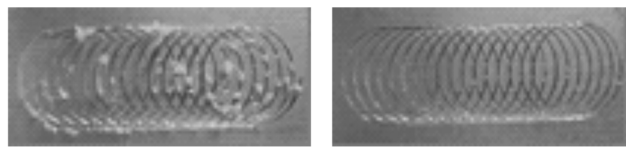


着力评定等级标准,氟碳涂层的附着力等级为七级,环氧涂层的附着力等级为三级。



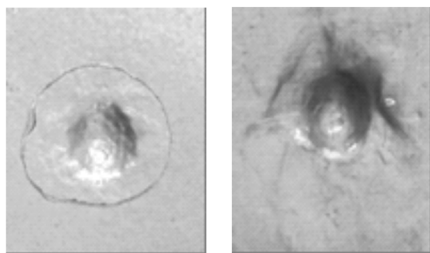
a 氟碳涂层

b 环氧涂层

图6 涂层的附着力测试

Fig. 6 Adhesion test of coatings

经冲击实验后的涂层样品如图7所示。氟碳涂层在冲击后,冲击坑周围的漆膜全部脱落,说明氟碳涂层的耐冲击性较差。相比之下,环氧涂层在冲击后,膜层无脱落,说明环氧涂层的耐冲击性能较好。



a 氟碳涂层

b 环氧涂层

图7 涂层冲击实验后

Fig. 7 Impact test of coatings

试样经过盐雾试验后的腐蚀情况如图8所示,从左至右依次为空白试样、铈转化膜试样、氟碳涂层和环氧涂层。空白试样经过1~2 h后,出现腐蚀,且腐蚀较为严重;转化膜试样经过6~7 h之后出现腐蚀;氟碳涂层试样经过24 h后,出现膜层剥落,使得镁合金基体暴露在盐雾环境中而发生腐蚀;环氧树脂试样基本无变化。

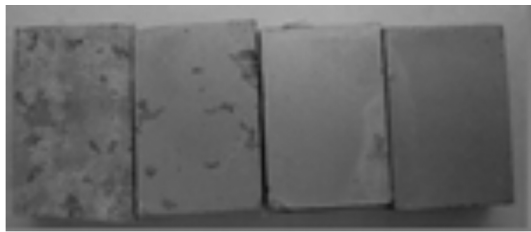


图8 试样盐雾试验后

Fig. 8 Salt atmosphere corrosion test

3 结论

1) 优化的镁合金转化成膜工艺如下:硝酸铈浓度0.02 mol/L,温度40℃,成膜时间10 min,成膜促进剂 H_2O_2 用量5 mL/L,pH=2。通过Tafel和EIS分析,在

优化的工艺条件下成膜能够提高镁合金表面的耐腐蚀能力。

2) 镁合金铈盐转化膜表面龟裂,膜层为双层结构,下层膜的铈含量少于上层膜。

3) 通过对铈盐转化膜/环氧复合涂层、铈盐转化膜/氟碳复合涂层进行力学性能测试,认为铈盐转化膜对环氧树脂的适应性要优于氟碳树脂。

[参考文献]

- [1] 郭毅,鲁彦玲,杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术,2009,38(4):63—65.
- [2] 霍宏伟,李华为,陈庆阳,等. AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜形成机理和腐蚀行为研究[J]. 表面技术,2007,36(5):1—3.
- [3] 朱绒霞. 服役环境下镁合金材料腐蚀的研究[J]. 装备环境工程,2006,3(2):50—52.
- [4] AMY L R, CARMEL B B, MANSFELD F. The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275—288.
- [5] 鲁彦玲,郭毅,陈言坤,等. AZ91D 镁合金铈转化膜的制备及结构表征[J]. 功能材料,2011,42(S2):218—222.
- [6] 郭毅,鲁彦玲,杜仕国,等. 成膜时间对镁合金铈盐转化膜的影响[J]. 材料保护,2010,43(10):30—32.
- [7] 鲁彦玲,郭毅,陈言坤,等. H_2O_2 对 AZ91D 镁合金表面铈转化膜形成及耐腐蚀性能的影响研究[J]. 功能材料,2011,42(S2):275—279.

