

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.06.002

# 复合封孔处理对汽车用 5052 铝合金草酸氧化膜性能的影响

王玲玲<sup>1,2\*</sup>, 张元华<sup>1,2</sup>, 赵江招<sup>2</sup>, 张莉<sup>2</sup>

(1. 河北省高校金属材料加工与数字化成型应用技术研发中心, 河北 邢台 054000; 2. 河北机电职业技术学院, 河北 邢台 054000)

**摘要:** 采用以草酸为主要成分的电解液对汽车用 5052 铝合金进行阳极氧化, 为了进一步提高氧化膜的耐腐蚀性能, 对其进行复合封孔处理。结果表明, 封孔前后氧化膜的形貌有所变化, 由多孔形貌转变为近无孔洞形貌, 封孔后氧化膜表面除了 Al、S、C 和 O 四种元素, 还检测到 Ni 和 Si 元素。封孔前氧化膜的腐蚀电位较铝合金正移了约 420.0 mV, 腐蚀电流密度降低了 65 %, 极化电阻增加了近 7 倍, 电荷转移电阻增加了约 3.6 倍, 说明氧化膜能起到防止铝合金腐蚀的作用。氧化膜经复合封孔处理后, 电化学参数进一步趋好, 腐蚀电位、腐蚀电流密度、极化电阻和电荷转移电阻分别为 -270.0 mV, 1.04  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 19.94  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  和 23.69  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 耐腐蚀性能得到进一步提高。

**关键词:** 复合封孔处理; 草酸氧化膜; 汽车用 5052 铝合金; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153.6

文献标识码: A

## Effect of Compound Sealing Treatment on Performances of Oxalic Acid Oxide Film on 5052 Aluminum Alloy for Automobile

WANG Lingling<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Yuanhua<sup>1,2</sup>, ZHAO Jiangzhao<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>

(1. Hebei Province Colleges and Universities Metal Material Process and Digital Forming Research and Development Center, Xingtai 054000, China; 2. Hebei Institute of Mechanical and Electrical Technology, Xingtai 054000, China)

**Abstract:** Anodic oxidation of 5052 aluminum alloy for automobile was carried out by using an electrolyte with oxalic acid as the main component, and the oxalic acid oxide film was treated by compound sealing in order to further improve its corrosion resistance. The results showed that the morphology of oxide film before and after sealing changed from porous morphology to almost non-porous morphology, and the oxide film after sealing was composed of Al, S, C, O, Ni and Si. Compared with aluminum alloy, the corrosion potential of the oxide film before sealing moved forward about 420 mV, the corrosion current density decreased 65 %, the polarization resistance increased nearly 7 times, and the charge transfer resistance increased about 3.6 times, indicating that the oxide film played a role in preventing the corrosion of the aluminum alloy. After the composite sealing treatment, the electrochemical parameters

收稿日期: 2020-03-03

修回日期: 2020-03-20

通信作者: 王玲玲, email: wang5052@yeah.net

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2019112)

of the oxide film were further improved. The corrosion potential, corrosion current density, polarization resistance and charge transfer resistance were  $-270\text{ mV}$ ,  $1.04\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $19.94\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  and  $23.69\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectively. The corrosion resistance was further improved.

**Keywords:** compound sealing treatment; oxalic acid oxide film; 5052 aluminium alloy for automobile; corrosion resistance

5052铝合金具有中等强度,热膨胀系数低且易加工成型,在汽车工业中应用越来越多,适合制造仪表壳和灯支架等汽车零件。然而,铝合金的化学性质活泼,即使在干燥的大气环境中其表面也极易被氧化生成一层自然氧化膜,这层氧化膜很薄,不足以有效防止铝合金被腐蚀<sup>[1]</sup>。因此,对铝合金进行表面处理以提高其耐腐蚀性能显得尤为重要。在铝合金的表面处理技术中,阳极氧化应用最广泛<sup>[2]</sup>。按提供电流的方式不同,分为直流阳极氧化、交直流叠加阳极氧化和脉冲电流阳极氧化,按电解液类型不同,分为硫酸阳极氧化、草酸阳极氧化、铬酸氧化氧化、磷酸阳极氧化和混合酸阳极氧化,按氧化膜性质不同,分为硬质阳极氧化和瓷质阳极氧化。

