

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.08.002

## 植酸封孔对铝制件阳极氧化膜耐蚀性的影响

郭绍福, 赵春红\*

(河北师范大学 汇华学院, 河北 石家庄 050091)

**摘要:** 首先对铝制件进行阳极氧化, 然后使用植酸进行封孔。研究了溶液温度和封孔时间对铝制件阳极氧化膜耐蚀性的影响, 结果表明: 随着溶液温度从 50 °C 升至 90 °C, 封孔后阳极氧化膜的电荷转移电阻从  $1.61 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  提高到  $3.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 高频阻抗模值从  $2.42 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增大到  $5.16 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 耐蚀性逐步提高。随着封孔时间从 4 min 延长至 24 min, 封孔后阳极氧化膜的电荷转移电阻先提高后降低, 高频阻抗模值先增大后减小。植酸封孔最佳的溶液温度为 90 °C, 封孔时间为 18 min。封孔后阳极氧化膜的元素组成与未封孔阳极氧化膜相同, 但形貌明显不同。与未封孔阳极氧化膜相比, 封孔后阳极氧化膜具有良好的腐蚀耐久性, 能为铝制件提供较长久的防护。

**关键词:** 耐蚀性; 阳极氧化膜; 植酸封孔; 溶液温度; 封孔时间

中图分类号: TQ153.6 文献标识码: A

## Effect of Phytic Acid Sealing on Corrosion Resistance of Anodic Oxidation Film on Aluminum Parts

GUO Shaofu, ZHAO Chunhong\*

(Huihua College, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091, China)

**Abstract:** The aluminum part was anodized and then sealed with phytic acid, and the effect of solution temperature and sealing time on the corrosion resistance of anodic oxidation film was studied. The results showed that as the solution temperature rised from 50 °C to 90 °C, the charge transfer resistance of the sealed anodic oxidation film increased from  $1.61 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to  $3.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , and the high-frequency impedance modulus value increased from  $2.42 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to  $5.16 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicating that the corrosion resistance of sealed anodic oxidation film was gradually improved. As the sealing time extended from 4 min to 24 min, the charge transfer resistance and high-frequency impedance modulus of the sealed anodic oxidation film both increased first and then decreased. The optimal solution temperature for phytic acid sealing was 90 °C, and the sealing time was 18 min. The element composition of the sealed anodic oxidation film was the same as that of the unsealed anodic oxidation film, but the morphology was obviously different. Compared with the unsealed anodic oxidation film, the sealed anodic oxidation film has better corrosion durability and can provide longer protection for aluminum parts.

**Keywords:** corrosion resistance; anodic oxidation film; phytic acid sealing; solution temperature; sealing time

铝制件通常进行阳极氧化以提高表面性能, 更好的满足使用要求。虽然阳极氧化膜能有效提高铝

收稿日期: 2020-12-26

修回日期: 2021-01-21

\*通信作者: 赵春红(1985—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 计算化学、电化学等, E-mail: teacher\_guo0500@126.com

基金项目: 河北省自然科学基金项目(B2016205042)

制件的耐蚀性和耐磨性,但是阳极氧化膜微观多孔,具有很强的吸附性,易吸附环境中的水汽或腐蚀性物质引发局部腐蚀,导致耐蚀性下降<sup>[1-4]</sup>。鉴于此,从提高耐污染性和耐蚀性等方面考虑,铝制件阳极氧化后再进行封孔非常必要。

封孔可以采用热水封孔、铬酸盐封孔、镍盐封孔和有机物封孔等方法,目前广泛采用的是热水封孔、铬酸盐封孔和镍盐封孔<sup>[5-8]</sup>。热水封孔虽然环保,但是能耗高并且封孔处理后阳极氧化膜表面会存在一些缺陷,导致腐蚀耐久性不理想。铬酸盐封孔和镍盐封孔的效果都较好,封孔处理后阳极氧化膜表现出较理想的腐蚀耐久性,但是这两种方法都会造成环境污染。相比较而言,有机物封孔因低能耗且较环保,受到越来越多的关注。

植酸是一种无毒性有机磷酸化合物,近些年已有学者使用植酸对阳极氧化膜进行封孔<sup>[9-10]</sup>。作为一种环保型封孔方法,植酸封孔具有应用潜力,有待进一步研究。笔者首先对铝制件进行阳极氧化,然后使用植酸进行封孔,着重研究溶液温度和封孔时间对封孔后阳极氧化膜耐蚀性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 铝制件预处理

