

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.01.004

## 铝合金阳极氧化膜低温无镍封孔工艺及其封孔性能

张策<sup>1</sup>, 张德忠<sup>1\*</sup>, 郭俊灏<sup>1</sup>, 王成<sup>2</sup>, 郭涌<sup>3</sup>, 赵涛<sup>1</sup>, 王泽<sup>1</sup>

(1. 武汉材料保护研究所有限公司, 湖北 武汉 430030; 2. 上海英汇科技发展有限公司, 上海 201814; 3. 深圳市原诚精细化工开发有限公司, 广东 深圳 518100)

**摘要:** 为克服传统沸水封孔高能耗和镍盐封孔污染环境的不足, 研制了一种无镍低温封孔工艺, 其工艺为: 锂盐 20~30 g/L, 氟锆酸盐 3.0~5.0 g/L, 表面活性剂 1.0~2.0 g/L, 有机添加剂 N 2.0~4.0 mL/L, 温度 35~55 °C, pH 5.0~5.4, 封闭时间宜控制在 2~3 min/ $\mu\text{m}$ 。通过酸浸蚀失重试验和电化学试验法对封孔质量和封孔膜的耐蚀性进行评价。结果表明: 采用配制的低温无镍封孔剂进行封闭, 膜层酸浸蚀失重  $< 30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , 电化学性能明显改善, 其封孔效果优于沸水封孔, 略差于常温镍盐封孔。

**关键词:** 铝合金; 阳极氧化; 无镍封孔; 低温

**中图分类号:** TQ153.6      **文献标识码:** A

## A low-temperature nickel-free sealing process for anodic oxide film on aluminum alloys and its sealing performance

Zhang Ce<sup>1</sup>, Zhang Dezhong<sup>1\*</sup>, Guo Junhao<sup>1</sup>, Wang Cheng<sup>2</sup>, Guo Yong<sup>3</sup>,  
Zhao Tao<sup>1</sup>, Wang Ze<sup>1</sup>(1. Wuhan Material Protection Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430030, China;  
2. Shanghai Yinghui Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201814, China;  
3. Yuancheng Fine Chemical Development Co., Ltd., Shenzhen 518100, China)

**Abstract:** In order to overcome the shortcomings of traditional boiling water sealing with high energy consumption and nickel salt sealing environment pollution, a nickel-free low-temperature sealing process was developed, which includes lithium salt 20–30 g/L, fluorozirconate 3.0–5.0 g/L, surfactant 1.0–2.0 g/L and organic additive N 2.0–4.0 mL/L. The temperature is 35–55 °C, pH value is 5.0–5.4, and the sealing time should be controlled at 2–3 min/ $\mu\text{m}$ . The sealing quality was evaluated by acid etching test, and the corrosion resistance of the sealing film was evaluated by electrochemical test. The results show that when the low-temperature nickel-free sealing process is used for sealing, the weight loss of the anodic oxide film is less than  $30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$  after acid etching, and the electrochemical performance is obviously improved. The sealing quality is better than that of boiling water sealing process and slightly worse than that of normal temperature nickel salt sealing process.

**Keywords:** aluminum alloy; anodizing; nickel free sealing; low-temperature

收稿日期: 2023-05-10

修回日期: 2023-05-31

作者简介: 张策(1996—), 男, 硕士研究生, email: 1505713001@qq.com

\*通信作者: 张德忠(1974—), 男, 研究员, 硕士生导师, 主要从事轻金属表面处理技术研发及其标准化,  
email: dezhang@foxmail.com

铝是使用量最大、应用面最广的轻金属材料,是仅次于钢铁的第二大金属材料。然而,铝在空气中自然形成的氧化膜防护能力不足,需要进行表面处理,来提高其抗腐蚀能力并获得高装饰性外观。化学氧化(转化)与阳极氧化是铝及铝合金常用的表面处理方法,其中,阳极氧化膜具有良好的力学性能,与基体的结合强度大,耐腐蚀性强,应用十分广泛。铝合金阳极氧化膜具有双层结构,外部为厚而疏松的多孔层,内部为薄而致密的阻挡层。阳极氧化膜表面的微孔则可能吸附污染物,且其他腐蚀介质也容易直接进入孔洞,这些都会导致铝基体被腐蚀。为提高其耐蚀性、耐候性及耐污染性能,需对阳极氧化膜进行封孔处理<sup>[1-4]</sup>。早期沸水封孔由于对水质要求高以及高能耗已接近淘汰,在此基础上改进而来的蒸汽封孔<sup>[5-6]</sup>生产成本低且生产效率低;镍盐封孔<sup>[7]</sup>和重铬酸钾封孔<sup>[8]</sup>是效果良好且稳定的封孔工艺,但由于其所含重金属离子对污染环境及危害人体健康,已被限制或禁止使用。因此,开发一种环保、节能、高效的封孔工艺已经迫在眉睫,并具有极大的经济效益和社会效益。

