

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.09.008

铝锂合金表面制备草酸阳极氧化膜及无铬封孔处理

凌付平^{1,2}

(1. 江苏航运职业技术学院, 江苏南通 226010; 2. 南京理工大学, 江苏南京 210094)

摘要: 为有效提高2099铝锂合金的耐腐蚀性能,在其表面制备草酸阳极氧化膜,并对氧化膜进行沸水封孔和镍盐封孔处理。表征与测试结果表明:草酸氧化膜完整覆盖了铝锂合金表面,且经过沸水封孔和镍盐封孔后氧化膜的微观形貌发生显著变化,镍盐封孔氧化膜较平整致密,孔隙率更低。沸水封孔和镍盐封孔对氧化膜的厚度基本没有影响,但是封孔后氧化膜的耐腐蚀性能显著提高。相比于沸水封孔,镍盐封孔起到双重封孔效果,能更好的填充封孔氧化膜的孔洞,所以镍盐封孔氧化膜的耐腐蚀性能更好,其电荷转移电阻和低频区间的阻抗模值($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$)分别达到 $7.28 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1.01 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,单位面积的腐蚀失重仅为 0.49 g/m^2 。草酸阳极氧化后进行镍盐封孔,能更有效提高铝锂合金的耐腐蚀性能。

关键词: 草酸阳极氧化膜;2099铝锂合金;沸水封孔;镍盐封孔;耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A

Preparation of Oxalic Acid Anodic Oxidation Film on 2099 Aluminum-Lithium Alloy and Chrome-Free Sealing Treatment

LING Fuping^{1,2}

(1. Jiangsu Shipping College, Nantong 226010, China; 2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Oxalic acid anodic oxidation film was prepared the surface of 2099 aluminum-lithium alloy in order to improve its corrosion resistance, and then the oxidation film was sealed with boiling water and nickel salt respectively. The characterization and test results showed that the oxalic acid oxidation film completely covered the surface of aluminum-lithium alloy, and the microstructure of the oxidation film changed significantly after sealing with boiling water and nickel salt. The nickel salt sealed oxidation film was smooth and compact, and the porosity was lower. Boiling water sealing and nickel salt sealing have little effect on the thickness of oxidation film, but the corrosion resistance of oxidation film was significantly improved after sealing. Compared with boiling water sealing, nickel salt sealing play a double-sealing effect and it can better fill the holes of oxidation film, so the corrosion resistance of nickel salt sealed oxidation film was better, the charge transfer resistance and impedance modulus at low frequency range ($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$) reached $7.28 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $1.01 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectively, and the corrosion weight loss per unit area was 0.49 g/m^2 . Oxalic acid anodic oxidation and then sealed with nickel salt can effectively improve the corrosion resistance of aluminum-lithium alloy.

Keywords: oxalic acid anodic oxidation film; 2099 aluminum-lithium alloy; boiling water sealing;

收稿日期: 2021-02-27

修回日期: 2021-04-11

作者简介: 凌付平(1983—),男,硕士,实验师,高级工程师, email: teacher_ling88@126.com。

基金项目: 江苏省高职院校青年教师企业实践培训资助项目(2020QYSJPX191), 2019年度江苏航运职业技术学院科技类立项重点项目(HYKY/2019A1)

