

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.11.001

2024-T3 铝合金酸性无铬脱氧工艺研究

胡昊, 刘泽恩, 王梅丰*, 李嘉烁

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 为解决 2024-T3 铝合金传统三酸脱氧液中 Cr^{6+} 对环境的严重危害, 本文开发了一种 2024-T3 铝合金酸性无铬脱氧工艺。借助正交试验对该脱氧工艺处理后的铝合金表面粗糙度、形貌等进行分析, 得到最佳脱氧工艺参数为: 45 g/L 硫酸铁、250 mL/L 硝酸、缓蚀剂 3 g/L、整平剂 0.25 g/L、氟化钠 4 g/L, 脱氧温度 30 °C, 脱氧时间 3 min。该工艺可有效去除铝合金表面天然氧化膜和合金元素, 对该脱氧处理后的试样进行阳极氧化及沸水封闭处理后, 膜层电化学电荷转移电阻(R_{ct})为 $3.2873 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 中性盐雾试验时长为 408 h。

关键词: 无铬脱氧; 2024-T3 铝合金; 盐雾实验; 铝合金前处理

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A

Research on the acidic chromium-free deoxidation process for 2024-T3 aluminum alloy

Hu Hao, Liu Zeen, Wang Meifeng*, Li Jiashuo

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: To address the severe environmental hazards posed by Cr^{6+} in the traditional three-acid deoxidizing solution for 2024-T3 aluminum alloy, this paper developed an acidic chromium-free deoxidizing process for 2024-T3 aluminum alloy. Through orthogonal experiments, the surface roughness and morphology of the aluminum alloy treated by this deoxidizing process were analyzed, and the optimal deoxidizing process parameters were obtained: 45 g/L ferric sulfate, 250 mL/L nitric acid, 3 g/L corrosion inhibitor, 0.25 g/L leveling agent, 4 g/L sodium fluoride, deoxidizing temperature of 30 °C, and deoxidizing time of 3 min. This process can effectively remove the natural oxide film and alloy elements on the surface of the aluminum alloy. After anodic oxidation and boiling water sealing treatment of the aluminum alloy treated by this process, the charge transfer resistance (R_{ct}) of the film layer measured by electrochemical alternating current impedance was $3.2873 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the duration of the neutral salt spray test was 408 h.

Keywords: chromium free deoxidation; 2024-T3 aluminum alloy; salt spray test; aluminium alloy pretreatment

收稿日期: 2025-03-13 修回日期: 2025-04-20

作者简介: 胡昊(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属材料表面防护技术, email: huhao13870916791@163.com

通信作者: 王梅丰, email: 178684138@qq.com

引用信息: 胡昊, 刘泽恩, 王梅丰, 等. 2024-T3 铝合金酸性无铬脱氧工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(11): 1-9, 37. Hu Hao, Liu Zeen, Wang Meifeng, et al. Research on the acidic chromium-free deoxidation process for 2024-T3 aluminum alloy[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(11): 1-9, 37.

2024-T3铝合金主要含有Al、Cu、Mg等元素，是一种高强度硬铝，被广泛用于航空航天工业^[1-2]。航空企业一般都会对铝合金进行阳极氧化或化学氧化等表面处理，从而提高其耐蚀性能。铝合金暴露在大气中其表面会自然生成厚度为0.4~5 nm的氧化膜，这层氧化膜结构松散，会严重影响后续人工氧化膜层的性能^[3-5]。因此，必须先进行脱氧处理才能进行后续氧化处理，脱氧工序是铝合金表面防护处理前的一种关键预处理手段^[6]。民用铝合金生产一般采用碱性脱氧工艺，使用NaOH脱氧，后浸泡硝酸出光^[7-9]。碱性脱氧工艺较为环保且成本低，但在脱氧过程中会因腐蚀速率过快而导致铝合金表面粗糙，耐蚀性下降^[10]，在处理二系铝合金时还易产生晶间腐蚀。本课题组已针对2024-T3铝合金开发了一种碱性环境友好型脱氧工艺^[3]，其以碳酸钠为主盐，辅以表面活性剂、缓蚀剂和整平剂，经该工艺脱氧后的铝合金再进行阳极氧化和封闭处理后，中性盐雾试验时长可超过500 h，但该工艺仍有令铝合金发生晶间腐蚀的风险。目前航空企业常用的二系铝合金脱氧工艺为三酸脱氧，脱氧液由铬酐，硝酸，氢氟酸等组成^[11]，可去除铝合金表面自然氧化物和其它合金元素，具有活化、光亮及整平作用^[6]。虽然有铬三酸脱氧工艺是航空企业常用的成熟工艺，其处理后的二系铝合金光亮平整，但三酸脱氧处理液中含有高毒性、高致癌性的六价铬，对环境及人体产生巨大危害，也不满足国内外对产品的无铬要求。三酸脱氧工作液中的铬酸盐，主要对铝合金的表面腐蚀有氧化和缓蚀作用^[12-15]。氧化作为一种腐蚀现象，其与缓蚀效应相辅相成，共同作用使