本文研制了一种锂盐-氟锆酸盐复合体系的无镍封孔剂,研究了其各组分和工艺参数对封孔质量的影响,采用能量散射谱(EDS)分析了封孔膜元素组成,并对比低温镍盐封孔、沸水封孔和无镍封孔的封孔质量。

1 试验材料及方法

1.1 基材及前处理

基材为 100 mm×50 mm×1 mm 的 6063 铝合金试片,其元素组成见表 1。

表 1 6063-T6 铝合金元素组成

Tab.1 Element composition of 6063-T6 aluminum alloy

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
含量/ (wt.%)	0.2~ 0.6	0.35	0.10	0.10	0.45 ~0.9	0.10	0.10	0.10	余量

实验前,试样需经过除油→碱蚀→酸洗处理,以彻底除去表面附着的油污、自然氧化膜和其余杂质<sup>[9]</sup>。酸洗后试样表面干净且粗糙度相对均匀,随后进行阳极氧化步骤。前处理各步骤材料及工艺条件见表 2。

表 2 前处理溶液组成及工艺条件

Tab.2 Composition and process conditions of pre-treatment solution

工艺 步骤	溶液组成	溶液浓度	温度/ ℃	时间/ min
除油	CLA-102 弱碱性除油剂 <sup>1</sup>	60 g/L	50~70	10
碱蚀	氢氧化钠	40 g/L	50~60	2
	CLA-201 碱蚀剂 <sup>2</sup>	10 g/L		
酸洗	硝酸	30%(vol.)	室温	1

<sup>1,2</sup>:均为武汉材料保护研究所产品。

1.2 阳极氧化及封孔工艺

阳极氧化采用直流式硫酸阳极氧化,电解液组成及工艺条件为<sup>[10]</sup>:硫酸 180 g/L,温度 18~22 ℃,直流电流密度 1.5 A/dm<sup>2</sup>,氧化时间 30 min。最终膜厚控制在 15 μm 左右。

采用锂盐、氟锆酸盐为主要封孔物质,以表面活性剂和有机添加剂 N 为辅助配制封孔剂。以碱土金属盐为主的封孔剂易生成金属化合物沉淀,同时有着低成本、环保的特点<sup>[11]</sup>,其中锂盐中的锂离子因为尺寸小,更容易进入氧化膜孔洞,从碳酸锂、醋酸锂、氢氧化锂中选择一种或多种作为封孔主盐。氟锆酸盐在溶液中既能反应生成沉淀,为封孔提供增强效果<sup>[12]</sup>,又能水解生成氟离子在进入氧化膜多孔层后能够吸附在孔洞表面,改善氧化膜导电性,使锂离子更容易进入,加速反应,同时还会溶解部分氧化膜,促进封孔物的生成。有机添加剂 N 以多元醇为主,含季戊四醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇中的一种或多种,能够促进氧化膜孔隙中沉淀的产生<sup>[13]</sup>;对应于表面带正电荷的阳极氧化膜和参与封孔反应的金属阳离子,表面活性剂以阴离子型磺酸化物为主,能够降低表面张力、促进金属离子向孔内扩散,含二辛基琥珀酸磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的一种或多种。为考察无镍封孔质量,将其与常温镍氟封孔、沸水封孔进行对比,各封孔工艺的组成及工艺条件见表 3。

1.3 评价方法

1.3.1 酸浸蚀失重法

采用 GB/T 8753.1—2017 中无硝酸预浸的磷-铬酸法<sup>[14]</sup>对封孔质量进行评价,酸浸蚀失重值( $\delta_A$ )计算方法为:

$$\delta_A = \frac{m_1 - m_2}{A} \tag{1}$$

式(1)中: $m_1$ 为酸浸湿失重前质量; $m_2$ 为酸浸湿失重后质量; $A$ 为试片表面积。当 $\delta_A$ 低于30 mg/dm<sup>2</sup>时,视为封孔质量为合格。

表3 封孔液主要组成及工艺条件

Tab.3 Main components and process conditions of sealing fluid

封孔工艺	溶液组成	溶液浓度	温度/°C	时间/min
自配无镍封孔	锂盐	10~40 g/L	20~60	10~50
	氟锆酸盐	1~7 g/L		
	表面活性剂	0.5~3.0 g/L		
	有机添加剂N	1~5 mL/L		
常温镍盐封孔	市售含镍-氟体系 封闭剂	4~5 g/L	28±2	30
沸水封孔	纯水	—	>95	30

### 1.3.2 电化学测试

采用电化学工作站进行电化学测试,以参比电极(饱和甘汞电极)、辅电极(铂电极)、工作电极(试片裸漏面积10 mm×10 mm)为三电极体系,在中性氯化钠溶液(3.5 wt.%)中测试样品的极化曲线<sup>[15]</sup>,用以评价阳极氧化膜的耐腐蚀性能。测试极化曲线时扫描速度为1 mV/s,测试温度为室温。

### 1.3.3 表面元素分析

采用X-Max N80能谱仪观察封孔前后氧化膜表面元素组成变化,分析氧化膜封孔主要物质组成及封孔机理。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 配方优化

