

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.06.004

建筑铝合金表面制备耐久性超疏水阳极氧化膜

成张佳宁^{1,2*}, 黄坤坤²

(1. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092; 2. 南通居者安建筑科学研究院有限公司, 江苏 南通 226019)

摘要: 采用阳极氧化工艺, 并结合封孔处理和低表面能修饰, 在建筑行业常用的 6463 铝合金表面制备出耐久性超疏水阳极氧化膜。表征了试样形貌、成分和表面接触角, 并通过模拟实验测试了耐蚀性和耐久性。结果表明: 经过阳极氧化、封孔处理和表面修饰后在铝合金试样表面形成微纳米分级结构的阳极氧化膜, 主要含有 Al、O、S、C 和 Ti 元素, 表面接触角达到 153.2°, 呈现超疏水状态。超疏水阳极氧化膜具有良好的结合力, 在自然环境中能保持稳定的超疏水状态, 耐久性良好, 还具有良好的耐蚀性, 可以有效抑制铝合金基体腐蚀。

关键词: 阳极氧化膜; 封孔处理; 表面修饰; 超疏水状态; 耐久性

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A

Preparation of Durable Super-Hydrophobic Anodic Oxide Film on Aluminum Alloy for Construction

CHENG Zhangjianing^{1,2*}, HUANG Kunkun²

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Nantong Juzhean Architectural Research Institute Co., Ltd, Nantong 226019, China)

Abstract: The durable super-hydrophobic anodic oxide film was prepared on the surface of 6463 aluminum alloy commonly used in the construction industry by anodic oxidation process combined with sealing treatment and low surface energy modification. The morphology, components and surface contact angle of the samples were characterized, and the corrosion resistance and durability were tested through simulation experiments. The results showed that after anodic oxidation, sealing treatment and surface modification, an anodic oxide film with micro-nano hierarchical structure was formed on the surface of aluminum alloy sample, which mainly contained elements Al, O, S, C and Ti, and the surface contact angle reached 153.2°, presenting a super-hydrophobic state. The super-hydrophobic anodic oxide film had good binding force and good durability, it can maintain a stable super-hydrophobic state in the natural environment. And it also had good corrosion resistance, which can effectively inhibit the corrosion of aluminum alloy matrix.

Keywords: anodic oxide film; sealing treatment; surface modification; super-hydrophobic state; durable

铝合金在建筑行业应用广泛, 用于制造门窗框、围栏、屋架、楼梯扶手等支撑件和装饰件。通常情况

下, 铝合金表面会形成一层天然氧化膜, 起到一定的腐蚀防护作用^[1]。但这层天然氧化膜很薄容易被破

收稿日期: 2021-11-18

修回日期: 2022-02-14

作者简介: 成张佳宁(1993—), 女, 博士, 高级工程师, email: chengzh_1158@163.com

基金项目: 住房和城乡建设部科技计划项目(K42014159)

坏,无法提供持久性腐蚀防护作用。因此,人们通过表面处理在铝合金表面制备不同类型人工氧化膜,如阳极氧化膜^[2]、化学转化膜^[3]、微弧氧化膜^[4]等。其中,由阻挡层和多孔层构成的阳极氧化膜应用广泛,可以有效保护铝合金基体减缓腐蚀。

近年来研究发现,超疏水阳极氧化膜具有自清洁、防水和防腐蚀等功能^[5-8],如果将其应用到建筑行业的铝合金构件表面,可以较好地防止铝合金构件腐蚀,延长使用寿命。然而,超疏水阳极氧化膜存在耐久性差的问题,在自然环境中长时间放置很容易丧失超疏水特性,该问题目前尚未有效解决。由于建筑行业的铝合金构件长期暴露在自然环境中,受环境温度、水等多种因素的影响,因此,提高超疏水阳极氧化膜的耐久性具有重要意义。笔者在建筑行业常用的6463铝合金表面制备阳极氧化膜,接着用氟钛酸铵为主要成分的封孔液进行封孔处理,然后用低表面能修饰剂硬脂酸对阳极氧化膜进行修饰,通过三步法获得耐久性超疏水阳极氧化膜。本研究具有一定的创新性,对于扩大超疏水阳极氧化膜的应用范围、提高建筑铝合金构件的使用寿命具有参考价值。

