

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.05.008

## 锆盐封孔对建筑铝合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响

高培云

(山西工程科技职业大学, 山西 晋中 030619)

**摘要:** 为了改善建筑常用6463铝合金的耐蚀性能,在其表面制备阳极氧化膜,然后采用氟锆酸钾溶液对阳极氧化膜进行封孔处理。研究了锆盐封孔对阳极氧化膜的微观形貌、表面成分和耐蚀性能的影响,并与沸水封孔和镍盐封孔进行了对比。结果表明:锆盐封孔对阳极氧化膜微观形貌的改善效果明显好于沸水封孔,阳极氧化膜中引入Zr元素,质量分数约为19.35%。锆盐封孔阳极氧化膜表面较平整致密,粗糙度为0.296  $\mu\text{m}$ ,其耐蚀性能与镍盐封孔阳极氧化膜接近,明显好于沸水封孔阳极氧化膜。锆盐封孔具有双重封孔效果,可以有效抑制腐蚀过程,使阳极氧化膜的腐蚀电位正移约103 mV,腐蚀电流密度降低了超过一个数量级,腐蚀失重降低到0.48 g/m<sup>2</sup>。

**关键词:** 阳极氧化膜;建筑铝合金;锆盐封孔;无镍封孔;耐蚀性能

**中图分类号:** TG174

**文献标识码:** A

## Effect of Zirconium Salt Sealing on Corrosion Resistance of Anodic Oxide Film on Aluminium Alloy Used in Construction

GAO Peiyun

(Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030619, China)

**Abstract:** In order to improve the corrosion resistance of 6463 aluminum alloy which is commonly used in construction, an anodic oxide film was prepared on its surface, and then the anodic oxide film was sealed with potassium fluorozirconate solution. The effects of zirconium salt sealing on the microstructure, surface composition and corrosion resistance of anodic oxide film were studied, and compared with boiling water sealing and nickel salt sealing. The results showed that zirconium salt sealing has a better effect on the improvement of the microstructure of the anodic oxide film than that of boiling water sealing, and Zr element was introduced into the anodic oxide film, its mass fraction was about 19.35%. The surface of zirconium salt sealed anodic oxide film is flat and compact, and the roughness is 0.296  $\mu\text{m}$ . Its corrosion resistance is close to that of nickel salt sealed anodic oxide film, which is obviously better than that of boiling water sealed anodic oxide film. Zirconium salt sealing has double sealing effect, which can effectively inhibit the corrosion process, move the corrosion potential of anodic oxide film forward by about 103 mV, reduce the corrosion current density by more than one order of magnitude, and reduce the corrosion weight loss to 0.48 g/m<sup>2</sup>.

**Keywords:** anodic oxide film; aluminium alloy used in construction; zirconium salt sealing; nickel-free sealing; corrosion resistance

收稿日期: 2021-10-25

修回日期: 2021-12-27

作者简介: 高培云(1979—),女,硕士,讲师,主要研究方向:建筑工程材料、腐蚀与防护等,email:gao\_0351@126.com

基金项目: 山西省教育科学十三五规划2019年度规划课题(GH-20190130)

阳极氧化广泛应用于建筑铝合金表面处理,达到装饰效果的同时提高建筑铝合金的耐蚀性能<sup>[1-2]</sup>。但由于阳极氧化膜具有独特的多孔结构,为了满足使用要求,通常进行封孔处理。目前普遍采用沸水封孔、重铬酸盐封孔和镍盐封孔等工艺<sup>[3-6]</sup>,其中重铬酸盐封孔质量很好,但因严重污染环境和危害人体健康已被限制使用。镍盐封孔质量也较好,但使用的溶液含有重金属镍离子,也会危害人体健康。相比较而言,沸水封孔无污染,但封孔质量不理想。因此,探索封孔质量较好的无镍封孔工艺,在保证阳极氧化膜耐蚀性能的同时满足环保要求具有重要意义。

近年来研究发现,锆盐封孔使用低污染性溶液且不含镍离子,封孔效果较好<sup>[7-8]</sup>,有望成为一种满足当前环保要求且具有应用前景的无镍封孔工艺。鉴于目前相关研究很少,本文研究锆盐封孔对建筑常用6463铝合金表面阳极氧化膜的微观形貌、表面成分和耐蚀性能的影响,并与沸水封孔和镍盐封孔质量进行对比,以期锆盐封孔工艺在阳极氧化膜封孔中推广应用提供实验依据。

