

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.001

铈盐封孔对建筑铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响

吴姗姗¹, 于瑾佳^{1*}, 刘历波²

(1. 河北能源职业技术学院, 河北 唐山 063000; 2. 河北工程大学, 河北 邯郸 056038)

摘要: 选取建筑常用的铝合金 6063 作基体, 阳极氧化后采用铈盐封孔, 并研究铈盐封孔工艺参数对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响。结果表明: 随着双氧水浓度从 0 mL/L 增加到 9 mL/L、硝酸铈浓度从 2.5 g/L 增加到 9.0 g/L、温度从 25 °C 升高到 65 °C、封孔时间从 10 min 延长到 50 min, 封孔后阳极氧化膜的腐蚀失重都呈先降低后增加的趋势。最佳的铈盐封孔工艺参数为: 双氧水浓度 5 mL/L、硝酸铈浓度 5.5 g/L、温度 45 °C、封孔时间 30 min, 采用此工艺参数封孔后阳极氧化膜含有 Ce 元素, 可能以氢氧化物形式填充阳极氧化膜的孔洞。与未封孔阳极氧化膜相比, 封孔后阳极氧化膜表面较致密, 表现出良好的耐蚀性, 能更好地满足对于建筑铝合金装饰性和耐蚀性的要求。

关键词: 阳极氧化膜; 铈盐封孔; 建筑铝合金; 双氧水浓度; 硝酸铈浓度

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Effect of Cerium Salt Sealing on Corrosion Resistance of Anodic Oxide Film on Architectural Aluminum Alloy

WU Shanshan¹, YU Jinjia^{1*}, LIU Libo²

(1. Hebei Energy College of Vocation and Technology, Tangshan 063000, China; 2. Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Aluminum alloy 6063, which was commonly used in architectural, was anodized and then sealed with cerium salt. The effect of cerium salt sealing process parameters on the corrosion weight loss of anodic oxide film after sealing was studied. The results showed that with the increase of hydrogen peroxide concentration from 0 mL/L to 9 mL/L, the increase of cerium nitrate concentration from 2.5 g/L to 9.0 g/L, the rise of temperature from 25 °C to 65 °C, and the extension of sealing time from 10 min to 50 min, the corrosion weight loss of anodic oxide film decreased first and then increased. The optimal cerium salt sealing process parameters were as follows: hydrogen peroxide 5 mL/L, cerium nitrate 5.5 g/L, temperature 45 °C and sealing time 30 min, and the anodic oxide film after sealing contains Ce element, which may exist in the form of hydroxide and can fill the holes of anodic oxide film. Compared with unsealed anodic oxide film, the anodic oxide film after sealing has compact micromorphology and exhibited good corrosion resistance, it can better meet the requirements of decoration and corrosion resistance of aluminum alloy for architectural.

Keywords: anodic oxide film; cerium salt sealing; architectural aluminum alloy; hydrogen peroxide concentration; cerium nitrate concentration

收稿日期: 2021-07-08

修回日期: 2021-08-05

*通信作者: 于瑾佳(1980—), 河北唐山人, 硕士, 副教授, 主要研究方向: 建筑工程材料、腐蚀与防护等,
email: education_332@163.com

基金项目: 河北省自然科学基金(E2013402077、E2006000630)

阳极氧化是提高建筑铝合金装饰性和耐蚀性的有效措施,阳极氧化膜呈多孔状态,既可通过着色保持装饰性,也可通过封孔提高耐蚀性从而有效保护铝合金基体延缓腐蚀^[1-2]。目前,适用于阳极氧化膜的封孔方法主要有沸水封孔^[3]、铬酸盐封孔^[4]、镍盐封孔^[5]、稀土盐封孔^[6]和有机物封孔^[7]等,封孔原理各不相同。其中,稀土盐封孔具有能耗低、对环境友好且封孔效果良好等优点,受到越来越多的关注。

目前针对稀土盐封孔与沸水封孔、铬酸盐封孔、镍盐封孔的效果比较研究较多^[8-10],而关于稀土盐封孔工艺参数优化的研究很少。鉴于此,笔者针对建筑铝合金装饰性和耐蚀性的要求,对建筑铝合金进行阳极氧化然后采用铈盐封孔,并研究铈盐封孔工艺参数对封孔后阳极氧化膜耐蚀性的影响,以期获得较理想的效果。