1 材料和方法

1.1 材料

建筑常用的6463铝合金作为实验材料,切割成40 mm×22 mm×1 mm的试样,成分(质量分数)为:Mg 0.45%~0.90%、Si 0.20%~0.60%、Cu 0.20%、Fe 0.15%、Mn 0.05%、Al余量,购于东北轻合金有限公司。

1.2 耐久性超疏水阳极氧化膜的制备

(1)铝合金试样预处理

采用1000#、2000#砂纸逐级打磨铝合金试样至表面平滑。然后放入丙酮中超声清洗8 min,取出用去离子水清洗,接着放入硝酸溶液(体积分数20%)中活化30 s。再用去离子水清洗,冷风吹干待用。

(2)阳极氧化

将预处理后的铝合金试样作为阳极,纯铝板作为阴极,都浸在恒温24℃的草酸电解液(草酸40 g/L)中。设置电流密度为2 A/dm²,持续阳极氧化50 min,在铝合金试样表面生成一层阳极氧化膜。然后用去离子水清洗试样,立即吹干。

(3)封孔处理

将阳极氧化后的铝合金试样放入恒温55℃的

封孔液中,成分为:氟钛酸铵30 g/L、十二烷基硫酸钠0.1 g/L。浸泡40 min取出,用去离子水清洗,然后冷风吹干。

(4)表面修饰

将阳极氧化和封孔处理后的铝合金试样放入恒温70℃的硬脂酸溶液中,浸泡45 min取出,分别用无水乙醇、去离子水清洗,然后自然风干,即可在铝合金试样表面制备出耐久性超疏水阳极氧化膜。

1.3 性能测试

1.3.1 形貌和成分

采用配备了能谱仪的EV018型扫描电镜观察试样形貌,同时分析试样表面成分。扫描电镜设置自动聚焦模式,加速电压为10 kV,放大15000倍。

1.3.2 表面润湿性

采用JC2000C2型接触角测量仪测量试样表面接触角,将体积4 μL的水滴分别滴在试样表面3处不同位置,读取的接触角取平均值,根据测量结果评价试样表面润湿性。

1.3.3 耐蚀性

采用Parstat 2273型电化学工作站对试样进行电化学腐蚀测试,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,腐蚀介质选用3.5%氯化钠溶液。极化曲线扫描速率5 mV/s,扫描范围相对于开路电位±250 mV,测试数据导入PowerSuite软件中拟合得到腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻。阻抗谱测试施加5 mV正弦波扰动信号,频率范围10⁻²~10⁵ Hz,测试数据导入ZSimpWin软件中拟合得到电荷转移电阻,作为评价试样耐蚀性的依据。

1.3.4 耐久性

耐久性测试包括超疏水阳极氧化膜结合力测试及环境耐久性测试。结合力测试参考ASTM D3359-02标准,将3M无痕胶带均匀地按压在超疏水阳极氧化膜表面,然后从一侧缓慢提拉,此操作重复5次,测量超疏水阳极氧化膜表面接触角变化。环境耐久性测试是将超疏水阳极氧化膜放置在自然环境中,实验周期内无降雨,天气以晴天居多,温度13~22℃,每隔6 d测量表面接触角变化。

2 结果与讨论

2.1 形貌和成分

图1(a)所示为常规铝合金试样的形貌,可见常规铝合金试样经过预处理表面较平整,只有轻度打

磨痕迹。图1(b)所示为阳极氧化试样的形貌,可见试样表面形成一层多孔结构的阳极氧化膜,孔洞大小均一(直径约为30 nm)且呈蜂窝状排列。图1(c)所示为阳极氧化-封孔处理试样的形貌,可见经过阳极氧化和封孔处理后试样表面形成粗糙结构,局部放大图显示试样表面由形状不同且分布无规律的微凸体和凹槽构成。图1(d)所示为阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样的形貌,可见经过阳极氧化、封孔处理和表面修饰后试样表面形成微纳分级结构的阳极氧化膜,局部放大图显示阳极氧化膜表面由形状不同且分布无规律的微凸体和凹槽以及分散在微凸体表面和凹槽中的纳米级颗粒构成。这种特殊的微纳分级结构是阳极氧化膜表现出超疏水特性的决定性条件。