采用正交试验对无镍封孔剂各组分浓度进行优化。在封孔温度为40 °C、封孔时间为30 min、pH 5.0~5.2的工艺条件下,以锂盐(因素A)、氟锆酸盐(因素B)、表面活性剂(因素C)、有机添加剂N(因素D)浓度四个因素设计正交试验,考虑到3个水平可能不够准确,为确保能够得到最佳浓度配比,应至少选取5个水平。

根据文献调研<sup>[16-17]</sup>及前期试验结果,排除锂盐浓度过低的试验方案,同时表面活性剂和有机添加剂N浓度过高时会导致溶液产生发泡现象,因此浓度不宜过高。正交试验因素水平见表4。采用酸浸蚀失重法评价封孔质量,正交试验方案及结果见表5。

表4 正交试验因素水平

Tab.4 Orthogonal experimental factors and levels

因素	A/(g·L <sup>-1</sup> )	B/(g·L <sup>-1</sup> )	C/(g·L <sup>-1</sup> )	D/(g·L <sup>-1</sup> )
水平1	10.0	1.0	0.5	1.0
水平2	15.0	2.0	1.0	2.0
水平3	20.0	3.0	1.5	3.0
水平4	25.0	4.0	2.0	4.0
水平5	30.0	5.0	2.5	5.0

表5 组分浓度正交试验方案及结果

Tab.5 Orthogonal test plan and results of component concentration

试验方案	A	B	C	D	试验结果
1	10.0	1.0	0.5	1.0	76.6
2	10.0	2.0	1.0	2.0	37.4
3	10.0	3.0	1.5	3.0	34.7
4	10.0	4.0	2.0	4.0	38.1
5	10.0	5.0	2.5	5.0	56.9
6	15.0	1.0	1.0	3.0	34.1
7	15.0	2.0	1.5	4.0	39.5
8	15.0	3.0	2.0	5.0	40.4
9	15.0	4.0	2.5	1.0	42.1
10	15.0	5.0	0.5	2.0	47.3
11	20.0	1.0	1.5	5.0	41.2
12	20.0	2.0	2.0	1.0	35.7
13	20.0	3.0	2.5	2.0	38.5
14	20.0	4.0	0.5	3.0	34.8
15	20.0	5.0	1.0	4.0	28.6
16	25.0	1.0	1.5	2.0	43.6
17	25.0	2.0	2.0	3.0	31.3
18	25.0	3.0	2.5	4.0	18.7
19	25.0	4.0	1.0	5.0	22.6
20	25.0	5.0	0.5	1.0	27.2
21	30.0	1.0	2.5	4.0	26.4
22	30.0	2.0	0.5	5.0	31.9
23	30.0	3.0	1.0	1.0	27.4
24	30.0	4.0	1.5	2.0	15.4
25	30.0	5.0	2.0	3.0	13.7
$k_1$	48.7	44.4	41.9	41.8	
$k_2$	40.7	35.2	30.0	36.4	
$k_3$	35.8	31.9	31.6	29.7	
$k_4$	28.7	30.6	34.3	30.3	
$k_5$	23.0	34.7	39.0	38.6	
R	25.8	13.8	11.8	12.1	

表 5 中,  $k$  值为各因素对应水平下酸浸蚀失重平均值, 极差  $R$  为各因素对应  $k$  值中最大值与最小值的差值。根据结果, 极差  $R$  从大到小的排序为  $A > B > D > C$ , 即锂盐 > 氟锆酸盐 > 有机添加剂 N > 表面活性剂, 对失重性能的影响也依此顺序逐渐减小。根据表 5, 得出对应的正交试验效应曲线图, 见图 1。

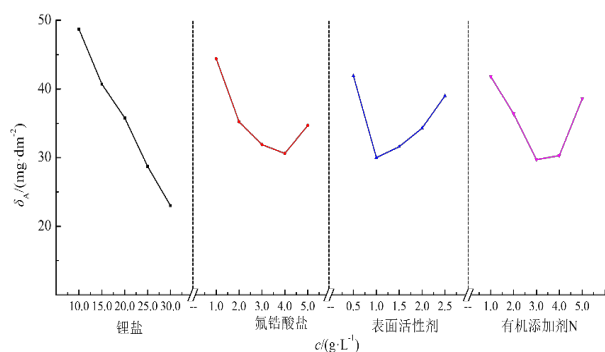


图 1 正交试验效应曲线图

Fig.1 Effect curve of orthogonal experiment

酸浸蚀失重试验中, 得到的  $\delta_A$  越低, 封孔质量越高, 因此需要选择  $\delta_A$  最低时对应的浓度。根据图 1, 锂盐浓度最小  $k$  值为  $k_5=23.0$ , 氟锆酸盐浓度最小  $k$  值为  $k_4=30.6$ , 表面活性剂最小  $k$  值为  $k_2=30.0$ , 有机添加剂 N 最小  $k$  值为  $k_3=29.7$ , 由此得出封孔剂最佳配比为  $A_5B_4C_2D_3$ , 即锂盐 25 g/L, 氟锆酸盐 4 g/L, 表面活性剂 1.0 g/L, 有机添加剂 N 3 mL/L。