## 1 实验方法

实验选用6463铝合金试片,尺寸为40 mm×22 mm×2 mm。试片经过抛光、碱洗除油(氢氧化钠45 g/L,2 min)、去离子冲洗、除灰(体积分数25%的硝酸,30 s)、去离子水冲洗和冷风吹干处理后,立即浸入电解液中进行阳极氧化。电解液成分为:硫酸180 g/L,工艺参数为:电流密度2 A/dm<sup>2</sup>、温度25℃、阳极氧化时间50 min。

采用氟锆酸钾溶液(氟锆酸钾20 g/L、有机醇类化合物2 g/L)对阳极氧化膜封孔处理,以下简称锆盐封孔,温度控制在50℃、封孔时间为30 min。另外,分别采用沸腾的去离子水、醋酸镍溶液(醋酸镍5 g/L、表面活性剂4 mL/L、缓冲剂和分散剂适量,65℃)封孔阳极氧化膜作为对照,以下简称沸水封孔、镍盐封孔,封孔时间与锆盐封孔相同。

## 2 性能测试

采用JSUPRA55型扫描电子显微镜观察封孔前后阳极氧化膜的微观形貌,并用配备的能谱仪对阳极氧化膜进行面扫描,得到表面成分及元素分布。采用Form Talysurf PGI 830型表面轮廓仪测量封孔

前后阳极氧化膜的表面轮廓曲线,并拟合得到表面粗糙度。

采用PARSTAT 2273型电化学工作站测试封孔前后阳极氧化膜的极化曲线和Nyquist谱,铂片和饱和甘汞电极分别作为辅助电极、参比电极,腐蚀介质为质量分数3.5%的氯化钠溶液。极化曲线扫描速率为1 mV/s,测试电位范围为开路电位下-250 mV到+250 mV, Nyquist谱扫描范围为100 kHz~10 mHz。采用塔菲尔外推法拟合极化曲线得到腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻,采用ZSimpWin软件拟合Nyquist谱得到电荷转移电阻,根据这些参数评价封孔前后阳极氧化膜的耐蚀性能。另外,根据GB/T 10125—2012进行盐雾实验,实验时间96 h,采用FA2004B型电子天平称取实验前后试样质量,求差值得到封孔前后阳极氧化膜的腐蚀失重。并采用扫描电子显微镜观察封孔前后阳极氧化膜的腐蚀形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微观形貌

图1(a)为未封孔阳极氧化膜的微观形貌。可见未封孔阳极氧化膜表面存在许多微孔,大小较均一、排布紧密,还有一些尺寸较大、不规则的坑洞。分析认为,微孔的形成主要是硫酸电解液的腐蚀溶解作用所致,坑洞的形成可能是夹杂在阳极氧化膜中的杂质因腐蚀溶解作用而剥落。图1(b)为沸水封孔阳极氧化膜的微观形貌,可见沸水封孔阳极氧化膜表面微孔很少,但出现了不规则凸起物。沸水封孔过程中发生水合反应(反应式(1))生成勃姆体氧化铝 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{AlOOH})]$ <sup>[9-10]</sup>,沉积在阳极氧化膜的微孔中,吸水膨胀其体积增大从而封堵微孔。然而,影响沸水封孔的因素较多,导致生成的勃姆体氧化铝沉积不均匀,在阳极氧化膜表面集中堆积形成了不规则凸起物。图1(c)为镍盐封孔阳极氧化膜的微观形貌,可见镍盐封孔阳极氧化膜表面呈网格状,微孔很少,但存在很多形状相似的坑洞,这些坑洞并非阳极氧化膜本身的坑洞,而是镍盐封孔阳极氧化膜所具有的独特形貌特征。图1(d)为锆盐封孔阳极氧化膜的微观形貌,可见锆盐封孔阳极氧化膜表面微孔也很少,但存在一些孔洞和类似胞状凸起。

