

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.003

建筑铝材在不同电解液体系中阳极氧化及氧化膜性能比较

刘阳^{1*}, 宋晓吉¹, 刘卓群²

(1. 郑州信息科技职业学院 建筑工程与智能建造学院, 河南 郑州 450046; 2. 贵州大学 空间结构研究中心, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 为进一步提高建筑行业常用6063铝合金的耐腐蚀性能, 从而延长建筑构件的使用寿命, 分别在纯硫酸电解液、硫酸与硼酸混合电解液、硫酸与柠檬酸混合电解液、硫酸与甘油混合电解液以及硫酸与硼酸、柠檬酸和甘油混合电解液体系中对6063铝合金进行阳极氧化, 并比较不同氧化膜的形貌特征、厚度、物相结构和耐腐蚀性能。结果表明: 不同氧化膜都具有多孔密布的形貌特征, 厚度相近并且由 α - Al_2O_3 相和 γ - Al_2O_3 相组成, 但孔隙率和表面致密性明显不同, 导致耐腐蚀性能存在差异。在混合酸电解液体系中制备的氧化膜孔隙率最低, 仅为12.1%, 表面致密性最好并且具有最正的腐蚀电位-0.511 V、最低的腐蚀电流密度 $1.15 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 和最高的极化电阻 $22.05 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 经过96 h盐雾实验后其腐蚀程度较轻。添加适量硼酸、柠檬酸和甘油具有协同缓蚀效果, 因此混合酸电解液体系对氧化膜的溶解能力弱, 能明显改善氧化膜表面致密性进一步提高其耐腐蚀性能, 作为表面改性层可以更好地保护铝合金基体, 延缓腐蚀。

关键词: 6063 铝合金; 不同电解液体系; 阳极氧化; 氧化膜; 物相结构; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A

Anodic oxidation of construction aluminum in different electrolyte systems and performance comparison of oxide films

Liu Yang^{1*}, Song Xiaoji¹, Liu Zhuoqun²

(1. School of Building Engineering and Intelligent Construction, Zhengzhou Vocational University of Information and Technology, Zhengzhou 450046, China; 2. Research Center of Space Structures, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The 6063 aluminum alloy commonly used in the construction industry was anodized in pure sulfuric acid electrolyte, sulfuric acid and boric acid mixed electrolyte, sulfuric acid and citric acid mixed electrolyte, sulfuric acid and glycerol mixed electrolyte, and sulfuric acid, boric acid, citric acid and glycerol mixed electrolyte in order to further improve the corrosion resistance of 6063 aluminum alloy and then extend the service life of construction components. And the morphology characteristics, thickness, phase structure and corrosion resistance of the different oxide films were compared. The results showed that the different oxide films had the morphology characteristics of dense porosity with similar thickness and consisted of α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 phase. However, the porosity and surface compactness of the different oxide films were obviously different, resulting in different corrosion resistance. The oxide film prepared in mixed acid electrolyte system had the lowest porosity of 12.1%, the best surface compactness, the most positive corrosion potential of -0.511 V, the lowest

收稿日期: 2023-10-15

修回日期: 2023-12-27

*通信作者: 刘阳(1992—), 硕士, 讲师, 主要研究方向: 建筑结构材料、表面工程等, email: liuyang1992415@126.com

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)资助项目(212102310959)

corrosion current density of $1.15 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ and the highest polarization resistance of $22.05 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. After 96 h salt spray experiment, the corrosion degree of the oxide film was lighter. Adding appropriate amount of boric acid, citric acid and glycerol had a synergistic corrosion inhibition effect, so the mixed acid electrolyte system had a weak ability to dissolve the oxide film, and can significantly improve the surface compactness of the oxide film to further improve its corrosion resistance. As a surface modification layer, the oxide film prepared in mixed acid electrolyte system can better protect aluminum alloy matrix and delay corrosion.

