

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.005

铝合金柠檬酸-硫酸阳极氧化及性能研究

李海宏¹, 郝健^{2*}

(1. 呼伦贝尔职业技术学院 化学工程系, 内蒙古自治区 呼伦贝尔 021000; 2. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏回族自治区 银川 750021)

摘要: 以2024铝合金做基体进行柠檬酸-硫酸阳极氧化, 研究了电压对柠檬酸阳极氧化膜的微观形貌、成分、厚度、显微硬度和耐腐蚀性的影响, 并分析了柠檬酸在阳极氧化中的作用机理。结果表明: 添加柠檬酸使电解液对阳极氧化膜的腐蚀溶解作用减弱, 提高了成膜效率并且有利于阳极氧化膜较均匀溶解, 从而提高致密度和性能。随着电压升高(8~22 V), 柠檬酸阳极氧化膜的孔洞尺寸增大且结构有所改变, 致密度、厚度和显微硬度都呈先增加后降低的趋势, 耐腐蚀性能先逐步提高而后下降, 但电压对柠檬酸阳极氧化膜成分影响不大。电压18 V制备的柠檬酸阳极氧化膜厚度达15.0 μm且孔隙率仅为9.4%, 承受外加载荷的能力较强, 同时能有效阻止腐蚀进一步发展, 因此具有更高的显微硬度(192.4 HV)和良好的耐腐蚀性能, 其低频阻抗值达到20.6 kΩ·cm², 腐蚀失重仅为0.85 mg/cm²。该柠檬酸阳极氧化膜的致密度和性能明显好于相同电压下制备的硫酸阳极氧化膜。

关键词: 柠檬酸-硫酸阳极氧化; 阳极氧化膜; 电压; 显微硬度; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A

Anodic Oxidation of Aluminum Alloy with Citric Acid-Sulfuric Acid and Its Properties

LI Haihong¹, HAO Jian^{2*}

(1. Chemical Engineering Department, Hulunbuir Vocational Technical College, Hulunbuir 021000, China; 2. State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Anodic oxidation of 2024 aluminum alloy with citric acid-sulfuric acid was carried out, the effects of voltage on the microstructure, components, thickness, microhardness and corrosion resistance of the anodic oxide films were studied, and the action mechanism of citric acid in anodic oxidation was also analyzed. The results showed that the addition of citric acid weakened the corrosion and dissolution of anodic oxidation film in the electrolyte, which improved the film-formation efficiency and was conducive to the uniform dissolution of anodic oxidation film, thus improved its compactness and properties. With the increase of voltage from 8 V to 22 V, the pore size of citric acid anodic oxidation film increased and the structure of pores changed. Moreover, the compactness, thickness and microhardness increased first and then decreased, and the corrosion resistance improved gradually and then weakened. However, voltage had little effect on the components of citric acid anodic oxidation film. The citric acid anodic oxidation film obtained at 18 V had the maximum thickness about

收稿日期: 2021-05-08

修回日期: 2021-06-08

作者简介: 李海宏(1986—), 女, 硕士, 讲师, email: li_hong126@163.com

通信作者: 郝健(1987—), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 功能材料, email: haojian2017@126.com

基金项目: 宁夏回族自治区自然科学基金项目(2018AAC03022)

15.0 μm and the lowest porosity of 9.4 % and its ability to bear external load was strong and could effectively prevent further development of corrosion. Therefore, it exhibited higher microhardness (192.4 HV) and good corrosion resistance, the low frequency impedance reached $20.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ and the corrosion weight loss was only 0.85 mg/cm^2 . The compactness and properties of the citric acid anodic oxidation film were obviously better than that of the sulfuric acid anodic oxidation film obtained at the same voltage.