nickel salt sealing; corrosion resistance

相比于常规铝合金,铝锂合金具有更低的密度、更高的比强度、更好的塑性成形性能和低温性能,可以替代常规铝合金,在减重的同时进一步提升构件的综合性能。然而,铝锂合金同样存在着耐蚀性能不佳的问题,限制了其应用范围^[1-2]。虽然铝锂合金表面会生成一层天然氧化膜,但是这层膜通常呈疏松多孔结构,反而会加速铝锂合金的腐蚀。针对此问题,为有效提高铝锂合金的耐蚀性能,已有学者采用阳极氧化工艺对铝锂合金进行表面处理。颜鹏等^[3]采用脉冲阳极氧化工艺对2198和5A90两种铝锂合金进行表面处理,生成了较厚且具有良好耐蚀性的阳极氧化膜。刘湘伟等^[4]采用常规硫酸阳极氧化工艺对2195铝锂合金进行表面处理,发现采用优化的工艺参数制备的阳极氧化膜有效提高了2195铝锂合金的耐腐蚀性能。李文等^[5]分别采用硫酸阳极氧化工艺、硼酸阳极氧化工艺、混合酸阳极氧化工艺对2060铝锂合金进行表面处理,证实了不同阳极氧化膜都能有效提高2060铝锂合金的耐腐蚀性能。巩校良等^[6]采用常规硫酸阳极氧化工艺对2196铝锂合金进行表面处理,同样证实了采用优化的工艺参数制备的阳极氧化膜能有效提高2196铝锂合金的耐腐蚀性能。

草酸阳极氧化工艺也是一种较成熟的工艺,但目前尚未见铝锂合金草酸阳极氧化的报道,有必要补充这方面的研究成果。笔者在2099铝锂合金表面制备草酸阳极氧化膜,并对氧化膜进行无铬封孔处理,研究结果对于提高铝锂合金的耐腐蚀性能从而拓宽铝锂合金的应用范围具有一定意义。

1 实验

1.1 材料和试剂

实验选用2099铝锂合金,其化学成分见表1。实验使用的试剂如下:无水乙醇、氢氧化钠和氯化钠,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;硝酸和草酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 铝锂合金预处理

铝锂合金预处理流程如下:砂纸逐级打磨→无水乙醇中超声清洗→去离子水清洗→碱洗→酸洗→

表1 2099铝锂合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 2099 aluminum-lithium alloy

元素	Li	Cu	Zn	Si
质量分数/%	1.6~2.0	2.4~3.0	0.4~1.0	0.05
元素	Mg	Mn	Zr	Al
质量分数/%	0.1~0.5	0.1~0.5	0.05~0.12	余量

去离子水清洗。碱洗使用50 g/L的氢氧化钠溶液,温度50℃、浸泡2 min。酸洗使用硝酸(100 g/L)和氢氟酸(10 mL/L)的混合溶液,温度25℃、浸泡1 min。

1.3 制备草酸阳极氧化膜

铅板、预处理后的铝锂合金分别作为阴阳极,接通电源在草酸电解液中进行阳极氧化制备草酸氧化膜。电解液成分及工艺条件如下:草酸50 g/L、温度20℃、阳极电流密度1.5 A/dm²、氧化时间40 min。

1.4 无铬封孔处理

沸水封孔:在95~100℃的蒸馏水中浸泡30 min,封孔后用常温蒸馏水清洗试样,并迅速吹干。

镍盐封孔:在90℃的镍盐溶液(硫酸镍4.5 g/L、醋酸钠4.5 g/L、硼酸2 g/L)中浸泡30 min,封孔后用常温蒸馏水清洗试样,并迅速吹干。

1.5 氧化膜性能测试

微观形貌:氧化膜的微观形貌采用Merlin Compact型扫描电镜(卡尔-蔡司公司生产)表征,加速电压为10 kV。将扫描电镜拍摄的氧化膜微观形貌图像导入Image J软件中,通过调整阈值提取孔洞特征,然后填充与背景不同的颜色,计算填充颜色所占的面积百分比,得到氧化膜的孔隙率。

厚度:氧化膜的厚度采用ED300型涡流测厚仪(宁波科诚仪器有限公司生产)测量,为尽量消除误差,每个试样表面都选取3个点测量,测量结果求平均值,精确到0.1 μm。

耐腐蚀性能:氧化膜的耐腐蚀性能通过电化学测试和浸泡实验进行评价。电化学测试采用CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司生产),测试氧化膜的阻抗谱,测试频率为10²~10⁵ Hz。采用配置的软件拟合测试结果,得到电荷转移电阻和阻抗模值。浸泡实验采用3.5%氯化钠溶液,

