

# 铝合金硫酸阳极化耐蚀性试验失败原因分析

赵永岗, 吕红军, 曾小莉

(沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043)

**摘要:** **目的** 分析铝合金硫酸阳极化耐蚀性失败的原因。**方法** 从试片、阳极化工艺参数、槽液中杂质等方面分析并进行工艺试验。**结果** 硫酸阳极化耐蚀性试验失败, 不是单一原因造成的, 而是由于试片基材缺陷、硫酸槽液  $\text{Cu}^{2+}$  含量高、封闭槽液被污染的共同作用下导致的。**结论** 试片表面完整、无破损无腐蚀, 试片表面清洗彻底, 以及控制硫酸槽液中  $c(\text{Cu}^{2+}) \leq 0.02 \text{ g/L}$ , 封闭槽液中  $c(\text{Fe}^{2+}) \leq 0.001 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Al}^{3+}) \leq 0.01 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Zn}^{2+}) \leq 0.0001 \text{ g/L}$ , 可明显改善阳极化膜层质量, 提高硫酸阳极化耐蚀性试验的合格率。

**关键词:** 铝合金; 硫酸阳极化; 耐蚀性

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2018.07.004

**中图分类号:** TJ04; TG172

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2018)07-0015-05

## Failure of Anodized Aluminum Corrosion Resistance Test

ZHAO Yong-gang, LYU Hong-jun, ZENG Xiao-li

(Shenyang Liming AERO-Engine Corporation Ltd., Shenyang 110043, China)

**ABSTRACT: Objective** To analyze causes for failure of sulfuric acid anodizing aluminum alloy corrosion resistance test. **Methods** Technological test was carried out from specimen, anodization process parameters, impurities in bath, etc. **Results** The failure of corrosion resistance test for sulfuric acid anodizing is not caused by a single reason, but by the joint action of defective specimen base material, high  $\text{Cu}^{2+}$  content of sulfur acid tank liquid and polluted closed slot liquid. **Conclusion** The specimen surface is intact and is free from damage or corrosion. After the specimen surface is cleaned thoroughly, control of sulfur acid tank liquid at  $\text{Cu}^{2+}$  0.02 g/L or less, and closed tank liquid at  $\text{Fe}^{2+}$  0.001 g/L or less,  $\text{Al}^{3+}$  0.01 g/L or less,  $\text{Zn}^{2+}$  0.0001 g/L or less, can obviously improve the quality of anodized film layer and improve the qualified rate of sulfuric acid anodizing corrosion resistance test.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; sulfuric anodizing; corrosion resistance

沈阳黎明航空发动机有限责任公司承揽了美普惠公司低压压气机 I 级环等 10 余个零件的加工订单, 由于该零件为铝合金材料, 为了提高铝合金零件的防腐蚀能力, 按美航空宇航标准 AMS2471 采用了硫酸阳极化工艺。为了避免传统封闭液的不利影响, 美普惠公司硫酸阳极化使用一种无毒、无污染的 METALAST TCP-HF 环保型封闭液进行封闭。该种封闭液主要成分为  $\text{Cr}^{3+}$  盐, 无毒、且操作温度低, 便于维护。美普惠公司要求每年需要进行一次耐蚀性对

比试验, 即试片经阳极氧化封闭后, 沈阳黎明航空发动机有限责任公司与美普惠实验室同时进行 336 h 的中性盐雾试验, 若试验均通过, 则允许继续加工零件, 否则需要分析试验失败的原因, 直到试验合格为止。

由于 2016 年底送往美国普惠公司试验室的耐蚀性对比试验失败, 导致公司无法继续交付零件, 因此急需对试验失败的原因进行彻底分析, 以尽快恢复生产线。在硫酸阳极化工艺中, 试片状态差、氧化液温度高、阳极电流密度低、氧化时间过长、硫酸浓度过

高、氧化液中重金属杂质多都会导致氧化膜耐腐蚀性差。因此文中从试片、阳极化工艺参数、槽液中杂质等方面分析了铝合金硫酸阳极化耐蚀性试验失败的原因,并制定了有效措施确保耐蚀性试验合格<sup>[1-16]</sup>。

## 1 试验

### 1.1 硫酸阳极化工艺流程

硫酸阳极化的工艺流程为:来件检查→有机溶剂除油→水基清洗→冷水洗→水膜检查→碱腐蚀→热水洗→冷水洗→光泽→冷水洗→水膜检查→硫酸阳极化→冷水洗→METALAST TCP-HF 填充→冷水洗

