

# 铝合金铬酸阳极氧化后表面缺陷分析

杨景伟<sup>1</sup>, 赵永岗<sup>1</sup>, 孙杰<sup>2</sup>, 胡胜楠<sup>1</sup>, 王辉<sup>1</sup>, 李振瑜<sup>1</sup>

(1. 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043;  
2. 沈阳理工大学 环境与化工学院, 沈阳 110159)

**摘要:** 目的 对铝合金铬酸阳极氧化后显现出的表面缺陷及原因进行分析。方法 通过扫描电镜观察试样表面缺陷处的形貌,通过金相显微镜观察缺陷处的金相组织,通过能谱仪对缺陷处的腐蚀产物进行分析。结果 铝合金通过铬酸阳极氧化后,基体的缺陷处会在铬酸溶液中产生沿晶界腐蚀。结论 材料本身含有一定量的Cu, Ni, Mg, Fe等元素,在热处理过程中,这些元素在晶界处富集形成偏析相,从而造成金属基体在铬酸溶液中的腐蚀。

**关键词:** 铝合金; 铬酸阳极氧化; 缺陷分析

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0072-03

## Defect Analysis of the Aluminum Alloy Substrate after Chromic Acid Anodizing

YANG Jing-wei<sup>1</sup>, ZHAO Yong-gang<sup>1</sup>, SUN Jie<sup>2</sup>, HU Sheng-nan<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, LI Zhen-yu<sup>1</sup>

(1. AVIC Shenyang Liming AERO-Engine (Group) Co. Ltd, Shenyang 110043, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To analyze the surface defects of the aluminum alloy substrate after chromic acid anodizing and its cause. **Methods** The morphology, microstructure and corrosion products of the defects were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), metallurgical microscopy and energy dispersive spectrometer (EDS), respectively. **Results** The defects on the substrate of the aluminum alloy could be caused by the intergranular corrosion when treated by chromic anodizing. **Conclusion** The elements of Cu, Ni, Mg and Fe could be enriched to form segregation in the process of heat treatment to cause the corrosion of substrate in the chromic acid solution.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; chromic acid anodizing; segregation

铝及其合金是一种综合性能优良的材料。铝的化学性质比较活泼,在大气中会与氧反应,表面生成致密的氧化膜,因此在大气中具有良好的耐蚀性能<sup>[1-3]</sup>,但是这层自然形成的氧化膜较薄而多孔,硬度低,耐蚀性差,不能满足工业上对应用的需求<sup>[4-6]</sup>。要提高铝合金的防护性能,需进行表面处理<sup>[7]</sup>,其中阳极氧化技术得到了广泛应用<sup>[8-9]</sup>。许多重要的铝

合金构件,如车用及船用发动机机体、活塞、散热器,飞机上的压气机试样、轮盘等结构件,都采用了阳极氧化处理。经过阳极氧化处理后,铝合金的表面硬度、耐磨性和耐蚀性都大幅提高。

铬酸阳极氧化膜层较薄,仅有2~5 μm,因此对零件尺寸改变较小,能够保持基体材料的原有精度,故适用于精密零件。如飞机发动机的铝合金涡轮试

收稿日期: 2013-11-30; 修订日期: 2014-02-26

Received: 2013-11-30; Revised: 2014-02-26

作者简介: 杨景伟(1963—),男,山东唐邑人,高级工程师,主要研究方向为表面处理技术。

Biography: YANG Jing-wei(1963—), Male, from Tangyi, Shandong, Senior engineer, Research focus: surface treatment technology.

样加工精度要求较高,因此一般均采用铬酸阳极氧化处理。同时铬酸阳极化膜层的电绝缘性较好,可以在一定程度上减小铝材同其它金属接触时发生电偶腐蚀的风险。另外,铬酸阳极氧化还可用来检查基体材料的晶粒度,显现一般探伤方法不能发现的微小冶金缺陷。文中对在实际生产中,铝合金经铬酸阳极氧化后基体表面显现出的腐蚀缺陷进行分析。

1 实验

采用 2A70 铝合金,其基本成分(以质量分数计)为:Cu 1.9% ~ 2.5%,Mg 1.4% ~ 1.8%,Fe 0.9% ~ 1.5%,Ni 0.9% ~ 1.5%,Ti 0.02% ~ 0.10%,Mn 0.20%,Zn 0.30%,Si 0.35%,其它单质 0.10%,Al 余量。将铝合金裁剪成 50 mm×40 mm×2 mm 的试样,进行如下处理:百洁布打磨→水洗→乙醇脱脂除油→水洗→抛光→水洗→碱性化学除油→水洗→出光→去离子水洗→铬酸阳极氧化→去离子水洗→冷风吹干。铝合金铬酸阳极氧化的工艺为:总 CrO<sub>3</sub> 40 ~ 107 g/L,游离 CrO<sub>3</sub> 30 ~ 52 g/L,温度 38 ~ 42 ℃,电压 20 V,时间 30 min。