Keywords: 6063 aluminium alloy; different electrolyte system; anodic oxidation; oxide film; phase structure; corrosion resistance

铝合金具有轻质、高强度、良好的成型加工性能和耐腐蚀性能,作为一种新型结构材料被广泛用于制造门窗、支撑梁和装饰性建筑构件^[1-3]。虽然铝合金在干燥环境中具有良好的耐腐蚀性能,但在潮湿环境、海洋气候环境或含有酸碱性介质的环境中容易发生腐蚀,这会造成建筑构件的使用寿命缩短。为了提高铝合金在特殊环境中的耐腐蚀性能从而延长建筑构件的使用寿命,通常采用物理或化学方法对铝合金进行表面改性^[4-8]。

阳极氧化是一种最常用且关注度较高的铝合金表面改性方法,阳极氧化膜作为一种人工氧化膜具有良好的化学与电化学稳定性,能有效保护铝合金延缓腐蚀。研究表明,阳极氧化膜的耐腐蚀性能与其结构致密性和厚度密切相关,而电解液是影响阳极氧化膜结构致密性和厚度的主要因素^[9-11]。制备阳极氧化膜可以采用不同电解液体系,比如纯硫酸电解液、纯草酸电解液、纯铬酸电解液、混合酸电解液等。其中,添加一种乃至多种具有缓蚀作用的有机化合物配成的混合酸电解液体系对氧化膜的溶解程度轻,能明显提高其性能,因此受到青睐^[12-15]。

虽然已有较多在混合酸电解液体系中制备氧化膜的报道,但是某些有机化合物在阳极氧化过程中发挥的作用以及对氧化膜性能的影响程度尚不明确。从提高氧化膜的耐腐蚀性能从而延长建筑构件使用寿命的角度,有必要继续开展相关研究,以提供更多实验数据支撑。本文以建筑行业常用 6063 铝合金作为研究对象,分别在纯硫酸电解液、硫酸与硼酸混合电解液、硫酸与柠檬酸混合电解液、硫酸与甘油混合电解液以及硫酸与硼酸、柠檬酸和甘油混合电解液体系中对 6063 铝合金进行阳极氧化。通过比较不同氧化膜的形貌特征、厚度、物相结构和耐腐

蚀性能,以期铝合金建筑构件表面改性并延长其使用寿命提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

裁切片状 6063 铝合金作为基体材料,每个试样的尺寸均为 $60 \text{ mm} \times 28 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,棱边整齐且无毛刺。

1.2 配制不同电解液体系

选用浓硫酸(质量分数 98%)、硼酸、柠檬酸、甘油与去离子水分别配制纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液(浓硫酸与硼酸混合而成)、硫-柠檬酸电解液(浓硫酸与柠檬酸混合而成)、硫酸-甘油电解液(浓硫酸与甘油混合而成)、混合酸电解液(所有酸与甘油混合而成),不同电解液体系的成分见表 1。

表 1 不同电解液体系的成分

Tab.1 Composition of different electrolyte systems

电解液体系	试剂/(g·L ⁻¹)			
	浓硫酸	硼酸	柠檬酸	甘油
纯硫酸	200	—	—	—
硫-硼酸	200	25	—	—
硫-柠檬酸	200	—	40	—
硫酸-甘油	200	—	—	15
混合酸	200	25	40	15

1.3 阳极氧化

首先对铝合金基体进行处理,步骤如下:使用粗细度不同的砂纸(1200[#]、2000[#])逐级打磨试样→抛光→除油去污(将市售的除油液加热到 60℃,放入试样浸泡 8 min)→蒸馏水冲洗→活化(体积分数 30%的硝酸作为活化液,放入试样浸泡 1 min)→蒸馏水冲洗→吹干。

采用自制挂架夹持着预处理后的铝合金基体(阳极)和铅板(阴极),两者竖直相对着布置,浸在不同电解液体系中。采用WKY-IV型直流稳压阳极氧化电源,设定电流密度 2 A/dm^2 进行阳极氧化实验,持续 60 min 。纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液的温度都调控在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,温度偏差 $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 微观形貌和孔隙率

采用JSM-7500F型扫描电镜对铝合金基体和不同氧化膜的微观形貌进行表征,仪器的分辨率为 1 nm ,最高放大100万倍。采用Image J软件分析扫描电镜拍摄的图像,依次经过转换图像格式、选择分析区域、调整阈值、填充颜色等步骤,获得不同氧化膜表面孔洞和凹坑分布状况,进一步计算孔洞和凹坑面积占图像总面积的百分比,定义为氧化膜的孔隙率。