→热水洗→吹干。硫酸阳极化工艺参数及操作条件见表1。

### 2.2 试验材料

耐蚀性试验采用 2024-T3 的试片进行,化学成分(质量分数)为 4.51% Cu, 1.36% Mg, 0.55% Mn, 0.26% Fe, 0.14% Zn, 0.09% Si, 余量为 Al, 试片尺寸为 254 mm×76 mm×(0.64~1.6) mm, 每组试验需要 5 个试片。由于 2024 铝合金组织中 CuAl<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>CuMg 等富 Cu 相的存在,使其耐蚀性明显低于其他铝合金材料,因此采用 2024-T3 铝合金考察硫酸阳极化工艺的耐蚀性,若采用 2024 材料通过耐蚀性试验,表明该工艺满足耐蚀性要求。

表 1 硫酸阳极化主要工艺参数及操作条件

序号	工序名称	槽液成分及含量/(g·L <sup>-1</sup> )	电压/V	电流密/(A·dm <sup>-2</sup> )	温度/℃	时间/min
1	硫酸阳极化	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ρ=1.84 kg/m <sup>3</sup> ) 180~200 Al <sup>3+</sup> ≤ 25 Cl <sup>-</sup> ≤ 0.2	12~18	1.1~1.6	18~24	15~45
2	封闭	METALAST TCP-HF 25%~28% pH 3.5~3.9	—	—	18~26	15~20

### 2.3 试验方法

耐蚀性采用 336 h 的中性盐雾试验,盐溶液浓度为 5%±1%NaCl(质量分数),pH 为 6.5~7.2,喷雾量为(1.0~2.0)mL/(80 cm<sup>2</sup>·h),试验温度为(35±2)℃。评价标准:在任何 194 cm<sup>2</sup>的试验面积上,允许有 5 个直径不超过 0.8 mm 的离散点或凹坑;在总数 968 cm<sup>2</sup>的试验面积上,允许有 15 个直径不超过 0.8 mm 的离散点或凹坑。硫酸槽液、封闭槽液中的 Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>等杂质含量采用等离子原子吸收光谱检测。封闭液槽液含量采用分光光度计检测。

## 3 原因分析

### 3.1 试片表面质量对耐蚀性的影响

由于耐蚀性试验失败,首先查看了使用的试片。该试片生产厂商为 KAISER ALUMINUM,之前一直使用该厂家生产的试片,均未出现问题。从库房随机领取同批次的试片,目视观察试片表面未见明显异常,但在 50 倍的放大镜下观察其中一试片,试片表面有划伤、颜色发暗的痕迹(如图 1 所示),并对缺陷位置进行标记编号。

