

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.02.001

## 回溶法氧化铝溶胶封闭铝阳极氧化膜孔

周琦<sup>1</sup>, 宗朋德<sup>1</sup>, 王宇峰<sup>1</sup>, 贺春林<sup>2</sup>, 涂文慧<sup>1</sup>, 程秀莲<sup>3\*</sup>

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 沈阳大学 辽宁省先进材料制备技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110044; 3. 沈阳理工大学 装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 氧化铝溶胶封闭铝合金阳极氧化膜是一种无铬、无氟且无重金属的绿色环保的封闭液。研究了回溶法氧化铝溶胶的主盐浓度、pH及温度对溶胶及其封闭膜性能的影响。结果表明:随着溶胶中铝离子浓度的增加,溶胶粒径显著变大,黏度升高,稳定性下降。室温下对于铝离子浓度为 $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氧化铝溶胶,随着溶胶的pH升高,溶胶黏度增大,封闭膜的耐蚀性得到加强。随着溶胶温度升高,其黏度下降,但封闭膜耐酸性溶液腐蚀的能力得到显著提高。铝阳极氧化膜溶胶封闭后,膜厚度的增加值随着溶胶黏度的升高而增大。在较佳工艺条件下溶胶封闭阳极氧化膜的点滴试液变色时间长达63 min,显著超过了蒸馏水和重铬酸钠封闭膜的变色时间,证实在替代重铬酸钠封闭技术方面有了重大的飞跃。

**关键词:** 氧化铝;溶胶;阳极氧化;封闭

**中图分类号:** TQ153.6      **文献标识码:** A

## Alumina sol prepared by resolving method to seal the pores in aluminum anodic oxide film

Zhou Qi<sup>1</sup>, Zong Pengde<sup>1</sup>, Wang Yufeng<sup>1</sup>, He Chunlin<sup>2</sup>, Tu Wenhui<sup>1</sup>, Cheng Xiulian<sup>3\*</sup>

(1. College of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Liaoning Provincial Key Laboratory of Advanced Materials, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 3. College of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** Aluminum alloy anodic oxidation film sealed by alumina sol is a kind of green sealing liquid, which is free of chromium, fluorine and heavy-metal. The influences of main salt concentration, pH and temperature on the properties of the sol and sealed film were studied. The results show that the higher the concentration of aluminum ions in the sol lead to the larger the particle size, the higher the viscosity and the lower the stability for the alumina sol. The viscosity of the sol increases, then the corrosion resistance of the sealing film is enhanced when the pH of the sol increases for alumina sol with  $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Al}^{3+}$  at room temperature. As the temperature of the sol increases, its viscosity decreases, but the corrosion resistance of the sealing film in acidic solution has been significantly improved. After the aluminum anodized film is sealed by sol, the thickness of the sealing film increases with the increase of the viscosity of the sol. The discoloration time of the drop test solution is up to 63 min for

收稿日期: 2020-05-15

修回日期: 2020-07-22

作者简介: 周琦(1970—),女,博士,副教授,研究方向:电镀、涂装、防锈和电化学保护。email: 18909829862@163.com

\*通信作者: 程秀莲(1965—),女,硕士,教授, email: chengxiulian001@163.com

基金项目: 辽宁省重点研发计划项目(2020JH2/10100011)

the sol-sealed aluminum anodic oxide film at the optimal process conditions, which is very longer than that of the film sealed by distilled water or sodium bichromate. That confirms a major leap forward in replacing sodium dichromate sealing technology.

