

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.013

## 铝合金铬酸阳极化在航空领域的环保替代工艺分析

范丽娜\*, 张晓林, 陈 锋, 姜启涛, 李克强

(中航成飞民用飞机有限责任公司, 四川 成都 610092)

**摘要:** 铝合金阳极氧化工艺是航空领域广泛应用的腐蚀防护工艺,为了解决传统铝合金铬酸阳极化六价铬污染等问题,从工艺要求、膜层性能、设备设施要求、废液处理等方面对铬酸阳极化、硫酸阳极化、硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化4种工艺进行了对比分析,研究替代工艺。研究发现硫酸阳极化工艺的电解液配制、分析和维护相对简单,硼硫酸阳极化对杂质和清洗水控制要求与铬酸阳极化基本一致,酒石酸阳极化的要求最严。4种工艺氧化膜均可满足耐腐蚀性要求,但硫酸阳极化会降低铝合金的疲劳性能,硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化的综合性能与铬酸阳极化相当。酒石酸阳极化的槽体设备要求高于其他3种工艺。铬酸阳极化废水、废液处理要求和成本最高,硼硫酸阳极化工艺的综合成本最低。综合分析结果表明,硼硫酸阳极化是代替铬酸阳极化的最佳铝合金阳极氧化工艺。

**关键词:** 航空; 铝合金; 阳极氧化; 环保

**中图分类号:** TQ174.4      **文献标识码:** A

## Analysis of environmental protection alternative process of chromic acid anodizing for aluminum alloy in aviation field

Fan Lina\*, Zhang Xiaolin, Chen Feng, Jiang Qitao, Li Keqiang

(AVIC Chengfei Commercial Aircraft Co., Ltd., Chengdu 610092, China)

**Abstract:** The aluminum alloy anodizing is widely used in the aviation field for corrosion protection. To solve the problems of  $\text{Cr}^{6+}$  pollution of chromic acid anodizing, chromic acid anodizing, sulfuric acid anodizing, boric-sulfuric acid anodizing and tartaric-sulfuric acid anodizing were compared and analyzed to find an environmental protection alternative process. The process parameter requirements, film performance, equipment and facilities requirements and treatment of waste of the four processes were studied. It is found that the preparation, analysis and maintenance of the sulfuric acid anodizing solution are simple. The process control requirements for impurities and cleaning water of the boric-sulfuric acid anodizing process are mostly the same as those of the chromic acid anodizing process, but the requirements of tartaric-sulfuric acid anodizing are the strictest. The coating performances of the four processes can meet the requirements of the corrosion resistance, but sulfuric acid anodizing reduces the fatigue performance of aluminum alloy. The comprehensive performance of boric-sulfuric acid anodizing and tartaric-sulfuric acid anodizing is equivalent to that of chromic acid anodizing. The tank equipment requirements of tartaric acid anodizing tank are higher than those of the other three processes. The treatment requirements and cost of chromic acid anodizing wastewater are the highest, and the comprehensive cost of boron-sulfuric acid anodizing process is the lowest. The results show that the boric-sulfuric acid anodizing is the best process to replace the chromic acid anodizing for aluminum alloy.

收稿日期: 2023-01-04

修回日期: 2023-01-30

\*通信作者: 范丽娜(1987—),女,研究生,工程师, email: hghm2004@126.com

**Keywords:** aviation; aluminum alloy; anodizing; environment protection

铝合金具有密度低、塑性好和强度高等特点,是工业用量最大的有色金属。铝合金也是飞机机体结构的主要材料,铝合金阳极氧化工艺能提高铝合金的耐腐蚀性,并保持其外观、耐磨性,且铝合金阳极氧化膜的多孔层结构可保证其良好的涂层附着力<sup>[1]</sup>,这些优点使阳极氧化工艺广泛用于铝合金的腐蚀防护。长期以来,铝合金表面处理行业一直是高污染、高能耗的代名词。众所周知,航空制造业是国家的战略行业,航空制造技术水平的高低是国家工业发展水平的重要标志<sup>[2]</sup>,推行绿色减碳的环保工艺是实现航空制造业高质量发展的必经之路。