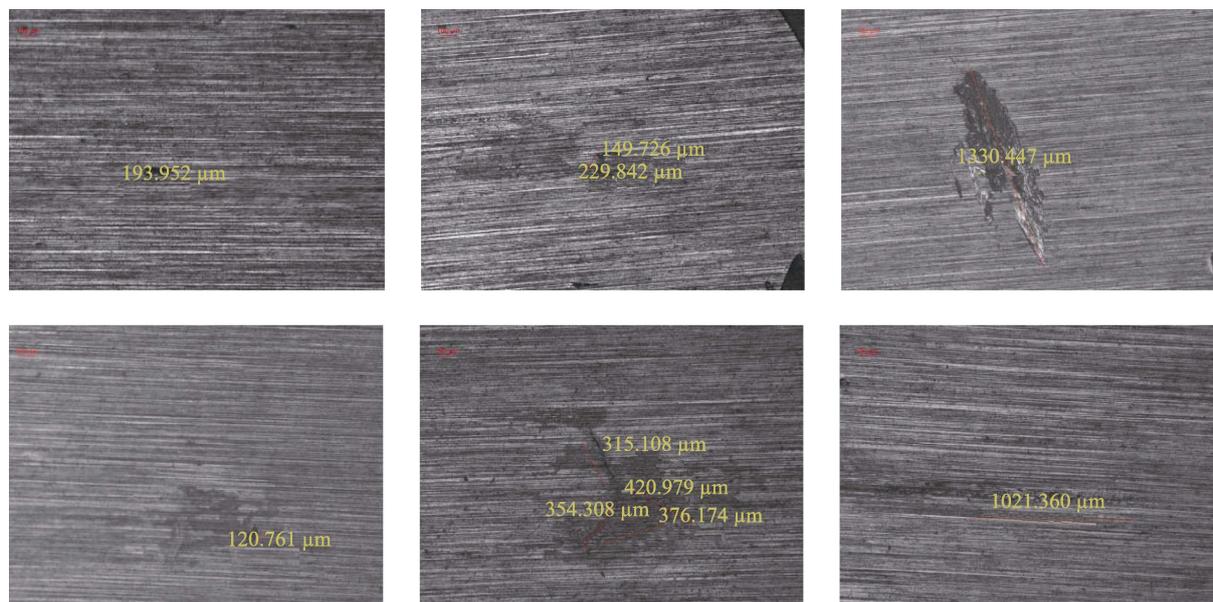


图 1 试验前试片表面划伤、颜色发暗

使用该组试片进行硫酸阳极化，工艺流程、槽液成分含量以及操作条件与之前保持一致。放入盐雾试验箱经过 336 h 后观察试片表面形貌，如图 2 所示。可以看出，实验前划伤、颜色发暗区域均出现不同程度的腐蚀，其余试片表面也存在类似情况，因此试片表面出现的划伤等现象是耐蚀性试验失败的可能原因之一。

### 3.2 前处理工艺对耐蚀性的影响

由于 2024 铝合金中含有硅、铜、锰元素，经碱腐蚀后，零件表面存在大量黑色挂灰。若挂灰处理不净，会导致膜层疏松，从而影响阳极化膜的质量，致使耐蚀性试验失败。用之前的前处理工艺流程：来件检查→有机溶剂除油→碱腐蚀→热水洗→冷水洗→光泽→冷水洗→水膜检查，戴上白色布手套触摸前处理后试片，白色手套未有黑色挂灰残留，说明试片已

被处理干净，但试片表面不均匀，出现花斑现象。花斑现象存在的可能原因是由于零件表面的油污没有被完全去除，而影响碱腐蚀效果造成的。因此调整前处理工艺路线，在有机溶剂后增加水基除油（槽液成分及含量为 Turco 4215 NC-LT 45~60 g/L，槽液温度为 45~55 ℃，时间为 5~10 min）工序，再通过水膜检查评判除油效果，试验证明增加除油工序后试片表面均匀干净。

### 3.3 硫酸含量及其工艺参数对耐蚀性的影响

耐蚀性试验失败的试片于 2016 年 12 月 14 日加工，复查硫酸阳极化槽液化验分析报告及流水卡片，硫酸含量及其工艺参数见表 2。其槽液含量和操作参数均满足工艺规程的要求。