铝合金的腐蚀溶解过程得以减缓，在此过程中，表面突出部位更易受到腐蚀，进而达到整平的效果^[6]。本文使用铁盐及添加剂替代六价铬，开发出了一种酸性无铬脱氧工艺。

本研究以2024-T3铝合金为基材，致力开发一种新型的酸性无铬脱氧工艺。在系统查询相关文献及大量开展预试验的基础上，确定了以硫酸铁为主盐，协同硝酸及少量氟化钠的工艺配方，并依据前期预试验结果，筛选出了高效的缓蚀剂和整平剂。为进一步优化工艺参数，本研究采用了五因素五水平的正交实验，对氟化钠添加量、缓蚀剂添加量、整平剂添加量、脱氧温度和脱氧时间等关键因素进行了系统性研究，以获得最佳的2024-T3铝合金酸性无铬脱氧工艺参数。针对经酸性无铬脱氧、有铬三酸脱氧处理的铝合金试样，进行了表面粗糙度测试、金相观察及扫描电镜(SEM)分析，表征其脱氧效果；对经不同脱氧工艺处理试样分别进行了阳极氧化和沸水封闭处理，后采用电化学极化(Tafel)曲线测试、交流阻抗谱(EIS)测试和中性盐雾试验(NSS)对其进行耐腐蚀性能评估。本文旨在为2024-T3铝合金表面脱氧处理提供一种无铬、高效且符合航空标准的新工艺。

1 实验方法

1.1 实验材料及设备

本研究采用的铝合金型号为2024-T3，其主要合金元素为Cu、Mg和Mn，具体成分见表1。试样尺寸为50.0 mm×50.0 mm×0.7 mm和25.0 mm×50.0 mm×0.7 mm。

表1 2024-T3 铝合金主要成分

Tab.1 Main components of 2024-T3 aluminum alloy

元素	Cu	Mg	Mn	Zn	Cr	Al
质量分数/(wt.%)	3.80~4.90	1.20~1.80	0.10~1.00	0.25	0.10	余量

1.2 脱氧工艺流程

2024-T3铝合金脱氧工艺流程图见图1。其中化学除油工艺为：汉高除油粉50 g/L，温度70 °C，浸泡5 min。

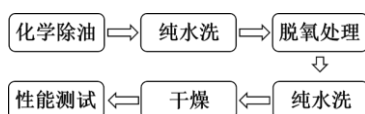


图1 2024-T3 铝合金脱氧工艺流程图

Fig.1 Flow chart of 2024-T3 aluminum alloy deoxidation process

1.3 脱氧工艺参数的探究

本文在传统有铬三酸脱氧液的基础上开发一种铝合金无铬脱氧新工艺，通过参考有铬三酸脱氧工艺中各成分的作用及预实验结果，初步确定了无铬脱氧液的基础配方：45 g/L硫酸铁、250 mL/L硝酸，混合后加入氟化钠、缓蚀剂和整平剂。为优化脱氧工艺，设计了缓蚀剂浓度(因素A)、整平剂浓度(因素B)、氟化钠浓度(因素C)、脱氧温度(因素D)及脱氧时间(因素E)5个因素的正交试验，每个因素设置5个水平，正交试验表详见表2。

表2 五因素五水平正交表

Tab.2 Orthogonal table of five factors and five levels

水平	A 缓蚀剂/(g·L ⁻¹)	B 整平剂/(g·L ⁻¹)	C 氟化钠/(g·L ⁻¹)	D 温度/°C	E 时间/min
1	1	0.25	2	20	1
2	2	0.50	4	25	2
3	3	0.75	6	30	3
4	4	1.00	8	35	4
5	5	1.25	10	40	5

对照组工艺配方：(1)三酸脱氧工艺：50 g/L CrO₃，100 mL/L HNO₃，10 mL/L HF，常温，时间3 min；(2)碱性脱氧工艺：100 g/L NaOH，常温，时间5 min，随后纯水冲洗，浸入300 mL/L HNO₃中出光约30 s。

1.4 表征与测试

1.4.1 金相观察

借助MIT1818070型金相显微镜和MB680电子目镜，观察500倍放大下的高分辨率表面形貌，对脱氧后的铝合金表面微观形貌进行详细的形貌分析和组织观察。

1.4.2 粗糙度测试

采用JB-6CA型粗糙度轮廓仪，对脱氧处理后的铝合金试样表面粗糙度进行定量测量，测试时确保测试方向与铝合金条形纹路的微观取向垂直或平行。在每个试样条形纹路的微观取向垂直或平行方向上各测试3次，并取平均值。