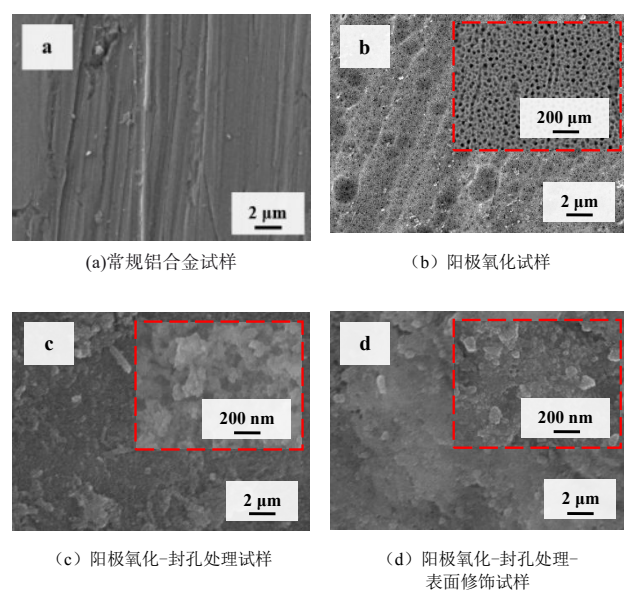


图1 不同试样的形貌

Fig.1 Morphology of different samples

表1列出不同试样表面组成。阳极氧化试样表面含有Al、O、S和C四种元素,其中Al、O和S元素是阳极氧化膜的特征元素,Al元素质量分数最高,而S元素质量分数较低。少量C元素是由于试样在放置过程中被空气污染。阳极氧化-封孔处理试样表面含有Al、O、S、C和Ti元素,少量C元素也是试样在放置过程中被空气污染所致,Ti元素则由于封孔过程中阳极氧化膜与封孔液发生反应生成钛氢氧化物($\text{Ti}(\text{OH})_4$)掺杂在阳极氧化膜中,与文献[9]报

道的结果一致。阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样表面也含有Al、O、S、C和Ti元素,但C元素质量分数升高,是由于表面修饰过程中硬脂酸与试样表面结合并稳定的附着,使表面能降低^[10-12]。

表1 不同试样表面组成

Tab.1 Surface components of different samples

不同试样	元素质量分数/%				
	Al	O	S	C	Ti
阳极氧化试样	44.85	46.03	3.88	5.24	无
阳极氧化-封孔处理试样	25.53	41.57	1.13	3.92	27.85
阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样	23.84	40.19	0.98	14.16	20.83

2.2 表面润湿性

表2列出不同试样表面接触角及水滴形态,可知不同处理方法对试样表面润湿性有较大影响。常规铝合金试样表面接触角为 50.6° ,呈亲水状态,容易被润湿。阳极氧化后试样表面接触角有所增大,但仍然呈亲水状态。经过阳极氧化和封孔处理后试样表面接触角增大到 127.3° ,由亲水状态转变为疏水状态,不易被润湿。主要原因:经过阳极氧化和封孔处理后试样表面形成粗糙结构的阳极氧化膜,空气容易填充在微凹槽处使水滴与阳极氧化膜表面接触面积减少,从而阻碍水滴铺展。经过阳极氧化、封孔处理和表面修饰后试样表面接触角达到 153.2° ,呈现超疏水状态,很难被润湿。由于试样表面形成微纳分级结构的阳极氧化膜,可以俘获空气填充在微凹槽处形成气膜,使水滴与阳极氧化膜的接触面转变为固-液-气多相复杂接触面,减少接触面积^[13-16]。另外,硬脂酸与试样表面结合并稳定的附着,进一步降低表面能,使水滴铺展受到更大阻碍,很难润湿试样表面。





2.3 耐久性

2.3.1 结合力

图2所示为不同试样表面接触角随胶带剥离次数的变化。可见随胶带剥离次数增加,常规铝合金试样、阳极氧化试样、阳极氧化-封孔处理试样和阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样表面接触角都未出现大幅度降低,说明不会残留胶而影响接触角测量结果。其中,阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样经过5次胶带剥离测试后接触角仍然大于 150.0° ,说明在铝合金表面制备的超疏水阳极氧化膜具有良好的结合力,能保持稳定的超疏水状态。

表 2 不同试样表面接触角及水滴形态

Tab.2 Surface contact angle and droplet morphology of different samples

不同试样	表面接触角/(°)	水滴形态
常规铝合金试样	50.6	
阳极氧化试样	67.7	
阳极氧化-封孔处理试样	127.3	
阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样	153.2	