## 2.2 组分浓度对无镍封孔质量的影响

在正交试验确定了浓度最优方案的基础上, 研究各组分浓度变化对封孔质量的影响, 以获取满足  $\delta_A \leq 30 \text{ mg/dm}^2$  的各组分浓度范围。

### 2.2.1 锂盐浓度对封孔质量的影响

在封孔温度为 40 °C、封孔时间为 30 min、pH 5.0~5.2 的工艺条件下, 仅改变锂盐浓度, 研究锂盐浓度对封孔质量的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 随着锂盐浓度的增加, 阳极氧化膜的  $\delta_A$  逐渐减小并趋于平缓, 在 25 g/L 处达到最低值 24.8 mg/dm<sup>2</sup>, 随后开始缓慢上升。这说明在相同的工艺条件下, 锂盐浓度越高, 封孔更完全, 效果更好; 当锂盐浓度过高时, 封孔速度快, 封孔完成后沉淀反应仍持续进行, 由于孔洞已经被封堵, 偏铝酸锂沉淀只能生成在氧化膜表面, 附着力差, 酸浸蚀过程中还会与酸反应分解, 进一步增加酸浸蚀失重值。选择满足  $\delta_A \leq 30 \text{ mg/dm}^2$  的锂盐浓度范围, 在图中对应为 20~30 g/L。

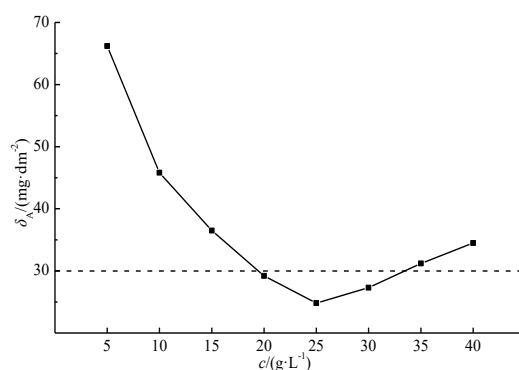


图 2 锂盐浓度对封孔质量的影响

Fig.2 Effect of lithium salt concentration on sealing quality

### 2.2.2 氟锆酸盐浓度对封孔质量的影响

在封孔温度为 40 °C、封孔时间为 30 min、pH 5.0~5.2 的工艺条件下, 仅改变氟锆酸盐浓度, 研究氟锆酸盐浓度对封孔质量的影响, 结果见图 3。

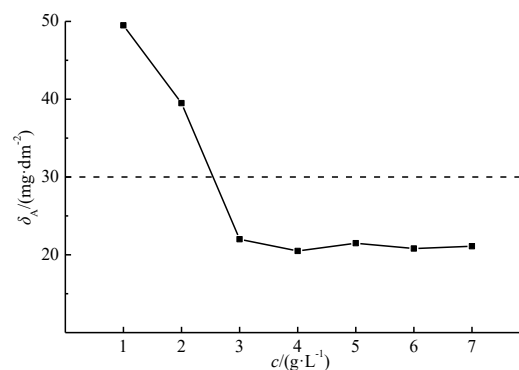


图 3 氟锆酸盐浓度对封孔质量的影响

Fig.3 Effect of fluorozirconate concentration on sealing quality

随着氟锆酸盐浓度的上升,  $\delta_A$  迅速下降, 当浓度在 3~7 g/L 时,  $\delta_A$  已基本稳定在 20~22 mg/dm<sup>2</sup>。这是由于氟锆酸盐浓度较低时, 氟锆酸根和氟离子数量有限, 促进反应的效果不足; 随着氟锆酸盐浓度上升, 氟锆酸根反应生成沉淀的封孔效果逐渐增强, 生成的氟离子逐渐增多; 当氟锆酸盐浓度增加到一定程度时, 氟锆酸根反应生成的沉淀已有相当数量, 氟离子对于沉淀反应的促进效果已经接近饱和。有研究表明, 氟锆酸盐能够作为主盐完成封孔<sup>[12]</sup>, 由于本文中氟锆酸盐浓度较低, 主要用途是以氟离子作为促进剂加速偏铝酸锂沉淀的生成, 因此在促进效果饱和后, 低浓度的氟锆酸盐在小范围内的变化对于封孔质量的影响可忽略不计。本试验中, 氟锆酸盐



在浓度达到 5.0 g/L 后开始难以完全溶解,因此排除浓度范围 5.0~7.0 g/L。综上所述,选择满足  $\delta_A \leq 30 \text{ mg/dm}^2$  的氟铝酸盐浓度范围,在图中对应为 3.0~5.0 g/L。