1.4.3 中性盐雾试验

中性盐雾试验是国际通用的耐腐蚀性标准。本研究根据GB/T10125—1997进行中性盐雾试验。采用上海启洵YW/LYW-480型盐雾试验箱，NaCl溶液浓度为质量分数5%，pH值范围为6.5~7.2，盐雾试验室温度35 °C，持续进行中性盐雾试验。试样于垂直方向20°放置，盐雾沉降量为1~2 mL/80 cm²·h。试验中，每隔24 h观察一次^[16]，使用目视观察法和金相显微镜观察表面形貌，无彗星状拖尾腐蚀产物即可认为氧化膜完好，若出现彗星状拖尾腐蚀产物即终止该试样盐雾试验^[17-18]。

1.4.4 电化学测试

交流阻抗，也称电化学阻抗谱，是一种利用小幅正弦波电位或电流作为扰动信号，激发电极系统产生近似线性响应，进而测量其在宽频范围内的阻抗谱，获得所研究体系的相关动力学信息及电极界

面结构信息的电化学测试方法^[19-21]。采用RST5000电化学工作站进行电化学测试，使用三电极体系。三电极体系中参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂电极，工作电极为裸露面积为1 cm²的试样片。测量试样在质量分数3.5% NaCl溶液的 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)，测试电位为开路电位(OCP)，测试频率范围为10⁻²~10⁵ Hz。测试试样为经不同脱氧前处理后再阳极氧化及沸水封闭的2024-T3铝合金。

极化曲线是电流密度与电压之间的关系曲线，测量试样在质量分数3.5% NaCl溶液的 electrochemical polarization (Tafel) 曲线。从电化学极化曲线中可以获得铝合金上腐蚀过程的动力学信息，对电化学极化曲线运用 Tafel 直线外推法进行模拟和分析，可以获得铝合金化学氧化膜在腐蚀介质中的自腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 i_{corr} ，这两个参数是表征该电极体系腐蚀倾向及快慢的重要参数^[22-24]。

1.4.5 扫描电子显微镜

场发射扫描电镜通过电子枪发射电子束，激发产生二次电子、X射线等信号^[25-26]，随后利用各种电子信号接收器将这些信号转换成电镜图像^[27]。由此，能够获取样品的原始表面形貌。配合能谱系统(EDS)，还可获得样品表面元素分布图。

2 结果与讨论

2.1 铝合金酸性无铬脱氧工艺探究正交试验

2.1.1 对照组设置

图2为未经脱氧处理、经过有铬三酸脱氧与碱性脱氧处理的2024-T3铝合金的金相显微图。为了评估脱氧液的整平效果，对上述三类试样进行了表面粗糙度测试，结果见表3。Al元素较为活泼，未经脱氧处理的铝合金表面覆盖有天然氧化层，色泽较灰暗，从图2(a)可见，其表面较为暗淡，分散分布着大量尺寸不一的黑色斑点，这些斑点主要由2024-T3铝

合金中的如铜、镁等合金元素构成。若未进行充分脱氧处理，表面氧化铝和合金元素无法有效去除，铝合金在此表面状态下直接进行阳极氧化，生成的阳极氧化膜的耐蚀性能将会受到大大削弱。脱氧后铝合金表面的光亮程度、平整性、粗糙度及合金元素残留量是评价脱氧工艺优劣的重要指标。图2(b)展示了经过有铬三酸脱氧处理的铝合金相显微特征，其表面形貌较未处理试样更为光亮和平整，表面粗糙度(R_a)降低，合金元素引起的黑色斑点基本消除，且未出现过腐蚀造成的凹坑，表明有铬三酸脱氧处理工艺的整平效果较好，腐蚀速率适当且能有效去除表面合金元素。如图2(c)所示，经过碱性脱氧处理的铝合金表面出现了明显的“裂纹”，

即晶间腐蚀，同时表面仍残留有合金元素黑斑，且腐蚀速率过快导致出现了过腐蚀现象，形成了大量大尺寸腐蚀坑，致使表面粗糙度(R_a)增加。

表3 经不同处理的铝合金表面粗糙度

Tab.3 Surface roughness of aluminum alloys treated differently

测量次数	粗糙度 $R_a/\mu\text{m}$		
	未经脱氧处理	有铬三酸脱氧	碱性脱氧
1	0.704	0.682	0.714
2	0.718	0.706	0.718
3	0.647	0.583	0.696
平均值	0.690	0.657	0.709