1 实验

1.1 实验方法

选取建筑常用的铝合金 6063 作基体,切割成 42 mm×24 mm×1 mm 的试片,先用砂纸逐级打磨直到表面平滑,然后浸在丙酮中超声波清洗 5 min 初步除油,再放入 60 °C 的氢氧化钠(质量浓度 50 g/L)溶液中浸泡 8 min 彻底除油。用体积分数 30 % 的硝酸溶液酸洗除灰后,经去离子水冲洗,立即浸在氧化液中进行阳极氧化。氧化液成分及工艺参数为:硫酸 180 g/L、温度 24 °C、电流密度 2 A/dm²、氧化时间 45 min。

阳极氧化后采用铈盐封孔,溶液成分及工艺参数:双氧水浓度 0~9 mL/L、硝酸铈浓度 2.5~9.0 g/L、温度 25~65 °C、封孔时间 10~50 min。将双氧水浓度、硝酸铈浓度、温度和封孔时间作为变量,并以封孔后阳极氧化膜的腐蚀失重作为评价指标,通过单因素实验优化铈盐封孔工艺参数。另外,采用沸水封孔作对比,溶液成分及工艺参数为:去离子水、温度 100 °C、封孔时间 30 min。

1.2 性能测试

微观形貌和成分:采用带有能谱仪的 SU-70 型扫描电镜观察封孔前后阳极氧化膜的微观形貌,同时分析封孔前后阳极氧化膜的成分。

物相组成:采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析封孔前后阳极氧化膜的物相组成,设置管电压 40 kV、管电流 40 mA,扫描速度 4 °/min,扫描角度

范围 20~90°。

腐蚀失重:通过铜盐加速乙酸盐雾实验测定封孔前后阳极氧化膜的腐蚀失重,采用德卡 60A 型盐雾箱,实验步骤及溶液配制参照 GB/T 10125-2012,每组实验都设 3 个平行试样,腐蚀失重测定结果取平均值。

电化学阻抗谱:采用 CHI660 型电化学工作站测试封孔前后阳极氧化膜的电化学阻抗谱,三电极体系包括:辅助电极(铂电极)、工作电极(样品)、参比电极(饱和甘汞电极)。在开路电位下测试,扫描频率范围 10⁵~10⁻² Hz。

腐蚀形貌:盐雾实验结束后,经浸洗和干燥处理,采用 SU-70 型扫描电镜观察封孔前后阳极氧化膜的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 双氧水浓度对腐蚀失重的影响

硝酸铈浓度 5.5 g/L、温度 45 °C、封孔时间 30 min 恒定不变,双氧水浓度对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响如图 1 所示。可以看出,随着双氧水浓度从 0 mL/L 增加到 9 mL/L,腐蚀失重呈先降低后增加的趋势。分析认为,双氧水在铈盐封孔过程中发挥着重要作用,其分解能为阴极区反应提供所需的氧气,促进氢氧根离子生成^[11-12]。铈离子与氢氧根离子结合生成铈的氢氧化物,既能沉积在阳极氧化膜的孔洞中起到封闭效果,也能沉积在阳极氧化膜表面逐步形成铈盐转化膜。

不添加双氧水的情况下,铈盐转化膜很难形成,阳极氧化膜阻止腐蚀介质侵蚀的能力较差,导致腐蚀失重较高。添加适量的双氧水促进铈离子与氢氧根离子结合生成铈的氢氧化物,逐步沉积在阳极氧化膜的孔洞中以及表面,有利于形成连续且较致密的铈盐转化膜。该膜层有效延缓了腐蚀介质侵蚀,使封孔后阳极氧化膜表现出良好的耐蚀性,腐蚀失重较低。但过量的双氧水促使铈盐转化膜更快形成,这会导致膜层较疏松、致密性差,腐蚀失重增加。综上可知,最佳的双氧水浓度为 5 mL/L。

2.2 硝酸铈浓度对腐蚀失重的影响

双氧水浓度 5 mL/L、温度 45 °C、封孔时间 30 min 恒定不变,硝酸铈浓度对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响如图 2 所示。可以看出,随着硝酸铈浓度从 2.5 g/L 增加到 9.0 g/L,腐蚀失重也呈先降低