使用 SSX-550 型扫描电镜(日本岛津)观察表面腐蚀缺陷处的微观形貌,并用附带的能谱仪对比分析腐蚀处和未腐蚀处的成分。扫描电镜的主要参数如下:分辨率 3.5 nm,30 kV,放大倍数 20 ~ 300 000 倍,加速电压 0.5 ~ 30 kV。使用金相显微镜观察材料缺陷处的形貌。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀表面形貌分析

铝合金试样经铬酸阳极氧化后,叶身表面腐蚀处的外观形貌及缺陷处的横截面如图 1 所示。可以看出,缺陷处表面有蚀坑,坑中发现有腐蚀产物残留。腐蚀形貌呈“树枝状”分布,且有一定的腐蚀深度。从横截面形貌可以看出,表面的“树枝状”腐蚀向基体内部发展,测得其缺陷处深度约为 0.03 mm。

试样表面缺陷处的金相组织如图 2 所示。从图 2 中可以很明显地看出,腐蚀均沿晶界发生,并有腐蚀产物脱落现象,属明显的沿晶界腐蚀特征<sup>[10-15]</sup>。

试样基体未腐蚀处和腐蚀处的成分分析结果列于表 1。由表 1 数据可知,与未腐蚀处相比,腐蚀处的 Cu,Ni,F,Mg,Al 元素含量低,而氧元素含量大大增

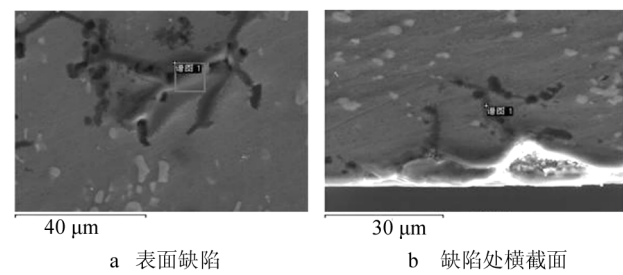


图 1 表面缺陷处及缺陷处横截面形貌  
Fig.1 Micro-morphology of surface and cross section of the defect

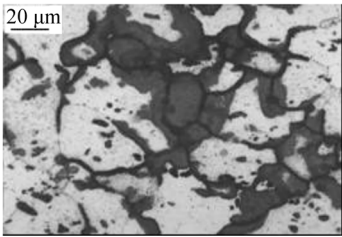


图 2 表面缺陷处金相组织  
Fig.2 Metallographic structure of defective area

加,表明试样表面产生的沿晶界腐蚀是在铬酸阳极氧化过程中产生的。这是由于材料本身含有一定量的 Cu,Ni,Mg,Fe 等元素,在热处理过程中,这些元素在晶界处富集,形成偏析相<sup>[17]</sup>,在铬酸电解质溶液中导致了沿晶腐蚀的发生。从图 2 中可以很明显地看出,腐蚀均沿晶界发生,并有晶界脱落现象。Cu,Ni,Mg,Fe 等元素与 Al 元素在晶界形成的偏析相电位较高,在腐蚀过程中成为阴极相,Al 基体则作为阳极相,从而加速 Al 基体溶解,最终阴极相脱落,造成了晶界腐蚀现象<sup>[17]</sup>,导致铬酸阳极氧化后,缺陷处 Cu,Ni,Mg,Fe 元素含量比基体中低。

表 1 能谱分析结果  
Tab.1 Test results of EDS

位置	质量分数/%					
	Cu	Ni	Fe	Mg	O	Al
未腐蚀处	1.72	3.48	0.26	1.79	1.90	90.84
腐蚀处	0.25	0.52		0.45	57.92	40.01

2.2 讨论

在实际生产中,铝及其合金常见的腐蚀有点蚀、接触腐蚀、应力腐蚀等<sup>[18-20]</sup>,而沿晶腐蚀缺陷比较少见。沿晶腐蚀是金属材料在一定的腐蚀介质中,由化学原电池作用引起的沿晶界发生的一种局部腐蚀。铝合金试样在铬酸阳极氧化前,肉眼看不见沿晶腐