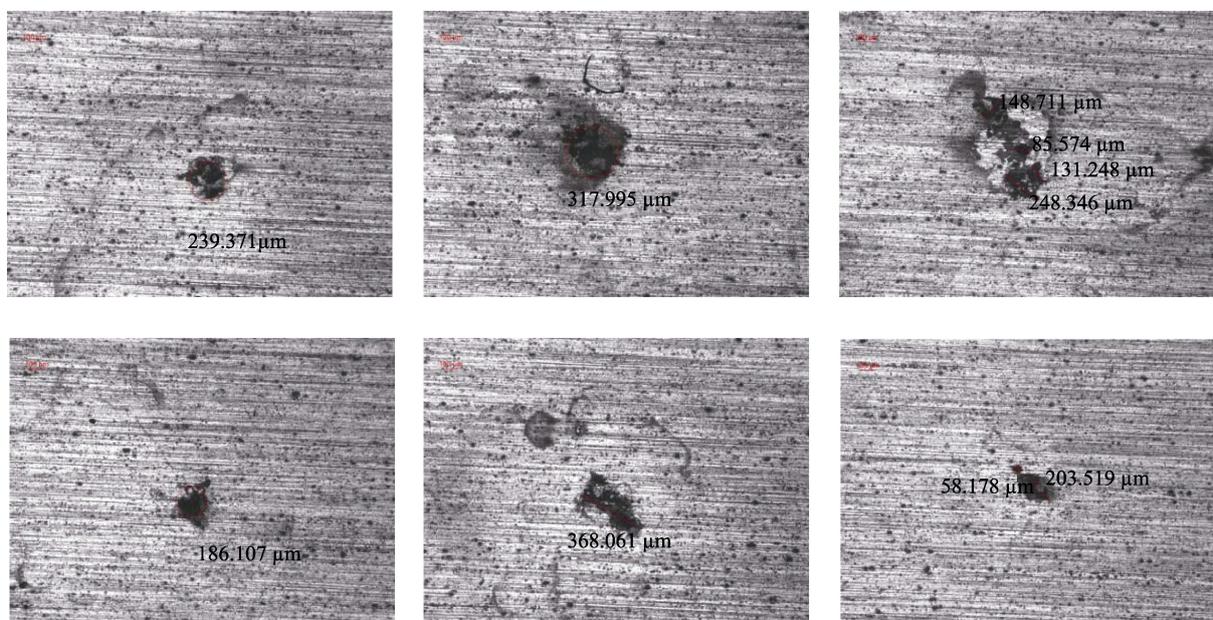


图 2 耐蚀性试验后缺陷处表面形貌

表 2 硫酸含量及其工艺参数统计表

硫酸含量及其工艺参数	硫酸含量/g/L	Cl <sup>-</sup> 含量/(g·L <sup>-1</sup> )	Al <sup>3+</sup> 含量/(g·L <sup>-1</sup> )	槽液温度/℃	电流密度/(A·dm <sup>-2</sup> )	氧化时间/min
工艺规程范围	180~220	≤0.2	≤25	18~24	1.35±0.215	15~45
实测值	195.73	0.069	0.21	21	1.4	30

考虑到硫酸槽液的使用过程中，由于铝及其他金属的溶解，使槽液中有害杂质会不断积累，对氧化膜影响较大的杂质有 Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Fe<sup>2+</sup>等。对于普通阳极氧化工艺，溶液中允许最大的杂质含量为 Al<sup>3+</sup> ≤25 g/L、Cu<sup>2+</sup> 0.02 g/L、Cl<sup>-</sup> ≤0.2 g/L、Fe<sup>2+</sup> ≤0.2 g/L。当溶液中 Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Fe<sup>2+</sup>等杂质离子含量过高时会影响氧化膜的吸收能力及耐蚀性<sup>[14-15]</sup>。从表 2 中可知，Al<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>含量均小于规定值，但槽液中的 Cu<sup>2+</sup>、

Fe<sup>2+</sup>没有进行监控分析，从槽液中取出 100 mL 溶液采用等离子吸收光谱进行分析，Cu<sup>2+</sup>含量为 0.0204 g/L、Fe<sup>2+</sup>含量为 0.0242 g/L，溶液中只有 Cu<sup>2+</sup>含量超过要求范围。Cu<sup>2+</sup>离子含量的增高影响氧化膜色泽、透明度、耐蚀性，易使膜层产生黑斑或黑色条纹，从而影响膜层的耐蚀性。从耐蚀性试验后试片出现大量的黑色小点可以判断，硫酸槽液中 Cu<sup>2+</sup>含量过高是导致耐蚀性试验失败的可能原因。

### 3.4 封闭液对耐蚀性的影响

美普惠公司硫酸阳极化使用一种无毒、无污染的METALAST TCP-HF 环保型封闭液进行封闭, 该种封闭液主要成分为  $\text{Cr}^{3+}$  盐, 无毒、且操作温度低, 属于一种常温封闭液。在正常产生中, 定期对封闭液进行分析, 体积分数控制在 25%~28% 之间, pH 值要求 3.5~3.9。检查 2016 年 12 月 14 日当天封闭液分析报告: 体积分数为 27.33%, pH 为 3.54, 均符合要求。考虑到生产过程中基体材料的溶解, 对封闭液中可能的杂质离子  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  进行了分析, 其结果见表 3。

表 3 新旧封闭液中杂质元素含量对比

序号	杂质元素	新配制封闭液质量浓度/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	现场使用封闭液质量浓度/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	$\text{Al}^{3+}$	0.0015	0.022
2	$\text{Fe}^{2+}$	0.0004	0.0016
3	$\text{Zn}^{2+}$	0	0.0001

从表 4 中可以看出, 旧槽液中的杂质离子明显增多, 封闭液中杂质离子的存在影响氧化膜的封孔效果, 从而导致耐蚀性降低。

### 3.5 氧化膜层厚度对耐蚀性的影响

硫酸槽液含量、温度及电压一定时, 氧化膜层的厚度与时间有关系。由于铝合金阳极化过程是氧化膜增长和溶解同时进行的, 在最初阶段, 膜厚增长速度大于溶解速度, 膜厚随时间而增加, 同时溶解速度也

