

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.03.004

# 双重封闭对建筑用 6463 铝合金酒石酸氧化膜耐蚀性能的影响

何琼<sup>1\*</sup>, 李宁<sup>2</sup>

(1. 成都农业科技职业学院, 四川 成都 611130; 2. 广东石油化工学院, 广东 茂名 525000)

**摘要:** 为提高建筑用 6463 铝合金的耐蚀性能, 在 6463 铝合金表面制备酒石酸氧化膜, 然后进行热水-镍盐双重封闭。研究了双重封闭对酒石酸氧化膜的形貌、厚度及耐蚀性能的影响, 并与单一热水封闭、镍盐封闭作比较。结果表明: 单一封闭和双重封闭对酒石酸氧化膜的厚度基本没有影响, 但封闭前后酒石酸氧化膜的形貌、成分及耐蚀性能存在差异。双重封闭后酒石酸氧化膜的耐蚀性能明显好于封闭前酒石酸氧化膜、热水封闭后酒石酸氧化膜和镍盐封闭后酒石酸氧化膜, 能更好的保护建筑用 6463 铝合金延缓腐蚀。原因归结为双重封闭效果是热水封闭和镍盐封闭效果的叠加, 有效封堵了微孔使孔隙率降低, 酒石酸氧化膜表面更均匀致密, 具有更好的抑制腐蚀能力。

**关键词:** 酒石酸氧化膜; 耐蚀性能; 热水封闭; 镍盐封闭; 双重封闭

**中图分类号:** TQ153.6      **文献标识码:** A

## Effect of Dual Sealing on Corrosion Resistance of Tartaric Acid Oxidation Film on 6463 Aluminum Alloy for Construction

HE Qiong<sup>1\*</sup>, LI Ning<sup>2</sup>

(1. Chengdu Agricultural Technology Vocational College, Chengdu 611130, China;

2. Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

**Abstract:** In order to improve the corrosion resistance of 6463 aluminum alloy for construction, tartaric acid oxidation film was prepared on the surface of 6463 aluminum alloy, and then the film was sealed by hot water and nickel salt. The effect of dual sealing on the morphology, thickness and corrosion resistance of tartaric acid oxidation film was studied, and it was compared with single hot water sealing and nickel salt sealing. The results showed that single sealing and dual sealing have little effect on the thickness of tartaric acid oxidation film, however the morphology, components and corrosion resistance of the tartaric acid oxidation film before and after sealing was different. The corrosion resistance of the tartaric acid oxidation film after dual sealing was obviously better than that of the tartaric acid oxidation film before sealing, after hot water sealing and nickel salt sealing, which can provide better protection for 6463 aluminum alloy for construction and delay the corrosion. The reason was that the effect of dual sealing was the superposition of hot water and nickel salt, which can effectively fill the micropores and reduce the porosity, improving the compactness of tartaric acid oxidation film, and showing better corrosion inhibition ability.

**Keywords:** tartaric acid oxidation film; corrosion resistance; hot water sealing; nickel salt sealing; dual sealing

铝合金阳极氧化根据用途不同分为腐蚀保护用

铝合金阳极氧化、建筑铝合金阳极氧化、电绝缘用铝

收稿日期: 2021-05-23

修回日期: 2021-08-16

作者简介: 何琼(1981—), 女, 工学硕士, 讲师, E-mail: education\_he21@163.com

基金项目: 2019年四川省电化教育馆项目(2019143)

合金阳极氧化等,阳极氧化膜可以提高铝合金表面性能(如耐蚀性能、硬度和耐磨性能),使铝合金的应用范围扩大<sup>[1-2]</sup>。其中,建筑铝合金阳极氧化目的是保持装饰效果,同时提高表面的耐蚀性能。