蚀,在铬酸阳极氧化后,表面会产生间断条状,集中表现在叶身表面某一局部部位,一般用肉眼很难判断出来是哪一类腐蚀缺陷,只有通过高倍显微检查才能加以区分。

常见的 Al-Cu 和 Al-Cu-Mg 合金有沿晶腐蚀倾向。Al-Cu、Al-Cu-Mg 合金热处理不当时,在晶界上会有  $\text{CuAl}_2$  相沉淀,使晶界处产生贫铜区, $\text{CuAl}_2$  与晶界贫铜区形成腐蚀微电池,晶界贫铜区为阳极, $\text{CuAl}_2$  为阴极,从而发生沿晶腐蚀。沿晶腐蚀发生在金属内部,肉眼无法分辨,而且其扩展速度比点蚀快,不过由于氧和腐蚀介质在狭小的腐蚀通道内流通困难,因此它的腐蚀深度有限。当浸蚀到一定深度时,沿晶腐蚀就向整个表面连续扩展,而通常点蚀是不连续的<sup>[17]</sup>。

产生沿晶腐蚀的主要原因是热处理不当,导致沿晶界产生连续的析出相,析出相相对于铝基体可以是阳极,也可以是阴极,在腐蚀介质作用下,就会产生沿晶界腐蚀。而铝合金试样恰恰是由棒料经过热处理锻造后成形,再经过机械加工和抛光表面,最终完成试样的加工过程。

### 3 结论

铝合金经过铬酸阳极氧化后,其基体的缺陷处在铬酸溶液中产生了沿晶界腐蚀。这是因为材料本身含有一定量的 Cu、Ni、Mg、Fe 等元素,在热处理过程中,这些元素在晶界处富集形成偏析相,从而使金属基体在铬酸溶液中发生腐蚀。

### 参考文献

- [1] 金海波. 现代表面处理新工艺、新技术与新标准[M]. 北京: 当代中国音像出版社, 2004.  
JIN Hai-bo. Modern Surface Treatment New Process, New Technique and New Standard[M]. Beijing: Contemporary Chinese Audio Publishing, 2004.
- [2] 青依民, 雷光勇. 铝及铝合金铬酸阳极氧化工艺实践[J]. 表面技术, 1991, 20(5): 26—28.  
QING Yi-min, LEI Guang-yong. Studies on the Anodic Oxidation Process of Aluminum and Its Alloy with Chromic Acid[J]. Surface Technology, 1991, 20(5): 26—28.
- [3] 王利华, 罗庆, 杨燕, 等. 高耐蚀性铬酸阳极氧化工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(2): 131—133.  
WANG Li-hua, LUO Qing, YANG Yan, et al. High Anti-corrosion Chromic Acid Anodizing Process[J]. Corrosion and Protection, 2011, 32(2): 131—133.

- [4] 吕建琴, 陈代伟. 铝及铝合金铬酸阳极氧化工艺研究[J]. 涂料涂装与电镀, 2006(6): 31—33.  
LYU Jian-qin, CHEN Dai-wei. Chromate Anodizing Process Study for Aluminum and Its Alloy[J]. Coatings Painting & Electroplating, 2006(6): 31—33.
- [5] 赵永岗, 吕红军. 铝合金导电化学氧化工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 67—69.  
ZHAO Yong-gang, LYU Hong-jun. Study on the Technology of Electric Chemical Oxidation Coating of Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 67—69.
- [6] 郑瑞庭. 铝及其合金铬酸阳极氧化[J]. 电镀与精饰, 2003, 25(1): 13—15.  
ZHENG Rui-ting. Anodizing of Aluminum and Its Alloy in Chromic Acid Solution[J]. Plating and Finishing, 2003, 25(1): 13—15.
- [7] 周国华. 铬酸阳极氧化工艺的改进[J]. 材料保护, 1993, 26(9): 22—24.  
ZHOU Guo-hua. Improvement of Chromate Anodizing Process[J]. Materials Protection, 1993, 26(9): 22—24.
- [8] 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.  
ZHENG Li, WEI Xiao-wei, LUO Song. Effect of the Aluminum Matrix on Anodic Oxidation Film[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 39—41.
- [9] 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.  
WANG Xian, HU Bing-qun. Improvement and Application for Anodizing of Aluminum and Its Alloy[J]. Surface Technology, 1999, 28(5): 25—26.
- [10] 许孝敬, 吴桂潮. 含 Sr7085 型铝合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(5): 22—25.  
XU Xiao-jing, WU Gui-chao. Sr Addition on Intergranular and Exfoliation Corrosion Properties of 7085 Aluminum Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(5): 22—25.
- [11] 李博, 胡伟叶. LD10 连接座表面铬酸阳极氧化白斑原因分析[J]. 电镀与环保, 2011, 31(6): 43—46.  
LI Bo, HU Wei-ye. Cause Analysis of White Spots Formed on the Surface of LD10 Connection Block in Chromic Acid Anodization[J]. Electroplating and Pollution Control, 2011, 31(6): 43—46.
- [12] 马海全, 姜涛. 计量器壳体铬酸阳极化表面色差原因分析[J]. 失效分析与预防, 2009, 4(4): 238—241.  
MA Hai-quan, JIANG Tao. Analysis of Surface Color Variance of Meter Regulator Shell after Chromic Acid Anodization[J]. Failure Analysis and Prevention, 2009, 4(4): 238—241.

