

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.005

## 阳极氧化和封孔处理改善铝合金表面性能的研究

孙文明<sup>1\*</sup>, 闫晟煜<sup>2</sup>

(1. 浙江农业商贸职业学院 汽车技术系, 浙江 绍兴 312000;

2. 长安大学 汽车学院, 陕西 西安 710064)

**摘要:** 为了改善铝合金表面耐腐蚀性能和抗污染性能, 采用阳极氧化工艺对铝合金预先表面处理, 然后通过氟钛酸铵封孔使其具有光催化活性。表征了不同类型铝合金试样的微观形貌和表面成分, 并测试了表面水滴接触角、极化曲线以及对亚甲基蓝的降解率。结果表明: 阳极氧化后铝合金表面仍然呈亲水性且无光催化活性, 抗污染性能较差。氟钛酸铵封孔反应产物可以封堵微孔提高阳极氧化膜的致密性, 并且使铝合金表面具有疏水特性和光催化活性, 能够隔离腐蚀介质延缓腐蚀发展, 同时在光催化作用下降解有机污染物, 从而改善铝合金表面耐腐蚀性能和抗污染性能。

**关键词:** 润湿性; 耐腐蚀性能; 抗污染性能; 阳极氧化; 氟钛酸铵封孔

中图分类号: TQ153.6 文献标识码: A

## Study on Improvement of Surface Properties of Aluminum Alloy by Anodic Oxidation and Sealing Treatment

SUN Wenming<sup>1\*</sup>, YAN Shengyu<sup>2</sup>

(1. Department of Automotive Technology, Zhejiang Agricultural Business College, Shaoxing 312000, China; 2. College of Automobile, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** Aluminum alloy was treated by anodic oxidation and then sealed with ammonium fluorotitanate having photocatalytic activity in order to improve its surface corrosion resistance and antifouling property. The microstructure and surface components of different types of aluminum alloy sample were characterized, and the contact angle of water droplet, polarization curves and degradation rate to methylene blue were also tested. The results showed that the aluminum alloy after anodic oxidation still present hydrophilicity and has no photocatalytic activity, and its antifouling property was poor. The reaction products generated during sealing with ammonium fluorotitanate can fill micropores and improve the compactness of anodic oxide film, and make aluminum alloy having hydrophobic property and photocatalytic activity. It can isolate the corrosive medium and delay the corrosion development, and degrade the organic pollutants under photocatalytic action, thus improve surface corrosion resistance and antifouling property of aluminum alloy.

**Keywords:** wettability; corrosion resistance; antifouling property; anodic oxidation; sealing with ammonium fluorotitanate

收稿日期: 2021-08-19

修回日期: 2021-09-24

作者简介: 孙文明(1985—), 硕士, 讲师, 主要研究方向: 机械工程、车辆CAD/CAE、表面工程等,  
email: KKlldw@163.com

基金项目: 2021年浙江省教育厅一般科研项目(Y202145955)

铝合金广泛应用于汽车、船舶、化工、航空航天等领域,是制造轻质构件理想的材料<sup>[1-3]</sup>。然而,铝合金处在潮湿、氯离子沉降、有机污染物含量较高的环境中易发生点蚀和表面结垢,影响构件使用寿命。针对此问题,采取措施改善铝合金表面性能具有重要意义,有利于进一步其拓宽应用范围。

阳极氧化是最常用的铝合金表面处理工艺,生成的阳极氧化膜能有效改善铝合金表面耐腐蚀性能。但阳极氧化膜呈多孔状、吸附性较强,当处在较为苛刻的环境中其耐腐蚀性能和抗污染性能难以满足应用要求。因此,有必要进行封孔处理进一步改善阳极氧化膜的耐腐蚀性能<sup>[4-7]</sup>。另外,通过封孔引入具有光催化活性的钛化合物<sup>[8-9]</sup>,可以在光催化作用下降解有机污染物,改善阳极氧化膜的抗污染性能。

迄今为止,多数研究者只关注改善铝合金表面耐腐蚀性能,很少关注如何改善铝合金表面抗污染性能。实际上,改善抗污染性能对于拓宽铝合金的应用范围也至关重要。笔者采用阳极氧化工艺对铝合金预先表面处理改善耐腐蚀性能,然后通过氟钛酸铵封孔使其具有光催化活性改善抗污染性能。

## 1 实验

### 1.1 材料、试剂与仪器

材料:尺寸为40 mm×24 mm×1 mm的2A12铝合金板,翎弘金属材料(上海)有限公司生产。

试剂:氢氧化钠、碳酸钠、硝酸、浓硫酸、草酸和氯化钠,以上试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;工业去离子水,国标一级,东莞市仟净环保设备有限公司生产。