**Keywords:** alumina; sol; anodic oxidation; sealing

溶胶凝胶方法可以在碳钢、不锈钢、铝、镁、钛金属及其合金上制备无机涂层<sup>[1-2]</sup>,使用溶胶-凝胶电泳沉积技术在水性 $\text{SiO}_2$ 溶胶中可以将 $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒固定到阳极氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ )基板的纳米孔阵列中,纳米尺寸的 $\text{SiO}_2$ 颗粒可以很容易地渗入到在 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中制备的阳极氧化铝的孔中,但由于孔直径的不同而不一定能渗入到在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中制备的孔中<sup>[3]</sup>。Thim G P等<sup>[4]</sup>为了提高 $\text{SiO}_2$ 溶胶凝胶涂层与铝合金基体的结合性,在制备涂层之前对铝合金进行阳极化处理,在制备涂层的过程中 $\text{SiO}_2$ 溶胶也封闭了铝合金阳极氧化膜的孔隙。Vincent C等<sup>[5]</sup>认为硅酸钠的高吸附力抑制了表面封孔层的形成,甚至使染料从纳米多孔氧化物层上解吸。氧化铝溶胶可以用来封闭铝合金的阳极氧化膜<sup>[6]</sup>,将阳极氧化样品放入氧化铝溶胶中,氧化铝溶胶渗入多孔层中,经过烘干使其固化<sup>[7]</sup>。2024铝合金经过88 g/L酒石酸+55 g/L硫酸阳极氧化后再经高锰酸钾封闭,可以抵抗240 h的盐雾测试,而不会出现腐蚀点蚀<sup>[8]</sup>。在硫酸硼酸阳极氧化后用含Mo和Mn的工艺封闭处理样品的多孔层,经过384 h的盐雾测试后,未观察到腐蚀点<sup>[9]</sup>。氧化物厚度的增加改善了阳极氧化AA5005的耐点蚀性。水封引起的裂纹对阳极氧化的AA5005耐腐蚀性无害<sup>[10]</sup>。通过化学镀在阳极氧化铝纳米孔模板上获得了镍磷纳米棒。阳极氧化铝纳米孔内的Ni-P纳米棒具有出色的划痕和压痕硬度<sup>[11]</sup>。在沸水中,由于(100)取向的生长,勃姆石沉淀为小薄片。随着孔壁的溶解,勃姆石薄片增加,形成缠结的结构,形成具有不同密度的片状勃姆石的三层密封膜<sup>[12]</sup>。氧化铝溶胶的性质对于铝合金阳极氧化封闭膜最终性能起着决定性作用,因此本文探讨回溶法制备的氧化铝溶胶性质对封闭膜性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 材料及工艺

实验材料为2024铝合金,工艺流程为:前处

理→硫酸阳极氧化→流动自来水洗→溶胶封闭→蒸馏水轻轻淋洗→室温晾干→烘烤→测试性能。阳极氧化工艺规范为: $\text{H}_2\text{SO}_4$  180 g/L、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  12 g/L, 13~25 °C,时间为30 min,直流电源,阳极氧化电流密度恒定为 $13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将制好的阳极氧化片浸入氧化铝溶胶中封闭30 min,取出后,用蒸馏水轻轻冲洗表面,室温晾干,然后将试片放入烘箱中烘烤6 h,烘烤温度80 °C。

配制一定物质的量浓度的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,以氨水滴定 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,边滴定边搅拌,通过调解溶液的pH,使其不形成沉淀。当溶液的pH达到7.0时,用硝酸作为胶溶剂,使溶胶回溶,在一定的温度下搅拌保持24 h,得到氧化铝溶胶。

### 1.2 性能测试

用Zeta PALS激光粒度仪测试溶胶粒径,溶胶黏度用FH6101型旋转黏度计测量,采用麦考特非磁性测厚仪MINITEST600B测定阳极氧化膜的厚度。封闭膜表面密度为: $(m_2-m_1)/A$ ,其中 $m_1$ 、 $m_2$ 分别为封闭前后试片的质量, $A$ 为试片表面积。按照GB/T 14952.1—1994标准用磷-铬酸失重法检测阳极氧化膜的封孔质量。按照SJ1276—1977标准进行酸性点滴实验。点滴液的温度范围为22~26 °C。用茜素红5~10 g/L、冰醋酸(18 wt.%) 1 mL/L配制红色染色液,将已经封闭干燥的阳极氧化试片,用水冲洗后,放入温度为60~70 °C的红色染色液中,染色10~15 min。