目前有关5052铝合金阳极氧化的研究较少,国内仅有为数不多的报道。苏东坡<sup>[3]</sup>采用恒温直流对5052铝合金进行阳极氧化,并研究了氧化膜的着色工艺。王斌等<sup>[4]</sup>对5052铝合金表面氧化膜的孔形进行了表征,陈梁等<sup>[5]</sup>研究了5052铝合金的硬质氧化工艺,并优化了工艺参数。穆伟<sup>[6]</sup>使用草酸阳极氧化工艺对5052铝合金进行阳极氧化,并研究了氧化膜的封闭工艺。笔者前期实验发现草酸氧化膜的耐腐蚀性能好于硫酸氧化膜,为了进一步提高草酸氧化膜的耐腐蚀性能,对其进行复合封孔处理,并比较了封孔前后氧化膜的形貌和耐腐蚀性能。

## 1 实验

### 1.1 材料和方法

实验选用的5052铝合金化学成分见表1。试片尺寸为 $40\text{ mm}\times 24\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}$ ,依次经抛光→碱液清洗( $1\text{ mol/L}$ 氢氧化钠)→水洗→无水乙醇超声清洗→水洗→酸液浸蚀( $2\text{ vol.}\%$ 的硫酸)→水洗→吹干后,用绝缘硅胶进行封装,裸露面积为 $30\text{ mm}\times 16\text{ mm}$ 。制备草酸氧化膜采用的电解液组成和工艺条件为:草酸 $50\sim 60\text{ g/L}$ 、浓硫酸 $30\sim 35\text{ g/L}$ 、电压 $50\text{ V}$ 、电流密度 $1.25\text{ A/dm}^2$ 。

表1 5052铝合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of 5052 aluminum alloy

组分	Mg	Cr	Fe	Cu	Si	Zn	Mn	Al
含量/ (wt.%)	2.20 ~ 2.80	0.15 ~ 0.35	0.40	0.10	0.25	0.10	0.10	bal.

### 1.2 氧化膜复合封孔处理

第一步,将阳极氧化后的试片浸于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的含镍封孔剂(镍离子 $4\sim 5\text{ g/L}$ 、硼酸 $45\text{ g/L}$ )中,浸泡 $8\text{ min}$ 后取出,并立即水洗。

第二步,将第一步处理后的试片浸于二氧化硅-氧化铝溶胶中,一定时间后取出置于烘箱中,设置温度为 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,放置 $30\text{ min}$ 。

### 1.3 封孔前后氧化膜的性能测试

采用配备了能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(SEM)观察封孔前后氧化膜的表面形貌,并分析元素组成。

在质量分数为 $3.5\%$ 的NaCl溶液中,采用电化学工作站测量封孔前后氧化膜的极化曲线和电化学阻抗谱。测量极化曲线时先将工作电极在NaCl溶液中浸泡 $60\text{ min}$ 左右,待开路电位稳定后再测量。测量时的电位扫描速率为 $1\text{ mV/s}$ ,工作电极、辅助电极和参比电极分别为封孔前后的氧化膜试片、铂电极以及饱和甘汞电极。测量结束后用PowerSuite软件对极化曲线进行拟合,得到腐蚀电位、腐蚀电流密度、阳极塔菲尔斜率和阴极塔菲尔斜率等电化学参数。测量电化学阻抗谱时采用正弦波激励信号,振幅 $5\text{ mV}$ ,频率范围 $10^3\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 封孔前后氧化膜的形貌和元素组成

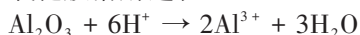
封孔前氧化膜的SEM照片和EDS图谱如图1所示。从图1(a)可以看出,封孔前氧化膜表面有较多细小的孔洞,呈多孔形貌。在铝合金阳极氧化过程中,生成的氧化膜与电解液直接接触,这使得电解液对氧化膜有相当程度的腐蚀。因此,铝合金表面氧化膜生成和溶解这两个相互对立的过程同时