仪器:Inspect F50型扫描电镜,美国FEI公司生产;AZtec X-Max 50型能谱仪,英国牛津仪器公司生产;CHI660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;SZ-CAMD3型全自动接触角测量仪,上海轩准仪器有限公司生产。

### 1.2 阳极氧化和封孔处理

铝合金试样依次用1000#、2000#的碳化硅砂纸打磨,然后用氢氧化钠(40 g/L)和碳酸钠(15 g/L)混合溶液加热到50℃浸泡10 min除油。再用无水乙醇超声波清洗、20%的硝酸浸泡除灰,最后用去离子水清洗。吹干后涂硅橡胶封装,留出20 mm×20 mm的空白区域。

阳极氧化:经过上述处理的铝合金试样浸入混合酸电解液中进行阳极氧化,电解液成分及工艺参数为:浓硫酸120 g/L、草酸40 g/L、温度(20±1)℃、电流密度2.5 A/dm<sup>2</sup>、氧化时间50 min。采用RDX-PWH型阳极氧化电源,达到设定时间后停止阳极氧化。

封孔处理:用去离子水清洗铝合金试样,然后在氟钛酸铵溶液(35 g/L)中浸泡40 min进行封孔处理,溶液温度控制在50±1℃。

### 1.3 微观形貌表征与表面性能测试

采用扫描电镜观察不同类型铝合金试样的微观形貌,设置加速电压10 kV,放大30000倍。同时采用能谱仪分析不同类型铝合金试样的表面成分,设置扫描模式为面扫描,得到EDS能谱。

采用接触角测量仪测试不同类型铝合金试样表面水滴接触角,进而评价其润湿性。水滴体积为5 μL,在试样表面任意选3个不同位置,测试结果取平均值。

采用电化学工作站测试极化曲线,以3.5%氯化钠溶液作为腐蚀介质,铂电极、饱和甘汞电极和封装后的不同类型铝合金试样分别作为辅助电极、参比电极、工作电极。扫描速率为1 mV/s,电位范围相对于开路电位±250 mV。根据测试数据拟合得到腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ )和极化电阻( $R_p$ ),这些参数都可以作为耐腐蚀性能的评价依据。

配制1 L质量浓度为10 mg/L的亚甲基蓝溶液,等分成4份分别用烧杯盛放,将不同类型铝合金试样浸泡在溶液中。烧杯都放置于暗箱中,使用紫外光源照射,每隔30 min采用UV2550型分光光度计测定在663 nm波长下溶液的吸光度,并根据如下公式计算不同类型铝合金试样对亚甲基蓝的降解率:

$$D = \frac{A_{\text{初}} - A_{\text{终}}}{A_{\text{初}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $D$ 表示亚甲基蓝降解率, $A_{\text{初}}$ 、 $A_{\text{终}}$ 分别表示溶液的初始吸光度、终点吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌和表面成分

不同类型铝合金试样的微观形貌如图1所示。从图1(a)看出,未处理铝合金表面除了打磨痕迹,总体上较平整。从图1(b)看出,阳极氧化后铝合金表面形成一层多孔状阳极氧化膜,局部放大发现阳

极氧化膜的微孔较均一,孔径约为40 nm。微孔的形成是由于电解液对阳极氧化膜具有腐蚀溶解作用,成膜过程与膜层溶解同时进行。从图1(c)看出,经过阳极氧化和氟钛酸铵封孔后表面微孔较少,但形成了不规则凸起,尺寸为微米和亚微米级。根据文献报道<sup>[10]</sup>,氟钛酸铵封孔过程中发生以下反应(见方程式(2)、(3))生成TiO<sub>2</sub>、Ti(OH)<sub>2</sub>和Ti(OH)<sub>4</sub>,钛氧化物主要附着在阳极氧化膜表面,钛氢氧化物则沉积在微孔中起到填充作用,将大部分微孔封堵,从而提高阳极氧化膜的致密性。但与此同时,钛氢氧化物可能沉积不均匀导致局部形成了不规则凸起。