## 2 结果及讨论

### 2.1 氧化铝溶胶粒径的影响因素

图1是在室温下测得的不同pH和不同铝离子浓度的溶胶胶粒的粒径,图1中的内插图是溶胶浓度为0.5 mol/L时的放大图。由图1可看出,pH一定时,随着溶胶的浓度升高,溶胶的胶粒粒径增大。当铝离子的浓度为0.5 mol/L时,随着pH的升高,胶粒粒径增大。但当铝离子的浓度超过1.0 mol/L后,随着pH的升高,胶粒粒径变小。通过对图1的数据的

方差分析得知,溶胶 pH 对溶胶中胶粒的粒径没有显著影响,而溶胶浓度对溶胶胶粒的粒径影响非常显著。

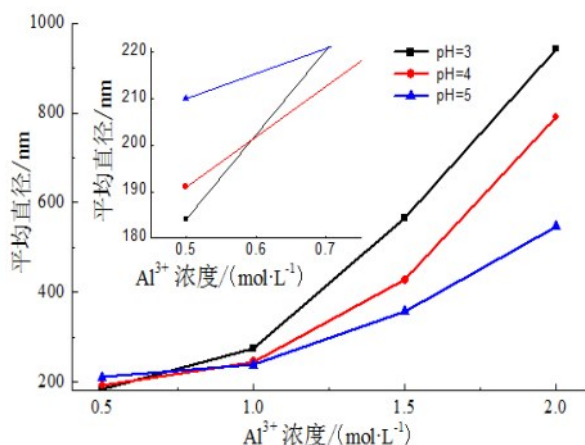


图1 pH和溶胶中 $\text{Al}^{3+}$ 浓度对颗粒平均直径的影响

Fig.1 Influence of pH and  $\text{Al}^{3+}$  concentration of sol on average diameter of particle

## 2.2 溶胶中铝离子浓度的影响

表1为溶胶pH为5.0时铝离子含量不同的氧化铝溶胶的性能。由表1可以看出,随着氧化铝溶胶中铝离子浓度的增大,溶胶的外观由无色透明变为蓝白色,再变为乳白色而且溶胶的黏度增大。在室温下生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 大多为无定形沉淀物,其溶解度很小,以致生成大量微小胶粒<sup>[13]</sup>。随着浓度的增加,溶胶中氢氧化铝胶粒增多,而且由图1可知随着铝离子浓度的升高,氢氧化铝胶粒显著变大,所以黏度增大(见图2),因此溶胶也容易沉淀而产生分层现象,导致溶胶的稳定性变差。由图2可知,随着黏度的升高,封闭后膜厚度的增加值加大。黏度越大,溶胶对阳极氧化膜的附着力就越大,用水轻轻淋洗时被水冲去的溶胶就越少,所以封闭膜的厚度增加较多。

当溶胶温度为20℃,铝离子浓度为0.3 mol/L和0.6 mol/L时,氧化铝溶胶为蓝白色,图2显示该种溶胶封闭的铝合金阳极氧化膜耐点滴液腐蚀而导致的变色时间较长。图3为不同浓度氧化铝溶胶封闭的染色样品照片,表明该浓度范围的溶胶封闭的试片红色较浅,在0.3~0.6 mol/L下样品的颜色为蓝白色,氧化铝溶胶封闭效果较好。浓度低于0.3 mol/L的氧化铝溶胶为无色透明状,其中生成的氢氧化铝胶

粒过少,渗透到阳极氧化膜中的胶粒太少,不利于封孔。浓度高于0.6 mol/L的溶胶变成乳白色溶胶,乳白色的溶胶中氢氧化铝胶粒较大,往阳极氧化膜的微孔里渗入困难,造成封闭的质量下降。

表1 不同浓度氧化铝溶胶的性能

Tab.1 Properties of alumina sol with different concentration

铝离子浓度/ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	溶胶外观	溶胶未分层 时间/d	黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )
0.05	无色透明	10	2.4
0.1	无色透明	10	2.8
0.3	淡蓝色	10	3.2
0.6	淡蓝色	5	4.8
0.9	乳白色	2	7.2
1.2	乳白色	1	8.6
1.5	乳白色	1	10.4