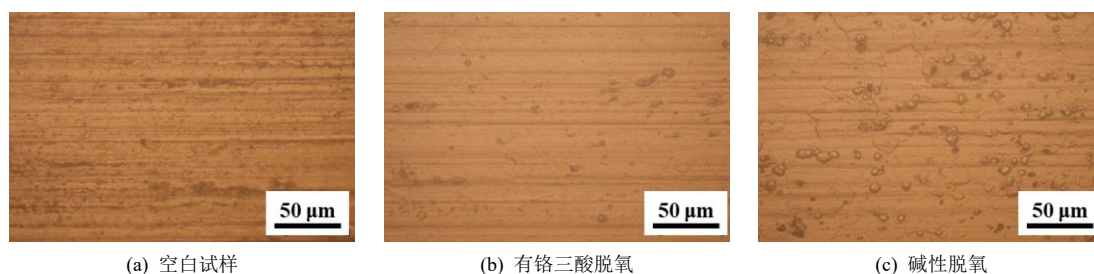


图2 不同脱氧工艺处理的2024-T3铝合金金相图片

Fig.2 Micrographs of 2024-T3 aluminum alloy treated by different deoxidation processes

2.1.2 酸性无铬脱氧工艺的优化与分析

图3为正交表中25个条件下获得的铝合金试样的金相显微图片。5、6、7、8、11和14号试样均出现了大量的过腐蚀坑和严重的晶间腐蚀；其中5、7和14号试样是由于缓蚀剂浓度低导致腐蚀速率过快，6、8和11号试样是由于脱氧时间过长，从而出现过腐蚀现象。由于脱氧温度过低且脱氧时间过短，试样10表面仍残留较多合金元素黑点，脱氧效果不理想，同时铝合金表面整平效果较差。而试样12和20由于整平剂浓度偏低，13号试样脱氧时间较短，铝合金表面的脱氧整平效果不明显，呈现出明

显的纹路沟壑。其余试样表面微观形貌有较高的光泽度和平整度，经高倍显微镜观察，未见显著的晶间腐蚀微裂纹、过腐蚀凹坑、未腐蚀的合金黑点或其它宏观缺陷。下面将结合正交实验获得的试样表面粗糙度进一步分析。

表4为酸性无铬脱氧正交试验结果，基于此结果进行极差分析得到的结果见表5。通过表5中极差 R 值可知，2024-T3铝合金在酸性无铬脱氧过程中，铝合金表面粗糙度的影响因素主次排序： $A>E>D>B>C$ ，即缓蚀剂浓度>脱氧时间>脱氧温度>整平剂浓度>氟化钠添加量。

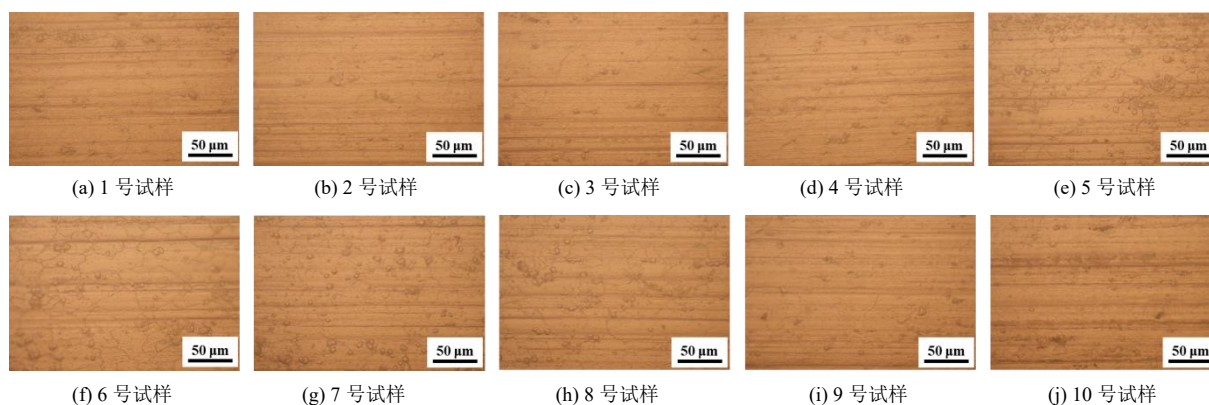




图3 正交试验所得试样的金相图片

Fig.3 Metallographic images of samples obtained from orthogonal experiments

表4 $L_{25}(5^5)$ 正交实验结果

Tab.4 Orthogonal experiment results of $L_{25}(5^5)$

序号	A	B	C	D	E	$R_a/\mu\text{m}$
	缓蚀剂/(g·L ⁻¹)	整平剂/(g·L ⁻¹)	氟化钠/(g·L ⁻¹)	温度/°C	脱氧时间/min	
1	2.0	0.50	10	20	2	0.534
2	5.0	1.25	4	20	5	0.601
3	3.0	1.00	10	25	1	0.538
4	5.0	0.50	8	30	1	0.518
5	1.0	1.25	10	40	3	0.643
6	5.0	0.75	10	35	4	0.790
7	2.0	0.25	8	40	4	0.517
8	3.0	0.50	6	40	5	0.530
9	3.0	0.25	4	35	2	0.637
10	1.0	0.25	2	20	1	0.569
11	4.0	0.25	10	30	5	0.571
12	4.0	0.50	2	35	3	0.545
13	2.0	1.25	6	35	1	0.568
14	1.0	1.00	8	35	5	0.896
15	5.0	0.25	6	25	3	0.507
16	3.0	0.75	8	20	3	0.509
17	4.0	1.00	6	20	4	0.742
18	1.0	0.75	6	30	2	0.683
19	3.0	1.25	2	30	4	0.497
20	1.0	0.50	4	25	4	0.695
21	2.0	1.00	4	30	3	0.509
22	4.0	0.75	4	40	1	0.531