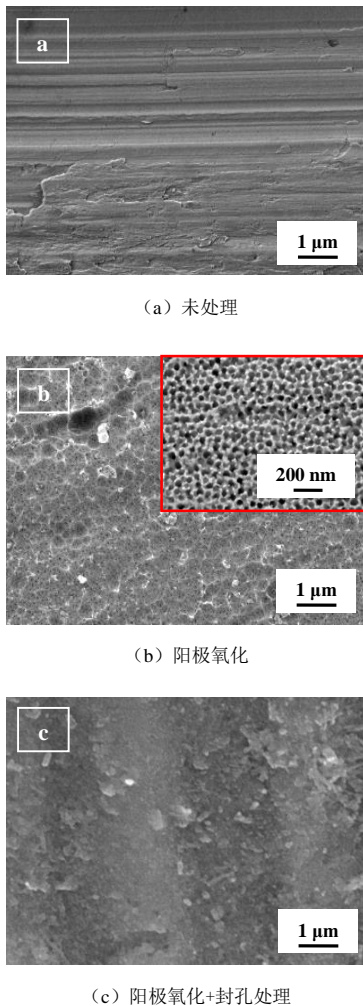
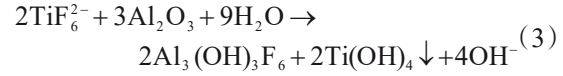
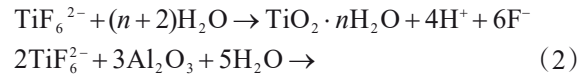


图1 不同类型铝合金试样的微观形貌

Fig.1 Microstructure of different types of aluminum alloy sample



不同类型铝合金试样的EDS能谱如图2所示。由图2可知,阳极氧化和修饰处理对铝合金表面成分有显著影响。未处理铝合金的表面成分主要为Al元素,而阳极氧化后铝合金的表面成分为Al、O和S元素,其中Al和O元素源于铝合金在外加电压下发生氧化反应生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,见方程式(4),S元素则源于电解液中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>参与了形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的反应<sup>[11]</sup>,见方程式(5)、(6)。经过阳极氧化和氟钛酸铵封孔后的表面成分除Al、O和S元素以外,还有Ti元素,新增加的元素源于封孔过程中阳极氧化膜与氟钛酸铵反应生成钛氧化物、钛氢氧化物以及铝碱金属氟化物,印证了上述分析的合理性。

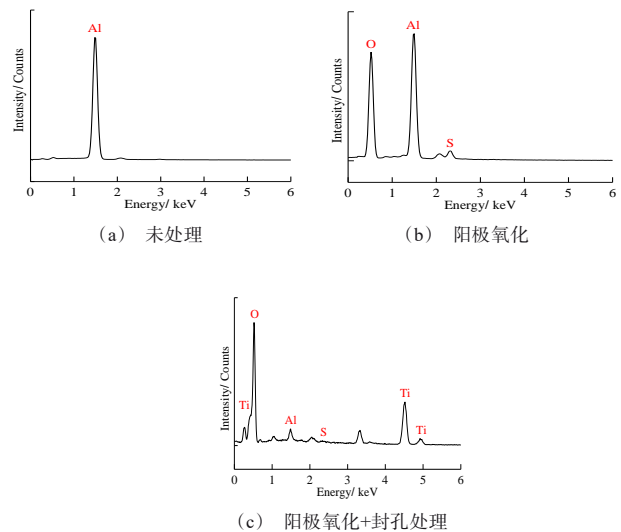
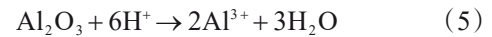
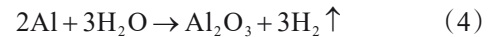


图2 不同类型铝合金试样的EDS能谱

Fig.2 EDS spectrum of different types of aluminum alloy sample

## 2.2 表面润湿性

不同类型铝合金试样表面水滴接触角如图3所示。由图3可知,阳极氧化和修饰处理对铝合金表面润湿性也有显著影响。未处理铝合金表面水滴接触角仅为29.7°,呈亲水性,容易被水润湿。阳极氧

化后铝合金表面水滴接触角增加到 $50.8^\circ$ ,但仍然呈亲水性。经过阳极氧化和氟钛酸铵封孔后,水滴接触角进一步增加,接近 $120^\circ$ ,表面由亲水性转变为疏水性,不易被水润湿。这是由于封孔处理后表面形成了不规则凸起,呈现凹凸不平的粗糙结构,凸起对水滴起到支撑作用<sup>[12-13]</sup>,凹槽能俘获空气减少了水滴与膜层表面接触面积,此时试样表面实际上是由空气、凸起和凹槽组成的复合界面,从而改善表面润湿性。