在 25 °C 下浸泡 14 d。浸泡实验前后试样的质量采用 BSA124S 型电子天平(赛多利斯集团生产)称量,分别用 $m_{前}$ 、 $m_{后}$ 表示,氧化膜的质量损失 $\Delta m = m_{前} - m_{后}$,氧化膜的表面积用 S 表示,单位面积的腐蚀失重 $w = \Delta m / S$ 。

2 结果与讨论

2.1 氧化膜的微观形貌

图 1 为铝锂合金、草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的微观形貌。由图 1 可知,草酸

氧化膜完整覆盖了铝锂合金表面,且经过沸水封孔和镍盐封孔后氧化膜的微观形貌发生显著变化。草酸氧化膜表面呈蜂窝状,密布着很多尺寸约 30 nm 的孔洞,分布较均匀,还有一些尺寸大于 300 nm 的凹坑。沸水封孔氧化膜表面孔洞很少,但是存在一些颗粒状物和不规则的凹坑,局部凹凸不平。镍盐封孔氧化膜表面的孔洞也很少,呈花瓣状,整体较均匀。相比于沸水封孔氧化膜,镍盐封孔氧化膜平整度较好,而且结构致密。

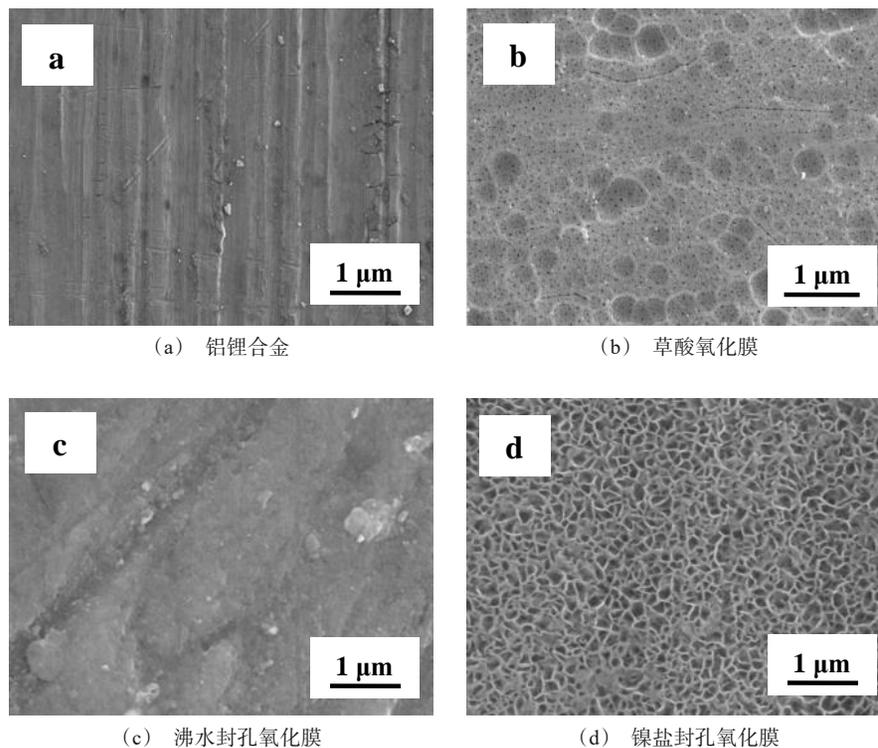


图 1 铝锂合金和不同氧化膜的微观形貌

Fig.1 Morphology of aluminum-lithium alloy and different oxidation films

图 2 为草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的孔隙率。由图 2 可知,经沸水封孔和镍盐封孔氧化膜的孔隙率显著降低,相比于草酸氧化膜,沸水封孔氧化膜的孔隙率降低了 71.2%,镍盐封孔氧化膜的孔隙率则降低了 81.5%。更低的孔隙率证实了镍盐封孔氧化膜的平整度和致密性好于沸水封孔氧化膜,这与图 1 分析结果相吻合。