- BALAJI R, MALATHY Pushpavanam. Methanesulphonic Acid in Electroplating Related Metal Finishing Industries [J]. LUO Hui-mei, Translate. Electroplating & Finishing, 2004, 23(5): 40—45.
- [17] 刘雪华,唐电. 铜浸镀锡层的宏、微观形貌形成过程[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(19): 19—23.
- LIU Xue-hua, TANG Dian. Formation Process of the Micro-cosmic and Macroscopical Morphology of Immersion Tin Plating onto Copper Substrate[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(19): 19—23.
- [18] 陈春成. 铜基上化学镀锡工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2002, 24(5): 20—22.
- CHEN Chun-cheng. An Investigation of Electroless Tin Plating on Copper Substrate[J]. Plating and Finishing, 2002, 24(5): 20—22.
- [19] 方景礼. 印制板的表面终饰工艺系列讲座——第二讲超薄型超高密度挠性印制板的置换镀锡工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(1): 36—39.
- FANG Jing-li. Lecture Series on Final Surface Finishing Process for PCB-Ⅱ Process of Replacement Sn Plating for Super Thin Flexible PCB with Super Density [J]. Electroplating & Finishing, 2004, 23(1): 36—39.
- [20] 方景礼. 印制板的表面终饰工艺系列讲座——第三讲TI-1 新型印制板用置换镀锡工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(2): 36—42.
- FANG Jing-li. Lecture Series on Final Surface Finishing Process for PCB-Ⅲ A New Process of Replacement Sn Plating for PCB with TI-1 Additive[J]. Electroplating & Finishing, 2004, 23(2): 36—42.
- [21] 赵杰, 李宁, 傅石友. 化学镀锡反应历程的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 44—47.
- ZHAO Jie, LI Ning, FU Shi-you. Research Progress of Electroless Tin Plating Reaction Mechanism [J]. Electroplating & Finishing, 2006, 25(8): 44—47.
- [22] 余凤斌, 刘贞, 陈瑛. 化学镀法制备铜银双金属粉及其抗氧化性研究[J]. 电工材料, 2010(1): 23—25.
- YU Feng-bin, LIU Zhen, CHEN Ying. Preparation of Cu-Ag Bimetallic Powder by Electroless Plating and Its Oxidation Resistance Research [J]. Electrical Engineering Materials, 2010(1): 23—25.
- 
- (上接第 74 页)
- [13] 宋仁国, 曾梅光. 7050 铝合金晶界偏析与应力腐蚀、腐蚀疲劳行为的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(1): 1—7.
- SONG Ren-guo, ZENG Mei-guang. Investigation of Relation between Grain Boundary Segregation and Behavior of Stress Corrosion and Corrosion Fatigue in 7050 Aluminum Alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protect, 1996, 16(1): 1—7.
- [14] 余洪斌, 刘道新. 3 种表面处理对 2E12-T3 铝合金晶间腐蚀和剥离腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(7): 22—24.
- YU Hong-bin, LIU Dao-xin. Effect of Surface Treatment on Intergranular Corrosion Behavior and Exfoliation Corrosion Behavior of 2E12-T3 Aluminum Alloy [J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(7): 22—24.
- [15] 苏景新, 张昭. 铝合金的晶间腐蚀与剥蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(3): 187—191.
- SU Jing-xin, ZHANG Zhao. Review on the Intergranular Corrosion and Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protect, 2005, 25(3): 187—191.
- [16] 张圣麟. 铝合金表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- ZHANG Sheng-lin. Surface Treatment Technique of Aluminum Alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing, 2009.
- [17] 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.
- ZHU Zu-fang. Anodizing and Surface Treatment Technique of Aluminum Alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing, 2004.
- [18] 罗来正, 肖勇, 陈智君, 等. 航空用 2D12 铝合金在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 39—41.
- LUO Lai-zheng, XIAO Yong, CHEN Zhi-jun, et al. Research on Corrosion Behavior of 2D12 Aluminum Alloy for Aircraft in Marine Atmospheric Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 39—41.
- [19] 叶彬, 朱做涛, 穆志韬. 铝合金材料腐蚀形貌及裂纹扩展分析[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 54—58.
- YE Bin, ZHU Zuo-tao, MU Zhi-tao. Corrosion Morphology and Crack Growth Analysis of Aluminum Alloy Material [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4): 54—58.
- [20] 李旭东, 朱武峰, 穆志韬. LD2 铝合金腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 8—12.
- LI Xu-dong, ZHU Wu-feng, MU Zhi-tao. Corrosion Behavior Investigation of LD2 Aluminum Alloy [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 8—12.