1.4.2 厚度和物相结构

采用ED300型涡流测厚仪测定不同氧化膜的厚度,仪器的分辨率为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$,重复测量精度为 $\pm 3\%$ 。另外,采用D/MAX 2500/PC型X射线衍射仪对不同氧化膜的物相结构进行表征,在选定的角度范围内($30\sim 80^\circ$)恒速扫描($4^\circ/\text{min}$),步长为 0.02° 。

1.4.3 耐腐蚀性能

参照GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》所述方法和推荐的实验条件,在ADX-SST-90型盐雾箱中进行中性盐雾实验测试不同氧化膜的耐腐蚀性能。 96 h 后取出所有试样,用蒸馏水冲洗后立即吹干,接着采用扫描电镜观察不同氧化膜经过 96 h 盐雾实验后的微观形貌,并依据1.4.1节所述方法进一步计算孔隙率。另外,根据公式(1)计算不同氧化膜经过 96 h 盐雾实验后的腐蚀失重(w_{corr})。

$$w_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S} \quad (1)$$

式中: Δm 表示不同氧化膜盐雾实验前后的质量差,单位为 mg ; S 表示盐雾实验使用的试样表面积,单位为 cm^2 。

采用Parstat 2273型电化学工作站模拟电化学腐蚀实验,进一步测试不同氧化膜的耐腐蚀性能。使用石蜡对每个试样封装处理,仅空出 1 cm^2 区域,铂电极和饱和甘汞电极分别作为辅助电极、参比电

极,与封装后氧化膜试样组成三电极体系。腐蚀介质为质量分数 3.5% 的氯化钠溶液,温度调控在 $(25\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。待开路电位稳定后开始测试极化曲线,恒速扫描(1 mV/s)。采用PowerSuite软件拟合测试数据,得到用于分析不同氧化膜耐腐蚀性能的腐蚀动力学参数,进一步根据腐蚀电流密度计算得到不同氧化膜对铝合金基体的缓蚀效率(η),参见公式(2)。

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: J_{corr}^0 表示铝合金基体的腐蚀电流密度, J_{corr} 表示不同氧化膜的腐蚀电流密度,单位均为 A/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌和孔隙率分析

图1为预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜微观形貌。从图1(a)看出,预处理后的铝合金基体表面除了磨痕和少量磨屑,无特殊形貌特征。从图1(b)~1(f)看出,在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液、混合酸电解液中制备的氧化膜都具有多孔密布的形貌特征,孔洞为形状基本一致的微孔以及尺寸接近或超过 100 nm 、边界不规则并且较深的凹坑,微孔呈较均匀分布状况,而凹坑呈零散分布状况。

根据阳极氧化成膜机理分析认为,不同电解液体系的腐蚀性以及对氧化膜的溶解能力存在差异,影响了氧化膜形成速度及生长速度,从而导致氧化膜的形貌特征有所不同^[16]。纯硫酸电解液的腐蚀性强,导致常规氧化膜在形成过程中同时伴随着较快溶解,如果氧化膜均匀溶解会形成形状和尺寸基本一致并且分布较均匀的微孔。但如果氧化膜局部溶解程度严重,容易形成尺寸较大且边界不规则的凹坑。从图1(c)、1(d)和1(e)看出,在硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液以及硫酸-甘油电解液中制备的三种氧化膜表面尺寸超过 100 nm 的凹坑较少,致密性与常规氧化膜相比明显改善。其原因在于:硼酸可以在一定范围内维持电解液的酸碱度,使得阳极氧化反应过程能在较稳定环境中进行,避免由于电解液酸碱度变化幅度较大造成氧化膜溶解程度加重,从而改善氧化膜的致密性。柠檬酸既能参与阳极氧化成膜过程,还可能吸附在铝合金基体以及氧化膜表面从而减缓氧化膜的溶解速度。还有研究表明,

柠檬酸参与阳极氧化成膜过程可能影响氧化膜的多孔层结构,使得微孔壁厚增加,从而降低氧化膜的孔隙率,也改善其致密性^[17]。添加适量甘油可以削弱电解液的腐蚀性以及对氧化膜的溶解能力,另外,甘油作为一种表面活性剂极易吸附在铝合金基体以及氧化膜表面,减缓氧化膜溶解速度,所以氧化膜表面致密性较好。从图1(f)看出,在混合酸电解液中制备的氧化膜表面较均匀地分布着尺寸约30 nm的微孔,鲜见超过100 nm的凹坑。该氧化膜表面致密性