2.2 氧化膜的厚度

表 2 为草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的厚度测量结果。由表 2 可知,草酸氧化

膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的均匀性都较好,选取的点 1、2 和 3 的厚度值相差不大,不超过 0.5 μm 。草酸氧化膜的厚度约为 11.2 μm ,虽然沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜都增厚,但是只增加了 0.4 和 0.5 μm 。沸水封孔机理是生成勃姆体水合物填充氧化膜的孔洞,镍盐封孔机理是既生成勃姆体水合物填充氧化膜的孔洞,又生成氢氧化钴在孔洞中沉积,相当于起到双重封孔效果。虽然沸水封孔和镍盐封孔都可能生成一层化合物薄膜覆盖在氧化膜表面,但是对氧化膜的厚度基本没有影响。

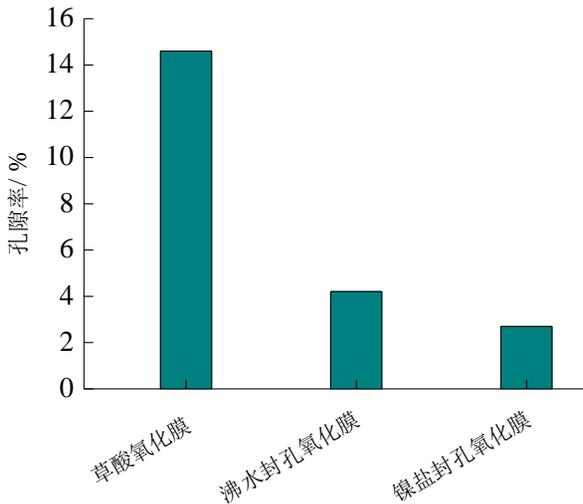


图2 不同氧化膜的孔隙率

Fig.2 Porosity of different oxidation films

表2 不同氧化膜的厚度测量结果

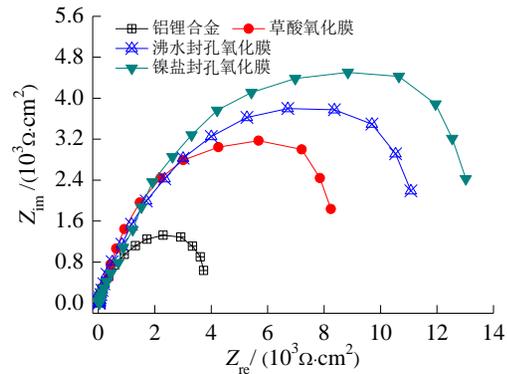
Tab.2 Measurement results of thickness of different oxidation films

氧化膜	测量值/ μm			平均值/ μm
	点1	点2	点3	
草酸氧化膜	11.4	11.0	11.1	11.2
沸水封孔氧化膜	11.8	11.4	11.7	11.6
镍盐封孔氧化膜	11.9	11.7	11.6	11.7

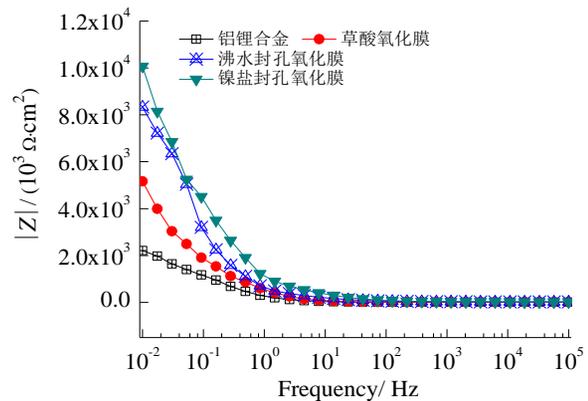
2.3 氧化膜的耐腐蚀性能

图3为铝锂合金、草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的阻抗谱。研究表明,阻抗谱半径反映电化学腐蚀过程中电荷转移电阻的高低,通常情况下,阻抗谱半径越大,对应的电荷转移电阻越高^[7-10]。由图3(a)可知,草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的阻抗谱半径都大于铝锂合金的阻抗谱半径,且镍盐封孔氧化膜的阻抗谱最大,这说明氧化膜能够有效提高铝锂合金的阻抗,而且经沸水封孔和镍盐封孔后氧化膜的阻抗更高。

