

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.11.011

稀土铈对建筑铝材表面阳极氧化膜腐蚀防护性能的影响

王薇薇

(吉林省经济管理干部学院 建筑工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 为了进一步改善建筑铝材表面阳极氧化膜的腐蚀防护性能,在电解液中添加稀土盐-硫酸铈,并研究了硫酸铈质量浓度对阳极氧化膜的微观形貌、厚度和腐蚀防护性能的影响。结果表明:随着硫酸铈质量浓度从 0 g/L 增加到 0.6 g/L,阳极氧化膜的孔隙率明显降低,致密性得到改善,并且厚度呈增加的趋势,对建筑铝材的腐蚀防护性能逐渐提高。但随着硫酸铈质量浓度从 0.6 g/L 继续增加到 1.2 g/L,阳极氧化膜的孔隙率升高,致密性和厚度都降低,导致腐蚀防护性能下降。当硫酸铈质量浓度为 0.6 g/L 时,阳极氧化膜的孔隙率仅为 14.5%,其致密性良好而且较厚,对建筑铝材具有良好的腐蚀防护作用。

关键词: 腐蚀防护性能;阳极氧化膜;稀土铈;建筑铝材

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A

Effect of Rare Earth Cerium on Corrosion Protection of Anodic Oxidation Film on Surface of Construction Aluminum

WANG Weiwei

(School of Architectural Engineering, Jilin Economic Management Cadre Institute, Changchun 130012, China)

Abstract: In order to improve the corrosion protection of anodic oxidation film on surface of construction aluminum, the rare earth salt, cerium sulfate, was added into the electrolyte, and the effect of the mass concentration of cerium sulfate on the microstructure, thickness and corrosion protection of anodic oxidation film was studied. The results showed that as the mass concentration of cerium sulfate increases from 0 g/L to 0.6 g/L, the porosity of anodic oxidation film is obviously reduced, and the corrosion protection of anodic oxidation film to construction aluminum is improved due to the increasing of thickness and improvement of the compactness. However, as the mass concentration of cerium sulfate is increased from 0.6 g/L to 1.2 g/L, the porosity of anodic oxidation film is increased and both the compactness and thickness decrease, leading to the deterioration of corrosion protection to construction aluminum. When the mass concentration of cerium sulfate is 0.6 g/L, the anodic oxidation film is thicker and denser with a porosity of only 14.5%, so it can offer good corrosion protection effect on construction aluminum.

Keywords: corrosion protection; anodic oxidation film; rare earth cerium; construction aluminum

收稿日期: 2021-04-26

修回日期: 2022-08-12

作者简介: 王薇薇(1983—), 硕士, 讲师, 主要研究方向为建筑材料、建筑设计及其理论等, email: wang130012wang@163.com

基金项目: 吉林省教育厅课题(吉教科文验字[2013]198)

铝合金作为一种轻质结构材料,被广泛地用于各种民用和工业建筑,制造门窗、围栏、扶手等装饰件以及立柱、模板、隔断等承力结构件。无论装饰件还是结构件,腐蚀防护都是首要考虑的问题^[1-4]。为了延缓铝合金腐蚀,近年来人们开展了大量研究,发现采用阳极氧化对铝合金进行表面处理生成一层较均匀致密的阳极氧化膜,能阻隔腐蚀介质起到良好的腐蚀防护作用^[5]。然而,阳极氧化膜为多孔结构,这些孔洞容易吸附腐蚀介质遭到侵蚀,久而久之会降低阳极氧化膜的腐蚀防护性能。鉴于此,设法使孔洞缩小或闭合,对于改善阳极氧化膜的腐蚀防护性能至关重要。目前的研究已经证实,采用稀土盐封闭工艺对阳极氧化膜进行后处理能使孔洞缩小乃至闭合,明显改善阳极氧化膜的腐蚀防护性能^[6-9]。

在阳极氧化电解液中添加稀土盐,同样有利于孔洞缩小,使阳极氧化膜的腐蚀防护性能得到一定程度改善。虽然已经有学者进行了相关研究^[10-11],但尚处于探索阶段,有必要继续研究和完善。笔者以进一步改善建筑铝材表面阳极氧化膜的腐蚀防护性能为目标,在电解液中添加稀土盐-硫酸铈,并研究硫酸铈质量浓度对阳极氧化膜的微观形貌、厚度和腐蚀防护性能的影响。

1 实验方法

1.1 铝材预处理

选用平板状的铝材(40 mm×22 mm×1 mm),型号为6463,铝以外的其它元素见表1。主要工序使用的溶液成分及工艺条件见表2,依次经抛光、碱洗除油、酸蚀除灰、出光、清洗和干燥处理。

