

铝合金硫酸阳极氧化膜棕红色印迹成因分析

张养宁, 杨战争

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 为了探索铝合金硫酸阳极氧化膜棕红色印迹的成因, 通过模拟生产加工过程和贮存环境等试验研究, 认为阳极氧化膜棕红色印迹的形成与氧化膜被酸性物质污染、氧化膜封孔处理后清洗不彻底、氧化膜受到溶液浸泡等因素有关。提出了清洗、防污染等应对措施。

关键词: 阳极氧化膜; 棕红色印迹; 成因

中图分类号: TG146.2

文献标识码: B

文章编号: (2009) 04-0049-04

Formation analysis of brown red spots on the surface of sulfuric acid anodic oxide film on aluminium alloy

Zhang Yangning, Yang Zhanzheng

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: Simulation tests involving processing and storage environment were carried out to explore the formation of brown red spots on the surface of sulfuric acid anodic oxide film. The results showed that the formation of brown red spots was related to such factors as oxide film pollution by acid materials, incomplete cleaning after sealing treatment and immersion in solutions. Countermeasures were put forward.

Key words: anodic oxide film; brown red spots; formation cause

0 引言

铝合金因其密度低、塑性高、易强化、易表面处理等优良的物理、化学和加工性能, 被广泛应用于航空航天、交通运输、机械化工、建筑、

通讯、仪器仪表及日常生活用品等领域。虽然目前铝合金阳极氧化膜的功能化应用研究如火如荼, 而且已经扩展到电磁学、光学、光电学及制造分离膜、催化膜、印刷电路板等众多领域。但其作为铝合金表面防护层的应用, 在科研生产和日常生活中仍发挥着举足轻重的作用。硫酸阳极

收稿日期: 2009-04-28; 修回日期: 2009-07-06。

作者简介: 张养宁 (1976—), 男, 工程师, 研究领域为金属表面处理电化学工艺。

氧化由于膜层耐蚀性良好、生产工艺简单和成本低廉等优点而被工业生产普遍采用。然而,在工业生产中,硫酸阳极氧化并铬酸盐封孔处理的铝合金零件,经过一定时期贮存后检查发现,在零件的阳极氧化膜表面出现类似水印的棕红色印迹。该印迹的存在,严重影响了产品的外观质量,对产品的表面防护性能也产生了不利影响。因此,对该印迹的成因进行分析,进而采取有效预防措施显得尤为必要。

1 机理分析

1.1 阳极氧化膜的微观结构与封孔机理

在阳极氧化刚开始的几分钟内,在铝合金表面很快形成一层致密无孔的氧化铝阻挡层。由于氧化铝比铝原子体积大故而发生膨胀,阻挡层变得凹凸不平。这使得电流分布不均匀,凹处电阻较小而电流大,凸处则相反。凹处在电场作用下发生电化学溶解以及电解液产生的化学溶解,逐渐变成孔穴,继而变成孔隙,凸处则变成孔壁,其生长过程如图 1。阳极氧化的过程就是在这种凹处溶解而凸处同时增长的矛盾中进行的。



图 1 阳极氧化膜生长过程

Fig.1 Growth process of anodic oxide film

经硫酸阳极氧化后,最终得到如图 2 所示的具有六角柱状结构的多孔阳极氧化膜。阳极氧化膜的这些孔眼非常小而数量又极多,一块 6.452cm^2 表面上的孔眼就达五六十亿之多。阳极氧化膜孔的存在,使得阳极氧化膜表面具有极大的化学活性。若这些孔隙没有被填充或堵塞,由于环境的侵蚀性,腐蚀性介质和污染物质就会因吸附而进入膜孔内,从而降低阳极氧化膜的抗蚀能力。阳极氧化后的封孔处理,就是利用氧化膜与封孔溶液化学反应的生成物对这些微细孔进行填充和封堵,以提高阳极氧化膜层的耐蚀性。

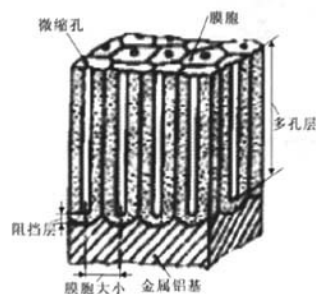
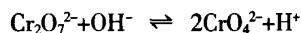