Keywords: anodic oxidation with citric acid-sulfuric acid; anodic oxidation film; voltage; microhardness; corrosion resistance

铝合金在航空航天、建筑和轨道交通等领域应用广泛,为了更好地满足应用要求,通常对铝合金进行表面处理。目前,阳极氧化、喷涂、化学镀和磷化等工艺都适用于铝合金表面处理^[1-4]。其中,阳极氧化是最常用的工艺,能够在铝合金表面生成一层特殊结构的阳极氧化膜,赋予铝合金更高的硬度、良好的耐腐蚀、耐磨性能以及某些特性(如电磁性、疏水性等)。

阳极氧化根据使用的电解液性质不同分为硫酸阳极氧化、草酸阳极氧化、铬酸阳极氧化、磷酸阳极氧化以及混合酸阳极氧化。其中,硫酸阳极氧化和铬酸阳极氧化被广泛使用,但这两者都存在电解液对阳极氧化膜的腐蚀性较强并且会造成较严重的环境污染问题。为此,出于环保的考虑,同时为了降低阳极氧化膜的溶解程度以改善其性能,人们对原有的电解液加以改良,比如在硫酸中添加酒石酸、柠檬酸、苹果酸、磺基水杨酸等有机酸配成混合酸电解液。刘佳等^[5]在硫酸中分别添加多羟基有机羧酸、二元有机羧酸配成混合酸电解液,发现采用混合酸电解液制备的阳极氧化膜耐碱性优于硫酸阳极氧化膜。何潘亮等^[6]在硫酸中分别添加乳酸和磺基水杨酸配成混合酸电解液,研究表明,采用硫酸-乳酸-磺基水杨酸电解液制备的阳极氧化膜较为致密,性能良好。许玉玲等^[7]采用硫酸和草酸混合酸电解液制备阳极氧化膜,与硫酸阳极氧化膜相比,该阳极氧化膜使铝合金的抗应力腐蚀性能显著提高。但目前关于柠檬酸-硫酸阳极氧化的研究很少。鉴于此,笔者选用2024铝合金做基体进行柠檬酸-硫酸阳极氧化,并研究电压对阳极氧化膜的微观形貌、成分、厚度、显微硬度和耐腐蚀性的影响,旨在为后续研究铝合金酒石酸-硫酸阳极氧化提供参考。

1 实验

1.1 2024铝合金预处理

2024铝合金预处理流程如下:砂纸打磨→无水乙醇中超声波清洗→碱洗→酸蚀→清洗→吹干。采用1000~2000目的碳化硅砂纸逐级打磨2024铝合金,碱洗采用质量浓度50 g/L、65 $^{\circ}\text{C}$ 的氢氧化钠溶液,酸蚀使用常温、体积分数25%的硝酸溶液,清洗使用去离子水。

1.2 试剂

浓硫酸、硝酸、柠檬酸和氢氧化钠,均为分析纯等级,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.3 阳极氧化

配制柠檬酸-硫酸电解液:柠檬酸浓度140 g/L、浓硫酸体积含量26 mL/L,水浴加热使电解液温度维持在 $(38 \pm 0.5) ^{\circ}\text{C}$ 。预处理后的2024铝合金作为阳极,铝板作为阴极,设置电压8、12、15、18、22 V分别进行柠檬酸-硫酸阳极氧化,氧化时间为40 min,制备5种柠檬酸阳极氧化膜。

配制硫酸电解液:浓硫酸含量为100 mL/L,水浴加热使电解液温度维持在 $(20 \pm 0.5) ^{\circ}\text{C}$,在电压为18 V、氧化时间40 min的条件下制备硫酸阳极氧化膜作为对照。

1.4 阳极氧化膜性能测试

采用S-3400N型扫描电镜对阳极氧化膜的微观形貌进行观察,并采用Oxford型能谱仪分析阳极氧化膜的成分,得到各元素质量分数及分布情况。将扫描电镜图像导入Image J软件中,通过调整阈值提取孔洞特征,进而计算出孔洞所占的面积百分比,即阳极氧化膜的孔隙率。

采用TT210型涡流测厚仪测量阳极氧化膜的厚度,每个样品都选5个点进行测量取平均值,精度为

0.1 μm 。采用HVS-1000型维氏硬度计测量阳极氧化膜的显微硬度,每个样品都选5个点测量,所得测量结果舍弃最大值和最小值后取平均值。

采用PARSTAT 2273型电化学工作站测试阳极氧化膜的频率-阻抗谱,实验条件:3.5%(质量浓度)氯化钠溶液作为腐蚀介质、温度(25 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 、工作电极面积1 cm^2 。在开路电位下进行测试,扫描频率范围 $10^{-2}\sim 10^5$ Hz。