### 2.2.3 表面活性剂浓度对封孔质量的影响

在封孔温度为 40 °C、封孔时间为 30 min、pH 5.0~5.2 的工艺条件下,仅改变表面活性剂浓度,研究表面活性剂浓度对封孔质量的影响,结果见图 4。

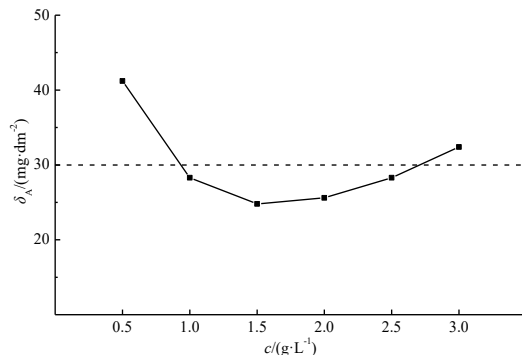


图 4 表面活性剂浓度对封孔质量的影响

Fig.4 Effect of surfactant concentration on sealing quality

随着表面活性剂浓度增加,对于封孔反应的促进作用不断增强, $\delta_A$ 不断下降且下降速度逐渐放缓,在 1.5 g/L 达到最低值 24.8 mg/dm<sup>2</sup>,随后  $\delta_A$  随着表面活性剂浓度增加而升高。选择满足  $\delta_A \leq 30 \text{ mg/dm}^2$  的表面活性剂浓度范围,在图中对应为 1.0~2.5 g/L。虽然图中结果显示在表面活性剂浓度为 2.0~2.5 g/L 时  $\delta_A$  值仍在合格范围内,但此时封孔液已经发泡较为严重,考虑到实际使用因素,最终选择合浓度范围为 1.0~2.0 g/L。

### 2.2.4 有机添加剂浓度对封孔质量的影响

在封孔温度为 40 °C、封孔时间为 30 min、pH 5.0~5.2 的工艺条件下,仅改变有机添加剂 N 浓度,研究有机添加剂 N 浓度对封孔质量的影响,结果见图 5。

随着浓度的增加, $\delta_A$  迅速下降,在 2 mL/L 处达到最低值 23 mg/dm<sup>2</sup> 随后逐渐上升。这说明少量的醇能够促进封孔反应的进行。当醇过量时,醇中所带的羟基被溶液中的氟离子大量取代,这降低了溶液中氟离子的浓度,反而干扰了封孔反应的进行。选择满足  $\delta_A \leq 30 \text{ mg/dm}^2$  的有机添加剂 N 浓度范围,

在图中对应为 2~4 mL/L。

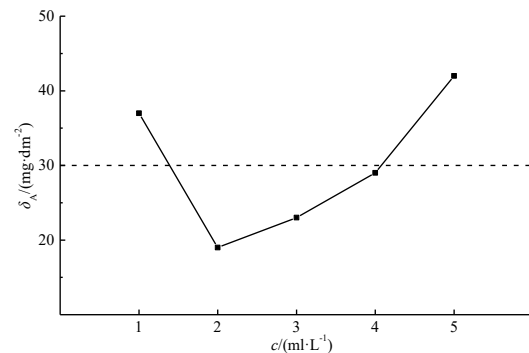


图 5 有机添加剂 N 浓度对封孔质量的影响

Fig.5 Effect of organic additive concentration on sealing quality

## 2.3 工艺参数对封孔质量的影响

根据 2.1 中正交试验得到的最佳浓度配比,封孔质量已经达到了  $\delta_A \leq 30 \text{ mg/dm}^2$  的要求,因此对于工艺参数的研究着重于其对封孔质量的影响。本节中所有试验的组分浓度均为 2.1 中正交试验最佳浓度配方。

### 2.3.1 温度对封孔质量的影响

在组分浓度配比确定的情况下,封孔时间为 30 min, pH 为 5.0~5.2, 研究温度对封孔质量的影响,结果见图 6。

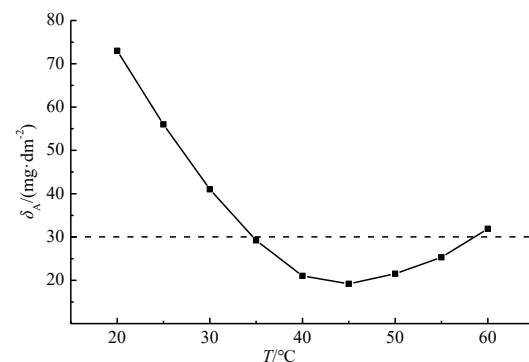


图 6 温度对封孔质量的影响

Fig.6 Influence of temperature on sealing quality

随着封孔温度的提高, $\delta_A$  逐渐下降最终趋于平缓,在 45 °C 时达到最低值 19.2 mg/dm<sup>2</sup>,这说明温度的提高能有效提升封孔反应的速度,提升封孔质量;随后  $\delta_A$  随着封孔温度的升高而逐渐上升,这可能是由于温度高导致氟离子对氧化膜的腐蚀更剧烈,降低了封孔质量。选择满足  $\delta_A \leq 30 \text{ mg/dm}^2$  的温度范围,在图中对应为 35~55 °C。