铝合金导电化学氧化工艺研究

赵永岗, 吕红军

(沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043)

[摘要] 采用正交试验方法,以膜层接触电阻为评价指标,优选了化学氧化工艺参数,即:槽液温度 25 ℃,氧化时间 5 min, pH 值 1.63。采用优选的工艺参数对铝合金试样进行化学氧化处理后,膜层的接触电阻和耐腐蚀性能测试均满足要求。同时讨论了前处理条件(碱洗、酸洗出光)、化学氧化条件(溶液温度、氧化时间、pH 值)以及后期干燥温度对膜层质量的影响。

[关键词] 化学氧化; 铝合金; 耐腐蚀性; 接触电阻

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0067-03

Study on the Technology of Electric Chemical Oxidation Coating of Aluminum Alloy

ZHAO Yong-gang, LYU Hong-jun

(Shenyang Liming Aero-engine Group Corporation LTD, Shenyang 110043, China)

[Abstract] This study using orthogonal test method, employing the film contact resistant as the evaluation criteria, optimized the parameters of the chemical oxidation: solution temperature was 25 ℃, oxidation time was 5 minutes and pH value was 1.63. And the film contact resistant and anti-corrosion character were both acceptable, using the optimized parameters to process the test piece of aluminum alloy. And discussed the influence to the film quality by some of the key parameters, such as the pretreatment means(alkaline cleaning, pickling), chemical conversion means(solution temperature, oxidation time, pH value) and dryness temperature.

[Key words] chemical oxidation; aluminum alloy; anti-corrosion; film contact resistant

铝及其合金具有比重小、易加工、机械性能好等特性,被大量应用于飞机、家电、仪表、建筑、制罐、日用五金等^[1]。但铝的化学性质活泼,在大气中可形成厚约 0.005 ~ 0.015 μm 的氧化膜,该膜多孔,不均匀,不连续,且太薄,起不到防护作用,远不能满足工业使用要求。为了提高铝合金的防护能力、装饰性及其它功能要求,常进行表面处理,方法有涂漆、化学氧化、阳极氧化、电镀及微弧氧化等。化学处理得到的氧化膜厚度为 0.3 ~ 4 μm,且吸附力强,质软,耐磨。与阳极氧化相比,化学氧化处理速度快,不消耗电能,所需设备简单,操作方便,成本低,且不受零件形状和大小的限制^[2-7],在工业生产中得到了广泛应用。如果化学氧化膜很薄,则处理后的制品接触电阻较低,导电性良好,所以有些电子设备的零部件进行化学氧化,以使材料表面获得良好的导电性和耐腐蚀性^[8]。

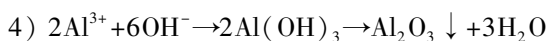
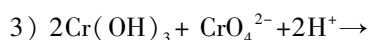
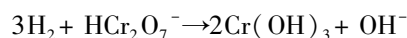
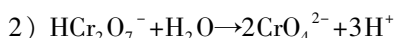
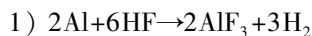
在某机匣新件的研制过程中,按设计文件要求在其局部表面制备一种化学氧化膜,不仅需要有一定的抗腐蚀能力(中性盐雾试验达到 168 h),而且要求具

有较低的接触电阻(接触电阻在盐雾试验前为 5000 μΩ/in²,盐雾试验后为 10 000 μΩ/in²),以确保良好的导电性。

1 化学氧化

1.1 原理

所用处理液主要含有氟化物、铬酸、重铬酸盐,生产的膜呈彩虹色至金黄色。成膜机理^[9-11]如下:



膜组成为 $\text{Cr}(\text{OH})_2 \cdot \text{HCrO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 生成的膜是非晶质的。

1.2 处理工艺

采用 2024-T3 铝合金,试样规格为 260 mm×80 mm×1.02 mm,成分(以质量分数计)如下:Cu 3.8% ~4.9%, Mn 0.3% ~0.9%, Mg 1.2% ~1.8%, Si≤0.5%, Fe≤0.5%, Cr≤0.10%, Zn≤0.25%, Ti≤0.15%, 单个其余元素≤0.05%, 其余元素总量≤0.15%, Al 余量。

处理工艺流程为:有机溶剂除油→装挂→碱洗→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→化学氧化处理→冷水洗→下挂→烘干。

在槽液组成一定的条件下,以膜层接触电阻为评价指标,以槽液温度、氧化时间及 pH 值作为膜层质量的三个影响因素,采用三因素三水平的正交试验优化工艺条件,因素水平见表 1,正交试验方案及结果见表 2。

表 1 正交试验因素水平表

Tab.1 Factors and levels table of orthogonal test			
水平	因素		
	槽液温度(A)/℃	氧化时间(B)/min	pH 值(C)
1	25	1	1.48
2	30	3	1.63
3	35	5	1.75