最好,表明混合酸电解液的腐蚀性相对弱,对氧化膜的溶解程度轻。虽然在硫酸电解液中添加适量硼酸、柠檬酸或甘油都能削弱电解液对氧化膜的溶解能力,起到一定的缓蚀作用,抑制氧化膜局部过度溶解,从而明显改善氧化膜表面致密性,但是适量硼酸、柠檬酸与甘油复配具有协同缓蚀效果,能更大程度地削弱电解液对氧化膜的溶解能力,从而获得致密性更好的氧化膜。

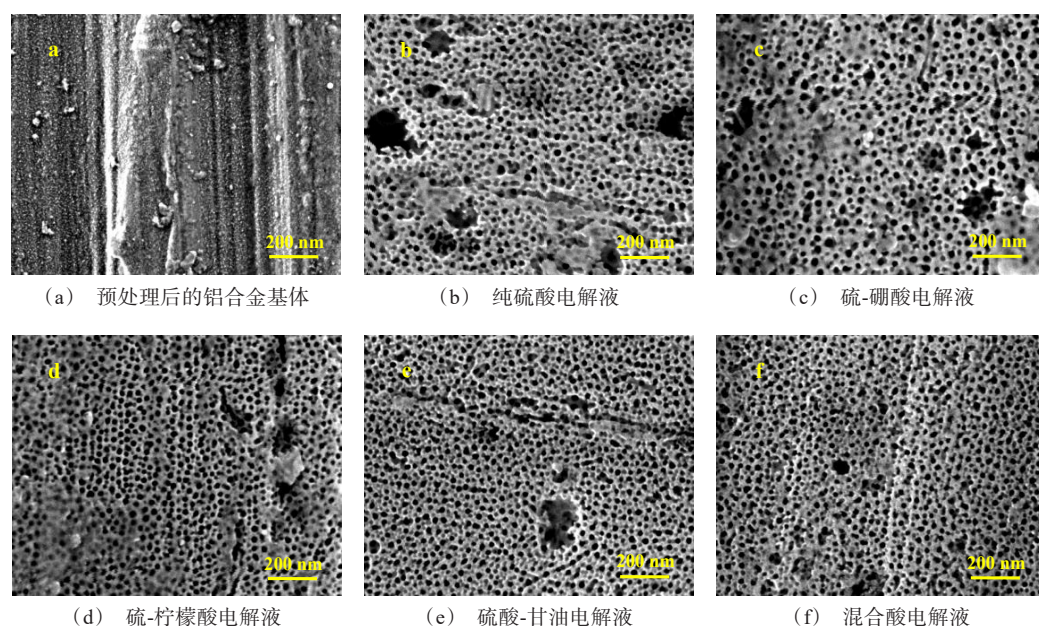


图1 预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜微观形貌

Fig.1 Microstructure of pretreated aluminum alloy matrix and oxide films prepared in different electrolyte systems

图2为在不同电解液体系中制备的氧化膜表面孔洞和凹坑分布状况以及孔隙率。从图2看出,在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的氧化膜表面红色填充区域为微孔和凹坑。红色填充区域的面积越大,表明阳极氧化成膜过程中形成的孔洞和凹坑越多。在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的氧化膜孔隙率依次为21.4%、17.3%、15.6%、14.8%、12.1%,相比之下,常规氧化膜的孔隙率最高,而在混合酸电解液中制备的氧化膜孔隙率最低,进一步表明混合酸电解液对氧化膜的溶解程度轻,主要归因于适量硼酸、柠檬酸与甘油复配能更大程度降低电解液的腐蚀性并削弱溶解能力,从而

减轻氧化膜溶解程度。

2.2 厚度和物相结构分析

图3为在不同电解液体系中制备的氧化膜厚度。从图3看出,在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的氧化膜厚度差别不大。虽然在硫酸电解液中添加适量硼酸、柠檬酸、甘油以及它们复配都能削弱电解液对氧化膜的溶解能力,但是会延长氧化膜阻挡层形成时间,由于阻挡层形成过程变慢相当于减缓氧化膜生长速度,理论上需要较长时间才能实现氧化膜的生长速度与溶解速度达到平衡。当处于平衡状态,氧化膜的厚度不再增加。本文实验设定的阳极氧化时间远超过氧化膜的生长速度与溶