依照GB/T 10125-2012进行中性盐雾试验,试验条件:5 wt.%的氯化钠溶液作为腐蚀介质、温度为(35 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 、连续喷雾96 h、降雾量1~2 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。试验结束后采用扫描电镜观察阳极氧化膜的腐蚀形貌,同时采用失重法计算腐蚀失重,单位为 mg/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化膜的微观形貌

图1为不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的微观形貌。从图1中看出,5种柠檬酸阳极氧化膜表面都有纳米量级的孔洞阵列,孔洞近似圆形结构。不同之处在于,电压较低(如8 V)时柠檬酸阳极氧化膜表面的孔洞数量多,但尺寸较小,约为10 nm。随着电压升高,柠檬酸阳极氧化膜表面的孔洞数量减少,但孔径增大。电压18 V时,柠檬酸阳极氧化膜表面的孔洞较均一且排列规则。但当电压升至22 V,柠檬酸阳极氧化膜表面的孔洞结构有所改变,部分孔洞扩展成不规则结构,这导致阳极氧化膜的致密度降低。

分析认为,随着电压升高,阳极氧化过程中通过柠檬酸阳极氧化膜表面孔洞的电流增大,发热量随之增多,热量在孔洞中积聚导致热效应增强,电解液对柠檬酸阳极氧化膜的溶解程度逐渐加重,所以孔洞尺寸增大。但当电压超过一定限度,由于积聚过多的热量无法及时散失,导致电解液对柠檬酸阳极氧化膜的溶解程度进一步加重,结果是孔洞尺寸增大,致密度降低。

图2为硫酸阳极氧化膜的微观形貌。与硫酸阳极氧化膜相比,柠檬酸阳极氧化膜表面的孔洞尺寸均匀且结构规则,致密度明显较高。原因是柠檬酸属于有机弱酸,添加柠檬酸使电解液对阳极氧化膜的腐蚀溶解作用减弱,提高了成膜效率并且有利于阳极氧化膜较均匀溶解,从而提高阳极氧化膜的均匀性和致密度。

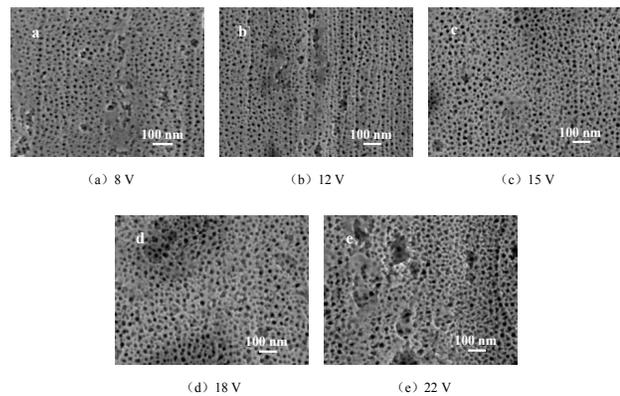


图1 不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的微观形貌
Fig.1 Microstructure of five citric acid anodic oxide films obtained at different voltages