笔者所在的课题组前期研究发现,酒石酸阳极氧化用在建筑领域同样能获得良好的效果,酒石酸阳极氧化膜(以下简称酒石酸氧化膜)使建筑用铝合金的耐蚀性能明显提高,并且采用镍盐封闭后酒石酸氧化膜对建筑铝合金的腐蚀防护性能更好。为进一步提高阳极氧化膜的耐蚀性能,科研工作者们尝试了双重封闭工艺。田连朋等<sup>[3]</sup>研究发现,铝合金铬酸阳极氧化后采用醋酸镍溶液和重铬酸钾溶液进行双重封闭,其耐蚀性能得到显著提高。宁淑红等<sup>[4]</sup>在 2024 铝合金表面制备草酸氧化膜,并采用掺杂铈盐的溶胶与磷酸盐溶液对草酸氧化膜进行双重封闭处理,研究表明双重封闭可进一步提高草酸氧化膜的耐蚀性能,对 2024 铝合金的腐蚀防护效果优于单一封闭效果。郑勇宏等<sup>[5]</sup>采用硫酸镍溶液和铬酸钾溶液对硫酸氧化膜进行双重封闭,发现双重封闭后硫酸氧化膜的腐蚀失重明显降低且外观完整,表现出良好的耐蚀性能。余旭康等<sup>[6]</sup>也采用硫酸镍溶液和铬酸钾溶液对硫酸氧化膜进行双重封闭,得到相同的结论,即双重封闭后硫酸氧化膜的阻抗增大,耐蚀性能显著提高。

然而,目前鲜见关于酒石酸氧化膜双重封闭的报道。笔者选取建筑领域常用的 6463 铝合金作为研究对象,为提高其耐蚀性能,在 6463 铝合金表面制备酒石酸氧化膜后热水-镍盐双重封闭。研究双重封闭对酒石酸氧化膜的形貌、厚度及耐蚀性能的影响,并与单一热水封闭、镍盐封闭的效果作比较。

## 1 实验方法

### 1.1 基材和电解液

6463 铝合金试片作基材,经过抛光、无水乙醇超声波清洗、碱液浸蚀、活化处理后,用蒸馏水洗净然后吹干。采用分析纯等级的酒石酸和浓硫酸配制电解液,主要成分为:酒石酸 82 g/L、浓硫酸 35 g/L。

### 1.2 酒石酸氧化膜的制备

处理后的 6463 铝合金试片作阳极,铅板作阴极,都浸在电解液中,温度维持在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ ,电流密度设为 $1.5\text{ A/dm}^2$ ,阳极氧化时间为 45 min。

### 1.3 双重封闭

将阳极氧化后的试片先浸在预热至 $95^\circ\text{C}$ 的蒸馏水中,40 min 后取出再浸入镍盐溶液中进行双重封闭,镍盐溶液主要成分和封闭工艺参数为:硫酸镍 4.5 g/L、硼酸 3.5 g/L、醋酸钠 5 g/L,温度 $90^\circ\text{C}$ 、时间 20 min。

作为对照,将阳极氧化后的试片浸在预热至 $95^\circ\text{C}$ 的蒸馏水中封闭 60 min,同时浸在预热至 $90^\circ\text{C}$ 相同成分的镍盐溶液中封闭 60 min。

### 1.4 表征与测试

封闭前后酒石酸氧化膜的形貌和成分采用 Merlin Compact 型扫描电镜、Oxford X-max 型能谱仪表征分析。另外,采用 Image J 软件对扫描电镜下拍摄的封闭前后酒石酸氧化膜图像进行处理分析,得到孔隙率。封闭前后酒石酸氧化膜的厚度采用 TT260 型测厚仪测量,为保证测量结果准确,每个样品取 3 个点测量并求平均值。采用 Parstat 2273 型电化学工作站进行极化曲线测试,设置标准三电极体系,腐蚀介质为 3.5% 氯化钠溶液,扫描速率 $1\text{ mV/s}$ 。采用塔菲尔直线外推法拟合测试数据,得到腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ )和极化电阻( $R_p$ ),用于评价封闭前后酒石酸氧化膜的电化学腐蚀性能。另外,根据基体和封闭前后酒石酸氧化膜的腐蚀电流密度,采用如下公式计算得到封闭前后酒石酸氧化膜对基体的保护效率。

$$\eta = \frac{J_{\text{sub}} - J_{\text{film}}}{J_{\text{sub}}} \times 100\%$$

式中: $\eta$  表示保护效率, $J_{\text{sub}}$  表示基体的腐蚀电流密度, $J_{\text{film}}$  表示封闭前后酒石酸氧化膜的腐蚀电流密度,单位为 $\text{A/cm}^2$ 。