后增加的趋势。这是由于适当增加硝酸铈浓度使铈盐转化膜形成速度加快,并且有利于形成连续且较致密的铈盐转化膜,从而延缓了腐蚀介质侵蚀。但硝酸铈浓度过高时导致铈盐转化膜更快形成,其致密性降低,表现为腐蚀失重增加。综上可知,最佳的硝酸铈浓度为 5.5 g/L。

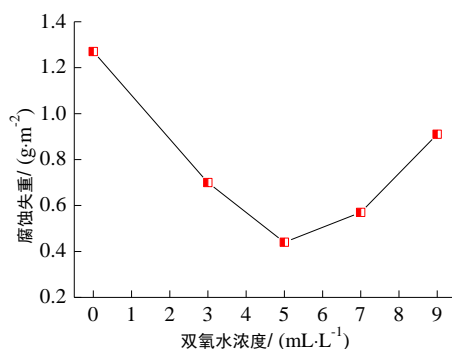


图1 双氧水浓度对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响

Fig.1 Effect of hydrogen peroxide concentration on corrosion weight loss of anodic oxide film after sealing

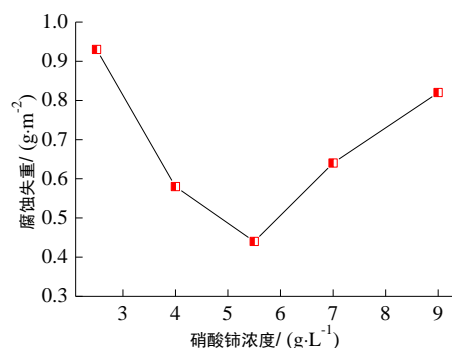


图2 硝酸铈浓度对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响

Fig.2 Effect of cerium nitrate concentration on corrosion weight loss of anodic oxide film after sealing

2.3 温度对腐蚀失重的影响

双氧水浓度 5 mL/L、硝酸铈浓度 5.5 g/L、封孔时间 30 min 恒定不变,温度对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响如图 3 所示。可以看出,随着温度从 25 °C 升高到 65 °C,腐蚀失重的变化趋势与随着双氧水浓度和硝酸铈浓度增加的变化趋势相同。当温度为 25 °C 时,由于成膜诱导期长,反应驱动力较弱,导致铈盐转化膜形成缓慢且不连续,不能有效延缓腐蚀介质侵蚀。适当提高温度使生膜诱导期缩短,铈盐转化膜形成速度加快,有利于形成连续且较致

密的铈盐转化膜,有效延缓了腐蚀介质侵蚀,增大了腐蚀阻力,从而使腐蚀失重降低。但过高的温度导致成膜反应驱动力增强,形成的铈盐转化膜较疏松、致密性下降,所以腐蚀失重增加。综上可知,最佳的温度为 45 °C。

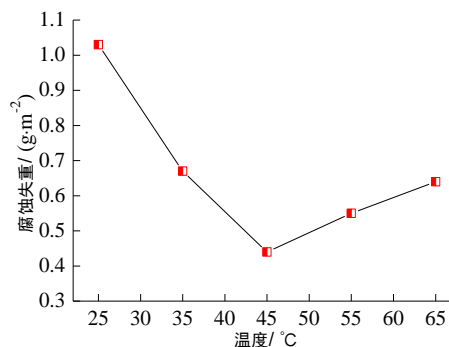


图3 温度对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响

Fig.3 Effect of temperature on corrosion weight loss of anodic oxide film after sealing

2.4 封孔时间对腐蚀失重的影响

双氧水浓度 5 mL/L、硝酸铈浓度 5.5 g/L、温度 45 °C 恒定不变,封孔时间对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响如图 4 所示。可以看出,当封孔时间为 10 min 时,腐蚀失重较高,约为 0.93 g/m²。这是由于封孔时间较短时铈离子不能较均匀扩散,虽然能够成膜但不连续、致密性差,所以腐蚀失重较高。适当延长封孔时间有利于铈离子均匀扩散,成膜反应充分,在阳极氧化膜表面形成连续且较致密的铈盐转化膜,使腐蚀介质渗透阻力增大,表现为封孔后阳极氧化膜的腐蚀失重降低。但封孔时间过长(比如 50 min)导致溶液对铈盐转化膜的腐蚀程度加重,腐蚀速度快于膜层形成速度,导致铈盐转化膜变得疏松、致密性降低,其腐蚀失重增加。