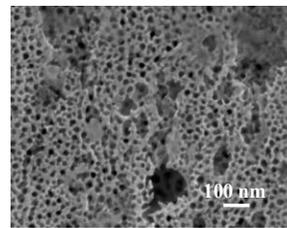


图2 硫酸阳极氧化膜的微观形貌

Fig.2 Microstructure of sulfuric acid anodic oxide film

图3为不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的孔隙率。随着电压从8 V升至22 V,孔隙率先降低后增加的趋势。结合微观形貌分析,电压较低时柠檬酸阳极氧化膜的孔洞尺寸虽然较小,但数量多,孔洞所占的面积百分比比较高,即孔隙率相对较高。随着电压升高,柠檬酸阳极氧化膜的孔洞数量减少,所占的面积百分比降低。当电压升至22 V时,柠檬酸阳极氧化膜的孔洞数量虽然更少,但尺寸增大且孔洞结构有所改变,部分孔洞扩展成不规则结构,这导致孔洞所占的面积百分比增大,即孔隙率转而呈增加的趋势。孔隙率直接反映阳极氧化膜的致密度^[8-9],孔隙率越低说明阳极氧化膜的致密度较高,反之,阳极氧化膜的致密度较低。电压18 V时柠檬酸阳极氧化膜的孔隙率最低,仅为9.4%,相比于硫酸阳极氧化膜的孔隙率(15.7%)明显较低,证实了其致密度较高。

2.2 阳极氧化膜的成分

图4为不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜成分。可知5种柠檬酸阳极氧化膜都含有Al、O、S和C 4种元素,其中Al和O元素的质量分数相对

较高。硫酸阳极氧化膜也含有Al、O、S和C 4种元素,成分相同。O元素源于阳极氧化过程中水的电解,S元素则源于电解液中的 SO_4^{2-} 参与了阳极氧化成膜反应,C元素是由于阳极氧化膜在开放环境中表面发生一定程度的碳污染。随着电压从8 V升至22 V,Al、O、S和C元素的质量分数都未发生显著的变化,说明电压对柠檬酸阳极氧化膜成分影响不大。

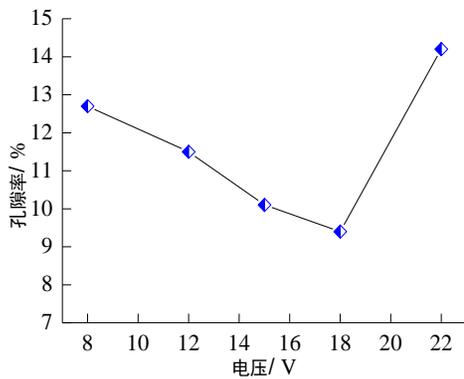


图3 不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的孔隙率

Fig.3 Porosity of five citric acid anodic oxide films obtained at different voltages

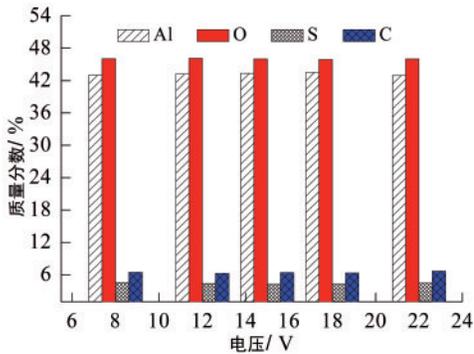


图4 不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜成分

Fig.4 Components of five citric acid anodic oxide films obtained at different voltages

图5为电压18 V时柠檬酸阳极氧化膜所含的元素分布。从图5(a)~(c)可见Al、O和S三种元素分布较均匀,未出现局部富集现象,这表明柠檬酸阳极氧化成膜较均匀。

2.3 阳极氧化膜的厚度

图6为不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的厚度。随着电压从8 V升至22 V,厚度呈先增

加后降低的趋势。众所周知,铝合金阳极氧化是阳极氧化膜不断生成同时伴随着溶解的过程^[10-11],当成膜速度快于膜层溶解速度,结果是阳极氧化膜的厚度逐渐增加,反之,阳极氧化膜的厚度逐渐降低。在一定限度内升高电压使成膜速度加快,与此同时膜层溶解较慢,所以厚度呈增加的趋势。但当电压超过一定限度,由于发热量过多不断积聚无法及时散失,造成阳极氧化膜表面热效应增强,电解液对阳极氧化膜的溶解程度加重,所以厚度呈降低的趋势。18 V时柠檬酸阳极氧化膜最厚,约15.0 μm ,相比于硫酸阳极氧化膜的厚度增加了0.6 μm 。