图4为铝锂合金、草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的电荷转移电阻。由图4可知,草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的电荷转移电阻分别为 4.31×10^3 、 6.62×10^3 和 $7.28 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,是铝锂合金电荷转移电阻的2.8、4.3和4.7倍。电荷转移电阻可以作为评价氧化膜耐腐蚀性能的指标,越高表明氧化膜对电荷传输的阻碍能力越强,阻抗越大,其耐腐蚀性能越好^[11-12]。沸水封孔和镍盐封孔都依靠物理作用填充氧化膜的孔洞从而降



(a) Nyquist图谱



(b) Bode图谱

图3 铝锂合金和不同氧化膜的阻抗谱

Fig.3 Impedance spectroscopy of aluminum-lithium alloy and different oxidation films

低孔隙率,有效的阻碍腐蚀介质沿着孔洞向氧化膜与基体的结合界面扩散,增大了腐蚀阻力,从而提高氧化膜的耐腐蚀性能。由于沸水封孔是单一封孔,无法完全填充封堵氧化膜的孔洞。而镍盐封孔起到双重封孔效果,能更好的填充封孔氧化膜的孔洞,所以镍盐封孔氧化膜的电荷转移电阻更高。

由图3(b)可知,在低频区间,铝锂合金、草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的阻抗模值都随着频率提高大幅度降低,在中频区间,铝锂合金、草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的阻抗模值随着频率提高也呈现降低的趋势,但是变化幅度较小。在高频区域,铝锂合金、草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的阻抗模值随着频率提高基本不变。研究表明,低频区间的阻抗模值($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)能够初步评价金属及其表面膜层的

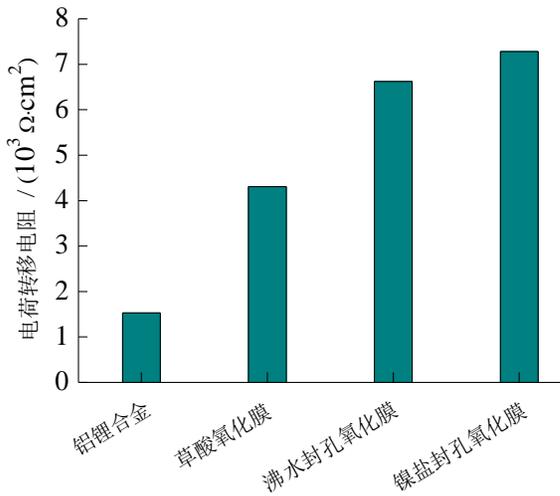


图4 铝锂合金和不同氧化膜的电荷转移电阻

Fig.4 Charge transfer resistance of aluminum-lithium alloy and different oxidation films

耐蚀性能^[13-14]。由图5可知,草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 分别为 5.16×10^3 、 8.34×10^3 和 $1.01 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,是铝锂合金的2.3、3.8和4.6倍, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 越高说明耐蚀性能越好。因此,Nyquist图与Bode图分析结果一致,镍盐封孔氧化膜的耐蚀性能最好,其次为沸水封孔氧化膜,未封孔的草酸氧化膜耐蚀性能相对较差。