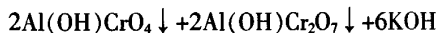
图 2 阳极氧化膜结构示意图

Fig.2 Anodic oxide film structure

硫酸阳极氧化后的铬酸盐封孔,一般是在高温下采用重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶液对阳极氧化后的阳极氧化膜孔进行封孔处理。其封孔机理为: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在水溶液中以 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 两种离子形式存在,并存在以下电离平衡:



在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 的溶液中,上述两种离子与阳极氧化膜微孔内的氧化铝 (Al_2O_3) 发生反应,生成碱式铬酸铝 ($\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$) 和碱式重铬酸铝 ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cr}_2\text{O}_7$) 沉淀。其反应机理如下:



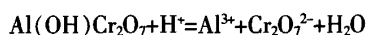
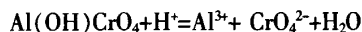
这些沉淀物沉积在阳极氧化膜的孔隙内,达到了氧化膜封孔的目的。同时,当封孔溶液的温度大于 80°C 而接近沸点时,具有很高化学活性的非晶质阳极氧化膜与溶液中的水发生水化反应,生成结晶阳极氧化膜:



被水化的结晶阳极氧化膜由于体积膨胀而将阳极氧化膜孔堵塞,也起到了封堵阳极氧化膜孔隙的作用。

1.2 阳极氧化膜表面棕红色印迹的形成机理

当阳极氧化膜遇到酸性溶液时,封堵在氧化膜孔隙内的碱式铬酸铝 ($\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$) 和碱式重铬酸铝 ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cr}_2\text{O}_7$) 则会与酸发生如下反应:



由于在溶液中存在电离平衡 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$, 当溶液的 PH 值偏酸性时, 溶液中主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在, 其颜色为桔红色, 且 PH 值越小其颜色越红。因此, 当阳极氧化后的零件表面局部受到酸性液体或明显的酸性气氛影响时, 其外观颜色则会变为桔红色。此外, 由于大气中存在 SO_2 、 CO_2 和氮氧化物等酸性气体而使雨水呈弱酸性, 因此如果阳极氧化后的零件在周转或贮存过程中受到雨淋, 零件表面的雨水自然蒸发后同样也会在其表面产生桔红色或棕红色印迹。

当阳极氧化后的零件清洗不彻底时, 残留在零件表面的重铬酸盐溶液的 PH 值呈接近中性的极微弱酸性, 干燥后该处则表现为极浅的淡黄色印迹, 此印迹在零件表面为黄绿色氧化膜的背景下若不经仔细辨认则不易被发现。但当该印迹处残留的重铬酸钾在贮存期间被空气中的水蒸气溶解, 并和 CO_2 等酸性气氛反应, 反应物蒸发后便形成桔红色或棕红色印迹。

研究表明, 微观结构下沉淀在阳极氧化膜孔隙内的碱式铬酸铝和碱式重铬酸铝表面仍然存在不同程度的缝隙。因此, 如果零件被水或航空洗涤酒精浸泡后未及时彻底干燥, 渗入阳极氧化膜孔隙内的浸泡液在贮存过程中自然挥发或蒸发后, 则会在零件表面形成圈状印迹。但当零件在高温高湿环境下贮存时, 即使贮存环境湿度较大, 但这些水分多以水蒸气的形式吸附在零件表面, 而不易进入阳极氧化膜孔隙内部; 同时当零件在比较干燥的环境下贮存时, 吸附在其表面极少的水蒸气也因蒸发而容易散失, 不会对产品表面外观质量产生明显影响。

2 试验方案

2.1 试验件及试验件处理

(1) 试验件

加工如图 3 所示材料为 2A50 的试验件, 并在螺纹孔所在平面刻编号 1、2、3...

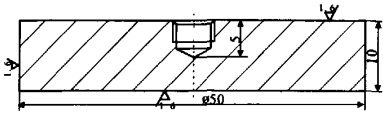


图 3 试验件
Fig.3 Test sample

(2) 试验件处理流程

有机溶剂除油-化学除油-清洗-出光-清洗-化学碱洗-清洗-出光-清洗-硫酸阳极氧化-清洗-铬酸盐封孔-清洗-干燥-棕红色印迹对比试验。

(3) 试验件阳极氧化工艺

H_2SO_4 (%) 10~20
电压/V 12~22
时间/min 30~60
温度/℃ 13~22

2.2 试验结果

各试验件在相同工艺参数下同槽阳极氧化并经重铬酸钾溶液封孔处理后, 根据生产实际情况, 在其表面进行模拟试验以观察试验前后试验件表面外观变化情况, 试验结果见表 1。