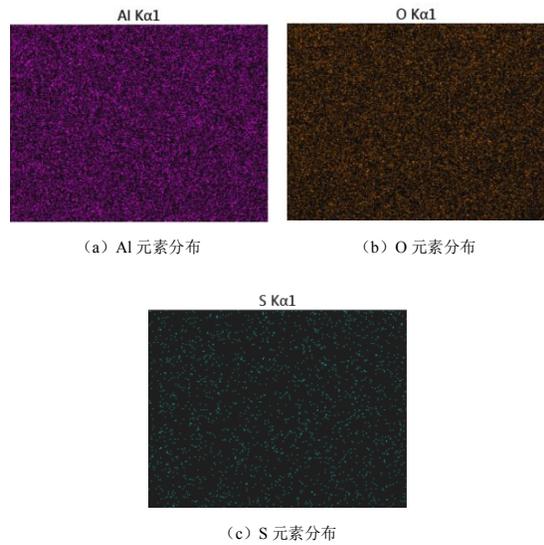


图5 电压18 V时柠檬酸阳极氧化膜所含的元素分布

Fig.5 Distribution of elements contained in the citric acid anodic oxide film obtained at 18 V

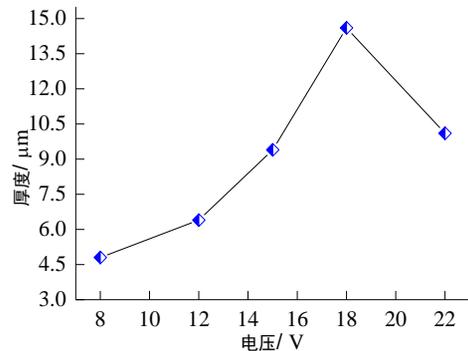


图6 不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的厚度

Fig.6 Thickness of five citric acid anodic oxide films obtained at different voltages

2.4 阳极氧化膜的显微硬度

图7为不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的显微硬度。从图7中看出,随着电压从8 V升至22 V,显微硬度呈先增大后减小的趋势,电压8 V时柠檬酸阳极氧化膜的显微硬度仅为107.4 HV,原因是电压较低时阳极氧化膜很薄、致密度较低,承受外加载荷的能力弱,导致局部容易发生塑性变形。电压18 V时柠檬酸阳极氧化膜的显微硬度最高,达到192.4 HV,较电压8 V时制备的阳极氧化膜提高了近1倍,原因是该阳极氧化膜厚且致密度较高,承受外加载荷的能力增强,局部发生塑性变形的难度较大,因此表现为显微硬度高。相比于硫酸阳极氧化膜,电压18 V时柠檬酸阳极氧化膜的显微硬度增大了约40 HV。

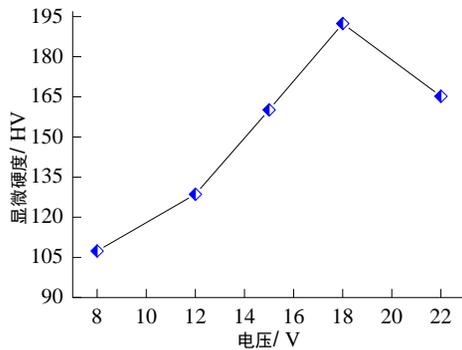


图7 不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的显微硬度
Fig.7 Microhardness of five citric acid anodic oxide films obtained at different voltages

2.5 阳极氧化膜的耐腐蚀性能

图8为不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的频率-阻抗谱。从图8中看出,由 10^5 Hz扫描至10 Hz,5种阳极氧化膜的阻抗值都几乎未变,但是由10 Hz扫描至 10^{-2} Hz,5种阳极氧化膜的阻抗值都呈增大的趋势,变化幅度有所不同。在整个频率区间内,电压8 V时阳极氧化膜阻抗值的变化幅度最小,而电压18 V时阻抗值的变化幅度最大。

研究发现,低频 10^{-2} Hz对应的阻抗值可以用来衡量膜层的耐腐蚀性能^[12],即低频阻抗值越大,膜层的耐腐蚀性能越好,反之,膜层的耐腐蚀性能较差。不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的低频阻抗值分别为9.26、11.8、16.3、20.6、13.6 $k\Omega \cdot cm^2$,电压18 V时阳极氧化膜的阻抗值最大,说明其耐腐蚀性能最好。原因是该阳极氧化膜最厚、孔隙率低且致密度较高,有效地阻止腐蚀介质渗透至阳极氧化膜