不同于沸水封孔,锆盐封孔过程中除了发生水

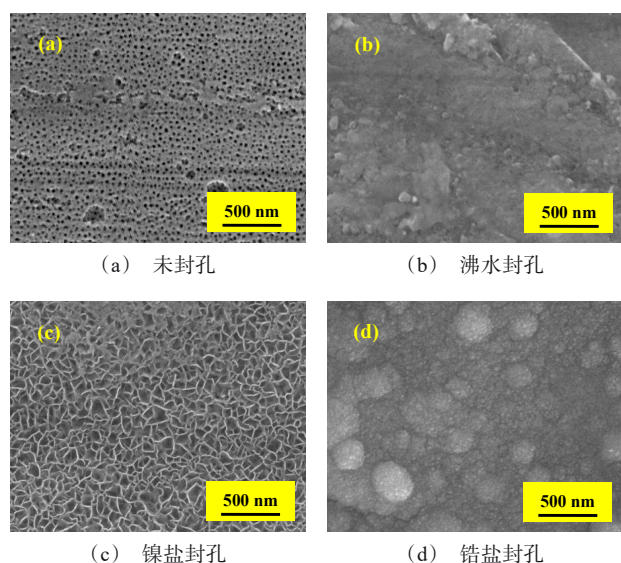
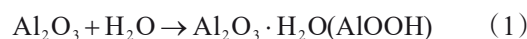


图1 封孔前后阳极氧化膜的微观形貌

Fig.1 Micro morphology of anodic oxide film before and after sealing

合反应生成勃姆体氧化铝,阳极氧化膜与氟锆酸钾溶液还可能发生如下反应(反应式(2)和(3))<sup>[11-12]</sup>,反应产物沉积在阳极氧化膜表面的微孔中也起到封孔作用。可以说锆盐封孔机理与镍盐封孔类似,都具有双重封孔效果,因此锆盐封孔对阳极氧化膜微观形貌的改善效果明显好于沸水封孔,封孔后阳极氧化膜表面较平整致密。