解速度达到平衡所需的时间,因此不同电解液中

制备的氧化膜厚度差别不大。

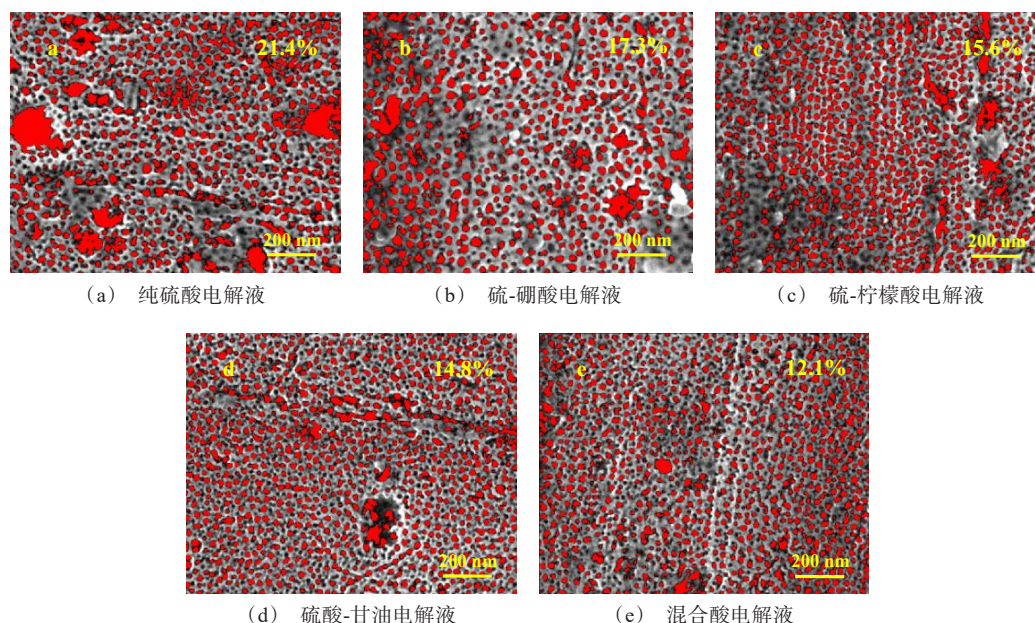


图 2 在不同电解液体系中制备的氧化膜表面孔洞和凹坑分布状况以及孔隙率

Fig.2 Surface pores and pits distribution and porosity of the oxide films prepared in different electrolyte systems

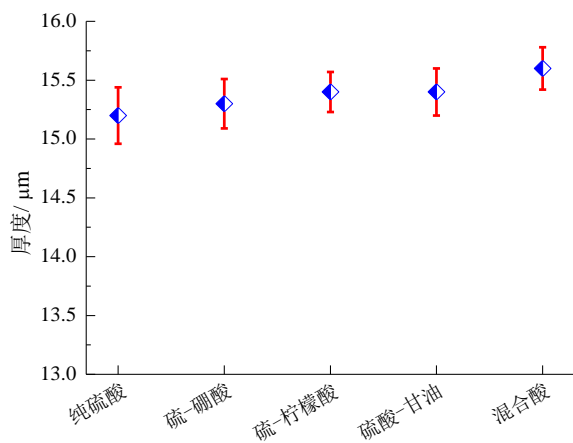


图 3 在不同电解液体系中制备的氧化膜厚度

Fig.3 Thickness of the oxide films prepared in different electrolyte systems

图 4 为在不同电解液体系中制备的氧化膜 X 射线衍射谱。从图 4 看出,在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的氧化膜都存在四个尖锐衍射峰,对应不同的衍射角。在衍射角约为 38.5° 、 78.3° 处,两个衍射峰对应于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。而在衍射角为 44.7° 、 65.1° 处,两个衍射峰均对应于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。由此得知,在硫酸电解液中添加适量硼酸、柠檬酸、甘

油以及它们复配不会影响氧化膜的物相结构。但是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为亚稳相,在一定条件下能转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,实际上氧化膜的物相以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主。