随时间而增大。当成膜速度与膜层溶解速度相当时, 膜层的厚度将不会增长, 膜厚会随着时间的延长而减少, 因此在实际生产中要控制阳极化的时间可获得需要的膜层厚度。阳极化膜层厚度薄时, 耐蚀性试验合格率较低, 在实际生产中, 当阳极化膜层厚度大于 0.007 mm 时, 耐蚀性试验合格。经查耐蚀性试验失败的试片氧化膜层厚度在 0.008~0.011 mm 范围内, 因此排出膜层厚度对耐蚀性的影响。

## 4 改善对策

1) 对盐雾试片的控制要求。重新采购耐蚀性试验所用的盐雾试片, 确保试片保护膜完整无破损, 试片表面无划伤及腐蚀点。同时编制盐雾试片控制程序, 操作者在使用前必须进行检查, 保护膜不完整, 试片表面划伤、腐蚀不允许使用。

2) 优化铝合金硫酸阳极化前处理工艺。更改硫酸阳极化总程序, 在有机溶剂除油后、碱腐蚀前增加水基除油工序, 将试片表面的油污彻底清除, 避免试片或零件表面出现因除油不净而造成的花斑现象, 避免氧化膜层疏松, 以提高膜层质量。优化后的前处理工艺流程为: 来件检查→有机溶剂除油→水基除油→碱腐蚀→热水洗→冷水洗→光泽→冷水洗→水膜检查。

3) 硫酸槽液杂质的控制要求。更改硫酸阳极化总程序, 增加对硫酸槽液、封闭槽液中杂质离子的控制要求, 具体见表 4。通过对硫酸槽液、封闭槽液中杂质的控制, 提高氧化膜层质量, 从而保证耐蚀性试验合格。

表 4 硫酸槽液、封闭槽液中杂质离子的控制要求

槽液类型	槽液中杂质元素及允许含量/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )				分析频率
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	
硫酸槽液	$\leq 0.02$	$\leq 0.2$	$\leq 25$	—	每季度
封闭槽液	—	$\leq 0.001$	$\leq 0.01$	$\leq 0.0001$	每季度

## 5 结语

通过上述分析硫酸阳极化耐蚀性试验失败的原因, 不是单一因素造成的, 而是由于试片基材缺陷、硫酸槽液  $\text{Cu}^{2+}$  含量高、封闭槽液被污染的共同作用下导致的。采用改善对策后加工的试片, 通过了 336 h 的中性盐雾的耐蚀性试验。

### 参考文献:

[1] 刘静, 张鹏. 7075 铝合金阳极氧化膜的腐蚀行为[J]. 材

料保护, 2013, 46(8): 56-57.

- [2] 刘治国, 颜光耀, 吕航. 7B04 铝合金服役环境下点蚀表面损伤特征研究[J]. 环境技术, 2017, 35(5): 46-49.
- [3] 张雨, 孙立坤, 刘佳伦, 等. 工艺参数对铝合金阳极氧化膜表面形貌的影响[J]. 电镀与环保, 2015, 35(1): 39-40.
- [4] 陈小丽, 麻彦龙, 黄伟九, 等. 环保型铝合金阳极氧化表面处理研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 107-112.
- [5] 李明祥, 邹玉洁, 孙宝龙, 等. 铝合金阳极氧化技术发展[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(8): 41-46.
- [6] 王洋洋, 贾鸣燕, 石祥瑞. 铝阳极氧化机理的研究进展[J]. 电镀与环保, 2013, 33(3): 1-3.

- [7] 郑丽, 魏晓伟, 罗松. 铝基体对阳极氧化膜的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 39-41.
- [8] 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.
- [9] 奚兵. 铝件硫酸阳极氧化故障处理[J]. 电镀与环保, 2015, 35(6): 46-47.
- [10] 王贤, 胡丙群. 铝合金阳极氧化工艺的改进及应用[J]. 表面技术, 1999, 28(5): 25-26.
- [11] 闫瑾, 吴心元. 铝合金硫酸阳极氧化常见质量问题探究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(10): 43-46.
- [12] 王雨顺, 丁毅, 马立群. 铝及铝合金阳极氧化膜的封孔工艺研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 87-90.
- [13] 罗一帆, 许旋, 陈学文. 铝合金硫酸阳极氧化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(1): 33-35.
- [14] 文斯雄. 铝及铝合金硫酸阳极氧化故障分析[J]. 电镀与精饰, 1998, 20(1): 37-39.
- [15] 张圣麟. 铝合金表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [16] 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.