图1为实验使用的铝制件,材质为铝合金2A12,其化学成分(质量分数)为:Cu 3.8%~4.9%、Mn 0.3%~0.9%、Mg 1.2%~1.8%、Si≤0.5%、Zn≤0.3%、Ti≤0.1%、Fe≤0.5%、Al余量。



图1 实验使用的铝制件

Fig.1 The aluminum part used for experiment

由于铝制件表面或多或少存在着一些缺陷,为了保证实验效果,必须进行预处理。实验用铝制件首先使用磨轮抛光,接着用去离子水清洗后放入丙

酮中超声波清洗5 min,再放入60℃的氢氧化钠溶液中浸泡6 min。然后放入体积分数20%的硝酸中浸泡30 s,最后用去离子水清洗,放置在恒温干燥箱中待用。

### 1.2 阳极氧化

阳极氧化使用硫酸电解液,其中硫酸的质量浓度为180 g/L。电解液搅拌均匀后,经预处理的铝制件作阳极进行实验,电解液温度控制在 $25\pm 0.5$ ℃,电流密度设为 $1.5\text{ A/dm}^2$ ,时间为90 min。

### 1.3 植酸封孔

铝制件阳极氧化后使用植酸进行封孔,植酸的质量浓度为28 g/L,溶液温度为50~90℃,封孔时间为4~24 min。封孔过程中,仅改变溶液温度或封孔时间,采用单因素分析法确定最佳的溶液温度和封孔时间。

### 1.4 性能检测

采用FEI Inspect F50型扫描电子显微镜观察阳极氧化膜的微观形貌,同时采用能谱仪分析阳极氧化膜的成分。

采用三电极体系测试阳极氧化膜在3.5%氯化钠溶液中的Nyquist图谱和极化曲线,先将试样在氯化钠溶液中浸泡1 h,待达到平衡态再测试。测试Nyquist图谱所施加正弦波激励信号幅值为10 mV,频率范围为 $10^5\sim 10^2$  Hz。测试极化曲线的扫描速率为1 mV/s,扫描范围为 $\pm 250$  mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液温度对阳极氧化膜耐蚀性的影响

在不同溶液温度下封孔后阳极氧化膜的Nyquist图谱如图2所示。从图2看出,随着溶液温度从50℃升至90℃,封孔后阳极氧化膜的容抗弧明显向外扩展,半径逐渐增大。

为了定量分析在不同溶液温度下封孔后阳极氧化膜的耐蚀性,采用ZsimpWin软件对Nyquist图谱解析拟合,得到电荷转移电阻( $R_{ct}$ )和低频阻抗模值( $|Z|_{lf}$ ),结果如图3所示。通常情况下,电荷转移电阻越高且低频阻抗模值越大,意味着阳极氧化膜表现出良好的耐蚀性<sup>[11-12]</sup>。从图3看出,随着溶液温度从50℃升至90℃,封孔后阳极氧化膜的电荷转移电阻从 $2.11\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 提高到 $3.25\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,低频阻抗模值从 $2.42\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 增大到 $5.16\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,这与图2分析结果一致,证实了溶液温度升高使封

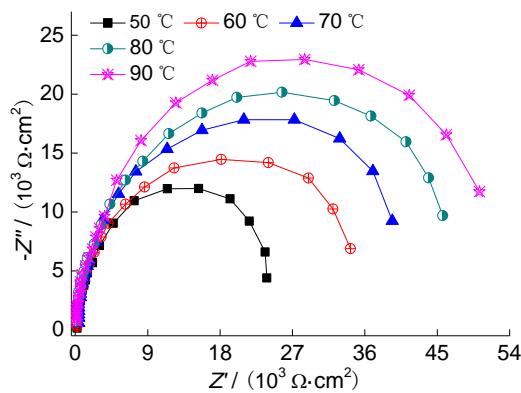
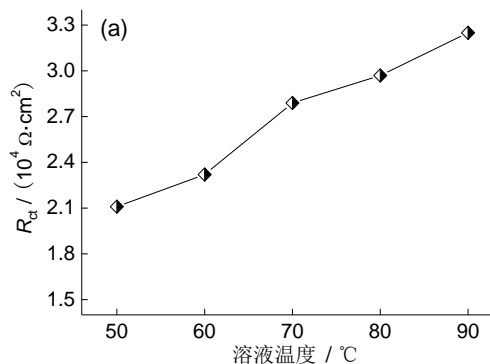