续表 4

序号	A	B	C	D	E	Ra/ μm
	缓蚀剂/(g·L ⁻¹)	整平剂/(g·L ⁻¹)	氟化钠/(g·L ⁻¹)	温度/°C	脱氧时间/min	
23	2.0	0.75	2	25	5	0.783
24	5.0	1.00	2	40	2	0.699
25	4.0	1.25	8	25	2	0.637

表 5 正交试验的极差分析结果

Tab.5 Range analysis results of orthogonal test

分析结果	A	B	C	D	E
K_1	3.486	2.801	3.094	2.955	2.724
K_2	2.912	2.822	2.973	3.160	3.190
K_3	2.711	3.296	3.030	2.779	2.714
K_4	3.026	3.384	3.077	3.436	3.241
K_5	3.115	2.946	3.076	2.919	3.380
R	0.772	0.577	0.118	0.656	0.671
主次顺序	A>E>D>B>C				
最优水平	A ₃	B ₁	C ₂	D ₃	E ₁ 、E ₃
最优方案	A ₃ B ₁ C ₂ D ₃ E ₁ , A ₃ B ₁ C ₂ D ₃ E ₃				

从表 5 可得到两个优方案 (A₃B₁C₂D₃E₁、A₃B₁C₂D₃E₃)，即缓蚀剂 3 g/L、整平剂 0.25 g/L、氟化钠 4 g/L，温度 30 °C，脱氧时间 1 min 或 3 min。需要进一步试验，从而获得最优方案。

2.2 铝合金酸性无铬脱氧最佳工艺的确定

在两个优方案条件下(缓蚀剂 3 g/L、整平剂 0.25 g/L、氟化钠 4 g/L，温度 30 °C，脱氧时间 1 min 或 3 min)，分别对 2024-T3 铝合金进行脱氧处理，对所获得的试样在金相显微镜下观察(图 4)并做表面粗糙度测量(表 6)。

对比图 4(a)和(b)，可以看出脱氧 1 min 后的铝合金表面仍有较深沟壑、不够平整，并有少量黑色斑点，说明表面合金元素腐蚀不完全仍有残留；而脱氧 3 min 后的铝合金表面有良好的光泽度与平整度，铝合金自带的条纹已被基本腐蚀平整，未见明显晶间腐蚀微裂纹、过腐蚀凹坑、未腐蚀的合金黑点。



(a) 脱氧 1 min



(b) 脱氧 3 min

图 4 优方案条件下处理的 2024-T3 铝合金金相图

Fig.4 Metallographic microstructure of 2024-T3 aluminum alloy treated under optimal conditions

表 6 优化方案条件下处理的 2024-T3 铝合金表面粗糙度

Tab.6 Surface roughness of 2024-T3 aluminum alloy treated under the optimal scheme conditions

测量次数	粗糙度 $R_a/\mu\text{m}$	
	脱氧 1 min	脱氧 3 min
1	0.534	0.496
2	0.526	0.489
3	0.541	0.503
平均值	0.534	0.496

表面粗糙度测试结果也表明脱氧处理 3 min 后的试样比处理 1 min 的试样更平整。故选取脱氧 3 min 的工艺条件为最优方案，即 45 g/L 硫酸铁、250 mL/L 硝酸、缓蚀剂 3 g/L、整平剂 0.25 g/L、氟化钠 4 g/L，温度 30 °C，时间 3 min。

2.3 表征与测试分析

2.3.1 扫描电镜分析

图 5 为不经过脱氧处理、经过有铬三酸脱氧处理和上述最优方案条件下的酸性无铬脱氧处理的 2024-T3 铝合金扫描电镜图。未经脱氧的铝合金(图 5(a))表面可见明显条纹，表面较为光滑；有少量白色亮斑，结合 EDS 能谱分析可知，其主要成分为 Cu 和 Mg，如不经有效处理，将对阳极氧化膜的耐蚀性产生较大影响。经过三酸脱氧处理的铝合金(图 5(b))表面条纹减少、变浅，体现了三酸脱氧液的整平能力；但留有許多细小的腐蚀凹坑，大块的 Cu-Mg 白