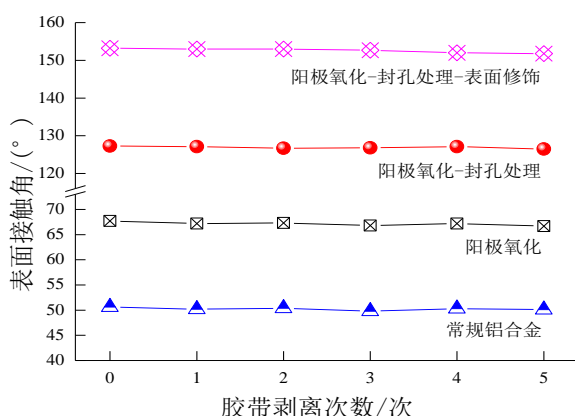


图 2 不同试样表面接触角随胶带剥离次数的变化

Fig.2 Variation of surface contact angle of different samples with the number of tape stripping

2.3.2 环境耐久性

在自然环境中放置不同时间,超疏水阳极氧化膜表面接触角的变化如图 3 所示。分别放置 6 d、12 d、18 d、24 d、30 d,可见接触角均大于 150.0°,说明在铝合金表面制备的超疏水阳极氧化膜在自然环境中能保持稳定的超疏水状态,耐久性良好。

2.4 耐蚀性

图 4 所示为不同试样的极化曲线,表 3 列出极化曲线拟合结果。通过对比不同试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度可知,阳极氧化可以提高铝合金表面耐蚀性,并且阳极氧化后经过封孔处理,铝合金的耐蚀性进一步提高,这已被大量研究证实^[17-20]。阳极氧

化-封孔处理-表面修饰试样的腐蚀电位较常规铝合金试样正移了约 115 mV,腐蚀电流密度降低了近两个数量级,说明耐久性超疏水阳极氧化膜可以显著提高铝合金的耐蚀性。主要原因:一方面,耐久性超疏水阳极氧化膜表面孔洞很少,增强了对腐蚀介质的阻隔能力,使得腐蚀阻力增大,有效降低了腐蚀倾向。另一方面,耐久性超疏水阳极氧化膜表面形成微纳分级结构,可以俘获空气形成一层气膜,起到物理性屏蔽作用,有效减缓腐蚀。

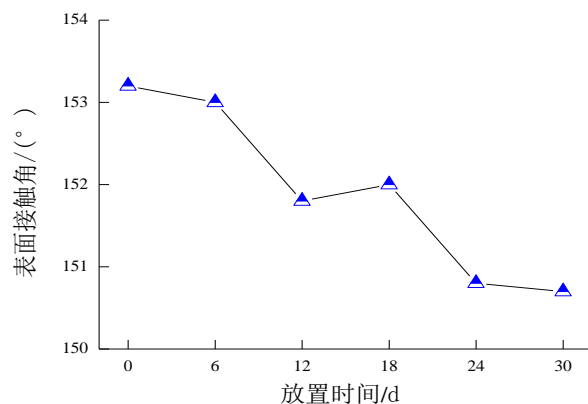


图 3 在自然环境中放置不同时间超疏水阳极氧化膜表面接触角的变化

Fig.3 Variation of surface contact angle of superhydrophobic anodic oxide film placed in natural environment for different time

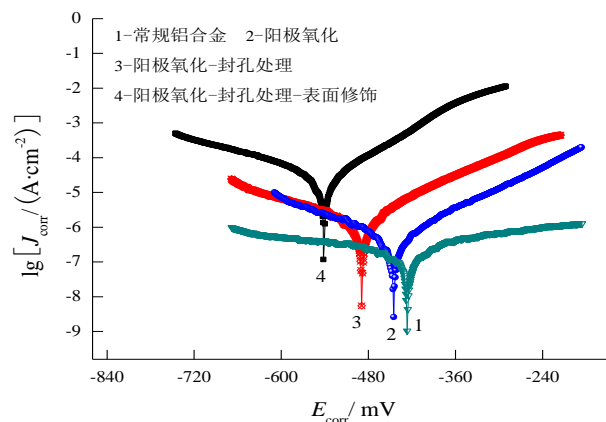


图 4 不同试样的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of different samples

阳极氧化试样、阳极氧化-封孔处理试样和阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样的极化电阻较常规铝合金试样都显著提高,分别提高了 7.24 kΩ·cm²、39.34 kΩ·cm²、150.14 kΩ·cm²,其中,阳极氧化-封孔