### 2.3.2 时间对封孔质量的影响

在封孔温度为 45 °C, pH 为 5.0~5.2, 研究时间对封孔质量的影响, 结果见图 7。

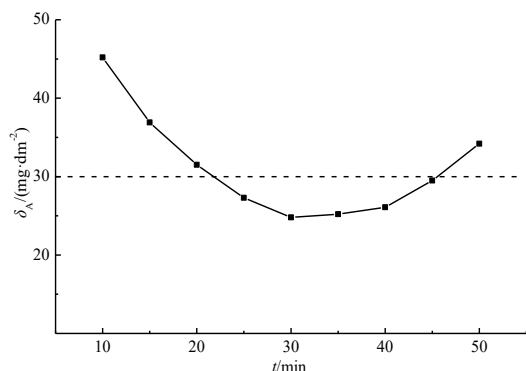


图 7 时间对封孔质量的影响

Fig.7 Influence of time on sealing quality

在 10~30 min 内, 封孔质量随着封孔时间的增长而提高, 在 30~50 min 则相反。这说明在 10~30 min 内封孔过程逐渐完善, 孔洞闭合, 耐蚀性的到提高, 在 30 min 时达到最低值 24.8 mg/dm<sup>2</sup>。随着反应时间的延长, 已经封堵完毕的孔洞内无法容纳更多的沉淀, 从而产生了与过量锂盐类似的结果,  $\delta_A$  随时间增加而上升, 但在 30~40 min 内, 上升速率极慢, 在 40~50 min 内,  $\delta_A$  上升速度加快。选择满足  $\delta_A \leq 30$  mg/dm<sup>2</sup> 的时间范围, 在图中对应为 25~45 min。封闭时间与氧化膜厚度有关, 氧化膜越厚, 所需要时间越长, 封孔时间应根据氧化膜厚度变化而改变。前文提到通过控制阳极氧化工艺使制得的膜层厚度约为 15  $\mu\text{m}$ , 计算得到实际封孔时间约为 2~3 min/ $\mu\text{m}$ 。

### 2.3.3 pH 对封孔质量的影响

在封孔温度为 45 °C, 时间为 30 min, 研究 pH 对封孔质的影响, 结果见图 8。

随着 pH 值的上升,  $\delta_A$  逐渐下降, 当 pH 值为 5.4 时,  $\delta_A$  达到最低, 为 25.4 mg/dm<sup>2</sup>, 封孔质量达到合格要求。碱性环境更利于封孔产物的生成, 当 pH 值较低时, 孔洞内部的 OH<sup>-</sup> 浓度低, 导致反应进行缓慢; 同时酸性环境会导致锂盐生成的沉淀溶解, 不利于封孔反应的进行。当 F<sup>-</sup> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成足够的 OH<sup>-</sup> 后, 封孔反应才开始逐渐加快<sup>[18]</sup>。因此 pH 值越高, 孔洞内 OH<sup>-</sup> 浓度越高, 越有利于封孔产物的形成, 封孔质量越高。但随着 pH 值的升高, 封孔剂中的 Li<sup>+</sup> 也更易生成沉淀, 导致溶液变得浑浊; 当 pH 达到 5.4 时, 槽底已经出现白色沉淀, 溶液使用寿命大幅缩

短, 因此 pH 不宜过高。选择满足  $\delta_A \leq 30$  mg/dm<sup>2</sup> 的 pH 范围, 在图中对应为 5.0~5.4。

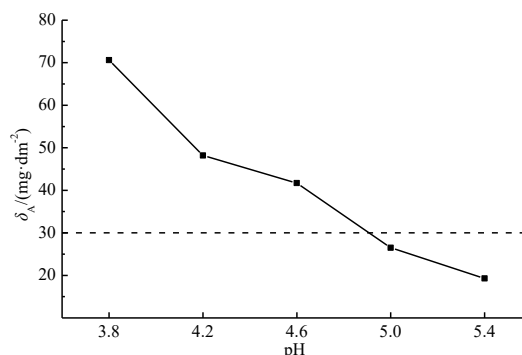
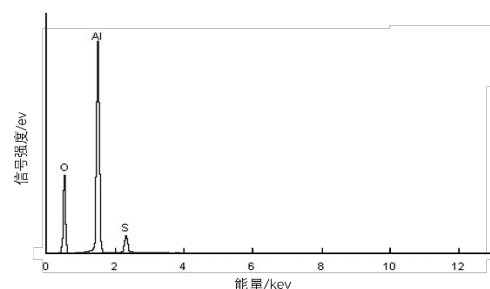