封孔前后阳极氧化膜的表面轮廓曲线如图2所示。

从图2可见未封孔阳极氧化膜表面凹凸起伏较大,峰谷都较突出。这是由于未封孔阳极氧化膜表面存在许多微孔和一些不规则的凹坑,从微观上看

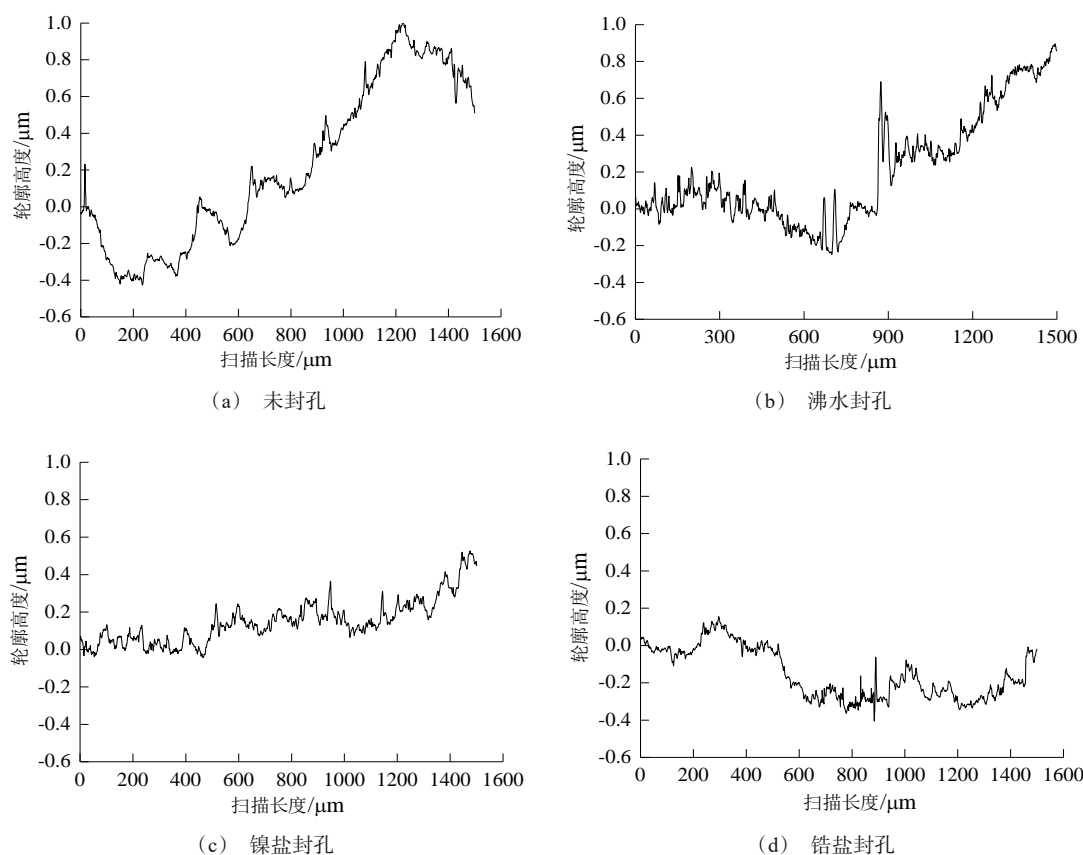


图2 封孔前后阳极氧化膜的表面轮廓曲线

Fig.2 Surface profile curve of anodic oxide film before and after sealing

凹凸不平。沸水封孔阳极氧化膜、镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封闭阳极氧化膜表面凹凸起伏程度降低,这证实了封孔后阳极氧化膜表面趋于平整致密,尤其是镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封孔阳极氧化膜,表面轮廓更平缓。这是由于锆盐封孔和镍盐封孔都具有双重封孔效果,可以更好的封堵阳极氧化膜的微孔和坑洞,使表面凹凸起伏降低,致密性提高。

根据轮廓曲线拟合得到未封孔阳极氧化膜、沸水封孔阳极氧化膜、镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封闭阳极氧化膜的粗糙度分别为 0.472、0.405、0.274 和 0.296  $\mu\text{m}$ 。粗糙度反映被测表面微观状况,是检测表面形貌质量的主要依据<sup>[13-14]</sup>。锆盐封孔阳极氧化膜的粗糙度明显低于沸水封孔阳极氧化膜,且与镍盐封孔阳极氧化膜相差不大,表明锆盐封孔阳极氧化膜表面较平整致密,证实了锆盐封孔对阳极氧化膜微观形貌的改善效果明显好于沸水封孔,与前文分析得出的结论一致。

### 3.2 表面成分及元素分布

封孔前后阳极氧化膜的表面成分如表 1 所示。可知未封孔阳极氧化膜主要含有 Al、O 和 S 元素,经沸水封孔后阳极氧化膜的表面成分未发生变化,但是经镍盐封孔和锆盐封孔后,阳极氧化膜中除了上述三种元素还检测到 Ni 元素和 Zr 元素,这证实了 Ni 和 Zr 元素通过封孔被引入阳极氧化膜中,与上述分析结果相吻合。

表 1 封孔前后阳极氧化膜的表面成分

Tab.1 Surface components of anodic oxide film before and after sealing

不同阳极氧化膜	质量分数/%				
	Al	O	S	Ni	Zr
未封孔	45.17	48.85	5.98	无	无
沸水封孔	37.92	58.91	3.17	无	无
镍盐封孔	30.34	54.56	3.08	12.02	无
锆盐封孔	26.42	52.85	1.38	无	19.35

图 3 为锆盐封孔阳极氧化膜面扫描结果。可见 Al 和 O 元素含量较高,表明锆盐封孔阳极氧化膜也是以 Al 和 O 元素为主要成分,Zr 元素在阳极氧化膜表面含量较低,但未发生明显的团聚现象,表明阳极氧化膜与氟锆酸钾反应生成的氢氧化锆沉积较均匀。