表 2 L₉(3³) 正交试验及结果分析表

Tab.2 Analysis table of orthogonal test and results of L ₉ (3 ³)				
编号	因素 A	因素 B	因素 C	膜层接触电阻/(μΩ·in ⁻²)
1 [#]	1	1	1	1690
2 [#]	1	2	2	870
3 [#]	1	3	3	1500
4 [#]	2	1	2	3500
5 [#]	2	2	3	3520
6 [#]	2	3	1	2930
7 [#]	3	1	3	2340
8 [#]	3	2	1	3840
9 [#]	3	3	3	1570
K ₁ /(μΩ·in ⁻²)	4059	7530	8460	
K ₂ /(μΩ·in ⁻²)	9951	8229	5940	
K ₃ /(μΩ·in ⁻²)	7749	6000	7359	
k ₁ /(μΩ·in ⁻²)	1353	2510	2820	
k ₂ /(μΩ·in ⁻²)	3317	2743	1980	
k ₃ /(μΩ·in ⁻²)	2583	2000	2453	
R/(μΩ·in ⁻²)	1964	743	840	

注:K₁,K₂,K₃ 分别为各因素 1,2,3 水平的膜层接触电阻之和;k₁,k₂,k₃ 分别为各因素 1,2,3 水平的平均膜层接触电阻;R 为极差。

膜层接触电阻越小,其导电性越高,因此为了获得导电性良好的膜层,接触电阻以较小为好。从表 2 数据可以得出,最佳水平组合为 A1B3C2,即槽液温度 25℃,氧化时间 5 min,pH=1.63。根据极差的大小可判

断因素影响的主次顺序为 A>C>B,即槽液温度>pH 值>氧化时间。

2 膜层性能测试

2.1 耐蚀性测试

采用优化的氧化工艺参数,制备了五组试样,按 ASTM B 117 进行 5% (质量分数) 的 NaCl 中性盐雾试验,试样与垂直面呈 6° 放置,试验温度为 35℃。经过 168 h 的盐雾腐蚀后,膜层表面没有出现腐蚀点,表明膜层耐蚀性检测合格。

2.2 接触电阻测试

测量氧化膜层的接触电阻采用自行研制的接触电阻测量仪。如图 1 所示,接触电阻测量仪由加压装置和电阻测量部分(双臂电桥)组成。加压装置由升降台、上下电极(上下电极均为铜材料,上端电极接触面积为 6.4516 cm²,下端电极接触面积为 9.6774 cm²)、压紧力测量系统、气动系统及电气控制系统组成。启动压紧力测量系统,使上下电极接触,并施加压紧力达到 200PSI(889 N/in²),然后启动双臂电桥,通过测量上电极与试样基体间的电阻,确定氧化膜与金属基体间的接触电阻。被测试样最小规格为 254 mm×76 mm,将试样分为 10 个区域,具体见图 2,测量后记录其平均值。

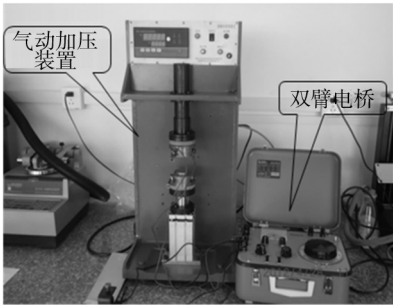


图 1 接触电阻测量仪

Fig.1 Contact resistance measuring instrument

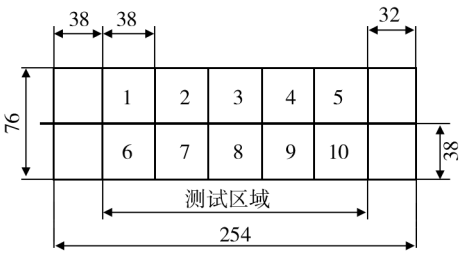


图 2 测量试样区域示意图

Fig.2 Schematic diagram of the measuring sample area

采用优选的氧化工艺参数制备两个试样,并通过电阻测量仪测试膜层盐雾试验前后的接触电阻,测量

结果见表 3。从表 3 可以看出,两个试样盐雾试验前的膜层接触电阻平均值均小于 5000 $\mu\Omega/\text{in}^2$,盐雾试验

后的膜层接触电阻平均值均小于 10 000 $\mu\Omega/\text{in}^2$,可见膜层接触电阻在盐雾试验前后均满足要求。

表 3 膜层接触电阻测量值

Tab.3 The contact resistance measurements of film

试样状态	试样 编号	膜层接触电阻($\mu\Omega \cdot \text{in}^{-2}$)										平均值
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
盐雾试验前	1 [#]	700	587	923	601	921	902	897	978	505	887	790
	2 [#]	721	733	901	770	902	693	932	740	834	687	791
盐雾试验后	1 [#]	930	1254	1478	1065	1320	994	1647	1025	1114	1214	1204
	2 [#]	1246	1103	992	1384	1104	1364	1014	1423	1158	1311	1210