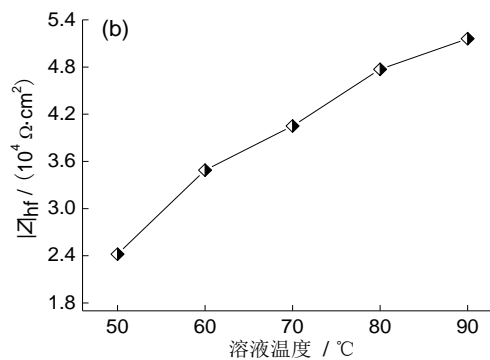
图2 不同溶液温度下封孔后的阳极氧化膜的Nyquist图谱  
Fig.2 Nyquist plot of the anodic oxidation film sealed at different solution temperature

孔后阳极氧化膜的耐蚀性逐步提高。

植酸封孔机理是植酸以其独特的物理化学性质(金属螯合物)与金属络合,并在阳极氧化膜表面形



(a) 电荷转移电阻



(b) 高频阻抗模值

图3 在不同溶液温度下封孔后的阳极氧化膜的电荷转移电阻及高频阻抗模值  
Fig.3 Charge transfer resistance and high-frequency impedance modulus of the anodic oxidation film sealed at different solution temperature

成一层较均匀致密的单分子有机膜层<sup>[13]</sup>。此膜层能阻挡氯化钠溶液向阳极氧化膜内部渗透,从而抑制阳极氧化膜的腐蚀。溶液温度升高使植酸活性基团更易与金属络合,从而更快的形成单分子有机膜层,对阳极氧化膜起到更好的腐蚀防护作用。

## 2.2 封孔时间对阳极氧化膜耐蚀性的影响

经不同时间封孔后阳极氧化膜的Nyquist图谱如图4所示。从图4看出,随着封孔时间从4 min延长至18 min,封孔后阳极氧化膜的容抗弧明显向外扩展,半径逐渐增大,说明封孔后阳极氧化膜对电荷传递和氯化钠溶液扩散的阻碍能力增强,其耐蚀性逐步提高。但随着封孔时间从18 min继续延长至24 min,封孔后阳极氧化膜的容抗弧反而向内敛缩,半径减小,说明封孔后阳极氧化膜对电荷传递和氯化钠溶液扩散的阻碍能力减弱,其耐蚀性变差。

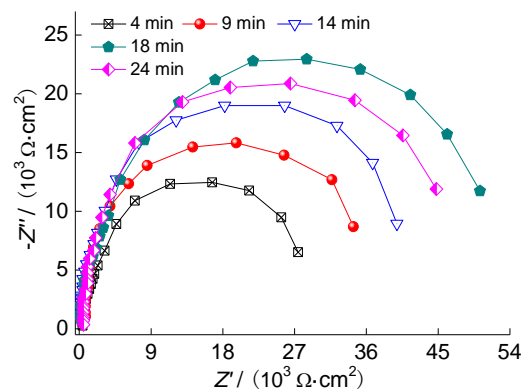


图4 经不同时间封孔的阳极氧化膜的Nyquist图谱  
Fig.4 Nyquist plot of the anodic oxidation film sealed for different time

图5所示为经不同时间封孔后阳极氧化膜的电荷转移电阻及高频阻抗模值。从图5可以看出,随着封孔时间从4 min延长至18 min,封孔后阳极氧化膜的电荷转移电阻从 $1.89 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高到 $3.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,高频阻抗模值从 $2.82 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $5.16 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,这与图4分析结果一致,证实了适当延长封孔时间能有效提高封孔后阳极氧化膜的耐蚀性。其原因是适当延长封孔时间使得植酸活性基团与金属充分络合形成更均匀致密的单分子有机膜层,对阳极氧化膜起到更好的腐蚀防护作用。但随着封孔时间从18 min继续延长至24 min,封孔后阳极氧化膜的电荷转移电阻从 $3.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $3.03 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,高频阻抗模值从 $5.16 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 减

小到  $4.63 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 说明封孔时间过长会导致封孔后阳极氧化膜的耐蚀性下降。

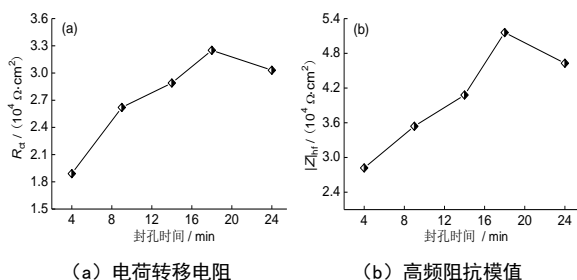


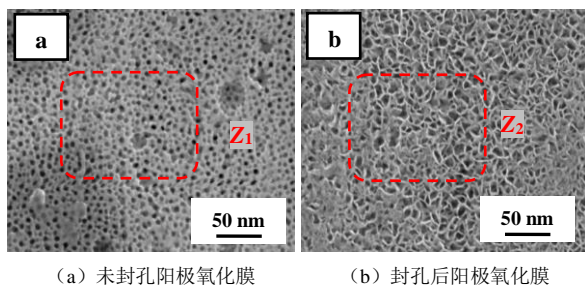
图5 经不同时间封孔后阳极氧化膜的电荷转移电阻及高频阻抗模值

Fig.5 Charge transfer resistance and high-frequency impedance modulus of the anodic oxidation film sealed for different time