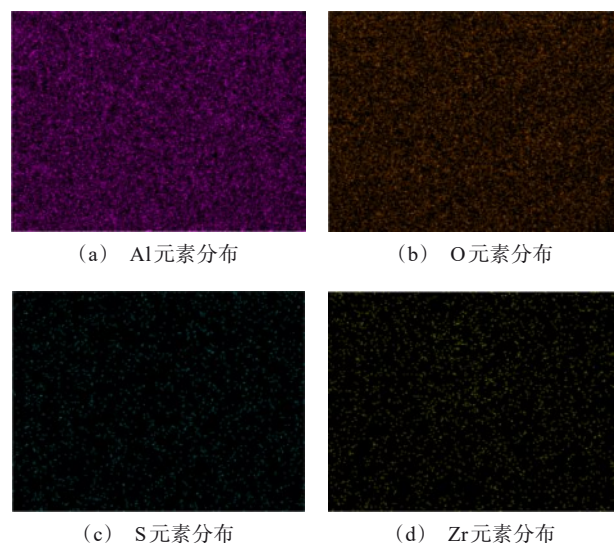


图 3 锆盐封孔阳极氧化膜面扫描结果

Fig.3 Surface scanning results of zirconium salt sealed anodic oxide film

### 3.3 耐蚀性能

#### 3.3.1 极化曲线分析

图 4 为封孔前后阳极氧化膜的极化曲线。可知未封孔阳极氧化膜的腐蚀电位( $\varphi_{\text{corr}}$ )最负,其腐蚀倾向较强,容易被腐蚀。沸水封孔阳极氧化膜、镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封孔阳极氧化膜的腐蚀电位较未封孔阳极氧化膜都发生正移,表明封孔后阳极氧化膜的腐蚀倾向减弱,腐蚀难度增大。

封孔前后阳极氧化膜的极化曲线拟合结果如表 2 所示。可知沸水封孔阳极氧化膜的腐蚀电流密度

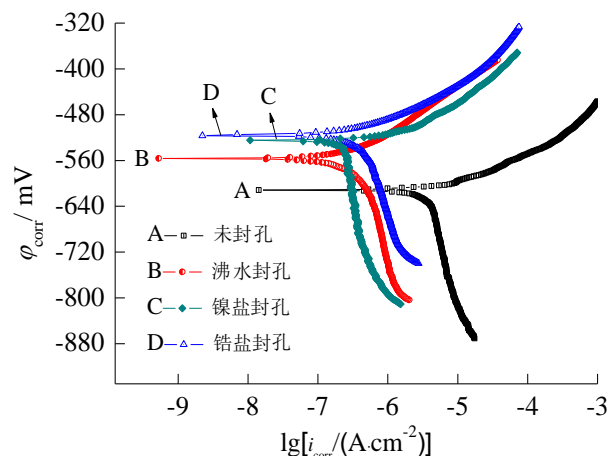


图 4 封孔前后阳极氧化膜的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of anodic oxide film before and after sealing

( $i_{\text{corr}}$ )比未封孔阳极氧化膜降低了不到1个数量级,极化电阻提高了约6倍,而镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封孔阳极氧化膜的腐蚀电流密度比未封孔阳极氧化膜降低了超过1个数量级,分别为 $3.25 \times 10^{-7}$ 和 $3.04 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ,极化电阻分别提高到 $2.89 \times 10^4$ 和 $3.02 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。综合极化曲线拟合结果,锆盐封孔阳极氧化膜的腐蚀电流密度、极化电阻与镍盐封孔阳极氧化膜相差不大,表明锆盐封孔可以有效降低阳极氧化膜在3.5%氯化钠溶液中的腐蚀速率,对阳极氧化膜耐蚀性能的改善效果好于沸水封孔,且与镍盐封孔相当。这是由于锆盐封孔机理与镍盐封孔类似,也具有双重封孔效果,生成勃姆体氧化铝和氢氧化锆较好的封堵阳极氧化膜的微孔和坑洞,使表面致密性提高,从而有效抑制电化学腐蚀。

表2 封孔前后阳极氧化膜的极化曲线拟合结果

Tab.2 Fitting results of polarization curve of anodic oxide film before and after sealing

不同阳极氧化膜	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	极化电阻/ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
未封孔	-611.5	$5.14 \times 10^{-6}$	$2.63 \times 10^3$
沸水封孔	-556.2	$6.83 \times 10^{-7}$	$1.64 \times 10^4$
镍盐封孔	-512.4	$3.25 \times 10^{-7}$	$2.89 \times 10^4$
锆盐封孔	-508.7	$3.04 \times 10^{-7}$	$3.02 \times 10^4$