3 膜层质量的影响因素分析

3.1 前处理的影响

铝合金表面容易形成一层自然氧化膜,影响后续工序^[12],因此在进行氧化处理前,必须去除表面氧化膜。去除这层自然氧化膜(即前处理)一般采用“碱洗→酸洗出光”工艺。

3.1.1 碱洗的影响

碱洗液配方为:NaOH 25 ~ 50 g/L,Na₂CO₃ 1 ~ 4 g/L。碱洗液温度升高时,去除氧化膜的腐蚀速率也加快,因此过高的温度会导致零件表面局部出现过腐蚀^[13]。但如果碱洗时间过短或温度过低,则不能完全除去氧化皮,将影响转化膜的形成。试片表面产生过腐蚀或处理不彻底都会影响到最终的膜层质量,从而影响到膜层的耐蚀性。经过试验摸索,将温度设定在 50 ~ 60 ℃,时间为 10 ~ 20 s,可将自然氧化物彻底去除,同时单面去除量小于 0.003 mm,且不会产生过腐蚀。

3.1.2 酸洗的影响

酸洗液配方为:HNO₃($\rho=1.42 \text{ g/cm}^3$) 200 ~ 300 g/L。酸洗出光的主要作用是去除基材碱蚀后形成的黑色挂灰^[1],以利于氧化工序正常进行。如酸洗出光不到位,转化膜层的颜色会发暗,外观不佳,且影响零件膜层质量,膜层耐蚀性降低。经试验,酸洗时间为 15 ~ 30 s 可去除黑色氧化物。

3.2 化学氧化条件的影响

1) 氧化时间。氧化时间太短,则膜层太薄,且颜色较浅;氧化时间太长,容易导致膜层疏松。膜层耐蚀性对浸入时间较为敏感。

2) 槽液温度。温度是决定膜层质量的主要因素之一。温度太低时,反应不明显,成膜速度慢,膜薄色浅;随着温度升高,反应加剧,成膜速度加快,膜层厚实,色彩鲜艳^[4]。不过提高溶液温度,也会加速槽液对铝及其合金表面的浸蚀速度,因此温度太高,膜层颜色

发暗,失去光泽,耐蚀性降低。一般控制温度在 22 ~ 30 ℃。

3) pH 值。控制铬酸盐转化膜形成的较重要因素是槽液的 pH 值,存在一个成膜速度最快的 pH 范围。pH 低于这一范围时,反应产物溶解加快,保留在溶液中的比沉积在金属表面形成转化膜的多,即使金属的溶解速度增加,膜层沉积厚度仍然很薄。随着生产进行,pH 值会升高,超过最大值,则将逐渐降低金属的溶解速度,而膜的形成也仅至一定程度。槽液 pH 值对转化膜的质量有显著影响,添加硝酸调整时,应该逐步少量添加,避免一次添加太多,造成 pH 值过低,且需在规定的 pH 值范围内进行微调。

3.3 干燥温度的影响

化学转化膜层在湿的状态比较疏松,用压缩空气吹干后,会变得较为牢固。转化膜层在形成后有一个固化过程,干燥温度太低将影响到膜层的固化反应;而温度太高,会使转化膜层内的水合物减少,还会使膜内产生不溶性铬酸盐,从而导致其耐蚀性下降^[13-14]。将干燥温度控制在 40 ~ 50 ℃,可明显提高转化膜层的耐蚀性。若干燥温度在 70 ℃以上,转化膜层的耐蚀性会明显下降。

4 结论

1) 优选的化学氧化工艺参数为:槽液温度 25 ℃,氧化时间 5 min,pH 值 1.63。

2) 采用优选的工艺参数进行化学氧化处理后,盐雾试验前的膜层接触电阻平均值小于 5000 $\mu\Omega/\text{in}^2$,盐雾试验后的平均值小于 10 000 $\mu\Omega/\text{in}^2$,中性盐雾试验通过 168 h,其耐蚀性能满足使用要求。

[参 考 文 献]

[1] 刘定福. 压铸铝合金光亮导电膜化学氧化[J]. 电镀与环保,2004,24(1):33—34.