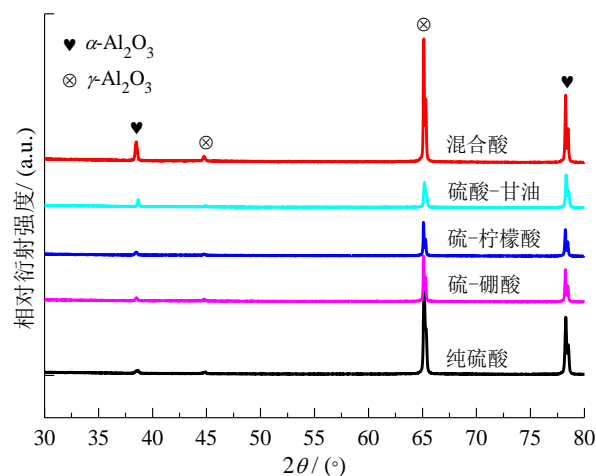


图 4 在不同电解液体系中制备的氧化膜 X 射线衍射谱

Fig.4 X-ray diffraction spectrum of the oxide films prepared in different electrolyte systems

2.3 耐腐蚀性能分析

图 5 为预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜经过 96 h 盐雾实验后的微观形貌。从图 5(a)看出,铝合金基体表面形成一些深浅

不等、边界不规则的凹坑,还附着团簇颗粒状腐蚀产物,虽然腐蚀产物分布不均匀,但是覆盖较大区域。铝合金基体经过96 h盐雾实验后的微观形貌与原始形貌相比差别显著,表明其腐蚀程度严重。从图5(b)看出,常规氧化膜表面形成一些尺寸接近乃至超过1 μm 、边界不规则的凹坑,凹坑的深度存在差异。常规氧化膜局部腐蚀程度严重,这是由于常规氧化膜表面原有的凹坑处成为腐蚀介质汇聚地,容易引发严重点蚀。从图5(c)、5(d)和5(e)看出,在硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液以及硫酸-甘油电解液中制备的3种氧化膜经过96 h盐雾实验后表面的凹坑数量都增多,但与常规氧化膜相比,这3种氧化膜

的腐蚀程度较轻,主要归因于添加适量硼酸、柠檬酸或甘油都能削弱电解液的腐蚀性,从而减轻氧化膜的溶解程度,明显改善其致密性,有效地阻挡腐蚀介质以氧化膜中微孔和凹坑作为汇聚地和扩散通道,并且抑制腐蚀反应发展。从图5(f)看出,在混合酸电解液中制备的氧化膜表面凹坑数量未明显增多,其致密性仍然较好。相比之下,该氧化膜的腐蚀程度最轻,表现出优异的耐腐蚀性能,主要归因于适量硼酸、柠檬酸与甘油复配具有协同缓蚀效果,能更大程度地削弱电解液对氧化膜的溶解能力,从而减轻氧化膜腐蚀程度。