图 8 pH 对封孔质量的影响

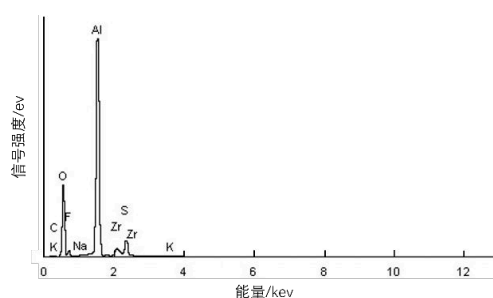
Fig.8 Effect of pH on sealing quality

### 2.4 封孔膜元素组成及封闭机理

无镍封孔前后的表面能谱图见图 9, 试样表面对应的元素组成见表 6。



(a) 封孔前



(b) 封孔后

图 9 封孔前后表面元素分析

Fig.9 Analysis of surface elements before and after sealing

对比图 9 中(a)、(b)可以看出, 封孔前后表面元素组成发生了变化, 封孔后氧化膜中出现了较多 F、Zr 元素, 表面 F、Zr 元素参与反应并生成了封孔产物。其中, Al、O 元素是氧化膜的主要成分, 含量最

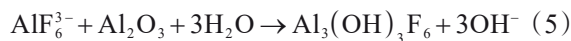
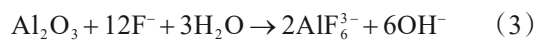
高;S元素来自阳极氧化的硫酸电解液。从表6中可知,未检测出封孔主要成分Li元素。分析认为,由于原子的电离能非常低,探测过程中电子束轰击样品很容易造成锂离子的电离和扩散,因此并没有被探测到。

表6 无镍封孔膜层表面元素含量

Tab.6 Surface element content of nickel free sealing film

组成元素	质量分数/%	原子分数/%
C	0.43	0.73
O	45.26	58.17
F	8.60	9.31
Na	0.34	0.30
Al	36.33	27.69
S	4.09	2.62
K	0.19	0.10
Zr	4.76	1.07

F、Zr元素来自封孔液中氟锆酸盐与氧化膜的反应,其中,氟锆酸根发生反应(2)生成的 $Zr(OH)_4$ 沉淀能够协助封孔,提供了图谱中的Zr元素,同时生成的氟离子发生反应(3)溶解氧化膜,生成的 $AlF_6^{3-}$ 与锂离子发生反应(4)生成偏铝酸锂沉淀完成封孔<sup>[19]</sup>,氟离子自身又通过反应(5)的形式在氧化膜孔中得以保留。封孔过程主要发生如下反应:



## 2.5 不同封孔工艺的封闭效果

### 2.5.1 封孔质量评价

在最佳条件下,无镍封孔、常温镍盐封孔及沸水封孔的酸浸蚀失重见图10。由图可知,较未封闭的氧化膜,无镍封孔、镍盐封孔、沸水封孔后 $\delta_A$ 均大幅降低,低于 $30 \text{ mg/dm}^2$ ,封孔质量满足国家标准要求。从酸浸蚀失重大小可知,无镍封孔效果优于沸水封孔,略低于镍盐封孔效果。

### 2.5.2 电化学测试

经不同工艺封孔的阳极氧化膜试样的Tafel极化曲线见图11,由Tafel极化曲线拟合得到的腐蚀电流密度见表7。

根据表7,不同工艺封孔氧化膜的腐蚀电位从高到低为:镍盐封孔>无镍封孔>沸水封孔>未封

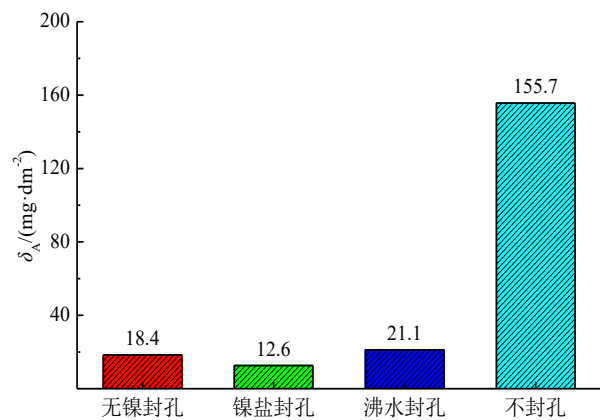


图10 不同封孔工艺封孔质量对比

Fig.10 Comparison of sealing quality of different sealing processes

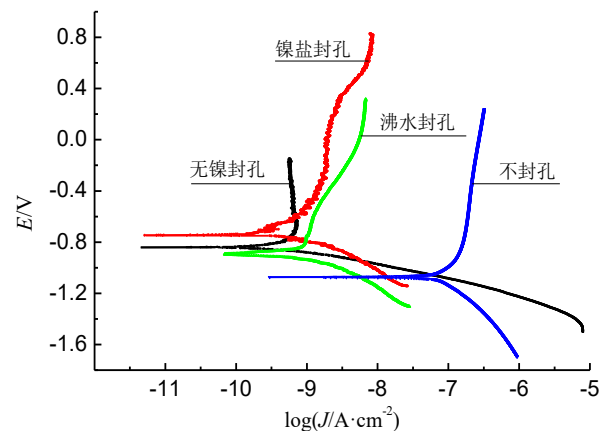


图11 阳极氧化膜经不同工艺封孔后的Tafel曲线

Fig.11 Tafel curves of anodic oxide film after sealing with different processes

表7 极化曲线拟合结果

Tab.7 Polarization curve fitting results

封孔工艺	$E_{corr}/\text{mV}$	$J_{corr}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
无镍封孔	-840.9	$4.25 \times 10^{-10}$
镍盐封孔	-746.9	$3.98 \times 10^{-10}$
沸水封孔	-893.9	$1.14 \times 10^{-9}$
未封孔	-1072.9	$1.87 \times 10^{-7}$