色亮斑未能有效清除,并且出现了黑色斑点即过腐蚀孔洞。酸性无铬脱氧处理后的铝合金(图5(c))表面较光滑,条纹变浅,产生的腐蚀凹坑更加细小和均匀,说明该处理液有较好的整平效果;大块的白色亮斑较处理前明显减少,表明其拥有较优秀的去除大块Cu-Mg化合物的能力,能减少后续阳极氧化膜的缺陷产生。经不同脱氧工艺处理后的铝合金表面化学成分占比见表7。未经处理的2024-T3铝合金有

较多的合金元素和氧化物,故Al元素质量占比不高,经过三酸脱氧和酸性无铬脱氧处理后,Al元素质量占比均明显上升,说明表面氧化物及合金元素被有效去除,但酸性无铬脱氧工艺去除合金元素Cu的能力略低于有铬三酸脱氧工艺,两种脱氧液均可将铝合金表面氧化膜基本去除,并且有去除合金元素的功能。

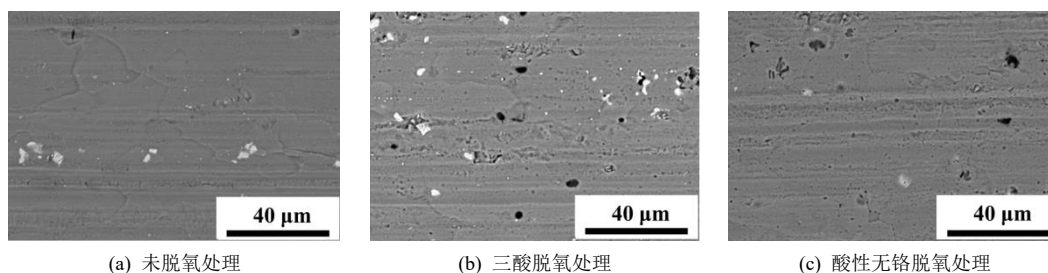


图5 不同脱氧工艺处理的2024-T3铝合金扫描电镜图

Fig.5 Scanning electron microscope images of 2024-T3 treated by different deoxidation processes

表7 不同脱氧工艺处理后2024-T3铝合金表面化学成分

Tab.7 Chemical composition of the surface of 2024-T3 treated by different deoxidation processes

处理工艺	元素种类	元素占比/(wt.%)	处理工艺	元素种类	元素占比/(wt.%)	处理工艺	元素种类	元素占比/(wt.%)
未处理	O	3.300	三酸脱氧	O	0.100	酸性无铬脱氧	O	0.090
	Mg	1.600		Mg	0.899		Mg	0.804
	Al	91.500		Al	97.502		Al	97.193
	Si	0.500		Si	0.399		Si	0.403
	Cu	3.100		Cu	1.100		Cu	1.510

2.3.2 电化学分析

经不同脱氧工艺处理后的2024-T3铝合金再经过阳极氧化和沸水封闭处理得到的试样进行极化曲线(Tafel)测试。极化曲线如图6,曲线拟合结果见表8。三酸脱氧处理的试样自腐蚀电位略高于本文的酸性无铬脱氧,其自腐蚀电流密度也略低于本文所采用的酸性无铬脱氧处理,从动力学角度看,三酸工艺处理的2024-T3铝合金耐蚀性略好于本文三酸无铬脱氧处理工艺,但这两种处理方式的测试数据处于同一数量级,差异较小,脱氧效果接近。

对2024-T3铝合金进行不同脱氧工艺处理后再经过阳极氧化和沸水封闭处理得到的试样进行交流阻抗谱(EIS)测试。图7为所获的交流阻抗谱图(Nyquist图),其中图线1、2分别为经过本文酸性无铬脱氧处理再经过阳极氧化和沸水封闭处理得到的试样进行EIS测试所得的原始图线和拟合图线,

图线3、4分别为经过有铬三酸脱氧处理再经过阳极氧化和沸水封闭处理得到的试样进行EIS测试所得

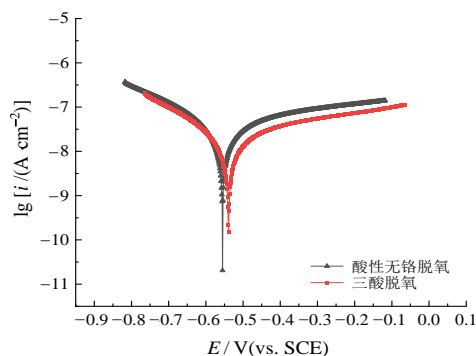


图6 不同脱氧工艺处理试样经阳极氧化及沸水封闭后的极化曲线图

Fig.6 Polarization curves of the samples treated by different deoxidation processes after anodizing and boiling water sealing

表 8 不同脱氧工艺处理试样经阳极氧化及沸水封闭后的极化曲线拟合结果

Tab.8 Fitting results of polarization curves of the samples treated by different deoxidation processes after anodizing and boiling water sealing