近年来,国内外在研究环保型表面处理工艺方面做了大量研究,取得了很多成果。为了避免六价铬的环境污染问题,采用热喷涂法代替电镀硬铬<sup>[3]</sup>,试验表明火焰喷涂 WC-Co17 涂层硬度远高于电镀硬铬,而且具有更好的盐雾腐蚀性和耐磨性。用物理气相沉积(PVD)溅射涂层代替铬转化膜<sup>[4]</sup>,发现溅射涂层能够为铝材提供较好的腐蚀防护作用。航空铝合金零件具有种类多、尺寸跨度大、生产批量大等特点,对于防腐蚀、疲劳等特性要求高且成本控制严格。目前针对铝合金阳极氧化的环保工艺研究还不够充分,本文结合笔者所在单位的生产应用情况,将国内外航空领域中的3种主要环保型铝合金阳极氧化工艺与铬酸阳极化在工艺要求、膜层性能和经济性等方面进行对比分析,寻找铬酸阳极化环保替代工艺,并从设备设施要求方面充分考虑了替代方案的可实施性,从而为新建铝合金表面处理生产线以及推广环保型铝合金阳极氧化工艺在航空领域的应用提供参考。

## 1 铝合金阳极氧化工艺对比

铬酸阳极化(CAA)作为铝合金的防腐蚀处理在航空铝合金表面处理行业历史已久。硫酸阳极化(SAA)是一种在建筑、交通等行业广泛应用的一种表面处理工艺。由于硫酸对氧化膜的溶解能力强,氧化膜孔隙率高,在硫酸中加入弱酸硼酸开发出了硼硫酸阳极化,硼酸的加入降低了电解液对阳极氧化膜的溶解性,减少硫酸活度,提高氧化膜的均匀性<sup>[5]</sup>,最终提高氧化膜的耐腐蚀性等性能。酒石酸-

硫酸阳极氧化(TSA,简称酒石酸阳极化)是空客公司针对铬酸阳极化的污染环境、毒害等问题开发的替代工艺。酒石酸是一种有机弱酸,也是一种多元羧酸,在酒石酸和硫酸组成的混合酸体系中,酒石酸具有抑制氢离子的浓度变化的作用<sup>[6]</sup>。研究表明,酒石酸加入硫酸溶液中后,氧化膜的成膜机理没有改变,但成膜速度降低,同时氧化膜中的孔洞缺陷数量和尺寸减小<sup>[7]</sup>,从而提高了氧化膜的耐腐蚀性。

### 1.1 阳极化工艺要求

根据相关客户规范要求,将4种工艺的主要条件和要求进行了对比,结果如表1所示。

铬酸阳极化工艺以铬酐溶于水得到的铬酸溶液作为电解液,槽液配制简单。铬酸阳极化电解液中的游离铬和总铬通过酸碱滴定测得,成份相对简单、控制范围较宽、维护较方便。硫酸阳极化以强酸性硫酸溶液作为电解液,它的槽液成份单一、控制范围宽、维护简单。硼硫酸阳极化电解液是以硼酸和硫酸配制成混酸溶液,酒石酸阳极化电解液则是酒石酸和硫酸组成的混酸溶液,它们均是强酸与弱酸的混合溶液,成分分析相对复杂,且酒石酸阳极化对氯离子的控制要求最严格。因此与铬酸阳极化相比,硫酸阳极化工艺的溶液配制、分析和维护简单,硼硫酸阳极化相对复杂,而酒石酸阳极化溶液的控制要求最严格。

对比4种铝合金阳极氧化工艺的清洗水要求发现,硼硫酸阳极化和铬酸阳极化要求相同,硫酸阳极化对氧化后的清洗水要求更高,而酒石酸阳极化对氧化前和氧化后的清洗水要求最高,特别是阳极氧化后清洗水溶解性总固体控制要求苛刻。

对比发现,铬酸阳极化的电压和温度最高,而且氧化时间最长,其能耗最高。硫酸阳极化、硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化的温度、电压和处理时间与铬酸阳极化相比均有不同程度的降低,其能耗相对降低。