的多孔层,同时减少了与腐蚀介质的接触面积,抑制腐蚀进一步发展。而电压8 V、22 V时两种柠檬酸阳极氧化膜的阻抗值较小,说明它们的耐腐蚀性能差,原因是电压较低或超过一定限度时柠檬酸阳极氧化膜的孔隙率高、致密度较低,多孔层阻止腐蚀介质渗透的效果减弱,这使得腐蚀介质容易扩散,接触面积增大,腐蚀阻力减小。电压18 V时柠檬酸阳极氧化膜的低频阻抗值相比于硫酸阳极氧化膜增大了 $6.1 k\Omega \cdot cm^2$ 。

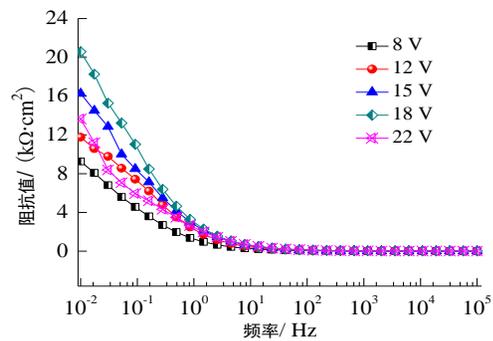


图8 不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的频率-阻抗谱

Fig.8 Frequency-impedance spectroscopy of five citric acid anodic oxide films obtained at different voltages

图9为不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的腐蚀失重。可以看出,电压8 V时柠檬酸阳极氧化膜的腐蚀失重最高,为 $1.25 mg/cm^2$,证实了其耐腐蚀性能差。随着电压升高,腐蚀失重逐渐降低,柠檬酸阳极氧化膜的耐腐蚀性能逐步提高。原因是在一定限度内升高电压使阳极氧化膜的孔隙率降低且厚度呈增加的趋势,这既有利于阻止腐蚀介质渗透至阳极氧化膜的多孔层,同时也减少了与腐蚀介质的接触面积。当电压升至22 V,腐蚀失重转而升高,证实了电压超过一定限度会导致柠檬酸阳极氧化膜的耐腐蚀性能下降。原因是电压过高时阳极氧化膜的孔隙率增加且厚度降低,致使阻止腐蚀介质渗透扩散抑制腐蚀发展的能力减弱。电压18 V时柠檬酸阳极氧化膜的腐蚀失重仅为 $0.85 mg/cm^2$,明显低于硫酸阳极氧化膜的腐蚀失重 $1.08 mg/cm^2$,其耐腐蚀性能明显好于硫酸阳极氧化膜。

综上所述,添加柠檬酸使电解液对阳极氧化膜的腐蚀溶解作用减弱,提高了成膜效率,有利于阳极氧化膜较均匀溶解,从而提高致密度和性能。18 V

制备的柠檬酸阳极氧化膜的表面均匀性、致密度和性能明显优于相同电压下制备的硫酸阳极氧化膜。

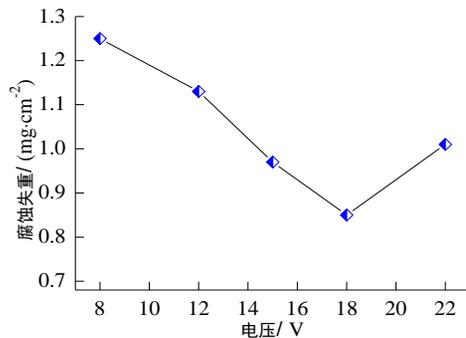


图9 不同电压下制备的5种柠檬酸阳极氧化膜的腐蚀失重
Fig.9 Corrosion rate of five citric acid anodic oxide films obtained at different voltages