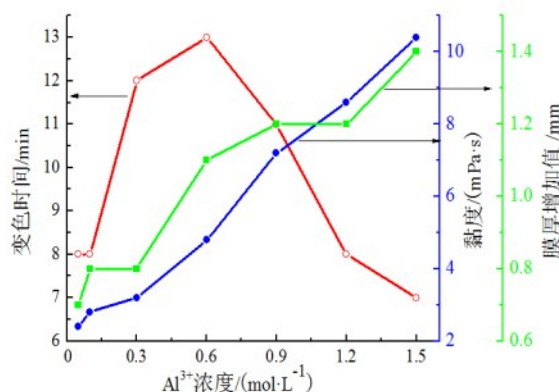


图2  $\text{Al}^{3+}$ 浓度对溶胶黏度、膜厚度增加值和变色时间的影响

Fig.2 Influence of  $\text{Al}^{3+}$  concentration on sol viscosity, the value of added thickness of film and the time of changing color

## 2.3 溶胶pH的影响

将pH=7.0,浓度为0.6  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氧化铝溶胶用 $\text{HNO}_3$ 分别回溶至所需的pH,室温下封闭铝阳极氧化膜。在pH为5.0~7.0时,溶胶均为蓝白色。图4为氧化铝溶胶pH对溶胶黏度和封孔后膜厚度增加值的影响。从图4可以看出,随着氧化铝溶胶pH的增大,溶胶的黏度增大。因为当溶胶的浓度较低时,随着pH的增加,溶胶中氢氧化铝胶粒粒径变大,所以黏度增大,并且导致溶胶的稳定性差,容易产生分层现象(见表2)。阳极氧化封闭后与封闭前膜厚度相比,厚度增加,增加值随溶胶黏度的增大而增厚。

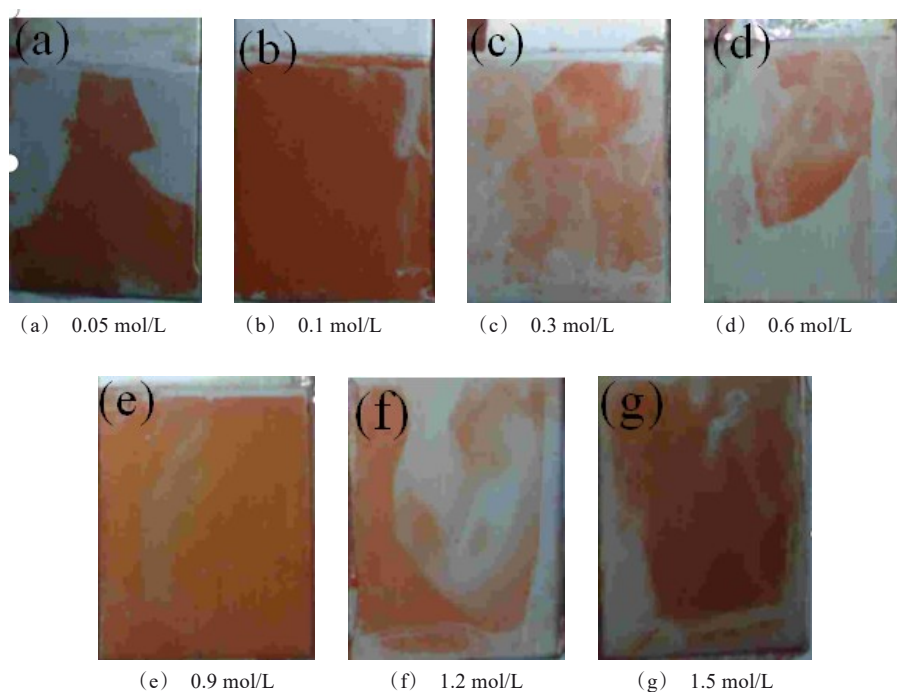
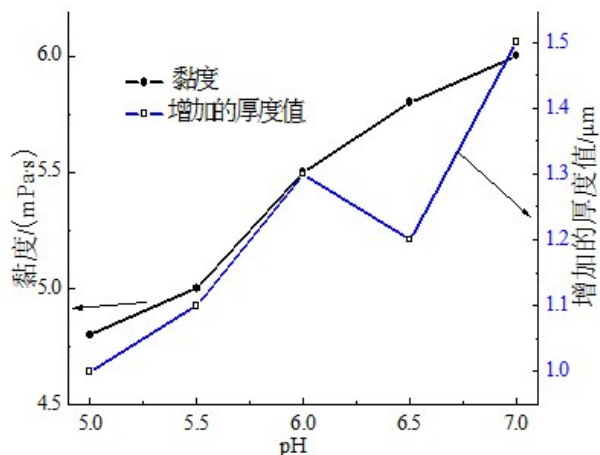
图3 不同 $\text{Al}^{3+}$ 浓度氧化铝溶胶封闭的染色样品照片Fig.3 Photos of dyeing sample sealed with different  $\text{Al}^{3+}$  concentration of alumina sol