### 1.2 膜层性能

铬酸阳极化工艺具有电解液对铝的溶解度小、氧化膜孔隙率较小、对基体疲劳性能影响小、耐腐蚀性强、工艺维护简单等优点,这也是铬酸阳极化在航空领域广泛应用的主要原因。虽然铬酸阳极化具有

表 1 4 种铝合金阳极氧化工艺条件对比

Tab.1 Comparison of process parameters of 4 anodizing processes

条件 工艺	电解液组成		氧化前清洗水/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氧化后清洗水/ (mg·L <sup>-1</sup> )	温度/℃	电压/V	时间/min
	成分	含量/(mg·L <sup>-1</sup> )					
铬酸阳极化	总 CrO <sub>3</sub>	30.00~100.00	TDS≤750	TDS≤1000	38~42	18~22	30~60
	游离 CrO <sub>3</sub>	30.00~50.00					
	Al	≤10.00					
	NaCl	≤0.20					
硫酸阳极化	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	165.00~200.00	TDS≤750	TDS≤100	18~20	18~22	20~40
	Al	≤12.00					
	NaCl	≤0.20					
硼硫酸阳极化	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30.50~52.00	TDS≤750	TDS≤1000	25~30	14~16	18~22
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5.20~10.70					
	Al	≤2.60					
	NaCl	≤0.20					
酒石酸阳极化	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36.00~44.00	TDS≤400	TDS≤20	36~39	13~15	19~21
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	72.00~88.00					
	Al	≤5.00					
	NaCl	≤0.05					

很多优点,但是随着社会对环境的要求越来越高,铬酸阳极化工艺未来必将废弃,表面处理作为航空制造业中的重要环节,向绿色节能转型是未来发展的必由之路<sup>[8]</sup>,寻找无毒环保的面处理对于发展绿色航空制造意义重大。

结合客户提出的工艺规范要求,笔者对比了 4 种铝合金阳极氧化工艺膜层的一般性能,结果如表 2 所示。对比发现,4 种阳极氧化膜未封闭膜层均能满足油漆附着力要求,封闭的氧化膜可满足 336 h 中性盐雾试验。铝合金铬酸阳极化、硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化的氧化膜厚度和膜重相当,硫酸阳极化膜层厚度和膜重较大。

铝合金的硫酸阳极氧化膜具有孔隙率高、吸附能力强易染色、油漆附着力强等特点。黄志涛等<sup>[9]</sup>研究发现,铝合金经过硫酸阳极化处理后,基体表面缺陷处膜层厚度较薄,出现氧化膜不均匀或不完整等现象,降低了氧化膜的耐腐蚀性。陈高红等<sup>[10]</sup>研究表明在硫酸阳极化过程中,铝合金基体中的合金元素及金属间化合物等会发生溶解,使生成的氧化膜存在孔洞缺陷,而拉伸疲劳裂纹则源于氧化膜的孔洞缺陷处。蔡健平等<sup>[11]</sup>研究发现,对于裸铝合金,硫酸阳极化明显降低材料的疲劳性能。但是包铝合金,与铬酸阳极化相比试样的疲劳极限差别

很小。

王雨顺等<sup>[12]</sup>研究比较了硼硫酸阳极化和硫酸阳极化两种工艺生成的阳极氧化膜的表面形貌、厚度和耐蚀性,发现硼硫酸阳极氧化膜比硫酸阳极氧化膜更加平整、致密、均匀,耐蚀性也较高。颜杰红<sup>[13]</sup>通过试验对比了硼硫酸、铬酸和硫酸阳极氧化膜的膜层性能,试验结果表明硼硫酸阳极化可以完全替代铬酸阳极化用于铝合金腐蚀防护和喷漆前预处理,硼硫酸膜层的耐蚀性和疲劳性能均优于硫酸阳极氧化膜。Yoganandan 等<sup>[14]</sup>开发了新型无铬封闭溶液用于酒石酸-硫酸阳极氧化,结果显示氧化膜表面显著改善,耐腐蚀性和机械性能与铬酸阳极氧化膜相当。