采用浸泡法测试封闭前后酒石酸氧化膜的腐蚀速率: $v_{\text{corr}} = \Delta m / (S \cdot t)$ ,式中 $v_{\text{corr}}$ 为腐蚀速率,单位 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $\Delta m$  为腐蚀质量损失,单位 $\text{g}$ ;  $S$  为样品表面积,单位 $\text{m}^2$ 。 $t$  为浸泡时间,单位 $\text{h}$ 。腐蚀介质同样为 3.5% 氯化钠溶液,浸泡 192 h。

## 2 结果与分析

### 2.1 封闭前后酒石酸氧化膜的形貌和成分

图 1 为封闭前后酒石酸氧化膜的形貌,图 2 为封闭前后酒石酸氧化膜的孔隙率。封闭前酒石酸氧化膜表面有一些近似圆形的凹坑,凹坑尺寸为亚微米级,分布呈随机性,还有很多纳米级的微孔,呈蜂窝

状分布,其孔隙率较高,约为13.2%。热水封闭后酒石酸氧化膜、镍盐封闭后酒石酸氧化膜和双重封闭后酒石酸氧化膜表面纳米级的微孔少,大部分微孔被封堵,孔隙率降低,分别为9.8%、8.2%、6.9%。镍盐封闭后酒石酸氧化膜和双重封闭后酒石酸氧化膜的形貌相似,都呈“花瓣状”形貌,明显不同于封闭前酒石酸氧化膜和热水封闭后酒石酸氧化膜的形貌。

与热水封闭后酒石酸氧化膜相比,镍盐封闭后酒石酸氧化膜和双重封闭后酒石酸氧化膜表面较均匀致密,尤其是后者,表面均匀性和致密性更好。原因在于,热水封闭机理是水合反应生成勃姆体氧化铝物理封堵微孔<sup>[7-8]</sup>,但由于影响因素较多,生成的勃姆体氧化铝无法均匀的封堵微孔,因此热水封闭后酒石酸氧化膜表面仍有一些微孔。镍盐封闭机理是镍盐溶液渗入张开的微孔中反应生成氢氧化镍逐步沉淀封堵微孔,同时还在氧化膜表面形成一层薄膜,同样起到封堵微孔的作用。因此,镍盐封闭后酒石酸氧化膜表面微孔很少,孔隙率较热水封闭后酒石酸氧化膜进一步降低。双重封闭效果是热水封闭和镍盐封闭效果的叠加,因此双重封闭后酒石酸氧化膜的孔隙率更低,其表面均匀性和致密性更好。

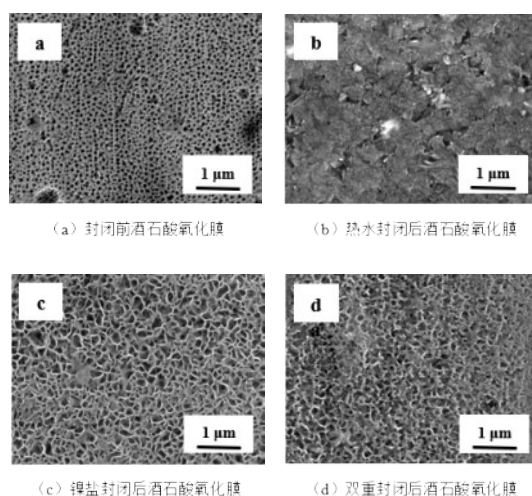


图1 封闭前后酒石酸氧化膜的形貌

Fig.1 Morphology of tartaric acid oxidation films before and after sealing

表1为封闭前后酒石酸氧化膜的成分。热水封闭后酒石酸氧化膜的成分与封闭前酒石酸氧化膜的成分相同,都含Al、O和S元素。而镍盐封闭后酒石酸氧化膜和双重封闭后酒石酸氧化膜的成分有所不