2.5 阳极氧化膜的微观形貌及性能

2.5.1 成分

封孔前后阳极氧化膜的 EDS 谱如图 5 所示。可以看出,未封孔阳极氧化膜含有 Al、O 和 S 三种元素,而封孔后阳极氧化膜含有 Al、O、S 和 Ce 四种元素,多出的 Ce 元素是在封孔过程中被引入阳极氧化膜中,其质量分数为 14.85 %。根据文献报道^[13-14],铈盐封孔过程中可能发生如下反应生成铈的氢氧化物。

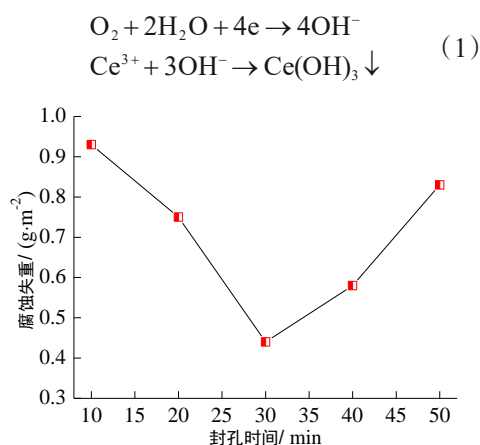
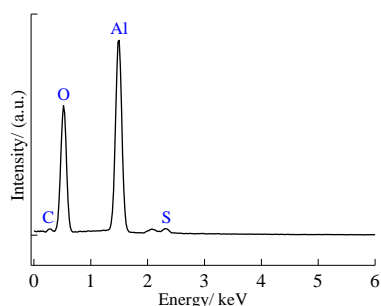
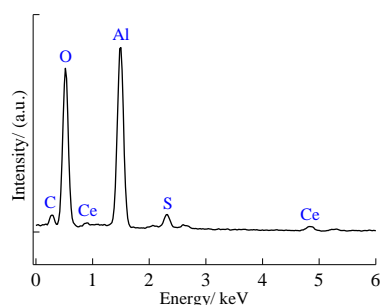


图4 封孔时间对封孔后阳极氧化膜腐蚀失重的影响

Fig.4 Effect of phosphating time on corrosion weight loss of anodic oxide film after sealing



(a) 未封孔阳极氧化膜



(b) 封孔后阳极氧化膜

图5 封孔前后阳极氧化膜的EDS谱

Fig.5 EDS spectra of anodic oxide film before and after sealing

封孔前后阳极氧化膜的XRD谱如图6所示,未封孔阳极氧化膜的谱图中显示Al、 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 相的衍射峰,说明其物相组成为Al、 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 相。封孔后阳极氧化膜的谱图中也显示Al、 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 相的衍射峰,但未显示 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 相的衍射峰,可能是 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 含量较低。虽然根据封

孔后阳极氧化膜的XRD谱未分析出 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 相,但观察EDS面扫描元素分布图(如图7所示)可知,封孔后阳极氧化膜中含有Ce元素,呈稀疏分布,证实了Ce元素在封孔过程中被引入阳极氧化膜中,推测可能以氢氧化物形式填充阳极氧化膜的孔洞。