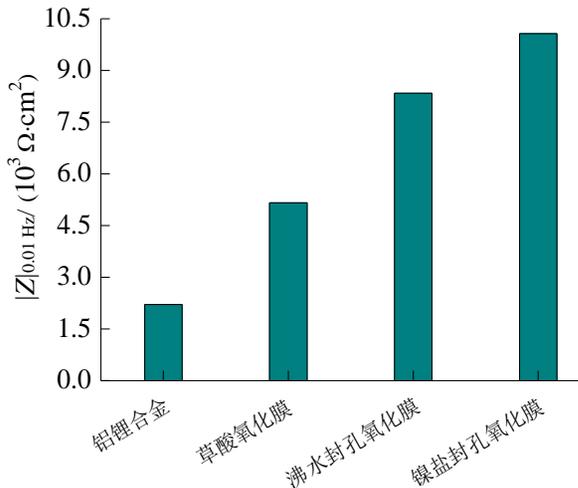
图5 铝锂合金和不同氧化膜的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ Fig.5 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ of aluminum-lithium alloy and different oxidation films

图6为铝锂合金、草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜单位面积的腐蚀失重。由图6可知,铝锂合金单位面积的腐蚀失重为 4.63 g/m^2 ,草酸氧化膜、沸水封孔氧化膜和镍盐封孔氧化膜单位面

积的腐蚀失重分别是铝锂合金的1/3、1/5、1/10,其中镍盐封孔氧化膜单位面积的腐蚀失重最低,其次为沸水封孔氧化膜。较低的单位面积的腐蚀失重是由于沸水封孔和镍盐封孔都能降低氧化膜的孔隙率,增大了腐蚀介质向氧化膜与基体的结合界面扩散的阻力,从而减缓腐蚀。镍盐封孔起到双重封孔效果,使得氧化膜的孔隙率更低,所以镍盐封孔氧化膜单位面积的腐蚀失重最低。

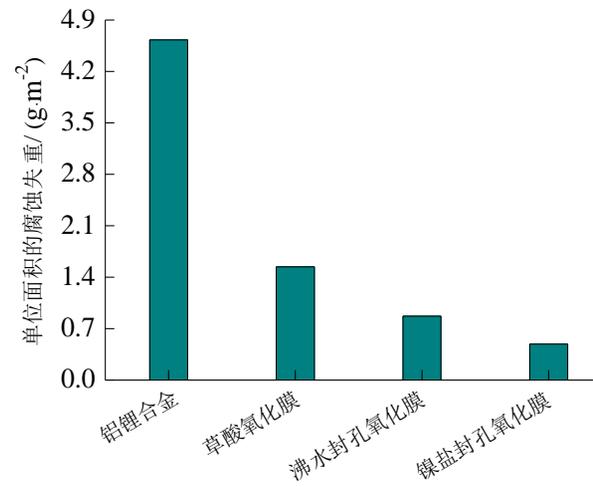


图6 铝锂合金和不同氧化膜单位面积的腐蚀失重

Fig.6 Corrosion weight loss per unit area of aluminum-lithium alloy and different oxidation films

3 结论

(1)草酸氧化膜表面呈蜂窝状,完整覆盖了铝锂合金表面。经过沸水封孔和镍盐封孔后氧化膜的微观形貌发生显著变化,表面的孔洞明显减少,耐腐蚀性能显著提高,表现为电荷转移电阻和低频区间的阻抗模值($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$)提高,单位面积的腐蚀失重降低。

(2)沸水封孔是单一封孔,无法完全填充封堵氧化膜的孔洞,沸水封孔氧化膜表面局部凹凸不平,耐腐蚀性能不如镍盐封孔氧化膜。镍盐封孔起到双重封孔效果,镍盐封孔氧化膜较平整致密,孔隙率更低,所以耐腐蚀性能更好。草酸阳极氧化后进行镍盐封孔,能更有效提高铝锂合金的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 吴国华,孙江伟,张亮,等. 铝锂合金材料研究应用现状与展望[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(2): 31-46.
Wu G H, Sun J W, Zhang L, et al. Current status and prospects of research and application of aluminum-lithi-