综上所述,在本文实验条件下植酸封孔最佳的溶液温度为  $90^\circ\text{C}$ ,封孔时间为 18 min。

### 2.3 封孔后阳极氧化膜的形貌和成分

未封孔阳极氧化膜的形貌如图 6(a)所示,在溶液温度为  $90^\circ\text{C}$ 、封孔时间为 18 min 条件下封孔后阳极氧化膜的形貌如图 6(b)所示。从图 6(a)看出,未封孔阳极氧化膜表面密集分布着纳米级的孔洞,孔洞大小较均一。这些孔洞的存在使阳极氧化膜表现出很强的吸附性,容易吸附环境中的水汽和化学物质而引发局部腐蚀,降低阳极氧化膜的腐蚀防护作用。从图 6(b)看出,封孔后阳极氧化膜表面孔洞很少,绝大多数孔洞被封堵。不同于未封孔阳极氧化膜的多孔状形貌,封孔后阳极氧化膜呈类似花瓣状形貌。



(a) 未封孔阳极氧化膜 (b) 封孔后阳极氧化膜

图6 未封孔及封孔后阳极氧化膜的形貌

Fig.6 Morphology of unsealed and sealed anodic oxidation film

对图 6(a)和 6(b)中虚线框出的区域  $Z_1$  和  $Z_2$  进行成分分析,结果如表 1 所示。由表 1 可知,封孔后阳极氧化膜由 Al、O、S 和 C 元素组成,与未封孔阳极

氧化膜的元素组成相同。并且封孔后阳极氧化膜也是以 Al 和 O 元素为主,两者的质量分数都超过 30%。

表1 封孔前后阳极氧化膜的成分

Tab.1 Composition of anodic oxidation film before and after sealing

氧化膜	元素质量分数/%			
	Al	O	C	S
未封孔阳极氧化膜	36.71	49.82	9.58	3.89
封孔后阳极氧化膜	32.36	52.44	11.50	3.70

### 2.4 封孔后阳极氧化膜的腐蚀耐久性分析

图 7 所示为未封孔及在溶液温度为  $90^\circ\text{C}$ 、封孔时间为 18 min 的条件下封孔后阳极氧化膜在氯化钠溶液中浸泡 96 h 后的极化曲线,表 2 所示为极化曲线拟合得到的参数。由表 2 可知,在氯化钠溶液中浸泡 96 h 后,封孔后阳极氧化膜对铝基体的缓蚀效率  $\eta$  为 72.8%,仍高于未封孔氧化膜(54.2%),表明封孔后阳极氧化膜具有良好的腐蚀耐久性,能为铝制件提供较长久的防护。

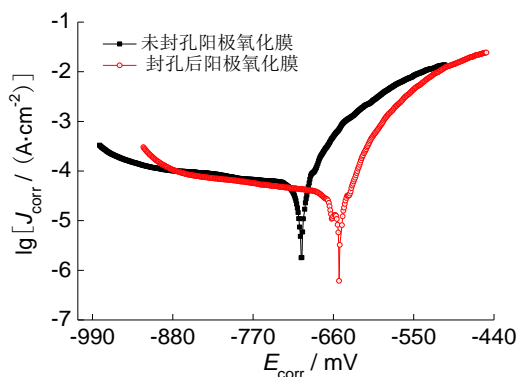


图7 未封孔及封孔后阳极氧化膜在氯化钠溶液中浸泡 96 h 后的极化曲线

Fig.7 Polarization curve of unsealed and sealed anodic oxidation film soaked in sodium chloride solution for 96 h

表2 极化曲线的拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of polarization curve

氧化膜	$E_{corr}/\text{mV}$	$J_{corr}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
未封孔阳极氧化膜	-704	$4.58 \times 10^{-5}$	54.2
封孔后阳极氧化膜	-651.7	$2.37 \times 10^{-5}$	72.8