孔。表7中,各试样腐蚀电流密度从小到大依次为:镍盐封孔<无镍封孔<沸水封孔<未封孔,未经封孔的试样腐蚀电流密度比封孔后的试样大2个数量级。一般来说,腐蚀电位越高,试样发生腐蚀的难度越大;腐蚀电流密度越小,被测对象腐蚀越慢<sup>[20-21]</sup>。因此,试样封孔后耐蚀性能提高,且不同封孔工艺间耐蚀性排序为:镍盐封孔>无镍封孔>沸水封孔。该结论与酸浸失重值具有一致性,即无镍封孔效果

介于常温镍盐封孔和沸水封孔之间。

### 3 结论

(1)研制了一种无镍封孔剂,其主要组成为:锂盐 20~30 g/L,氟锆酸盐 3.0~5.0 g/L,表面活性剂 1.0~2.0 g/L,有机添加剂 N 2.0~4.0 mL/L。封孔工艺范围为:温度 35~55 °C, pH 5.0~5.4,封孔时间约 2~3 min/ $\mu\text{m}$ 。

(2)无镍封孔膜的酸浸蚀失重低于国家标准要求,封闭效果好。酸浸蚀失重和电化学测试结果显示,无镍封孔的封孔效果优于沸水封孔,略差于常温镍盐封孔。

(3)采用锂盐-氟锆酸盐体系的封孔剂,不含重金属有害离子,且可以在较低温度下封孔,是一种低温无镍封孔工艺,具有环保、节能的特点,应用前景十分广阔。

### 参考文献

- [1] 敖炳秋. 轻量化汽车材料技术的最新动态[J]. 汽车工艺与材料, 2002(8): 1-21, 105.
- [2] 王国军, 王祝堂. 铝合金在中国民用航空器上的应用[J]. 轻合金加工技术, 2017, 45(11): 1-11.
- [3] 王慧婷, 史娜, 刘章, 等. 6xxx系铝合金表面腐蚀及其防腐的研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 160-167.
- [4] 黄元伟. 铝和铝合金的腐蚀及其影响因素的评述[J]. 上海有色金属, 2012, 33(2): 89-95.
- [5] 陈冠丞. 6063铝合金阳极氧化膜新型水合高温封闭抗裂性研究[J]. 中国金属通报, 2018(3): 69, 71.
- [6] Ofoegbu S U, Fernandes F A O, Pereira A B. The sealing step in aluminum anodizing: A focus on sustainable strategies for enhancing both energy efficiency and corrosion resistance[J]. Coatings, 2020, 10(3), 226.
- [7] Lee J, Jung U, Kim W, et al. Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 941-946.
- [8] 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.
- [9] 芦佳明, 王梅丰, 王夏妍, 等. 三价铬和锆盐对铝阳极氧化膜的协同封闭作用[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(4): 31-35, 42.
- [10] 周芝凯, 宋丹, 王国威, 等. 铝合金阳极氧化的研究进展[J]. 热加工工艺, 2020, 49(18): 8-11, 16.
- [11] 叶秀芳, 陈东初, 潘学著, 等. 6063铝合金阳极氧化膜无镍封孔工艺的优化[J]. 轻合金加工技术, 2014, 42(12): 51-56.
- [12] Hao X, Zhao N, Jin H, et al. Nickel-free sealing technology for anodic oxidation film of aluminum alloy at room temperature[J]. Rare Metals, 2021, 40(4): 968-974.
- [13] 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.
- [14] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 8753.1—2017 铝及铝合金阳极氧化氧化膜封孔质量的评定方法 第1部分: 酸浸蚀失重法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [15] Quebbou Z, Chafi M, Omari L H. Corrosion resistance of 5005 aluminum alloy by anodizing treatment in a mixture of phosphoric and boric acids[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 37(3): 3854-3859.
- [16] 吕海明. 一种铝环保无镍封闭剂、制备方法及其封闭方法: 中国, CN109778284A[P], 2019-05-21.
- [17] 苏东坡, 陈润辉, 王九发. 一种环保型铝合金封孔剂: 中国, CN106191959A[P]. 2016-12-07.
- [18] Hitzig J, Juttner K, Lorenz W J, et al. AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films[J]. Corrosion Science. 1986, 24(11-12): 945-952.
- [19] 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.
- [20] 杨英杰. NaAlO<sub>2</sub>封孔对2024铝合金阳极氧化膜耐腐蚀性的影响[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.
- [21] 周艳丽. 5052铝合金草酸阳极氧化和铬酸阳极氧化工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(2): 34-37.