发生而又紧密关联,反应方程式如下<sup>[7]</sup>:

氧化膜生成过程:

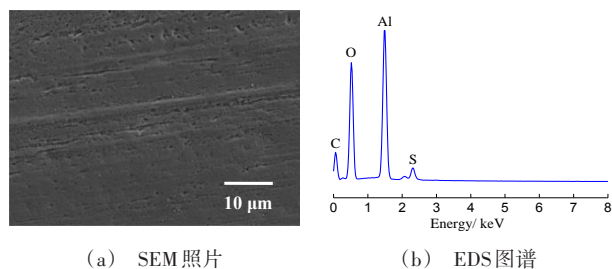


氧化膜溶解过程:



因电解液呈酸性,对氧化膜会造成一定程度的腐蚀,故形成了多孔形貌。

从图1(b)可以看出,封孔前氧化膜表面检测到Al、S、C和O元素,S元素可能源于电解液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 参与了阳极氧化反应,生成了含有硫酸根的氧化膜 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y]$ ,C元素可能与氧化膜的表面吸附有关。



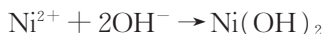
(a) SEM 照片

(b) EDS 图谱

图1 封孔前氧化膜的SEM照片和EDS图谱

Fig.1 SEM photograph and EDS spectrum of the oxide film before sealing

封孔后氧化膜的SEM照片和EDS图谱如图2所示。从图2(a)可以看出,封孔后氧化膜表面近无孔洞,比较平滑。从图2(b)可以看出,封孔后氧化膜表面除了Al、S、C和O四种元素,还检测到少量的Ni和Si元素,这是由于氧化膜浸于含镍封孔剂中会发生如下反应:



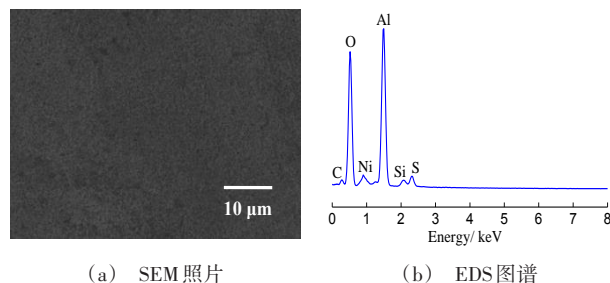
反应生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 覆盖在氧化膜表面。另外,溶胶在氧化膜表面形成固化层,其成分中含有二氧化硅,因此检测到Si元素。

## 2.2 封孔前后氧化膜的耐腐蚀性能

### 2.2.1 极化曲线分析

铝合金和封孔前后氧化膜的极化曲线如图3所示,极化曲线相关的电化学参数见表2。封孔前氧化膜的腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ )分别为 $-330.6 \text{ mV}$ 、 $2.06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,较铝合金的腐蚀电位正移了约 $420.0 \text{ mV}$ ,腐蚀电流密度降低了65%,说明氧化膜可以起到一定的防护作用,阻碍溶液中的

$\text{Cl}^-$ 侵蚀铝合金,从而减缓铝合金腐蚀的倾向,降低其在NaCl溶液中的腐蚀速率。



(a) SEM 照片

(b) EDS 图谱

图2 封孔后氧化膜的SEM照片和EDS图谱

Fig.2 SEM photograph and EDS spectrum of the oxide film after sealing

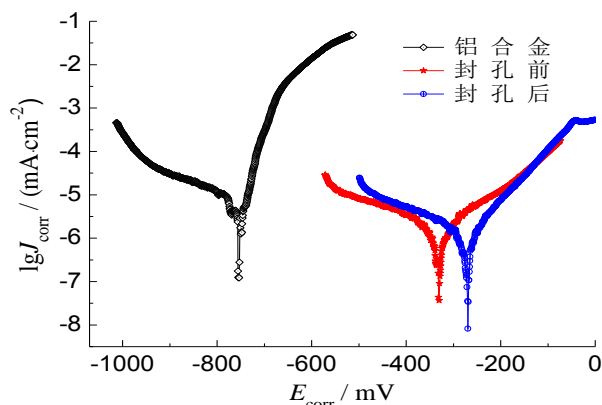


图3 铝合金和封孔前后氧化膜的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of aluminum alloy and the oxide film before and after sealing