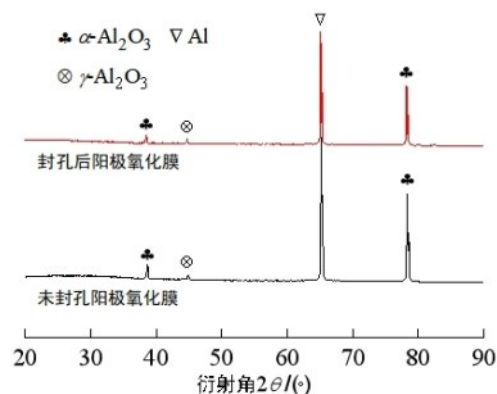


图6 封孔前后阳极氧化膜的XRD谱

Fig.6 XRD spectra of anodic oxide film before and after sealing

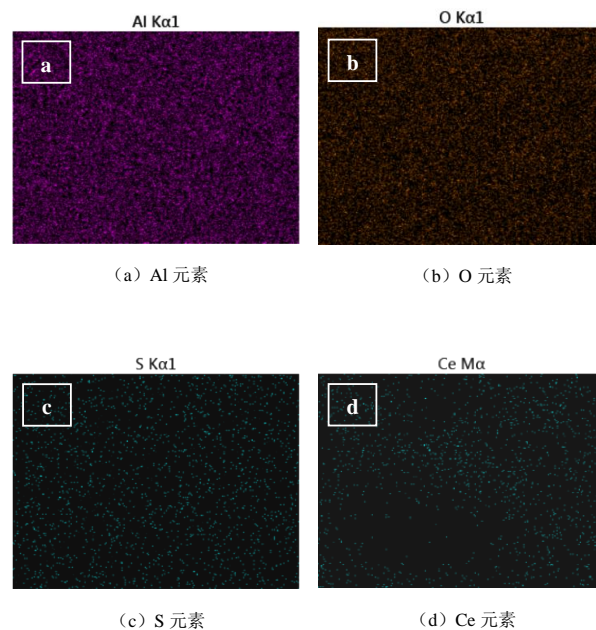


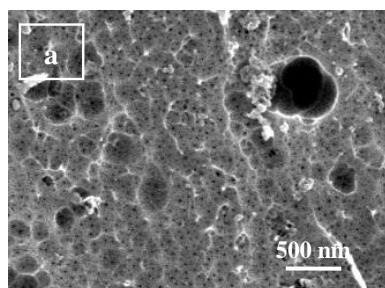
图7 封孔前后阳极氧化膜EDS面扫描元素分布图

Fig.7 EDS surface scanning element distribution of the anodic oxide film after sealing

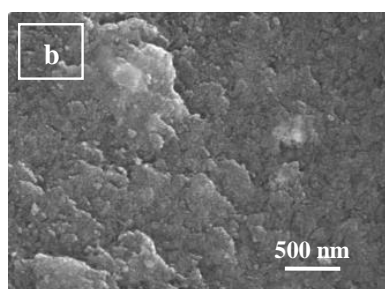
2.5.2 微观形貌

封孔前后阳极氧化膜的微观形貌如图8所示。可以看出,未封孔阳极氧化膜表面分布着很多纳米

级、裸露张开的孔洞,还有一些亚微米级的凹坑。而封孔后阳极氧化膜表面孔洞很少,较为致密,其微观形貌明显不同于未封孔阳极氧化膜。这是由于铈盐封孔过程中生成铈的氢氧化物既能填充孔洞使其封闭,同时也能沉积在阳极氧化膜表面形成一层连续且较致密的铈盐转化膜,使阳极氧化膜的致密性提高。



(a) 未封孔阳极氧化膜



(b) 封孔后阳极氧化膜

图 8 封孔前后阳极氧化膜的微观形貌

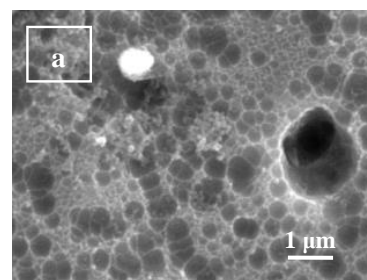
Fig.8 Micromorphology of anodic oxide film before and after sealing

封孔前后阳极氧化膜盐雾腐蚀后的微观形貌如图 9 所示。可以看出,未封孔阳极氧化膜表面的孔洞尺寸增大,还出现了很多分布密集、深浅不同的亚微米级凹坑。而封孔后阳极氧化膜表面仍然较致密,只出现了少量凹坑,但凹坑尺寸、深度与未封孔阳极氧化膜相比较小,说明封孔后阳极氧化膜表现出良好的耐蚀性。

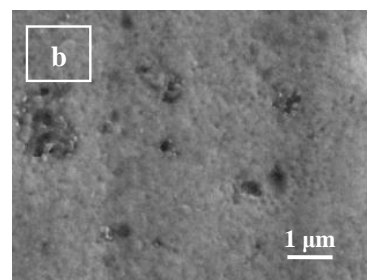
2.5.3 腐蚀失重和电化学阻抗谱

封孔后阳极氧化膜的腐蚀失重为 0.44 g/m^2 ,相比于未封孔阳极氧化膜降低了约 1.20 g/m^2 。封孔前后阳极氧化膜的电化学阻抗谱如图 10 所示,拟合等效电路如图 11 所示,其中 R_s 表示溶液电阻、 R_{ct} 表示