图4 pH对溶胶黏度和膜增加的厚度值的影响

Fig.4 Influence of pH on sol viscosity and the value of added thickness of film

表2 不同pH的溶胶稳定性

Tab.2 Sol stability of different pH

pH	溶胶稳定性
5.0	10 d内未分层
5.5	10 d内未分层
6.0	5 d内分层
6.5	2 d内分层
7.0	1 d内分层

图5为氧化铝溶胶pH对封闭膜点滴液变色时间和失重率的影响。从图5可以看出,当溶胶中铝离子的浓度为0.6 mol/L时,pH在5.5~7.0范围内,随着氧化铝溶胶pH的升高,阳极氧化膜的点滴实验时间增长,失重率降低,即封闭膜的耐酸性溶液腐蚀的能力随pH的升高而增强。当溶胶中铝离子的浓度为0.6 mol/L,pH在5.5~7.0范围内时,溶胶均具有流动性。

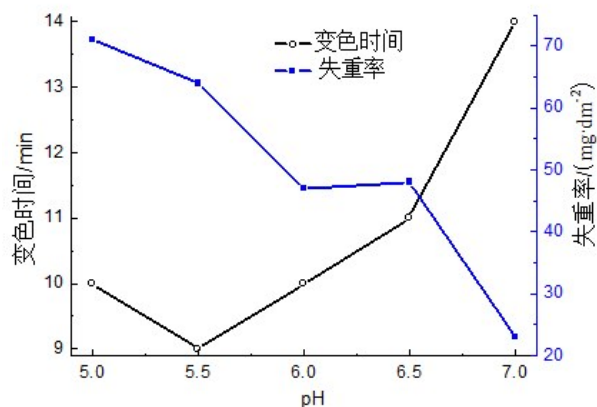


图5 pH对变色时间和失重率的影响

Fig.5 Influence of pH on time of changing color and mass loss



在能形成具有流动性的蓝白色胶体的前提下,在溶胶的浓度和温度相同时,随着 pH 的升高,溶胶的黏度逐渐增大,封闭时氢氧化铝颗粒不但能渗入阳极氧化膜内,有一部分颗粒还可以黏附在试片表面,形成一层耐蚀的溶胶凝胶膜,而且随着 pH 从 5.5 升高到 7.0,溶胶对氧化膜的化学溶解作用减缓。pH=7.0 时阳极氧化膜失重率最小,点滴时间最长。

#### 2.4 溶胶封闭温度的影响

在氧化铝溶胶的铝离子浓度为 0.6 mol/L、pH=7.0 的条件下,如图 6 所示为溶胶温度对溶胶黏度和涂膜厚度的影响。可以看出,溶胶的黏度随封闭时溶胶温度的升高而降低,阳极氧化膜封闭前后的膜的厚度差值随着溶胶温度的升高而减小。这是因为溶胶的黏度随溶胶温度增大而减小。黏度越小,溶胶对阳极氧化膜的附着力就越小,从而导致封闭膜的厚度随溶胶温度升高而减小。但是随着溶胶封闭温度的升高,酸性点滴实验时间增长(见图 7),试片的红色变浅(见图 8),证明溶胶的封闭温度升高有利于封闭膜的耐蚀性的提高。这是由于随着溶胶的温度升高,溶胶中的氢氧化铝胶粒的运动加快,比较容易进入阳极氧化膜的膜孔中,所以对封闭效果的提高有利。