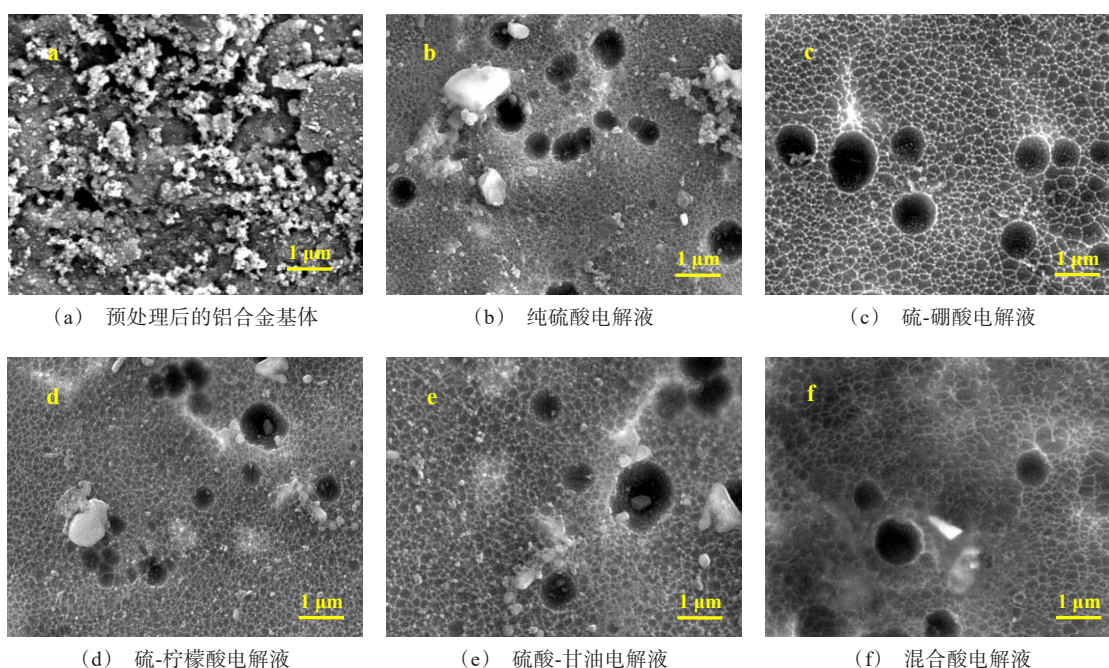


图5 预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜经过96 h盐雾实验后的微观形貌

Fig.5 Microstructure of pretreated aluminum alloy matrix and the oxide films prepared in different electrolyte systems after 96 h salt spray experiment

图6为预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜经过96 h盐雾实验后的腐蚀失重。从图6看出,在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的5种氧化膜腐蚀失重依次降低,分别为0.371 mg/cm^2 、0.284 mg/cm^2 、0.226 mg/cm^2 、0.201 mg/cm^2 和0.167 mg/cm^2 。相比之下,在混合酸电解液中制备的氧化膜具有最低的腐蚀失重,明显低于其他4种氧化膜,并且近似等于铝合金基体腐

蚀失重(0.483 mg/cm^2)的1/3,证实了该氧化膜的耐腐蚀性能优异。

图7为预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜极化曲线,表2为通过拟合极化曲线得到的腐蚀动力学参数,包括腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})和极化电阻(R_p)。从图7看出,在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的5种氧化膜的极化曲线依次偏向腐蚀电位增大且

腐蚀电流密度减小的方向。这表明常规氧化膜以及在硫酸电解液中添加适量硼酸、柠檬酸、甘油以及它们复配制备的4种氧化膜均能抑制腐蚀反应的阳极过程和阴极过程^[18-19],它们在相同介质中的腐蚀速度明显比铝合金基体慢。

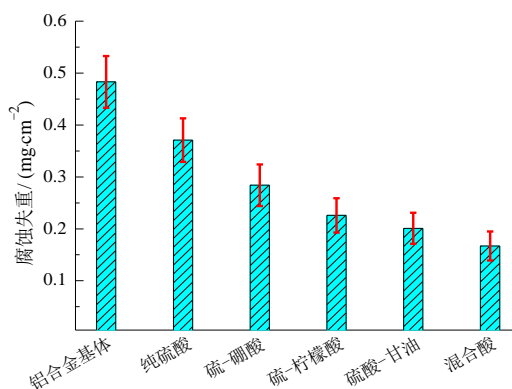


图6 预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜经过96 h盐雾实验后的腐蚀失重

Fig.6 Corrosion loss of pretreated aluminum alloy matrix and the oxide films prepared in different electrolyte systems after 96 h salt spray experiment

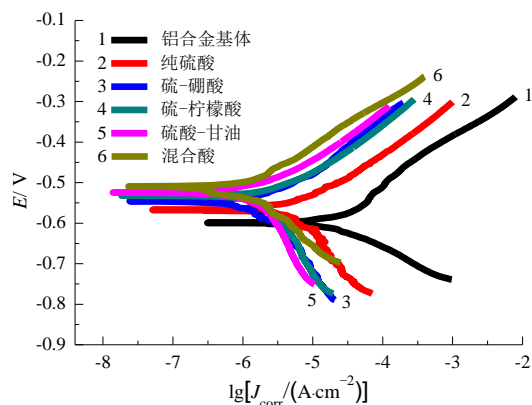


图7 预处理后的铝合金基体和在不同电解液体系中制备的氧化膜极化曲线

Fig.7 Polarization curves of pretreated aluminum alloy matrix and the oxide films prepared in different electrolyte systems