- um alloy[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(2): 31-46 (in Chinese).
- [2] Chen G Q, Yin Q X, Zhang G, et al. Underlying causes of poor mechanical properties of aluminum-lithium alloy electron beam welded joints[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020(50): 216-223.
- [3] 颜鹏, 厉新明, 何林波, 等. 2198 和 5A90 铝锂合金脉冲阳极氧化膜制备及耐蚀性[J]. *航空材料学报*, 2017, 37(2): 13-20.
Yan P, Li X M, He L B, et al. Preparation and corrosion resistance of pulse-current anodic oxidation films of 2198 and 5A90 Al-Li alloys[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2017, 37(2): 13-20 (in Chinese).
- [4] 刘湘伟, 李劲风, 张瑞丰, 等. 工艺参数对 2195 铝锂合金阳极氧化膜层腐蚀行为的影响[J]. *材料保护*, 2020, 53(3): 107-111.
Liu X W, Li J F, Zhang R F, et al. Effect of process parameters on corrosion behavior of anodized film on 2195 Al-Li alloy[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(3): 107-111 (in Chinese).
- [5] 李文, 朱彦海, 白雪飘, 等. 2060 铝锂合金在 3 种溶液体系中所得阳极氧化膜层的性能[J]. *电镀与涂饰*, 2018, 37(11): 492-496.
Li W, Zhu Y H, Bai X P, et al. Properties of anodic oxidation coatings prepared on 2060 aluminum-lithium alloys in three electrolytes[J]. *Electroplating & Finishing*, 2018, 37(11): 492-496 (in Chinese).
- [6] 巩校良, 金玉楠, 李昊, 等. 氧化参数对 2196 铝锂合金阳极氧化膜厚度和耐蚀性的影响[J]. *沈阳航空航天大学学报*, 2018, 35(4): 67-76.
Gong X L, Jin Y N, Li H, et al. Effects of oxidation parameters on the thickness and corrosion resistance of anodizing film on 2196 aluminum lithium alloy[J]. *Journal of Shenyang Aerospace University*, 2018, 35(4): 67-76 (in Chinese).
- [7] Gadhari P, Sahoo P. Effect of process parameters on corrosion resistance of Ni-P-Al₂O₃ composite coatings using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2015, 33(1): 49-68.
- [8] Chaabani A, Aouadi S, Souissi N, et al. Electro-chemical impedance spectral (EIS) study of patinated bronze corrosion in sulfate media: experimental design approach [J]. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2017, 5(10): 44-54.
- [9] Yu P, Lian Z X, Xu J K, et al. Slippery liquid infused porous surfaces with corrosion resistance potential on aluminum alloy[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(2): 847-855.
- [10] 刘志远, 王吉平. 纳米 Al₂O₃ 颗粒掺杂的锡基复合镀层的制备及耐蚀性研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(11): 1-4.
Liu Z Y, Wang J P. Preparation and corrosion resistance of tin-based composite coating doped with nano-Al₂O₃ particles[J]. *Plating and Finishing*, 2020, 42(11): 1-4 (in Chinese).
- [11] 王玲玲, 张元华, 赵江招, 等. 复合封孔处理对汽车用 5052 铝合金草酸氧化膜性能的影响[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(6): 8-12.
Wang L L, Zhang Y H, Zhao J Z, et al. Effect of compound sealing treatment on performances of oxalic acid oxide film on 5052 aluminum alloy for automobile[J]. *Plating & Finishing*, 2020, 42(6): 8-12 (in Chinese).
- [12] 张晓东, 丰少伟, 陈宇, 等. 电化学法制备铜基超疏水结构及其耐蚀性能研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(11): 327-332.
Zhang X D, Feng S W, Chen Y, et al. Fabrication of copper-based superhydrophobic structure by electrochemical method and its corrosion resistance[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(11): 327-332 (in Chinese).
- [13] Marzo F F, Alberro M, Manso A P, et al. Evaluation of the corrosion resistance of Ni(P)Cr coatings for bipolar plates by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(40): 20632-20646.
- [14] Zhang B B, Wang J, Zhang J. One-pot fluorine-free superhydrophobic surface towards corrosion resistance and water droplet bouncing[J]. *Materials and Corrosion*, 2020, 71(12): 2011-2020.