图 7 是蒸馏水与氧化铝溶胶封闭试样的点滴试液变色时间的对比图,二者除所用溶液不同外,封闭时间、烘烤时间、烘烤温度均相同。图 7 表明当溶胶的温度升高至 60 °C,溶胶封闭膜耐酸性溶液腐蚀的性能显著提高,该情况下溶胶封闭阳极氧化膜点滴试液的变色时间显著长于蒸馏水封闭的试样,而且当温度不低于 60 °C 时,其点滴液的变色时间也长于重铬酸钠封闭膜的 48 min 的变色时间<sup>[14]</sup>。表明改

进后的氧化铝溶胶封闭工艺在耐酸性溶液的腐蚀能力上已达到重铬酸钠封闭的抗酸性溶液的腐蚀性能。

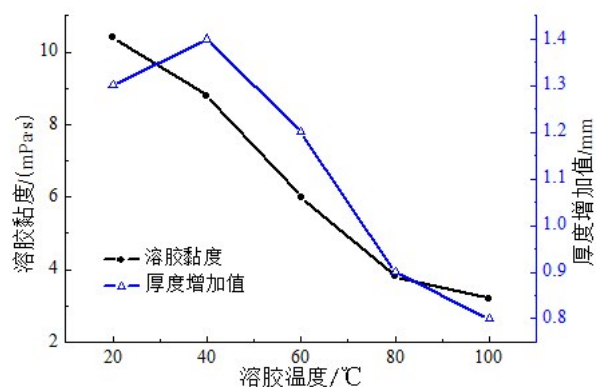


图 6 溶胶温度对溶胶黏度和涂膜厚度的影响

Fig.6 Influence of sol temperature on the sol viscosity and thickness of the films

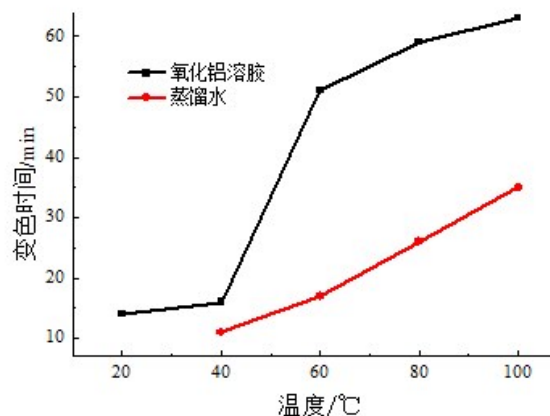


图 7 温度对变色时间的影响

Fig.7 Influence of temperature on the time of changing color

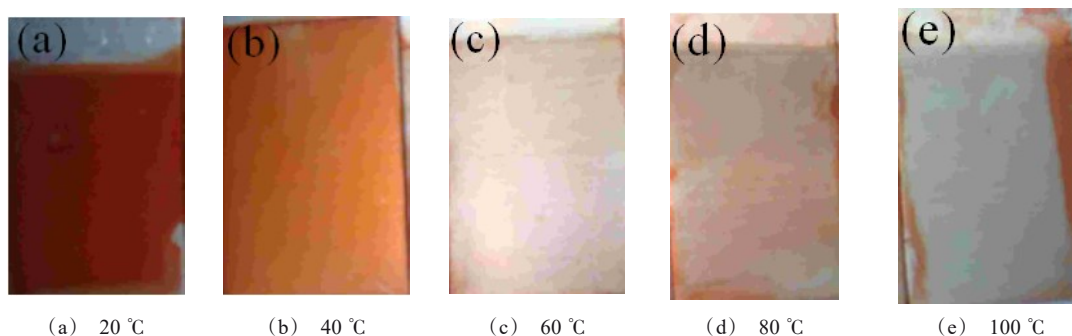


图 8 不同温度氧化铝溶胶封闭的染色样品照片

Fig.8 Photos of dyeing sample of sealed with different temperature of alumina sol