### 3.3.2 Nyquist谱分析

图5为封孔前后阳极氧化膜的Nyquist谱。可见沸水封孔阳极氧化膜的容抗弧半径较未封孔阳极氧化膜增大,电荷转移电阻提高到 $2468.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封孔阳极氧化膜的容抗弧半径更大,电荷转移电阻分别达到 $2987.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $3019.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,都高于沸水封孔阳极氧化膜的电荷转移电阻。

Nyquist谱与极化曲线分析结果一致,表明锆盐封孔阳极氧化膜的耐蚀性能与镍盐封孔阳极氧化膜相当,都可以有效抑制铝合金电化学腐蚀。

### 3.3.3 盐雾实验分析

图6为封孔前后阳极氧化膜的腐蚀失重。未封孔阳极氧化膜的腐蚀失重最高,为 $1.02 \text{ g/m}^2$ 。沸水封孔阳极氧化膜、镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封孔阳极氧化膜的腐蚀失重都降低,其中锆盐封孔阳极氧化膜的腐蚀失重为 $0.48 \text{ g/m}^2$ ,与镍盐封孔阳极氧化膜较接近,但明显低于沸水封孔阳极氧化膜的腐

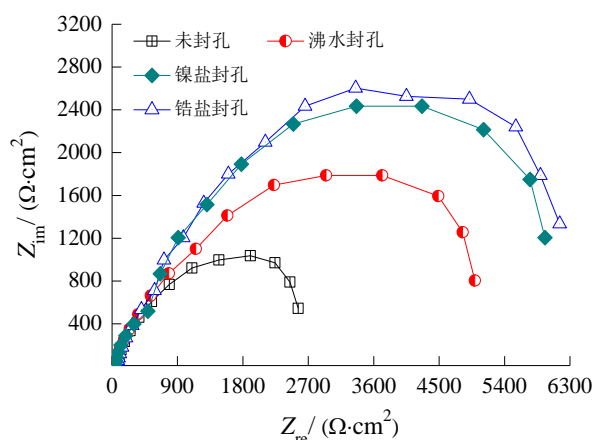


图5 封孔前后阳极氧化膜的Nyquist谱

Fig.5 Nyquist spectrum of anodic oxide film before and after sealing

蚀失重。这也表明锆盐封孔对阳极氧化膜耐蚀性能的改善效果好于沸水封孔,且与镍盐封孔相当。锆盐封孔过程中同时生成勃姆体氧化铝和氢氧化锆,较好的封堵阳极氧化膜的微孔和坑洞,增大了腐蚀介质向阳极氧化膜内部渗透的阻力,延长腐蚀介质迁移路径,从而降低腐蚀速率。

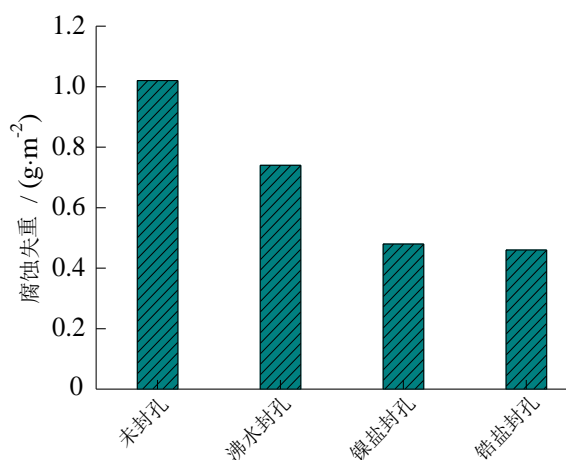


图6 封孔前后阳极氧化膜的腐蚀失重

Fig.6 Corrosion weight loss of anodic oxide film before and after sealing

图7为封孔前后阳极氧化膜盐雾腐蚀96 h后的微观形貌。

由图7可见,未封孔阳极氧化膜表面仍然存在着许多排布紧密的微孔,坑洞尺寸增大,而且部分坑洞连接成片。在坑洞周围分布着一些颗粒状和絮状腐蚀产物,局部腐蚀较严重。沸水封孔阳极氧化膜、镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封孔阳极氧化膜虽然也