处理-表面修饰试样的极化电阻最高,达到 $158.40\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,较常规铝合金试样提高幅度最大。结合上述分析,经过阳极氧化、封孔处理和表面修饰后在铝合金表面制备出耐久性超疏水阳极氧化膜,该膜层表面特殊的微纳分级结构可以俘获空气形成一层气膜,阻碍腐蚀介质与铝合金基体接触,使得腐蚀阻力增大,从而有效抑制铝合金基体腐蚀。

表3 极化曲线拟合结果

Tab.3 Fitting results of polarization curve

不同试样	腐蚀电位/ mV	腐蚀电流密度/ $(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
常规铝合金试样	-541.2	3.14×10^{-5}
阳极氧化试样	-489.4	4.45×10^{-6}
阳极氧化-封孔处理试样	-445.1	7.43×10^{-7}
阳极氧化-封孔处理-表面修饰试样	-426.3	4.07×10^{-7}

3 结论

(1)采用阳极氧化工艺,并结合封孔处理和低表面能修饰,在建筑行业常用的6463铝合金表面制备出耐久性超疏水阳极氧化膜。该膜层具有良好的结合力,且在自然环境中能保持稳定的超疏水状态,其腐蚀电位较铝合金基体正移了约115 mV,腐蚀电流密度降低了近两个数量级,呈现出优良的耐蚀性。

(2)耐久性超疏水阳极氧化膜表面特殊的微纳分级结构可以俘获空气形成一层气膜,起到物理性屏蔽作用增强了对腐蚀介质的阻隔能力,使得腐蚀阻力增大,从而有效抑制铝合金基体腐蚀。

参考文献

- [1] 熊金平,赵艺阁,周勇,等. 铝合金表面氧化膜去除方法研究进展[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(11): 15-19.
- [2] Zhang Y, Chen Y, Bian G, 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.
- [3] 李丽,马成骥,张京叶. 铝合金表面化学转化技术的研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(1): 113-117.
- [4] Zhang K, Yu S. Preparation of wear and corrosion resistant micro-arc oxidation coating on 7N01 aluminum alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2020(388): 125453.
- [5] 商富强,黄丽清,李刚,等. 超亲水和具有不同黏性的超疏水阳极氧化铝膜的制备[J]. 材料导报, 2020, 34(5): 10003-10007.
- [6] Wu Y, Zhang C. Analysis of anti-condensation mechanism on superhydrophobic anodic aluminum oxide surface[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 58(1-2): 664-669.
- [7] Wu R M, Liang S Q, Chen H, et al. Fabrication of a super-hydrophobic micro-nanoporous aluminum surface by anodic oxidation[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012(200): 190-193.
- [8] 李敏,邹斌. 基于阳极氧化技术制备超疏水表面及其在金属防护中的应用[J]. 材料保护, 2021(2): 50-54.
- [9] 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.
- [10] 邓先钦. 铜合金基体表面超疏水膜的构建及其防腐蚀性能研究[D]. 上海: 上海电力学院, 2012.
- [11] 翁天宇,赖德林,李晓聪,等. 热浸镀锌层磷酸盐-铈盐复合处理制备超疏水膜层研究[J]. 材料研究学报, 2018, 32(11): 801-810.
- [12] 王燕华,钟莲,刘圆圆,等. 镁基体超疏水表面制备及表征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 329-332.
- [13] Hou Y P, Feng S L, Dai L M, et al. Droplet manipulation on wettable gradient surfaces with micro-/nano-hierarchical structure[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(11): 3625-3629.
- [14] 狄志勇. 超疏水微/纳米二级结构涂层的制备及其结构与性能[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- [15] Kim J H, Mirzaei A, Kim H W, et al. Realization of superhydrophobic aluminum surfaces with novel micro-terrace nano-leaf hierarchical structure[J]. Applied Surface Science, 2018(451): 207-217.
- [16] Zhu J, Zhang T, Liu Y, et al. Fabrication of a superhydrophobic surface by modulating the morphology of organogels[J]. Soft Matter, 2021, 17(13): 3745-3752.
- [17] 王英君,刘洪雷,王国军,等. 新型高强稀土Al-Zn-Mg-Cu-Sc铝合金的阳极氧化及其抗腐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(2): 131-138.
- [18] Guo Y F, Zhang K, Liu L, et al. Effects of sealing process by sol-gel technology on corrosion and wear resistance of aluminum anodic oxide film[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(9): 182-187.
- [19] 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.
- [20] 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.