表 1 模拟试验方法及结果

Tab.1 Simulation tests and results		
序号	试验件试验方法	试验件表面变化情况
1	局部用酸性物质污染	被污染部位出现桔红色印迹
2	封孔后清洗不彻底	局部出现棕红色印迹
3	局部用自来水浸泡后烘干	干燥后出现圈状印迹
4	在高温高湿环境下贮存	无变化

阳极氧化后的试验件直接接触酸性液体后即使立即擦去酸液, 也会在试验件表面形成红色印迹, 如图 4。试验件封孔后如果清洗不彻底, 棕红色印迹即使在阳极氧化后也难以立即被察觉, 但经一定时期贮存后则会轻而易举地被发现, 如图 5。阳极氧化后的试验件表面经水完全浸泡后, 即使采取烘干法立即除去零件表面水分, 也会试验件表面形成圈状印迹, 如图 6。阳极氧化后经彻底清洗和干燥的试验件, 即使经过湿度为

80±3%、7×24 小时和湿度为 95±3%、7×24 小时高湿度试验，试验件烘干后其表面颜色及形貌均无明显变化。

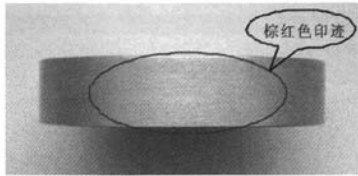


图 4 氧化膜受酸液污染照片

Fig.4 Oxide film polluted by acid solution

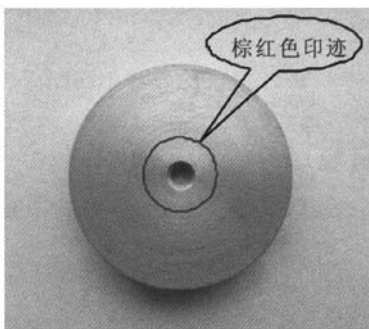


图 5 氧化膜封孔后清洗不彻底照片

Fig.5 Oxide film incompletely cleaned after sealing treatment

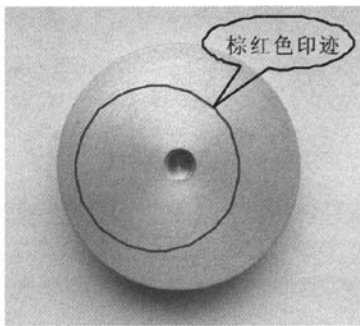


图 6 自来水浸泡氧化膜后照片

Fig.6 Oxide film immersed in running water

以得出铝合金零件硫酸阳极氧化膜表面局部棕红色印迹产生的原因有：

(1) 酸性溶液介质使阳极氧化膜孔隙内的填充物质碱式铬酸铝($\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$)和碱式重铬酸铝($\text{Al}(\text{OH})\text{Cr}_2\text{O}_7$)发生化学反应而溶解，反应物蒸发后在零件表面形成棕红色印迹。

(2) 阳极氧化后零件表面残留的未清洗干净的轻微重铬酸钾封孔液在贮存过程中与空气中的水蒸汽和酸性气氛作用并蒸发后形成棕红色印迹。

(3) 零件被水浸泡后，阳极氧化膜孔隙内的碱式铬酸铝($\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$)和碱式重铬酸铝($\text{Al}(\text{OH})\text{Cr}_2\text{O}_7$)发生部分溶解，与空气中的酸性气体 CO_2 作用并蒸发后形成棕红色印迹。

为了避免铝合金零件阳极氧化膜表面产生棕红色印迹，阳极氧化后的零件必须经过彻底清洗和干燥。同时，在阳极氧化后的周转运输、贮存和操作过程中，严禁零件受到雨淋、浸泡或被酸性物质污染等。

参考文献：

- [1] 杜筠. 铝合金氧化膜的封闭处理 [J]. 石油仪器, 1996, 10(6): 38-42.
- [2] 余祖芳. 铝阳极氧化的应用 [J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(1): 40-43.
- [3] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- [4] 许旋, 林国辉, 陈子超, 等. 影响铝合金阳极氧化膜质量因素的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(2): 7-10.
- [5] 董效文. 通类零件阳极化前密封表面质量控制方法[J]. 火箭推进, 2006, 32(5): 47-50.

3 结论

通过本次工艺研究试验结果及理论分析，可

(编辑：王建喜)