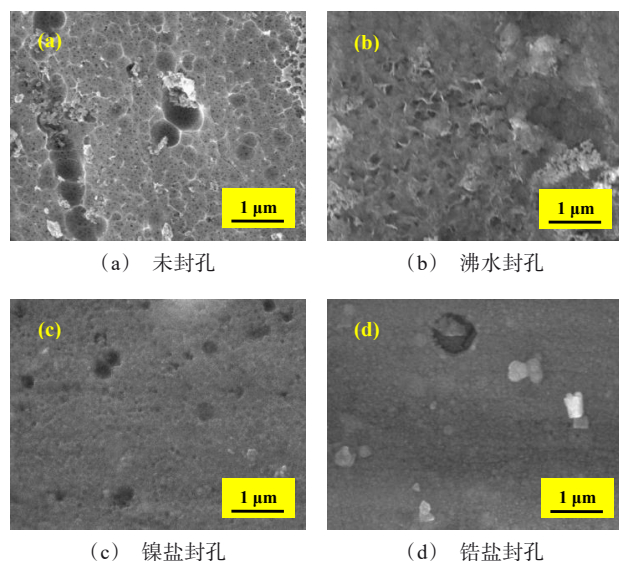


图 7 封孔前后阳极氧化膜的腐蚀失重

Fig.7 Microstructure of anodic oxide film before and after sealing after 96 h salt spray corrosion

发生不同程度的局部腐蚀,但腐蚀程度与未封孔阳极氧化膜相比明显较轻,尤其是镍盐封孔阳极氧化膜和锆盐封孔阳极氧化膜,腐蚀后表面除了尺寸增大的坑洞和分布零散的腐蚀产物,整体来看仍然较平整致密。

## 4 结论

(1) 锆盐封孔过程中生成勃姆体氧化铝和氢氧化锆可以较好的封堵微孔和坑洞,具有双重封孔效果,有效改善阳极氧化膜致密性,从而抑制电化学腐蚀。锆盐封闭使得阳极氧化膜表面成分发生变化,耐蚀性能明显提高,腐蚀电位正移约 103 mV,腐蚀电流密度降低了超过一个数量级,腐蚀失重降低到  $0.48 \text{ g/m}^2$ 。

(2) 锆盐封孔对阳极氧化膜微观形貌和耐蚀性能的改善效果明显好于沸水封孔,且与镍盐封孔相

当。锆盐封孔属于无镍封孔工艺且封孔质量较好,在建筑铝合金阳极氧化膜封孔方面具有应用前景。

## 参考文献

- [1] 高镜涵,李菲晖,巩运兰,等. 铝合金阳极氧化技术研究进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(8): 18-23.
- [2] 黄浩,刘畅. 铸造铝合金表面处理方法的研究进展[J]. 建筑工程技术与设计, 2018(16): 5415.
- [3] 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.
- [4] Wu Y, Zhao W, Wang W, et al. Novel anodic oxide film with self-sealing layer showing excellent corrosion resistance[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1344.
- [5] Yang Y, Jie C, Liu S, et al. Effect of  $\text{NaAlO}_2$  sealing on corrosion resistance of 2024 aluminum alloy anodized film[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(1): 120-127.
- [6] 李英东,赵丕植,冯莹娟,等. 阳极氧化膜的结构对 5754 铝合金胶接性能的影响[J]. 中国有色金属学报: 英文版, 2019(9): 1836-1841.
- [7] 黄燕萍. 铝合金硬质阳极氧化膜绿色封闭工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [8] 余善文. 2024-T3 铝合金硼酸-硫酸阳极氧化及封闭工艺研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- [9] 王法云,吴志均,李裕业,等. 铝及铝合金阳极氧化膜封孔质量无铬检验方法的研究[J]. 电镀与精饰, 2015, 34(13): 741-744.
- [10] 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.
- [11] 朱鸿昌,晏柳,芦佳明,等. 铝合金阳极氧化锆盐封闭研究[J]. 江西化工, 2020(3): 68-71.
- [12] 黄允芳,蔡锡昌. 铝阳极氧化膜采用复合无镍封孔工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(3): 4-8.
- [13] 朱梅云,李光辉. 白车身表面粗糙度对涂装的影响[J]. 汽车工艺师, 2017(7): 38-40.
- [14] 陈继涛. 基于光散射原理的表面粗糙度测量理论研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2008.