脱氧工艺	E_{corr}/V	$i_{corr}/(10^{-9} A \cdot cm^{-2})$
酸性无铬脱氧	-0.549 1	7.890 9
三酸脱氧	-0.538 9	5.026 6

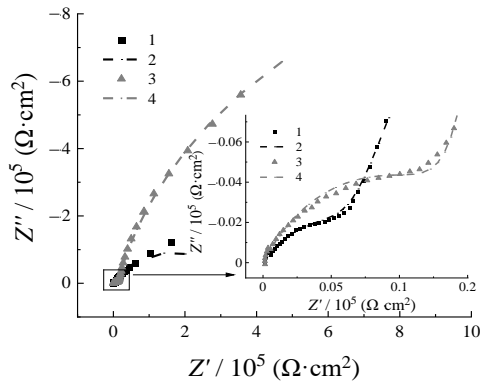


图 7 经不同脱氧工艺处理的试样经阳极氧化及沸水封闭后的交流阻抗谱图

Fig.7 AC impedance spectra of the samples treated by different deoxidation processes after anodizing and boiling water sealing

的原始图线和拟合图线。对其进行拟合的等效电路

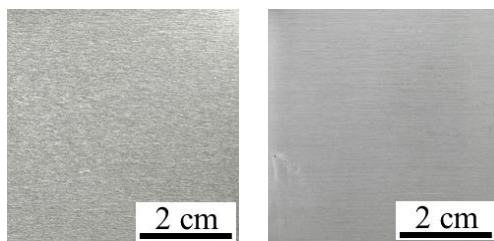
表 9 EIS 等效电路拟合所得的电化学参数

Tab.9 Electrochemical parameters obtained by fitting with the equivalent circuit of EIS

脱氧工艺	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_1/(F \cdot cm^2)$	$R_{coat}/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_2/(F \cdot cm^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$
三酸脱氧	2	$9.271 6 \times 10^{-7}$	16 578	$3.042 7 \times 10^{-6}$	$2.690 1 \times 10^6$
酸性无铬脱氧	3	$3.151 4 \times 10^{-6}$	9 179	$4.650 0 \times 10^{-6}$	$3.287 3 \times 10^5$

2.3.3 中性盐雾试验

图9为对2024-T3铝合金进行不同脱氧工艺处理后再经过阳极氧化和沸水封闭处理的中性盐雾试验试样前后宏观形貌图，表10为试验结果。中性盐



(a) 三酸脱氧盐雾试验前 (b) 三酸脱氧盐雾试验后

见图8，其具体电化学参数见表9。

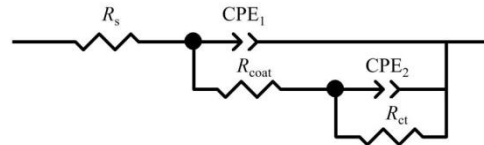
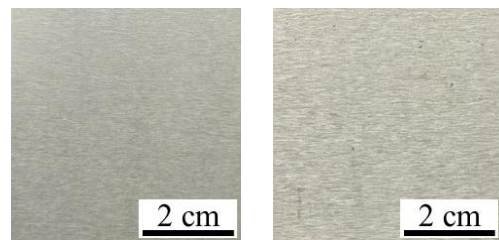


图 8 交流阻抗测试的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit diagram of AC impedance test

等效电路中溶液电阻(R_s)代表电解液本身和电极之间的接触电阻；界面电阻(R_{coat})指电极与溶液之间的界面层电阻；电荷转移电阻(R_{ct})反映电极表面电荷转移过程的难易程度，与耐蚀性密切相关。常相位角元件(CPE)是电化学阻抗谱(EIS)分析中用于描述非理想电容行为的一个元件。这些参数通过拟合交流阻抗测试数据到相应的等效电路模型中获得，用于描述和解释电化学系统的行为和特性。

容抗弧的直径对应于电荷转移电阻(R_{ct})，反映了电极反应的难易程度。较大的直径意味着较高的电荷转移电阻，通常表明较好的耐蚀性。图7中经过本文酸性无铬脱氧处理再后处理得到的试样EIS容抗弧直径小于经过三酸脱氧处理再后处理得到的试样，说明其耐蚀性略差；表10中经过本文酸性无铬脱氧处理和经过三酸脱氧处理再后处理得到的试样的电荷转移电阻(R_{ct})分别为 $3.287 3 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$ 和 $2.690 1 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ ，同样说明三酸脱氧处理工艺略优于本文酸性无铬脱氧处理工艺。



(c) 本文脱氧盐雾试验前 (d) 本文脱氧盐雾试验后

图 9 不同脱氧工艺获得的试样经阳极氧化及沸水封闭后的中性盐雾试验前后宏观形貌图

Fig.9 Macroscopic morphology diagrams of samples obtained by different deoxidation processes before and after neutral salt spray test after anodic oxidation and boiling water sealing