## 2.5 较佳封闭工艺下铝阳极氧化膜的性能

通过单因素实验得到了较佳工艺条件: 回溶法氧化铝溶胶的浓度为 0.6 mol/L, 氧化铝溶胶的 pH 为 7.0, 封闭温度为 100 °C。在此工艺条件下, 氧化膜封闭前的平均厚度为 10.9 μm, 封闭后的平均厚度为 12.2 μm, 封闭前后膜厚的差值为 1.3 μm; 封闭膜平均表面密度为 4.0 g/dm<sup>2</sup>, 超过了重铬酸钠封闭膜的表面密度 (2.13 g·dm<sup>-2</sup>)<sup>[14]</sup>; 封闭后的阳极氧化片平均磷-铬酸浸质量损失为 17.6 mg/dm<sup>2</sup>, 小于 30 mg/dm<sup>2</sup>, 符合 GB/T 5237.2—2000 国家标准要求, 酸性点滴试液的变色时间为 63 min, 远远超过了重铬酸钠封闭膜点滴液 48 min<sup>[14]</sup> 开始变色的时间。

## 3 结论

(1) 在维持其他条件不变的情况下, 随着氧化铝溶胶中铝离子浓度的增加及 pH 的升高, 溶胶稳定性下降, 黏度增大, 封闭后膜厚度的增加值也变大。随着溶胶的温度升高, 溶胶的黏度下降, 封闭后膜厚度的增加值减少, 但封闭膜的耐蚀性得到显著提高。

(2) 当溶胶 pH=7.0, 氧化铝溶胶中铝离子的浓度为 0.6 mol/L, 封闭时溶胶的温度为 100 °C 时, 阳极氧化封闭膜的表面密度超过了重铬酸钠封闭膜的表面密度, 点滴试液的变色时间为 63 min, 超过了重铬酸钠封闭膜的变色时间, 酸浸失重率为 17.6 mg/dm<sup>2</sup>, 封闭结果符合国家标准要求。

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] 王法云, 吴志均, 李裕业, 等. 铝合金阳极氧化膜封闭工艺研究进展[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(6): 38-42.
- [3] Kamada K, Fukuda H, Maehara K, et al. Insertion of SiO<sub>2</sub> nanoparticles into pores of anodized aluminum by electrophoretic deposition in aqueous system[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(8): 25-28.
- [4] Thim G P, Oliveira M A S, Oliveira E D A, et al. Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 20(273): 124-128.
- [5] Cartigny V, Veys-Renaux D, Desenne P, et al. Rapid sealing of an alumina nanoporous network grown by anodizing and dye-filled[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 364: 369-376.
- [6] 周琦, 贺春林, 才庆魁, 等. 溶胶凝胶技术在铝合金表面处理中的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(12): 83-86.
- [7] 周琦, 贺春林, 才庆魁, 等. 铝合金阳极氧化膜的勃姆石溶胶封闭[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1385-1390.
- [8] Wang R X, Wang L S, He C Y, et al. Studies on the sealing processes of corrosion resistant coatings formed on 2024 aluminium alloy with tartaric-sulfuric anodizing[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 360: 369-375.
- [9] Yu S W, Wang L S, Wu C G, et al. Studies on the corrosion performance of an effective and novel sealing anodic oxide coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817: 153257.
- [10] Fedel M, Franch J, Rossi S. Effect of thickness and sealing treatments on the corrosion protection properties of anodic oxide coatings on AA5005[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 408: 126761.
- [11] Sundararajan M, Devarajan M, Jaafar M. A novel sealing and high scratch resistant nanorod Ni-P coating on anodic aluminum oxide[J]. Materials Letters, 2021, 289: 129425.
- [12] Ono S, Asoh H. Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum[J]. Corrosion Science, 2021, 181: 109221.
- [13] 吴健锋, 徐晓虹, 张欣. 以硝酸铝为原料制备铝溶胶的研究[J]. 陶瓷学报, 2007, 28(3): 155-159.
- [14] 周琦, 贺春林, 才庆魁, 等. 6 种铝阳极氧化无铬封孔膜的性能比较[J]. 材料保护, 2009(2): 31-34.