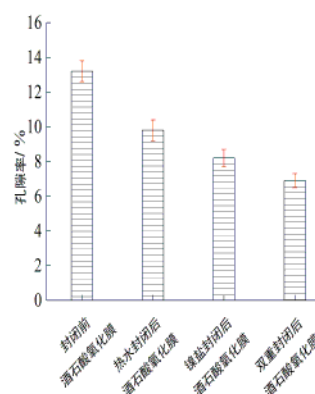


图2 封闭前后酒石酸氧化膜的孔隙率

Fig.2 Porosity of tartaric acid oxidation films before and after sealing

同,Ni元素通过形成氢氧化物被引入镍盐和双重封闭后酒石酸氧化膜中,这印证了上述理论分析。

表1 封闭前后酒石酸氧化膜的成分

Tab.1 Components of tartaric acid oxidation films before and after sealing

氧化膜种类	元素质量分数/ %			
	Al	O	S	Ni
封闭前酒石酸氧化膜	44.27	50.19	5.54	—
热水封闭后酒石酸氧化膜	41.94	52.16	5.90	—
镍盐封闭后酒石酸氧化膜	33.57	50.42	4.48	11.53
双重封闭后酒石酸氧化膜	34.43	51.08	4.67	9.82

## 2.2 封闭前后酒石酸氧化膜的厚度

图3为封闭前后酒石酸氧化膜的厚度。可知封闭前酒石酸氧化膜的厚度为12.6 μm,热水封闭后酒石酸氧化膜、镍盐封闭后酒石酸氧化膜和双重封闭后酒石酸氧化膜的厚度几乎未变,分别为12.7 μm、12.8 μm、12.8 μm。这表明无论热水封闭、镍盐封闭还是双重封闭,对酒石酸氧化膜的厚度基本无影响。原因是封闭机理主要为封闭过程中反应产物封堵微孔,即使生成一层薄膜覆盖在酒石酸氧化膜表面,但由于膜层很薄,对酒石酸氧化膜的厚度基本没有影响。

## 2.3 耐蚀性能

### 2.3.1 电化学腐蚀性能

图4为封闭前后酒石酸氧化膜的极化曲线,对应的腐蚀电位和腐蚀电流密度见表2。可知封闭前酒石酸氧化膜的腐蚀电位最负,为-667.4 mV,腐蚀电流密度也最高,为 $2.12 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。热水封闭后酒石酸氧化膜、镍盐封闭后酒石酸氧化膜和双重封闭



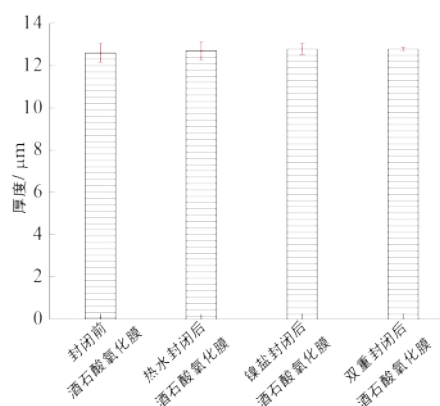


图3 封闭前后酒石酸氧化膜的厚度

Fig.3 Thickness of tartaric acid oxidation films before and after sealing

后酒石酸氧化膜的腐蚀电位都正移,较封闭前酒石酸氧化膜分别正移了约 57 mV、95 mV、129 mV,腐蚀电流密度也依次降低。这表明封闭后酒石酸氧化膜的耐蚀性能明显改善,原因是热水封闭、镍盐封闭和双重封闭都能封堵酒石酸氧化膜的微孔,使孔隙率降低,表面均匀性和致密性改善,从而延长了腐蚀介质渗透迁移的路径,使腐蚀阻力增大。