氧化膜经复合封孔处理后,其腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 $-270.0 \text{ mV}$ 、 $1.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,较封孔前氧化膜的腐蚀电位进一步正移了 $60.0 \text{ mV}$ ,腐蚀电流密度也有进一步的较大幅度的降低(约50%)。这是由于氧化膜与封孔剂接触会发生化学反应,生成的产物覆盖在氧化膜表面,对氧化膜表面的孔洞有较好的填充效果,有效阻碍了溶液中的 $\text{Cl}^-$ 通过孔洞向氧化膜内部渗透。另外,在氧化膜表面形成的溶胶固化层作为一道物理屏障<sup>[8]</sup>,可以避免孔洞成为 $\text{Cl}^-$ 侵蚀氧化膜的便捷通道。

根据文献[9]中给出的公式,由腐蚀电流密度、阳极塔菲尔斜率( $B_a$ )和阴极塔菲尔斜率( $B_c$ )得到铝合金和封孔前后氧化膜的极化电阻( $R_p$ )如图4所示。从图4看出,封孔前氧化膜的极化电阻为 $16.10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,较铝合金的极化电阻增加了近7倍。

氧化膜经复合封孔处理后,极化电阻进一步增大至  $19.94 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,增幅约为 19%,说明复合封孔处理使氧化膜在 NaCl 溶液中发生腐蚀的难度增大。

表2 极化曲线相关的电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters related to polarization curves

试样	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$B_a / \text{mV}$	$B_c / \text{mV}$
铝合金	-751.3	5.89	265.00	32.96
封孔前氧化膜	-330.6	2.06	176.77	134.20
封孔后氧化膜	-270.0	1.04	147.54	60.63

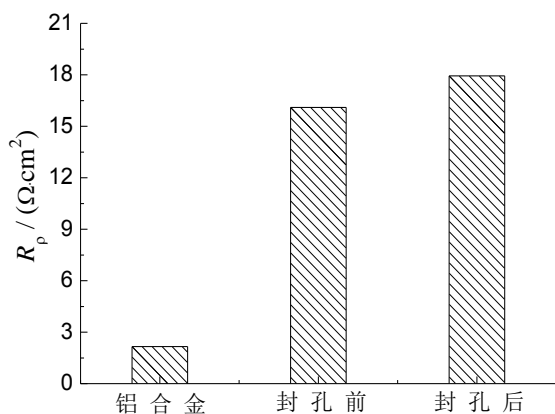


图4 铝合金和封孔前后氧化膜的极化电阻

Fig.4 Polarization resistance of aluminum alloy and the oxide film before and after sealing

### 2.2.2 电化学阻抗谱分析

铝合金和封孔前后氧化膜的阻抗谱及拟合采用的等效电路如图5所示。从图5可以看出,铝合金和封孔前后氧化膜的阻抗谱都呈单一容抗弧特征,封孔后氧化膜的容抗弧半径最大,其次为封孔前氧化膜,铝合金的容抗弧半径最小。根据阻抗谱拟合得到铝合金的电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )约为  $1.36 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,封孔前后氧化膜的电荷转移电阻分别为  $6.28 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $23.69 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。电荷转移电阻越大,意味着发生电荷转移过程受到的阻力越大<sup>[10]</sup>。可以看出,封孔前氧化膜的电荷转移电阻相比于铝合金增加了约 3.6 倍,这说明氧化膜可以起到一定的防护作用,能提高铝合金的耐腐蚀性能,且氧化膜经复合封孔处理后,其电荷转移电阻相比于封孔前进一步增大了近 3 倍,说明材料的耐腐蚀性能得到了进一步提高。