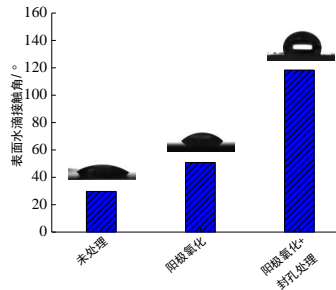


图3 不同类型铝合金试样表面水滴接触角

Fig.3 Contact angle of water droplet on the surface of different types of aluminum alloy sample

### 2.3 耐腐蚀性能

不同类型铝合金试样的极化曲线如图4所示,相应的腐蚀电位和腐蚀电流密度通过塔菲尔外推法得到表1。未处理铝合金的腐蚀电位为 $-0.535\text{ V}$ ,腐蚀电流密度为 $8.284 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 。阳极氧化后铝合金的腐蚀电位正移到 $-0.496\text{ V}$ ,腐蚀电流密度降低到 $2.166 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ ,说明阳极氧化后铝合金的耐腐蚀性能明显改善,原因是生成的阳极氧化膜起到隔离腐蚀介质的作用,避免铝合金与腐蚀介质直接接触,从而对铝合金起到一定的腐蚀防护作用。阳极氧化和氟钛酸铵封孔后,腐蚀电位正移到 $-0.471\text{ V}$ ,腐蚀电流密度降低到 $4.763 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 。由于氟钛酸铵封孔生成钛氢氧化物起到填充封堵微孔的作用,提高了阳极氧化膜的致密性,有效阻碍腐蚀介质沿着微孔渗透,切断了腐蚀路径,从而延缓铝合金的腐蚀倾向,使耐腐蚀性能进一步改善。另外,经过阳极氧化和氟钛酸铵封孔后表面呈疏水性,能够抑制水、氧气和氯离子引起的电化学反应<sup>[14]</sup>,也有利于改善铝合金表面耐腐蚀性能。

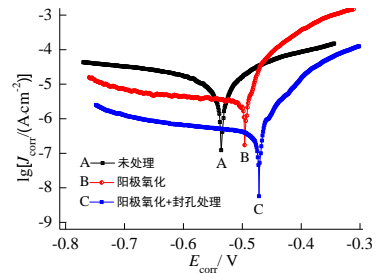


图4 不同类型铝合金试样的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of different types of aluminum alloy sample

表1 极化曲线拟合结果

Tab.1 Polarization curves fitting results

不同类型铝合金试样	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
未处理	$-0.535$	$8.284 \times 10^{-6}$
阳极氧化	$-0.496$	$2.166 \times 10^{-6}$
阳极氧化+封孔处理	$-0.471$	$4.763 \times 10^{-7}$

### 2.4 抗污染性能

亚甲基蓝溶液吸光度曲线如图5所示。未处理铝合金试样和阳极氧化后铝合金试样在亚甲基蓝溶液中浸泡2 h,溶液的吸光度变化幅度很小。说明铝合金不具有光催化活性,且阳极氧化不会改变该情况。而经过阳极氧化和氟钛酸铵封孔后的试样,在亚甲基蓝溶液中浸泡2 h内吸光度明显降低,说明阳极氧化和封孔处理使铝合金表面具有光催化活性,能够降解亚甲基蓝,从而导致溶液的吸光度降低。

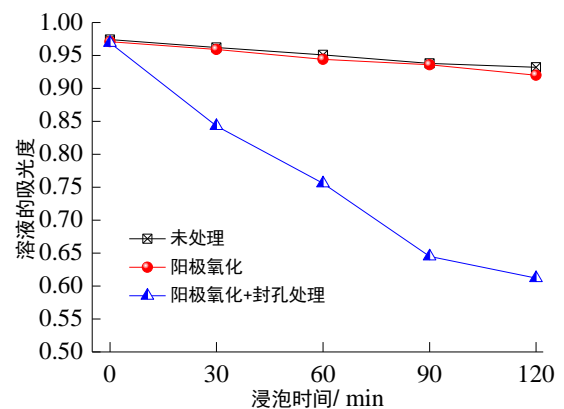


图5 亚甲基蓝溶液的吸光度曲线

Fig.5 Absorbance curve of methylene blue solution

不同类型铝合金试样对亚甲基蓝的降解率如图6所示。由图6可知,未处理铝合金试样和阳极氧化后铝合金试样对亚甲基蓝的降解率很低,均在6%以内。说明铝合金在光催化作用下降解有机污染物的能力很弱,即抗污染性能差,并且阳极氧化难以改善铝合金表面抗污染性能。经过阳极氧化和氟钛酸铵封孔后的铝合金试样,对亚甲基蓝的降解率提高到36.8%。这是由于氟钛酸铵封孔过程中生成具有光催化活性的钛氧化物和钛氢氧化物,能在光催化作用下降解亚甲基蓝<sup>[15-16]</sup>,使其浓度降低,从而改善铝合金表面抗污染性能。