表 10 不同脱氧工艺获得的试样经阳极氧化及沸水封闭后的中性盐雾试验结果

Tab.10 Results of neutral salt spray tests after anodizing and boiling water sealing of the samples obtained by different deoxidation processes

脱氧工艺	中性盐雾时间/h
三酸脱氧	480
本文脱氧	408
航空标准	336

雾实验前的试样表面平整光亮,当试样表面出现黑点并伴有彗星状拖尾时即认为氧化膜破损,腐蚀深入基体,停止实验。无论是采用有铬三酸工艺还是本文提出的酸性无铬脱氧工艺,其中性盐雾时间均超过航空标准ASTM B117规定的336 h。该试验结果表明,本文酸性无铬脱氧工艺与三酸脱氧工艺效果类似,该工艺能够符合航空铝合金阳极氧化生产的标准要求。

3 结论

(1) 通过正交试验,确定了新型2024-T3铝合金酸性无铬脱氧工艺的最优参数为: 45 g/L硫酸铁、250 mL/L硝酸、缓蚀剂3 g/L、整平剂0.25 g/L、氟化钠4 g/L,脱氧温度30 °C,脱氧时间3 min。

(2) 对2024-T3铝合金使用不同脱氧工艺进行处理,有铬三酸脱氧、传统碱性脱氧和本文酸性无铬脱氧处理的试样表面粗糙度(R_a)分别为0.657、0.709和0.496 μm ;经高倍显微镜观察,有铬三酸脱氧工艺和本文酸性无铬脱氧处理的试样有较高的光泽度和平整度,未见显著的晶间腐蚀微裂纹、过腐蚀凹坑、未腐蚀的合金元素黑点或其它宏观缺陷;扫描电镜及EDS分析表明两种脱氧液均可将铝合金表面氧化膜基本去除,并且有去除合金元素的功能;综合结果表明本文研发的新型2024-T3铝合金酸性无铬脱氧工艺在脱氧效果上与三酸脱氧工艺相近。

(3) 使用本文酸性无铬脱氧工艺处理后的2024-T3铝合金再经阳极氧化及沸水封闭处理,其电化学交流阻抗测试电荷转移电阻(R_{ct})为 $3.287 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,中性盐雾试验时长为408 h,两项指标与有铬三酸脱氧工艺处理试样接近,本文的新型2024-T3铝合金酸性无铬脱氧工艺在铝合金阳极氧化前处理工艺流程中有望替代有铬三酸工艺。

参考文献

- [1] 马建强. 航空铝合金无氟无铬脱氧工艺研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2023.
- [2] Zhang Z, Feng Y, Chen X, et al. Comparative study of copper enrichment phenomenon and corrosion behaviour in 2024 and 2A70 aluminium alloys after electropolishing[J]. Vacuum, 2025, 233, 114043.
- [3] 刘泽恩, 马建强, 王梅丰, 等. 2024-T3 铝合金环境友好型脱氧工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(1): 73-80.
- [4] Jun J Y, Yang S Y, He C F, et al. Effect of voltage on structure and properties of 2024 aluminum alloy surface anodized aluminum oxide films[J]. Surface & Coatings Technology, 2024, 130508.
- [5] Raffin F, Magnan M, Seyeux A, et al. Intermetallic particles distribution in 7010-T7451 and 7175-T6 aluminium alloys substrate impacts cathodic stability of silicate sealed anodic oxide film[J]. Corrosion Science, 2024, 237: 112270-112276.
- [6] 马梦婷. 铝合金在无铬脱氧溶液中的腐蚀特性研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2020.
- [7] 刘晓辉, 李鑫庆, 欧阳贵. 铝合金化学抛光机理及无磷工艺的研究现状[J]. 电镀与环保, 2017, 37(3): 56-58.
- [8] 郭美甜, 张晓珊, 孙甜, 等. 6061 铝合金碱性抛光液及工艺的研究[J]. 科技与创新, 2016(19): 75-76.
- [9] 李凤仙, 王晓燕, 曾聪, 等. 6063 铝合金的碱性化学抛光[J]. 轻合金加工技术, 2018, 46(5): 51-56.
- [10] 钱鸿昌, 李海扬, 张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 15-24.
- [11] 程纪华, 刘明举, 胡振全. 前处理工艺对铝合金铬酸阳极氧化的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(5): 36-42.
- [12] 张文成. 铝及其合金表面处理与导电防护技术[J]. 电子工艺技术, 2005(6): 50-52.
- [13] 王云飞, 王春霞, 李旭勇, 等. 脱氧对铝-锂合金铬酸阳极氧化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(7): 44-46.
- [14] Lunder O, Walmsley J, Mack P, et al. Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium[J]. Corrosion Science, 2004, 47(7): 1604-1624.
- [15] Kloet J, Schmidt W, Hassel A, et al. The role of chromate in filiform corrosion inhibition[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(9/10): 1675-1685.