3 结论

(1)添加柠檬酸使电解液对阳极氧化膜的腐蚀溶解作用减弱,提高了成膜效率,有利于阳极氧化膜较均匀溶解,从而降低孔隙率,提高致密度和性能。

(2)电压对柠檬酸阳极氧化膜的微观形貌、厚度、显微硬度和耐腐蚀性能都有一定影响,但对阳极氧化膜成分影响不大。在一定限度内升高电压使成膜速度加快,阳极氧化膜的孔隙率降低,致密度提高且厚度呈增加的趋势,有利于提高其显微硬度和耐腐蚀性能。

(3)电压18 V制备的柠檬酸阳极氧化膜具有更高的显微硬度和良好的耐腐蚀性能,原因是其厚度达15.0 μm且致密度较高,承受外加载荷的能力较强,同时能有效阻止腐蚀介质渗透扩散以及腐蚀进一步发展。该柠檬酸阳极氧化膜的致密度和性能明显好于相同电压下制备的硫酸阳极氧化膜。

参考文献

[1] 钱建才, 邹洪庆, 方敏, 等. 铝合金阳极氧化膜防护性能及失效规律研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(3): 58-62.
Qian J C, Zou H Q, Fang M, et al. Protective performance and failure behavior on anodized aluminum alloy [J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(3): 58-62 (in Chinese).

[2] Gong A, Zheng Y, Yang Z K, et al. Spray fabrication of superhydrophobic coating on aluminum alloy for corrosion mitigation [J]. Materials Today Communications, 2021, (26): 101828.

[3] 冉红锋, 肖将楚, 朱毅. 铝合金盘基片化学镀镍缺陷的形成机理[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 97-107.
Ran H F, Xiao J C, Zhu Y. Defect formation mechanism of electroless nickel plating on aluminum alloy disk [J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 97-107 (in Chinese).

[4] Lin B L, Xu Y Y, Tian B. Effect of phosphating technologies on corrosion resistance of phosphate coatings on 6063 aluminum alloy [J]. Advanced Materials Research, 2011, (399-401): 2079-2082.

[5] 刘佳. 3005铝合金在有机-无机混合酸体系中阳极氧化工艺及其性能探究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.

[6] 何潘亮, 沈士泰, 卫国英. 硫酸-有机酸混合酸体系中铝合金硬质氧化膜的研究[J]. 电镀与环保, 2017, 37(6): 25-28.
He P L, Shen S T, Wei G Y. Investigation on hard anodic oxidation of aluminium alloy in sulfuric acid-organic acid mixed acid system [J]. Electroplating & Pollution Control, 2017, 37(6): 25-28 (in Chinese).

[7] 许玉玲. 阳极氧化工艺对7075铝合金氧化膜性能影响的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.

[8] Watcharenwong A, Saijaiou N, Bailuang Y, et al. Morphology and wettability of nanoporous aluminium oxide film prepared by anodization [J]. Key Engineering Materials, 2017, (737): 174-178.

[9] 黄燕滨, 仪忠源, 卢天虎, 等. 硫酸铈改性磷酸-硫酸铝合金阳极氧化膜耐腐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(16): 681-684.
Huang Y B, Yi Z Y, Lu T H, et al. Study on corrosion resistance of cerous sulfate modified phosphoric-sulfuric acid anodic oxide coating on aluminum alloy [J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(16): 681-684 (in Chinese).

[10] 阳建君, 王博文, 陈天鸥, 等. 2A96铝合金表面阳极氧化及性能研究[J]. 包装学报, 2019, 11(5): 16-23.
Yang J J, Wang B W, Chen T O, et al. Study on anodizing and properties of 2A96 aluminum alloy surface [J]. Packaging Journal, 2019, 11(5): 16-23 (in Chinese).

[11] Yu S W, Wang L S, Wu C G, et al. Studies on the corrosion performance of an effective and novel sealing anodic oxide coating [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, (817): 153257.

[12] Wang R X, Wang L S, He C Y, et al. Studies on the sealing processes of corrosion resistant coatings formed on 2024 aluminium alloy with tartaric-sulfuric anodizing [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, (360): 369-375.