## 3 结论

(1) 溶液温度和封孔时间对封孔后阳极氧化膜

的耐蚀性有一定影响,溶液温度升高和适当延长封孔时间都能有效提高封孔后阳极氧化膜的耐蚀性,植酸封孔最佳的溶液温度为 90 °C,封孔时间为 18 min。

(2)封孔后阳极氧化膜呈类似花瓣状形貌,不同于未封孔阳极氧化膜的多孔状形貌。封孔后阳极氧化膜由 Al、O、S 和 C 元素组成,与未封孔阳极氧化膜的元素组成相同,且都以 Al 和 O 元素为主。封孔后阳极氧化膜具有良好的腐蚀耐久性,能为铝制件提供较长久的防护。

### 参考文献

- [1] 孙晓麟,赵霞,金祖权,等. 草酸阳极氧化法制备铝合金氧化膜及其防腐性能[J]. 材料保护, 2018, 51(2): 5-8.  
Sun X L, Zhao X, Jin Z Q, et al. Anticorrosion properties of aluminum oxide films prepared by anodic oxidation in oxalic acid electrolyte[J]. Materials Protection, 2018, 51(2): 5-8 (in Chinese).
- [2] 肖金涛,陈妍,邢明秀,等. 工艺参数对 2195 铝锂合金阳极氧化膜的耐蚀性影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(5): 431-438.  
Xiao J T, Chen Y, Xing M X, et al. Effect of process parameters on corrosion resistance of anodizing film on 2195 Al-Li alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(5): 431-438 (in Chinese).
- [3] Zhang D Y, Dong G N, Chen Y J, et al. Electrophoretic deposition of PTFE particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties[J]. Applied Surface Science, 2014, 290, 466-474.
- [4] Zaraska L, Gawlak K, Gurgul M, et al. Influence of anodizing conditions on generation of internal cracks in anodic porous tin oxide films grown in NaOH electrolyte[J]. Applied Surface Science, 2018, 439, 672-680.
- [5] 王雨顺,丁毅,马立群,等. 铝及铝合金阳极氧化膜的封孔工艺研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 87-90.  
Wang Y S, Ding Yi, Ma L Q, et al. Development of sealing technology of anodized aluminum and aluminum alloys[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 87-90 (in Chinese).
- [6] Li Y D, Zhao P Z, Feng Y J, et al. Influence of anodic oxide film structure on adhesive bonding performance of 5754 aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(9): 1836-1841.
- [7] 任鑫,初鑫. 常温镍盐封闭处理对铝阳极氧化膜性能的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 74-76.  
Ren X, Chu X. The Influence of sealing treatment with salt containing  $\text{Ni}^{2+}$  at normal temperature on properties of anodized aluminum alloy[J]. Surface Technology, 2010, 39(2): 74-76 (in Chinese).
- [8] Wan Y. Study on anodic oxidation and sealing of aluminum alloy[J]. International Journal of Electrochemical, 2018, 13(2): 2175-2185.
- [9] 黄百昌,芦佳明,曾邱,等. 铝合金阳极氧化封孔工艺研究[J]. 江西化工, 2017, 3, 67-69.  
Huang B C, Lu J M, Zeng Q, et al. Study on anodic oxidation sealing technology of aluminum alloy [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2017, 3, 67-69 (in Chinese).
- [10] 杨斌. 铝合金表面阳极氧化膜的制备、性能及应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2019.
- [11] Sajjadnejad M, Omidvar H, Javanbakht M. Influence of pulse operational parameters on pure nickel electrodeposits: Part II. Microhardness and corrosion resistance[J]. Surface Engineering, 2017, 33(2): 94-101.
- [12] 李晓孟,国秀花,张彦敏,等. 人工海水冲刷时间对 B10 管电化学性能影响的研究[J]. 材料研究与应用, 2016, 10(1): 53-56.  
Li X M, Guo X H, Zhang Y M, et al. Effects of erosion time on the electrochemical performance of B10 pipe in artificial seawater[J]. Materials Research and Application, 2016, 10(1): 53-56 (in Chinese).
- [13] 卢勇,冯辉霞,张晓芳. 金属表面植酸转化膜研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(9): 1455-1461.  
Lu Y, Feng H X, Zhang X F. An overview on study of phytic acid conversion coatings on metal surface[J]. Materials Review, 2019, 33(9): 1455-1461 (in Chinese).
- [14] 曾纪勇,郭兴伍,郭嘉成,等. 镁合金表面新型高耐蚀性植酸化学转化膜的制备[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 230-237.  
Zeng J Y, Guo X W, Guo J C, et al. Preparation of new phytic acid chemical conversion coating with excellent corrosion resistance on magnesium alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 230-237 (in Chinese).