双重封闭效果是热水封闭和镍盐封闭效果的叠加,因此双重封闭后酒石酸氧化膜的孔隙率更低,表面均匀性和致密性更好,更有效阻隔了腐蚀介质渗入多孔层,使得腐蚀介质穿透酒石酸氧化膜受到更大阻力,因此具有更好的耐蚀性能。

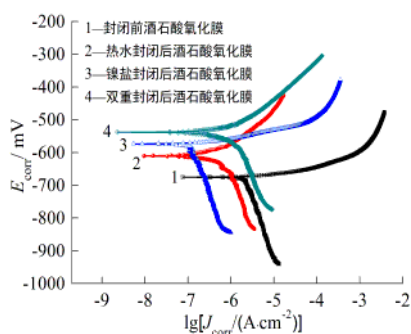


图4 封闭前后酒石酸氧化膜的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of tartaric acid oxidation film before and after sealing

图5为封闭前后酒石酸氧化膜的极化电阻。可知封闭前酒石酸氧化膜的极化电阻较低,为  $9.06 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。热水封闭后酒石酸氧化膜和镍盐封闭后酒石酸氧化膜的极化电阻提高到  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  数量级,分别为  $1.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1.58 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而

表2 封闭前后酒石酸氧化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab.2 Corrosion potential and current density of tartaric acid oxidation films before and after sealing

氧化膜种类	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$J_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
封闭前酒石酸氧化膜	-667.4	$2.12 \times 10^{-6}$
热水封闭后酒石酸氧化膜	-610	$9.78 \times 10^{-7}$
镍盐封闭后酒石酸氧化膜	-572.8	$9.25 \times 10^{-7}$
双重封闭后酒石酸氧化膜	-538.2	$6.72 \times 10^{-7}$

双重封闭后酒石酸氧化膜的极化电阻更高,为  $2.63 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,较封闭前酒石酸氧化膜提高了近2倍。极化电阻提高表明封闭后酒石酸氧化膜的耐蚀性能明显提高,其中,双重封闭能更大程度的改善酒石酸氧化膜的耐蚀性能,效果好于单一热水封闭和镍盐封闭。

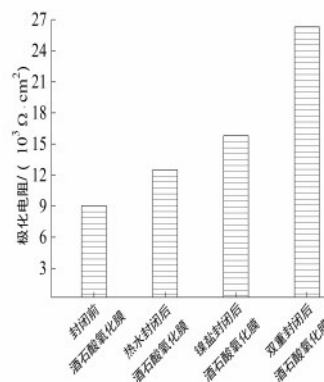


图5 封闭前后酒石酸氧化膜的极化电阻

Fig.5 Polarization resistance of tartaric acid oxidation film before and after sealing

图6为封闭前后酒石酸氧化膜对基体的保护效率。封闭前酒石酸氧化膜、热水封闭后酒石酸氧化膜、镍盐封闭后酒石酸氧化膜和双重封闭后酒石酸氧化膜对基体的保护效率依次为 92.4%、96.7%、97.3%、98.9%,一般认为,保护效率越高反映出氧化膜的耐蚀性能越好,对基体的防护作用较强<sup>[9-12]</sup>。双重封闭后酒石酸氧化膜对基体的保护效率最高,证实了其耐蚀性能最好,好于封闭前酒石酸氧化膜、热水封闭酒石酸氧化膜和镍盐封闭酒石酸氧化膜,能更好地保护基体延缓腐蚀。

### 2.3.2 浸泡腐蚀性能

图7为封闭前后酒石酸氧化膜的腐蚀速率。封闭前、热水封闭后、镍盐封闭后和双重封闭后酒石酸氧化膜的腐蚀速率依次为  $4.2 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、

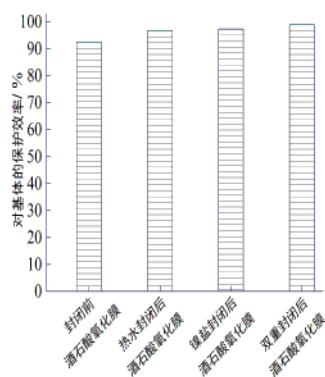


图6 封闭前后酒石酸氧化膜对基体的保护效率

Fig.6 Protective efficiency of tartaric acid oxidation films to matrix before and after sealing

