类零件内腔阳极氧化膜层的厚度检测,用千分尺测量氧化前后尺寸得出氧化膜厚度,误差较大。若采用专用内腔涡流测厚仪检测,可得到精确的检测结果。

[参 考 文 献]

- [1] 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,2004. 30-31
- [2] 苏纪文. 铝及铝合金硬质阳极氧化[J]. 四川兵工学报,2002,23(3):31-35
- [3] 李雪芹. 铝合金硬质阳极氧化工艺改进[J]. 内燃机配件,2003,42(5):26-27
- [4] 黄明祥. 恒定电流条件下铝合金硬质阳极氧化[J]. 电镀与精饰,2000,47(2):23

电镀与精饰

是电镀与精饰工作者必读刊物

——欢迎订阅

《电镀与精饰》是天津市电镀工程学会主办的电镀专业技术刊物,创刊于1973年。本刊主要介绍电镀及其它表面处理技术领域的动态、水平、发展趋势、科研成果及专题资料;贯彻科学技术为国民经济服务、理论与实践结合、普及与提高并重的方针,强调应用技术研究及探讨,并以适当的篇幅对青年技工和初级技术人员进行辅导,适于从事电镀与精饰工作的工程技术人员、科学工作者、高等院校师生及广大技术工人、生产管理者阅读参考。

本刊连续多年被评为天津市一级科技期刊,是中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊),《中国学术期刊综合评价数据库》统计源刊,《中国学术期刊文摘》收录期刊,《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》收录期刊,中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊,《CA》(美)、俄罗斯《文摘杂志》收录用刊。

《电镀与精饰》为月刊,每月15日出版,国内外公开发行,全国各地邮局均可订阅。邮发代号:18-145,2008年全年定价:72.00元。如与编辑部联系补订,加邮寄挂稿费36.00元/年。

编辑部地址:天津市河东区新开路美福园2号楼1门102室(300011)

电话/传真:022-24410599 24322003 24410281

E-mail: DDYJS@126.com TJDDXH@126.com

http://www.pfoc.cn

欢迎订购《表面技术》杂志 光盘

《表面技术》杂志创刊于1972年,是全面介绍金属和非金属表面处理技术的中、高级专业技术刊物。走过了近40年的辉煌历程。一路走来他为从事工业材料和机械产品表面处理技术的科技工作者提供了学术和技术交流、沟通信息的平台,为我国经济建设服务。本刊主要报道电镀技术、涂料与涂装技术、化学转化膜技术、真空镀膜、三废治理及环保方面的科学研究、新技术、新工艺等方面的内容。是国内表面处理行业知名的技术期刊之一,在国内表面处理领域颇具影响力。

承蒙广大读者多年来对《表面技术》杂志的支持与厚爱!《表面技术》才有今天的佳绩。为方便读者阅览、查阅及保存,编辑部将2007年全年和2008年已刊登的杂志正文内容刻录为光盘,欢迎广大读者订购。如需要2007年以前的光盘,请与编辑部联系洽谈。每期正文内容的光盘版定价为20元/盘(含邮资),全年6期正文内容的光盘版定价120元/盘(含邮资)。

地址:重庆市九龙坡区石桥铺渝州路33号《表面技术》编辑部

邮编:400039

电话/传真:023-68793154、68792193

联系人:唐瑶瑶

E-mail: wjqkbm@vip.163.com

Http://www.bmjs2007.com