表1 6463铝材中的其它元素

Tab.1 Other elements in 6463 aluminum alloy

元素	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn
质量分数/%	0.20~0.60	0.45~0.90	0.15	0.20	0.05	0.05

表2 溶液成分及工艺条件

Tab.2 Solution composition and process conditions

工序名称	溶液成分	工艺条件
碱洗除油	质量分数5%氢氧化钠	60℃、5 min
酸蚀除灰	体积分数30%硝酸	常温、40 s

1.2 阳极氧化膜制备

电解液成分为:浓硫酸100 mL/L、硫酸铈0~1.2 g/L,这两种试剂的纯度等级为分析纯,购自上海易

恩化学技术有限公司。采用HH-1S型水浴锅(常州恩谊仪器有限公司)将电解液温度控制在20℃,预处理后的铝材作阳极,铅板作阴极,使用AN30100 D-M型直流电源(无锡安耐斯电源有限公司),电流密度设为2 A/dm²,氧化时间40 min。

只改变硫酸铈质量浓度进行单因素实验,在硫酸铈质量浓度分别为0 g/L、0.3 g/L、0.6 g/L、0.9 g/L、1.2 g/L的条件下制备5种阳极氧化膜,依次命名为SAOF、REOF1、REOF2、REOF3、REOF4。

1.3 表征及性能测试

微观形貌:采用JSM-6360LV型扫描电镜(日本电子公司)表征阳极氧化膜的微观形貌,加速电压设置10 kV。

孔隙率:采用图像处理软件将阳极氧化膜的孔洞和凹坑等区域设定适当的阈值,不同于其它较平整区域,并填充红色。计算红色面积所占的百分比,得到阳极氧化膜的孔隙率。

厚度:采用TT260型测厚仪(北京时代公司),按照GB/T 4957—2003规定的方法,测量阳极氧化膜的厚度。每个试样都选取5个点,求平均值。

腐蚀防护性能:电化学测试与浸泡腐蚀实验相结合,考察阳极氧化膜的腐蚀防护性能。电化学测试采用CHI760型电化学工作站(上海辰华仪器公司),三电极体系为:铂电极作辅助电极、饱和甘汞电极作参比电极、阳极氧化膜试样作工作电极。腐蚀介质为3.5%氯化钠溶液,在开路电位下测试阳极氧化膜的阻抗谱。浸泡腐蚀实验按照GB/T 10124—1988规定的方法进行,在3.5%氯化钠溶液中浸泡240 h。实验后用清水冲洗试样,置于DZF-6050B型真空干燥箱(常州恩培仪器制造有限公司)中烘干后,采用扫描电镜观察阳极氧化膜的腐蚀状况。

2 结果与讨论

2.1 稀土铈对阳极氧化膜微观形貌的影响

不同硫酸铈质量浓度下制备的5种阳极氧化膜的微观形貌如图1所示。从图1看出,当硫酸铈质量浓度为0 g/L时,SAOF表面微孔较大,不规则凹坑数量较多且深浅不同,最大的凹坑开口尺寸约500 nm,其形貌质量较差。随着硫酸铈质量浓度增加到1.2 g/L,REOF1、REOF2、REOF3和REOF4表面微孔孔径、凹坑开口尺寸及深度都发生变化。这说明稀土铈影响了阳极氧化膜形成过程,其影响机理可以

归纳为以下两方面:(1)铈离子在电解液中起到催化作用,能促进成膜同时提高成膜效率;(2)铈离子在电解液中还能起到弥散电流分布的作用,使阳极氧化膜较均匀溶解,避免电流分布不均而引起局部过度溶解。

在一定范围内增加硫酸铈质量浓度,稀土铈有效地提高了成膜效率,促进阳极氧化膜形成并使阻挡层增厚,多孔层趋于致密。当硫酸铈质量浓度为

0.6 g/L 时,REOF2 表面微孔较小,凹坑较浅、开口尺寸也较小,其致密性相对于 SAOF 和 REOF1 明显改善。但超出该范围后继续增加硫酸铈质量浓度,REOF3 和 REOF4 表面微孔增大,凹坑明显加深,开口尺寸接近于微米级。这说明硫酸铈质量浓度过高对阳极氧化膜形成过程造成不利影响,可能由于过量的稀土铈形成了凝胶物对阳极表面造成封闭作用,在一定程度上阻止了阳极氧化膜形成^[12]。