电荷转移电阻、 Q_f 表示膜层电阻。从图 10 看出,封孔后阳极氧化膜的容抗弧半径较大,电荷转移电阻达到 $2.57 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,相比于未封孔阳极氧化膜 ($1.52 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 增大了近一倍,说明封孔后阳极氧化膜表面电荷转移的阻力增大,腐蚀反应受到一定程度抑制。这是由于铈盐封孔过程中生成铈的氢氧化物以及铈盐转化膜,使阳极氧化膜的孔洞封闭、致密性提高,阻断了腐蚀介质渗透路径,使腐蚀阻力增大,因此封孔后阳极氧化膜表现出良好的耐蚀性。



(a) 未封孔阳极氧化膜



(b) 封孔后阳极氧化膜

图 9 封孔前后阳极氧化膜盐雾腐蚀后的微观形貌

Fig.9 Micromorphology of anodic oxide film before and after sealing after salt spray corrosion

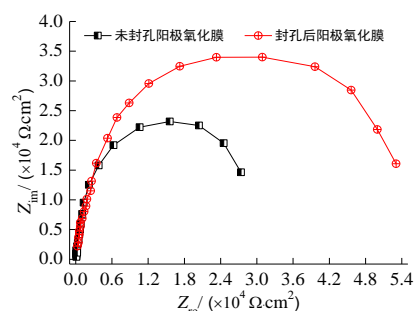


图 10 封孔前后阳极氧化膜的电化学阻抗谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopy of anodic oxide film before and after sealing

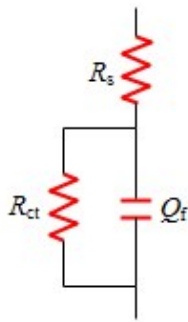


图11 拟合等效电路

Fig.11 Fitting equivalent circuit

3 结论

(1)适当增加双氧水和硝酸铈浓度、升高温度以及延长封孔时间,都有利于阳极氧化膜的孔洞较好封闭且致密性提高,使封孔后阳极氧化膜的腐蚀失重降低,耐蚀性提高。以腐蚀失重最低为优化目标,最佳的铈盐封孔工艺参数为:双氧水浓度 5 mL/L、硝酸铈浓度 5.5 g/L、温度 45 °C、封孔时间 30 min。

(2)与未封孔阳极氧化膜相比,采用最佳的铈盐封孔工艺参数封孔后阳极氧化膜的微观形貌和成分不同,Ce元素被引入且可能以氢氧化物形式填充孔洞,其表面较致密,腐蚀失重降低了约 1.20 g/m²,电荷转移电阻增大了近一倍,达到 $2.57 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表现出良好的耐蚀性,能更好地满足对于建筑铝合金装饰性和耐蚀性的要求。

参考文献

- [1] 罗兆柱. 铝合金阳极氧化膜硅烷改性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- [2] 刘军, 黄雪萍, 舒辉. 建筑铝型材宽温快速阳极氧化节能工艺及应用[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 161-164.
- [3] 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.
- [4] 陈跃良, 张杨广, 卞贵学, 等. 2A12铝合金不同阳极氧化膜在NaCl溶液中的电化学演变[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 348-356.
- [5] Wei H Y, Chen D C, Hu H W, et al. Insights into energy-efficient and eco-friendly sealing of anodic aluminum oxide film holes with alkaline earth metal salts[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2017, 7(88): 55653-55667.
- [6] Yu M L, Ma R B, Liu J H, et al. Effects of cerous nitrate sealing on corrosion resistance of adipic-sulfuric acid anodic oxide films on 2A12 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(1): 24-29.
- [7] 危灿. 铝及铝合金阳极氧化膜的封闭方法[J]. 广东化工, 2015, 42(3): 82-83.
- [8] 杨珂, 宋亮亮, 陈永来, 等. 2195铝锂合金阳极氧化膜几种封孔方式耐蚀性比较[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(6): 494-498.
- [9] 余祖孝, 郝世雄, 王莹, 等. 铝阳极氧化膜不同封孔方法的耐腐蚀性能研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(4): 35-37.
- [10] Zuo Y, Zhao P H, Zhao J M. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 166(2-3): 237-242.
- [11] 周赞. 铝合金阳极氧化膜封闭工艺及膜性能的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [12] 刘莉, 张鲲, 骆晓伟, 等. 铈盐封孔对6061铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(4): 274-278.
- [13] 王帅星, 赵晴, 杜楠, 等. 铈盐对铝合金硼酸-硫酸阳极氧化膜的封闭效应[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1132-1141.
- [14] 段立清. 铝合金阳极氧化膜的稀土封闭技术的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.