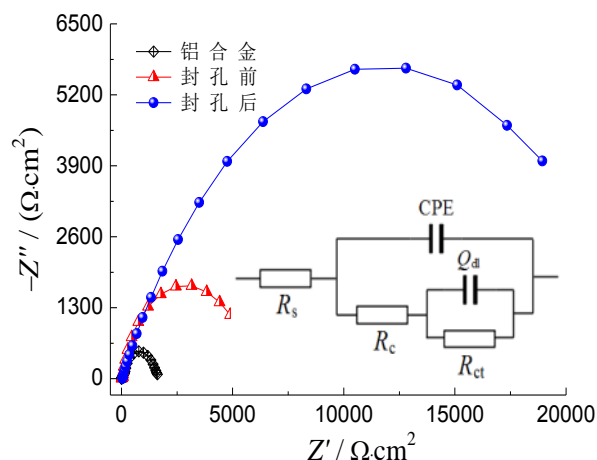


图5 铝合金和封孔前后氧化膜的阻抗谱及拟合采用的等效电路

Fig.5 Impedance spectra of aluminum alloy and the oxide film before and after sealing and the equivalent circuit for fitting

## 3 结论

(1)封孔前草酸氧化膜呈多孔形貌,其元素组成为 Al、S、C 和 O,腐蚀电位较 5052 铝合金正移了约 420.0 mV,腐蚀电流密度降低了 65%,极化电阻增加了近 7 倍,电荷转移电阻增加了约 3.6 倍。封孔后草酸氧化膜表面近无孔洞,其元素组成为 Al、S、C、O、Ni 和 Si,腐蚀电位较封孔前草酸氧化膜正移了约 60.0 mV,腐蚀电流密度降低了约 50%,极化电阻增加了 19%,电荷转移电阻增加了近 3 倍。

(2)草酸氧化膜能起到防止 5052 铝合金腐蚀的作用,并且复合封孔处理使草酸氧化膜具备更好的耐腐蚀性能。

## 参考文献

- [1] 周和荣,李晓刚,董超芳. 铝合金及其氧化膜大气腐蚀行为与机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 1-9.  
Zhou H R, Li X G, Dong C F. Review of atmospheric corrosion behavior and mechanism of aluminum alloys and its anodic film [J]. Equipment Environment Engineering, 2006, 3(1): 1-9 (in Chinese).
- [2] 刘坤,高帅波,孟凡兴,等. 阳极氧化法制备多孔氧化铝研究进展[J]. 铁合金, 2019, (4): 21-25.  
Liu K, Gao S B, Meng F X, et al. Research and review of preparation of porous alumina by anodizing [J]. Ferro-Alloys, 2019, (4): 21-25 (in Chinese).



- [3] 苏东坡. 铝合金硫酸阳极氧化膜着荧光工艺[J]. 电镀与精饰, 2018, 37(5): 220-222.  
Su D P. Fluorescent coloring of aluminum after anodization in sulfuric acid [J]. Electroplating & Finishing, 2018, 37(5): 220-222 (in Chinese).
- [4] 王斌, 杨笠, 申坤, 等. 孔形对铝合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(4): 130-132.  
Wang B, Yang L, Shen K, et al. Influence of pores shape on corrosion resistance of anodic oxidation film for Al alloy [J]. Hot Working Process, 2014, 43(4): 130-132 (in Chinese).
- [5] 陈梁, 廖重重, 刘晨岑, 等. 5052 铝合金硬质阳极氧化工艺研究[J]. 浙江化工, 2016, 47(3): 38-41.  
Chen L, Liao C C, Liu C Q, et al. Study of hard anodizing of 5052 aluminum alloy [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2016, 47(3): 38-41 (in Chinese).
- [6] 穆伟. 汽车用 5052 铝-镁合金阳极氧化及封闭工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2017, 37(4): 53-55.  
Mu W. Investigation on anodic oxidation and sealing technology of 5052 Al-Mg alloy for automobile [J]. Electroplating & Pollution Control, 2017, 37(4): 53-55 (in Chinese).
- [7] 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.
- [8] 郭彦飞, 张鲲, 刘莉, 等. 溶胶-凝胶封孔处理对铝合金阳极氧化膜耐蚀及耐磨性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(9): 182-187.  
Guo Y F, Zhang K, Liu L, et al. Effects of sealing process by sol-gel technology on corrosion and wear resistance of aluminum anodic oxide film [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(9): 182-187 (in Chinese).
- [9] Zhuang J J, Guo Y Q, Xiang N, et al. A study on microstructure and corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub>-containing PEO coatings formed on AZ31 Mg alloy in phosphate-based electrolyte [J]. Applied Surface Science, 2015, (357): 1463-1471.
- [10] Kong D J, Wang J C. Salt spray corrosion and electrochemical corrosion properties of anodic oxide film on 7475 aluminum alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, (632): 286-290.