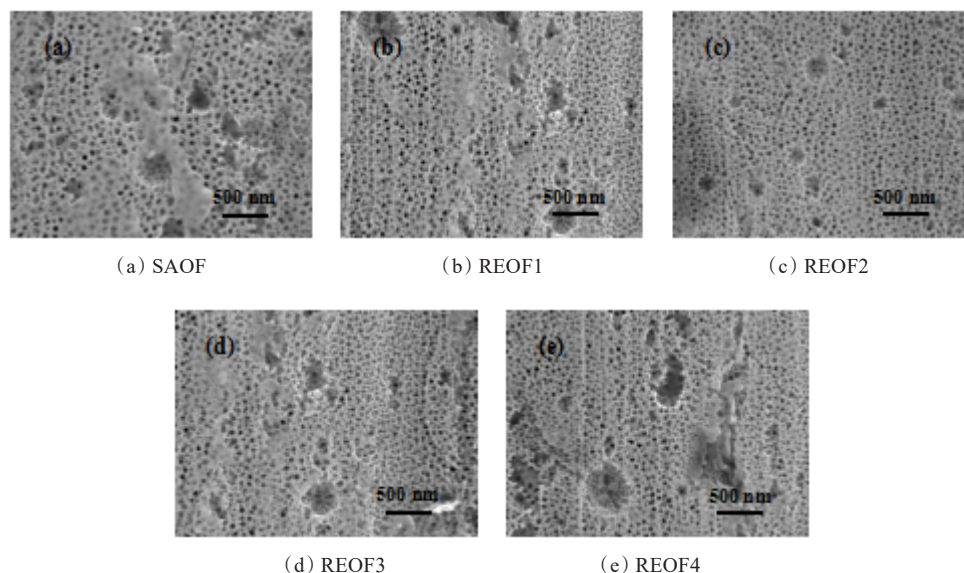


图 1 不同阳极氧化膜的微观形貌

Fig.1 Micromorphology of different anodic oxidation films

不同硫酸铈质量浓度下制备的 5 种阳极氧化膜的孔隙率如图 2 所示。从图 2 看出,当硫酸铈质量浓度为 0 g/L 时,SAOF 的孔隙率最高,达到 27.1%。随着硫酸铈质量浓度增加到 0.6 g/L,REOF1 和 REOF2 的孔隙率相对于 SAOF 明显降低,尤其是 REOF2,其孔隙率仅为 14.5%。这证实了在一定范围内增加硫酸铈质量浓度使阳极氧化膜的致密性得到改善,有助于阻挡腐蚀介质进入多孔层,从而提高阳极氧化膜对铝材的腐蚀防护作用。但超出该范围后继续增加硫酸铈质量浓度,REOF3 和 REOF4 的孔隙率反而高于 REOF2,分别达到 16.9%、21.3%,也证实了硫酸铈质量浓度过高对阳极氧化膜形成过程产生不利影响,使其致密性降低。