因此,4 种工艺的氧化膜均能满足相关规范的油漆附着力和耐腐蚀性要求,但是硫酸阳极化对疲劳性能的影响限制了其在航空零件表面处理中的应用<sup>[15]</sup>,硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化膜层的耐蚀性和疲劳性能均优于硫酸阳极化,与铬酸阳极化膜层的性能相当。

1.3 槽体设施要求

对比 4 种阳极氧化工艺对槽体相关设备及附属设施配置主要要求,如表 3 所示。他们的电源电压控制精度要求相同,均需控制在要求电压的±1 V 范

表2 4种铝合金阳极氧化工艺氧化膜性能对比

Tab.2 Comparison of properties of anodizing coatings of 4 anodizing processes

工艺类型	外观	膜厚/ $\mu\text{m}$	膜重/ $(\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2})$	盐雾试验/h	油漆附着力	疲劳性能
铬酸阳极化	浅灰色, 不透明	2.0~5.0	$\geq 21.5$	336	按ISO2409 干膜0级 湿膜1级	按EN6072符合客户规定 疲劳曲线
硫酸阳极化	无色, 透明	7.5~12.5	$\geq 108.0$	336	按客户规范, 湿膜刻 划后无脱落	规范无要求
硼硫酸阳极化	浅灰色, 不透明	2.0~5.0	$\geq 21.5$	336	规范无要求	规范无要求
酒石酸阳极化	浅灰色, 不透明	2.0~7.0	$\geq 22.0$	336	按ISO2409 干膜0级 湿膜1级	按EN6072符合客户规定 疲劳曲线

围内,槽体均需配置加热、抽风和搅拌设施,搅拌管。由于电解液组成及其腐蚀性不同,阳极氧化槽内衬要求不同,铬酸阳极化槽采用耐腐蚀性强的硬聚氯乙烯(UPVC)材料,而酒石酸阳极化槽按客户规范要求采用聚偏二氟乙烯(PVDF),而硫酸阳极化和硼硫酸阳极化槽内衬采用聚氯乙烯(PVC)。

阳极氧化槽一般需配置过滤设备以除去电解液中的杂质,延长镀液的使用寿命。酒石酸阳极化因酒石酸为有机酸对细菌和有机污染物控制要求更高,需采用活性炭过滤,吸附过滤效果好;其余阳极化工艺采用PP棉精密滤芯,可以过滤颗粒物且寿命长、成本低。

此外,酒石酸阳极化槽和硼硫酸阳极化槽为防止真菌滋生,提供了相关的杀菌方式。硼硫酸槽液可在槽液中加入苯甲酸或苯甲酸钠进行抑菌,酒石酸-硫酸槽液按客户规范推荐采用100~300 nm波长的紫外灯进行辐照杀菌。

综上可知,与铬酸阳极化相比,硫酸阳极化和硼硫酸阳极化对槽体内衬耐腐蚀性要求更低,其余要求与铬酸阳极化一致,即铬酸阳极化工艺槽无需改造,可直接用于硼硫酸和硫酸阳极化。但酒石酸阳极化对于过滤设施和槽体内衬耐腐蚀性的要求更高且需配置杀菌设施。

表3 4种铝合金阳极氧化工艺的槽体设施对比

Tab.3 Comparison of equipment of 4 anodizing processes

工艺类型	电源精度/V	内衬	加热管	抽风、搅拌	过滤设备	杀菌要求
铬酸阳极化	$\pm 1$	UPVC	钛合金	配置	PP滤芯	无要求
硫酸阳极化	$\pm 1$	PVC	钛合金	配置	PP滤芯	无要求
硼硫酸阳极化	$\pm 1$	PVC	钛合金	配置	PP滤芯	苯甲酸
酒石酸阳极化	$\pm 1$	PVDF	钛合金	配置	活性炭	紫外灯