### 中国表面工程协会电镀分会教育培训基地 2020 年两期(总 80、81 期) 电镀技术、真空镀膜技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

中表协电镀分会第七次会员代表大会上为济南浩金表面技术有限责任公司颁发了《中国电镀教育培训基地》的资质证书, 授予“中国电镀培训基地济南基地”。在中表协电镀分会的直接领导下, 与山东省及国内相关高校联合举办电镀技术、真空离子镀、化验员、废水治理学习班, 系统讲解基础理论、新技术、新工艺。

#### 一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平、具有一定生产知识的技术骨干, 通过学习掌握电镀基础知识, 常用工艺, 真空离子镀技术, 电镀液及电镀废水的治理、分析方法, 镀层测试技术等, 提高分析解决问题的能力, 可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计, 推广清洁生产技术。

#### 二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

开设《电镀化学基础》《电化学与电镀原理》《电镀工艺学》《电镀液及电镀废水化学分析》《电镀测试技术》《镀层质量标准及检测方法》《电镀废水治理》《真空离子镀》等 8 门课程。以课堂教学为主, 理论联系实际, 开设 30~35 个实验, 进行生产实习; 请专家进行讲座, 并组织学员赴国内先进地区参观。学习期满经考试合格者, 可颁发中国电镀协会结业证书; 也可再次报名, 根据考试者条件技能水平, 经考核合格者, 由机械工业职业技能鉴定指导中心颁发初、中、高、技师、高级技师五个等级职业能力认定证书, 作为工作上岗的资格证明, 协助推荐工作及赴外研修。

#### 三、开学具体事项

1、学习时间: 第 80 期-2020 年 4 月 20 日至 5 月 21 日, 第 81 期-2020 年 9 月 20 日至 10 月 21 日, 每期 30 天, 五一节、国庆节前 10 天开学; (如在生产淡季或企业和个人需要, 经协商, 暑假 6 月至 8 月、寒假 11 月至次年 3 月均可举办学习班和个人培训, 学习技术项目、时间、人数不限, 费用等另行协商!)

2、学习费用: 培训费(含实验费、资料费、参观费等)3800 元(不含税), 中途退学者不退。

3、食宿安排: 食宿自理, 由公司协助安排, 标准由各单位决定(食宿费一般每天 100 元左右)。

4、联系方式: 联系人: 济南市高新区世纪大道与凤凰路交汇处海信创智谷 1 号楼 12A08 室(13 层)《济南浩金表面技术有限责任公司》石勇 石磊 石金生;  
电话: (0531) 88278889, 88267136; 微信: 19370714; 手机: 18660813836, 13001715085, 13006594941; E-mail: yangyang88@sdjzu.edu.cn; QQ: 2236599787

5、开学时间: 第 80 期 2020 年 4 月 20 日全天报到, 第 81 期 2020 年 9 月 20 日全天报到, 次日正式上课。参加学习班者请于开学前 15 天将回执寄给联系人(或电话通知), 以便安排学习资料、食宿。来校时请带 1 寸彩色免冠照片 2 张, 参加国家机械工业职业技能鉴定指导中心职业资格证书考试者请带身份证、最后学历证明及二寸彩色免冠照片 5 张。

6、报到公交线路: ①由机场乘大巴至市区电话联系; ②由济南西站(高铁)乘 K910 至牛旺庄站换乘 10、122、47 至济南世纪大道与凤凰路交汇处海信创智谷; ③由济南西站乘 BRT1 至济南长途汽车总站南区换乘 K50 至济南中心医院换乘 47 路至工业南路凤凰路下(海信创智谷); ④由济南火车站乘 11 路至花园路二环路东站换乘 10 路至工业南路凤凰路下(海信创智谷)。

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地  
济南浩金表面技术有限责任公司