2.2 稀土铈对阳极氧化膜厚度的影响

不同硫酸铈质量浓度下制备的 5 种阳极氧化膜的厚度如图 3 所示。从图 3 中看出,随着硫酸铈质量

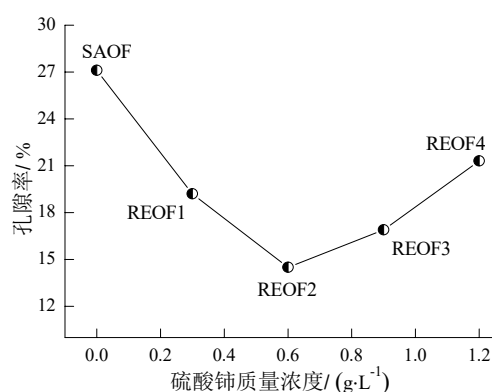


图 2 不同阳极氧化膜的孔隙率

Fig.2 Porosity of different anodic oxidation films

浓度从 0 g/L 增加到 0.6 g/L,阳极氧化膜的厚度呈增加的趋势,但超出该范围后继续增加硫酸铈质量浓度,阳极氧化膜的厚度反而降低。由于稀土铈能起

到催化及弥散电流分布的作用,促进成膜同时提高成膜效率,因此在一定范围内增加硫酸铈质量浓度,阳极氧化膜逐渐增厚,这对于提高阳极氧化膜对铝材的腐蚀防护作用有利。

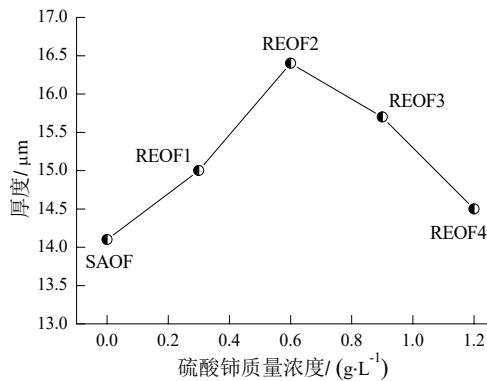


图3 不同阳极氧化膜的厚度

Fig.3 Thickness of different anodic oxidation films

2.3 稀土铈对阳极氧化膜腐蚀防护性能的影响

2.3.1 阻抗谱

不同硫酸铈质量浓度下制备的五种阳极氧化膜的Bode图谱如图4所示。根据文献报道^[13-14],Bode图谱中低频段($\lg(f/\text{Hz})=-2\sim 1$)主要反映阳极氧化膜阻挡层的性能参数(如电阻、电容),中高频段($\lg(f/\text{Hz})=1\sim 5$)则反映阳极氧化膜多孔层的性能参数,这些参数都关系到阳极氧化膜的腐蚀防护性能。从图4中看出,五种阳极氧化膜的Bode图谱中低频段对应的阻抗值差别不大,而中高频段对应的阻抗值有较显著差别。这是由于5种阳极氧化膜的孔隙率 and 多孔层的致密性不同,对腐蚀介质的阻挡能力存在差别。以100 Hz对应的阻抗值为例,如图5所示,随着硫酸铈质量浓度从0 g/L增加到0.6 g/L,SAOF、REOF1和REOF2的 $|Z|$ 依次增大。例如,REOF2的 $|Z|$ 达到 $909.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,由于其致密性良好而且较厚,对腐蚀介质的阻挡能力较强,这增大了腐蚀介质渗透的阻力,因此展现出良好的腐蚀防护性能。但继续增加硫酸铈质量浓度,REOF3和REOF4的 $|Z|$ 反而减小。这是由于硫酸铈质量浓度过高使阳极氧化膜的致密性和厚度降低,对腐蚀介质的阻挡能力减弱,导致腐蚀防护性能下降。

2.3.2 腐蚀状况

不同硫酸铈质量浓度下制备的5种阳极氧化膜腐蚀后表面微孔及凹坑分布如图6所示,可见

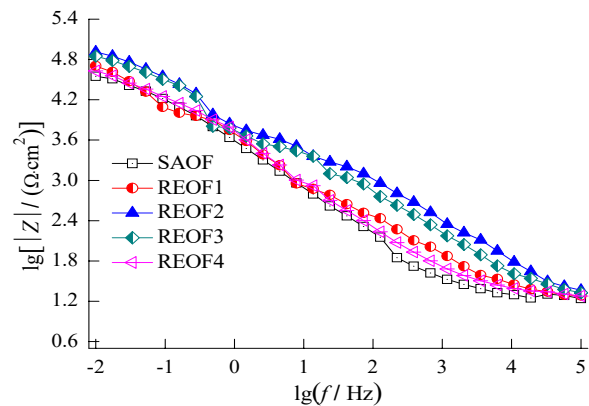


图4 不同阳极氧化膜的Bode图谱

Fig.4 Bode plots of different anodic oxidation films

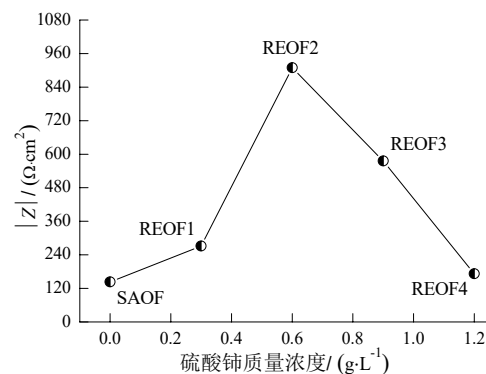


图5 不同阳极氧化膜在100 Hz下的 $|Z|$

Fig.5 $|Z|$ of different anodic oxidation films at 100 Hz

SAOF、REOF1、REOF2、REOF3和REOF4表面微孔及凹坑都被填充成蓝色,蓝色面积所占的百分比越大,表明阳极氧化膜的腐蚀程度越严重。当硫酸铈质量浓度为0 g/L时,SAOF腐蚀后表面出现了较多深浅不同的凹坑,最大的凹坑开口尺寸达 $1 \mu\text{m}$,蓝色面积所占的百分比为67.5%,说明其腐蚀程度较严重。随着硫酸铈质量浓度增加到0.6 g/L,REOF1和REOF2腐蚀后表面也形成了深浅不同的凹坑,但凹坑开口尺寸减小,蓝色面积所占的百分比降低,说明REOF1和REOF2的腐蚀程度相对于REOF1明显减轻。超出该范围后继续增加硫酸铈浓度,REOF3和REOF4腐蚀后表面形成了更大且更深的凹坑,蓝色面积所占的百分比增大到73.4%、77.2%,说明腐蚀程度更严重。