可行的。

2 工艺过程及优点

2.1 工艺过程

低碳钢经过渗碳后,其表层的碳浓度达到共析或过共析,再经淬火、低温回火后,表面具有高碳钢的性能,即高硬度和高耐磨性,而芯部仍保留低碳钢所具有的良好塑性及韧性^[1]。图1所示的工件进行热处理时,唯独 $\phi 3$ mm孔的部位无需淬硬,只要采取防渗的方法阻止碳元素在此部位渗透,就可保证淬火后此处不硬。碳和氮在钢中扩散很困难,对于局部渗碳或渗氮的工件,常用铜镀层作为防渗碳镀层。工装本体粗加工车削完成后,可在 $\phi 3$ mm孔部位镀铜防渗碳。本件为回转体,为防止淬火后虽有距离尺寸,但无法找到原位置,可在大致位置浅钻一小孔或敲一小坑作为标记。

局部镀铜时,需保护其它部位,因需保护的面积较大,喷涂绝缘漆是比较方便的方法。喷涂前,先在 $\phi 3$ mm孔的部位粘贴 $\phi 6$ mm左右的胶带纸圆片,漆料可选用过氯乙烯可剥漆、过氯乙烯胶漆、硝基漆、氯丁橡胶可剥漆、油墨漆等^[2]。喷涂的漆层晾干后,将粘贴的胶带纸轻轻揭去,即可镀铜。所需渗碳层深度为0.8~1.5 mm时,镀铜层厚度应为0.02~0.03 mm。若选用可剥漆,镀后可直接揭去;若选用其它漆,可用溶剂溶解清除。先局部镀铜,再进行表面渗碳淬火,可使工件表面淬硬层的硬度达到55HRC以上。

当局部镀铜和热处理完成后,就可进行机械加工的精加工。对工件外圆及端面进行磨削达到精度后,

在坐标镗床上找正位置,用普通钻头、铰刀即可加工 $\phi 3$ mm的孔,并且具有较高精度。

2.2 工艺优点

针对图1工件,常用的工艺方法有:1)降低淬火硬度,采用普通的机械加工来保证精度;2)先机械加工,即预先加工一个小孔,淬火达到硬度后,采用电加工慢走丝或坐标磨床进行精加工。前者不能保证硬度,后者成本较高且设备昂贵、稀有。采用本文提出的办法,将局部镀铜保护、低碳钢表面渗碳淬火与机加工工艺相结合,虽然操作步骤较多,但简单易行,使用普通设备就可以完全达到设计和使用要求。

3 结语

文中针对测量座本体存在小孔的实际,采用了“低碳钢表面喷漆→局部镀铜→渗碳淬火→精加工”的加工方法,这只是若干实例中的一例。在实际加工过程中,根据工件形状及具体加工部位,还可以选择其它有效的局部保护方法,以保证工件所需部位的淬火硬度,实现工艺可行。表面处理、热处理与机加工工艺的合理结合,可以为机加工工艺解决一些困难,开辟新的途径。

[参 考 文 献]

- [1] 唐殿福,卯石刚. 钢的化学热处理[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社,2009.
- [2] 李家柱,任玮. 电镀工(高级)[M]. 北京:机械工业出版社,2011.
- [3] 王雪英,徐桂英. 铝及铝合金的无色化学氧化[J]. 表面技术,1991,20(4):17—19.
- [4] 冯花草. 铝及铝合金化学氧化[J]. 材料保护,1996,29(9):37.
- [5] 唐春华. 铝及铝合金高耐蚀性化学氧化新工艺[J]. 电镀与环保,2002,22(1):29—31.
- [6] 彭靓,钱翰城. 压铸铝合金表面化学转化膜技术[J]. 表面技术,2002,31(1):42—44.
- [7] 周斌. 化学导电氧化膜防护性的提高[J]. 电镀与涂饰,2004,23(1):49—50.
- [8] 郭显华. 铝及铝合金新型化学氧化工艺的研究与应用[J]. 材料工程,1994(8):104—106.
- [9] 安茂忠,刘荣娟. 2A12 铝合金表面无色导电氧化[J]. 轻合金加工技术,2004,32(2):35—41.
- [10] 夏传义,刘巧明. 铝合金上的无色导电转化膜[J]. 电镀与涂饰,1996,15(2):16—20.
- [11] 韩哲,熊金平,左禹. 铝合金表面化学氧化工艺的研究进展[J]. 电镀与精饰,2008,30(11):14—18.
- [12] 郭红霞. 铝及铝合金化学氧化工艺[J]. 电镀与涂饰,2003,22(4):17—18.
- [13] 潘震芝,许鸿儒. Alodine1200S 耐蚀性综合因素影响的探索[J]. 西飞科技,1991(1):25—28.
- [14] 彭玉田. 铝合金铬酸盐盐黄色转化膜[J]. 电镀与环保,2008,28(4):44—45.
- [15] 刘兴平,程红霞. 改善阿洛丁 1200s 化学转化膜耐蚀性的研究[J]. 材料保护,1999,32(11):16—17.

(上接第69页)