1.4 污水处理

对4种阳极化工艺产生的废水的毒性、类型和流程复杂程度定性对比,结果如表4所示。

如前所述,虽然铬酸阳极化有很多优点,但是槽液中的六价铬存在环境污染严重、毒性强、能耗高等多种问题<sup>[16]</sup>。铬酸阳极化槽液报废后产生高浓度含铬废液,处理成本极高。铬酸阳极化后的清洗水为含铬污水,含铬废水的处理过程十分复杂<sup>[17]</sup>,且很多地方政府对于处理后满足工业污水排放标准的废水

仍不允许排放,只能转入生产线回用,因而增加了生产线的设备投入。

硫酸阳极化和硼硫酸阳极化的槽液报废后产生的是高浓度酸碱废液,处理成本低于含铬废液。硫酸阳极化和硼硫酸阳极化生产过程产生的清洗水为酸碱废水,酸碱废水添加药品简单处理后,调节pH达标后即可排放,污水处理费用低。而酒石酸是一种有机酸,因此酒石酸阳极化产生的废水为有机废水,其处理过程比酸碱废水更复杂,需要先加药进



行破乳处理然后再加药调节酸碱浓度,过滤废渣后并入酸碱废水处理,达标后可以排放。

表 4 4 种铝合金阳极氧化工艺的废水处理对比

Tab.4 Comparison of waste treatment of 4 anodizing processes

工艺类型	废水毒性	废水类型	处理流程
铬酸阳极化	剧毒	含铬废水	复杂
硫酸阳极化	微毒	酸碱废水	简单
硼硫酸阳极化	微毒	酸碱废水	简单
酒石酸阳极化	微毒	有机废水	较复杂

综上可知,铬酸阳极化废水处理要求和成本最高,酒石酸阳极化废水为有机废水,其处理流程相对复杂,硫酸和硼硫酸的废水处理要求简单。

1.5 成本分析

以笔者所在公司使用的废水处理方式和设备为基础,计算并对比了 4 种工艺每立方槽液的配制成本和废水处理成本,结果如表 5 所示。

表 5 4 种铝合金阳极氧化工艺的配槽和环保成本对比

Tab.5 Comparison of bath and waste cost for 4 aluminum alloy anodizing processes

工艺	配槽成本/ (元·m <sup>3</sup> )	废水处理成本/ (元·吨 <sup>-1</sup> )	废液处理成本/ (万元·吨 <sup>-1</sup> )
铬酸阳极化	1125	18.35	2
硫酸阳极化	5400	4.3	0.8
硼硫酸阳极化	1422	4.3	0.8
酒石酸阳极化	5064	4.6	0.8

铬酸阳极化配制采用工业级铬酐配制,槽液配制成本为 1125 元/m<sup>3</sup>,成本较低。硫酸阳极化采用化学纯级硫酸配制,其硫酸含量要求高,配槽成本 5400 元/m<sup>3</sup>,比铬酸阳极化高很多。硼硫酸阳极化采用化学纯级的硫酸和硼酸配制,配槽的成本为 1422 元/m<sup>3</sup>,与铬酸阳极化槽成本相当。由于酒石酸-硫酸阳极氧化对杂质含量要求更高,酒石酸-硫酸阳极化采用化学纯级酒石酸和硫酸配制,配槽成本 5064 元/m<sup>3</sup>,比硼硫酸阳极化、铬酸阳极化均高得多。数据表明,硼硫酸阳极化槽的配槽成本与铬酸相当,硫酸阳极化和酒石酸阳极化均比铬酸阳极化高得多。

铬酸阳极化虽然配槽成本低,但是其废水和废液的处理成本比其他 3 种高得多,硫酸阳极化、硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化在废水、废液处理方面的

费用相差不多,但硫酸阳极化和酒石酸阳极化的配槽成本高。综合槽液配制和环保成本分析,硼硫酸阳极化工艺的成本最低。

2 结论

随着社会进步,人们对铝合金表面处理技术的要求将越来越高,研究绿色环保、高效节能、性能稳定的铝合金表面处理技术一直是相关领域的热点。本文针对在航空领域应用较为广泛的 4 种铝合金阳极氧化工艺进行了分析对比,得出结论如下:

(1)与铬酸阳极化相比,硫酸阳极化工艺的溶液配制、分析和维护简单,硼硫酸阳极化相对复杂,而酒石酸阳极化溶液的控制要求最严格。

(2)硼硫酸阳极化和铬酸阳极化对清洗水要求相当,硫酸阳极化对氧化后的清洗水要求较高,而酒石酸阳极化清洗用水要求十分苛刻;

(3)铬酸阳极化的电压、温度最高且氧化时间最长,能耗最高。硫酸阳极化、硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化的温度、电压和处理时间与铬酸阳极化相比有所降低,其能耗相对降低。

(4)硫酸阳极化对疲劳性能的影响限制了其在航空零件表面处理中的应用,硼硫酸阳极化和酒石酸阳极化综合性能与铬酸阳极化相当。

(5)铬酸阳极化工艺槽无需改造,可直接用于硼硫酸和硫酸阳极化,酒石酸阳极化对于过滤、槽体内衬的要求更高且需配置杀菌设施。

(6)综合槽液配制和环保成本对比,铬酸阳极化成本最高,硼硫酸阳极化工艺的成本最低,优于硫酸阳极化和酒石酸阳极化。

综上,硼硫酸阳极化在工艺要求、氧化膜性能、能耗、设备设施以及槽液、环保成本各方面具有一定优势,在航空领域可以替代铬酸阳极化,具有广阔的应用前景。

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, 2010.  
[2] 宋庆国. 百年未有之大变局下的航空科技发展[J]. 航空科学技术, 2021, 32(3): 1-5.  
[3] 王浩军, 胡生双, 郝江华, 等. 超音速火焰喷涂工艺代替电镀硬铬工艺的可行性研究[J]. 中国科技信息, 2020 (14): 84-85.

- [4] 刘园园. 2024-T3 铝合金表面磁控溅射沉积氧化铈基涂层的制备及耐腐蚀性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [5] 佐藤敏彦, 神长京子. 铝阳极氧化理论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [6] 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(7): 107-112.
- [7] Curioni M, Skeldon P, Koroleva E, et al. Role of tartaric acid on the anodizing and corrosion behavior of AA 2024 T3 aluminum alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(4): C147-C153.
- [8] 梁广, 朱胜, 王文字, 等. 铝合金腐蚀防护技术研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1429-1436.
- [9] 黄志涛, 田文怀. 表面缺陷对 7075 铝合金阳极氧化膜的影响[J]. 重庆大学学报, 2012, 35(3): 47-51.
- [10] 陈高红, 胡远森, 于美, 等. 硫酸阳极化对 2E12 铝合金力学性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(6): 579-586.
- [11] 蔡建平, 李斌, 刘明辉, 等. 阳极化对航空铝合金疲劳性能的影响[J]. 航空材料学报, 2007, 27(2): 25-28.
- [12] 王雨顺, 周俊凤, 丁毅, 等. 铝合金两种阳极氧化工艺的氧化膜性能对比[J]. 轻合金加工技术, 2010, 38(6): 50-53.
- [13] 颜杰红. 硼硫酸、铬酸、硫酸阳极化膜的性能比较[C]//第二届民用飞机制造技术及装备高层论坛资料汇编(论文集). 沈阳, 2010: 474-481.
- [14] Yoganandan G, Balaraju J N, Manikandanath N T, et al. Surface and electrochemical characteristics of novel chromate-free Mn-V oxyanion sealed tartaric-sulfuric acid anodized coating[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(11): 6175-6188.
- [15] 刘君, 龚利华, 潘峰, 等. 6061 铝合金酒石酸-硫酸阳极氧化工艺研究[J]. 材料保护, 2021, 54(3): 94-99, 108.
- [16] 周英伟, 高波, 徐宁, 等. 热镀锌板无铬钝化技术研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 82-90.
- [17] 周栋, 高娜, 高乐. 工业含铬废水处理技术研究进展[J]. 中国冶金, 2017, 27(1): 2-6.