$2.4 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $1.2 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。腐蚀速率降低表明封闭后酒石酸氧化膜的耐蚀性能明显改善,此结论与电化学腐蚀性能分析结论一致。

由于热水封闭、镍盐封闭和双重封闭都能改善酒石酸氧化膜表面均匀性和致密性,使得腐蚀介质穿透封闭后氧化膜受到更大阻力,因此腐蚀难度增加,封闭后酒石酸氧化膜具有优良的耐蚀性能。相比于单一热水封闭和镍盐封闭,双重封闭的效果叠加有效封堵了微孔,因此双重封闭后酒石酸氧化膜表面均匀性和致密性更好,阻止腐蚀介质渗透能力更强,具有更好的耐蚀性能。

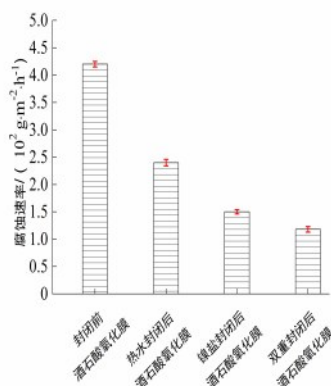


图7 封闭前后酒石酸氧化膜的腐蚀速率

Fig.7 Corrosion rate of tartaric acid oxidation films before and after sealing

### 3 结论

(1)单一封闭和双重封闭对酒石酸氧化膜的厚度基本没有影响,但封闭前后酒石酸氧化膜的形貌、

成分及耐蚀性能有差异。与封闭前酒石酸氧化膜相比,封闭后酒石酸氧化膜表面均匀性和致密性改善,耐蚀性能明显提高。

(2)双重封闭效果是热水封闭和镍盐封闭效果的叠加,Ni元素通过形成氢氧化物被引入,双重封闭后酒石酸氧化膜的耐蚀性能好于封闭前酒石酸氧化膜和单一封闭后酒石酸氧化膜,其腐蚀电位最正且腐蚀电流密度最低,极化电阻为  $2.63 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,对建筑用6463铝合金的保护效率达到98.9%,能有效延缓腐蚀。

### 参考文献

- [1] 应燕翔, 卫国英, 何潘亮, 等. 温度梯度对铝合金 A2024 瓷质阳极氧化膜表面性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(5): 25-31.
- [2] 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.
- [3] 田连朋, 左禹, 赵景茂, 等. LD7 铝合金阳极氧化膜的不同封闭方法耐蚀性评价[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 327-331.
- [4] 宁淑红. 掺杂铈盐的溶胶与磷酸盐复合处理对铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [5] 郑勇宏. 铝合金阳极氧化膜双重封闭工艺试验与分析[J]. 航空维修与工程, 2018, 12: 66-67.
- [6] 余旭康, 冯驰. 汽车用铝合金阳极氧化及双重封闭工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2020, 40(2): 46-48.
- [7] 周赞, 宣天鹏, 汪亮, 等. 铝合金阳极氧化膜的封闭方法[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(4): 14-17.
- [8] 梁钊源, 麻彦龙, 朱彭舟, 等. 铝锂合金酒石酸-硫酸阳极氧化膜的低能耗封闭处理研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2020, 34(2): 100-106.
- [9] Qin Z L, Zeng Y W, Hua Q H, et al. Synergistic effect of hydroxylated boron nitride and silane on corrosion resistance of aluminum alloy 5052[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 100: 285-294.
- [10] Iqbal M A, Fedel M. Effect of synthesis conditions on the controlled growth of MgAl-LDH corrosion resistance film: structure and corrosion resistance properties[J]. Coatings, 2019, 9(1): 30.
- [11] 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.
- [12] 张伟华, 孙伟, 安丽洁, 等. 不同磷化工艺对建筑用 16Mn 钢的磷化效果研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(12): 5-9.