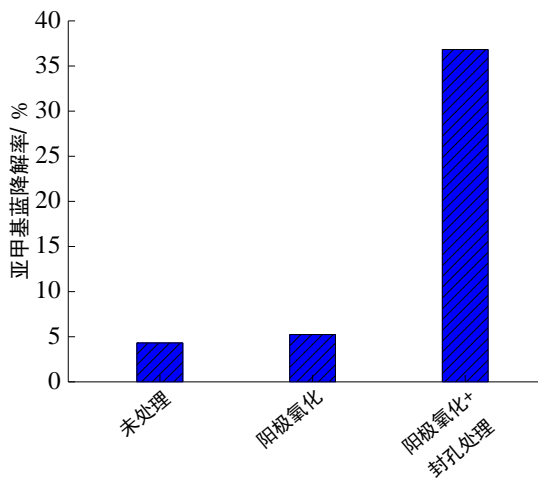


图6 不同类型铝合金试样对亚甲基蓝的降解率

Fig.6 Degradation rate of different types of aluminum alloy sample to methylene blue

### 3 结论

(1)阳极氧化形成孔径较均一、排列紧密的多孔状阳极氧化膜,可以改善铝合金表面耐腐蚀性能。但阳极氧化膜不具有光催化活性,对亚甲基蓝的降解率很低,难以改善铝合金表面抗污染性能。

(2)阳极氧化和氟钛酸铵封孔使铝合金表面具有疏水特性和光催化活性,能够隔离腐蚀介质,有效抑制腐蚀电化学反应延缓腐蚀发展,同时在光催化作用下降解有机污染物,同时改善铝合金表面耐腐蚀性能和抗污染性能。

### 参考文献

[1] Liu X J, Gao J C, Li C, et al. Investigation on precision warm hydroforming with independent circumferential

pressure of high-performance aluminum alloy parts with special-shaped bottom[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, (109): 201-213.

[2] 胡斌. 汽车行业发展对轻质结构部件的需求与展望[J]. 精密成形工程, 2020, 12(3): 120-124.

[3] Yin H, Liu J, Yang F. Hybrid structure design of lightweight robotic arms based on carbon fiber reinforced plastic and aluminum alloy[J]. IEEE Access, 2019(7): 64932-64945.

[4] 庞晓旭, 何青竹, 李梦凯, 等. AL5252 铝合金阳极氧化及封孔处理后的性能[J]. 材料保护, 2019, 52(3): 84-87.

[5] 尤媛, 曲凤娇, 肖宝靓, 等. 铝合金阳极氧化膜封孔质量检验方法的对比研究[J]. 铝加工, 2019(4): 38-41.

[6] Jo H, Lee S, Kim D, et al. Low temperature sealing of anodized aluminum alloy for enhancing corrosion resistance[J]. Materials, 2020, 13(21): 4904.

[7] Zhang Y G, Chen Y L, Bian G X, et al. Electrochemical behavior and corrosion mechanism of anodized 7B04 aluminum alloy in acid NaCl environments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021(886): 161231.

[8] 张欣宇, 李荣先, 王臻, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的结构及光催化性能[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(1): 12-15.

[9] 邢俊恒, 夏正斌, 张燕红, 等. 阳极氧化参数对TiO<sub>2</sub>薄膜结晶行为影响的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 592-598.

[10] 黄允芳, 蔡锡昌. 采用氟钛酸盐封闭阳极氧化铝型材的研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(6): 15-17.

[11] 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.

[12] 徐雷秋, 万晓峰, 董菁, 等. 盐酸-激光复合刻蚀+SA修饰制备镁合金表面超疏水结构的耐腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2019, 43(10): 6-10.

[13] 张拓, 阮军. 荷叶疏水机理与仿乳突固体颗粒在超疏水涂层中的应用研究进展[J]. 涂料工业, 2019, 49(7): 81-87.

[14] 李玉峰, 高文博, 史凌志, 等. 超疏水涂层的制备及其对Mg-Li合金的防腐性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 1-9.

[15] 李芳. 钴钛氧化物异质结的构筑及光催化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.

[16] Oh W C, Choi J G, Zhang F J, et al. Synthesis of expanded graphite-titanium oxide composite and its photocatalytic performance[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2010, 47(3): 210-215.