通过观察分析5种阳极氧化膜的腐蚀状况,证实了阳极氧化膜对铝材展现出良好的腐蚀防护作用。

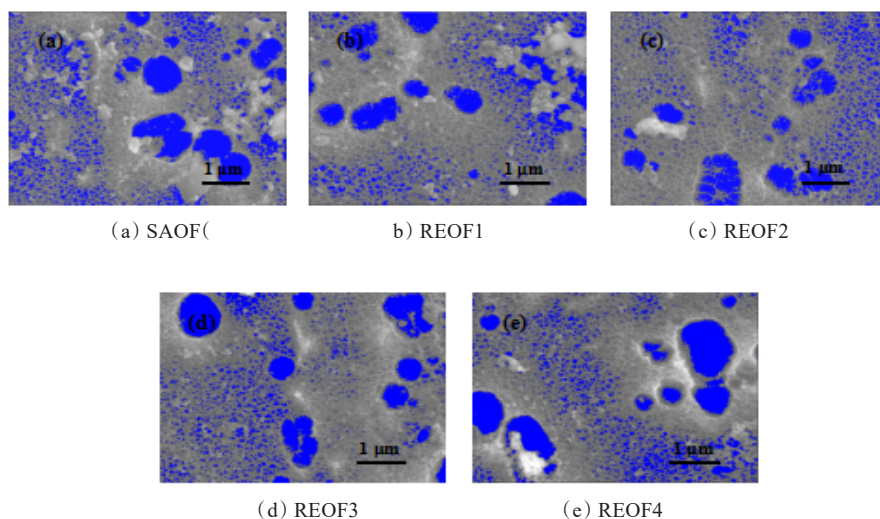


图 6 不同阳极氧化膜腐蚀后表面的微孔及凹坑分布

Fig.6 Distribution of holes and pits on the surface of different anodic oxidation films

3 结论

(1) 稀土铈影响了阳极氧化膜形成过程,适当增加硫酸铈质量浓度能提高成膜效率,使阳极氧化膜孔隙率明显降低,致密性得到改善,并且厚度增加,对建筑铝材的腐蚀防护性能提高。

(2) 当硫酸铈质量浓度为 0.6 g/L 时,阳极氧化膜的孔隙率仅为 14.5%,其致密性良好而且较厚,能有效地延缓腐蚀介质侵蚀,对建筑铝材具有良好的腐蚀防护作用。

参考文献

- [1] 刘雪姣. 铝合金 3003/4343 多层结构组织与性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [2] 王薄笑天, 薛克敏, 严思梁, 等. 高能缺陷和第二相对新型超高强铝合金腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(4): 639-699.
- [3] Glanvill S J M, Plessis A D, Street S R, et al. *In situ* X-ray tomography observations of initiation and propagation of pits during atmospheric corrosion of aluminium alloy AA2024[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(3): 031508.
- [4] Kumari S, Wenner S, Walmsley J C, et al. Copper enriched by dealloying as external cathode in intergranular corrosion of aluminium alloy AA6005[J]. Corrosion Science, 2019, 158(2): 108090.
- [5] Zang J, Yu S R, Zhu G, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum alloy 6061 by a facile and effective anodic oxidation method[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 380(25): 125078.
- [6] 吴姗姗, 于瑾佳, 刘历波. 铈盐封孔对建筑铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(4): 1-6.
- [7] Wang H, Wang H W. Synergistic effect of rare earth salt and organic acid in the anodization of aluminum in phosphoric acid[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(15): 4759-4763.
- [8] 李利. 铝及铝合金阳极氧化膜的绿色封闭工艺研究进展[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(1): 75-83.
- [9] 李峰, 张建周, 马慧媛, 等. 稀土盐对铝合金硼硫酸阳极氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 95-99.
- [10] 王春涛, 王国平, 龚雅萍. 铈盐和钨盐对铝合金阳极氧化膜性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(6): 244-245.
- [11] 黄燕滨, 仪忠源, 卢天虎, 等. 硫酸铈改性磷酸-硫酸铝合金阳极氧化膜耐腐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(16): 681-684.
- [12] 张圣麟, 李维维, 张小麟, 等. 氯化铈对铝合金铬酸盐转化膜防护性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 290-318.
- [13] Zhao X H, Zuo Y, Zhao J M, et al. A study on the sealing process of anodic films on aluminum by EIS[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(24): 6846-6853.
- [14] 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.