由表2得知,常规氧化膜的腐蚀电位较铝合金基体正移幅度最小,腐蚀电流密度降低了不到一个数量级,极化电阻增大不到5倍。在硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的4种氧化膜的腐蚀电位较铝合金基体正移幅度依次增加,腐蚀电流密度的降低幅度都超过一个数量级,极化电阻的增加幅度均超过12倍。

其中,在混合酸电解液中制备的氧化膜具有最正的腐蚀电位 -0.511 V 、最低的腐蚀电流密度 $1.15 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 和最高的极化电阻 $22.05\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,其腐蚀倾向最弱,并且阻挡腐蚀介质能力强,有效地抑制腐蚀反应进一步发展。虽然在硫酸电解液中添加适量硼酸、柠檬酸或甘油都能起到一定的缓蚀作用,使得氧化膜的溶解程度减轻,表面致密性得到改善从而提高耐腐蚀性能,但是适量硼酸、柠檬酸与甘油复配具有协同缓蚀效果,能更大程度降低电解液的腐蚀性并且削弱对氧化膜的溶解能力,从而显著改善氧化膜表面致密性,使得氧化膜具有更强的阻挡腐蚀介质能力,因此表现出优异的耐腐蚀性能。

通过计算得到在不同电解液体系中制备的氧化膜对铝合金基体的缓蚀效率^[20],进一步比较和分析不同氧化膜的耐腐蚀性能,如图8所示。

表2 通过拟合极化曲线得到的腐蚀动力学参数

Tab.2 Corrosion kinetics parameters obtained by fitting the polarization curves

电解液体系	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
铝合金基体	-0.601	5.06×10^{-5}	0.80
纯硫酸	-0.568	9.82×10^{-6}	4.58
硫-硼酸	-0.547	5.58×10^{-6}	10.91
硫-柠檬酸	-0.532	3.92×10^{-6}	12.36
硫酸-甘油	-0.524	3.15×10^{-6}	15.75
混合酸	-0.511	1.15×10^{-6}	22.05

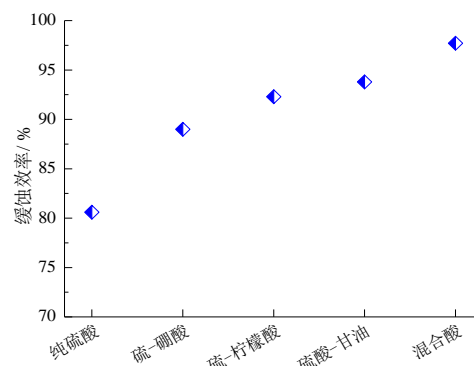


图8 在不同电解液体系中制备的氧化膜对铝合金基体的缓蚀效率

Fig.8 Corrosion inhibition efficiency of the oxide films prepared in different electrolyte systems on aluminum alloy matrix

从图8看出,在纯硫酸电解液、硫-硼酸电解液、硫-柠檬酸电解液、硫酸-甘油电解液以及混合酸电解液中制备的5种氧化膜对铝合金基体的缓蚀效率

依次升高,都超过80%,缓蚀效率越高表明氧化膜的耐腐蚀性能越好,对铝合金基体具有优异的防护作用。相比之下,在混合酸电解液中制备的氧化膜对铝合金基体的缓蚀效率最高,接近98%。由于该氧化膜的孔隙率最低,表面致密性更好,能有效阻挡腐蚀介质以氧化膜中微孔和凹坑作为汇聚地和通道扩散并且抑制腐蚀反应进一步发展,具有优异的耐腐蚀性能,因此作为表面改性层能更好地保护铝合金基体从而延缓腐蚀进程。

3 结论

(1)在纯硫酸电解液、硫酸与硼酸混合电解液、硫酸与柠檬酸混合电解液、硫酸与甘油混合电解液以及硫酸与硼酸、柠檬酸和甘油混合电解液体系制备的不同氧化膜都具有多孔密布的形貌特征,但不同电解液体系的腐蚀性以及溶解能力存在差异,导致不同氧化膜的孔隙率和表面致密性明显不同,所以耐腐蚀性能存在差异。

(2)添加适量硼酸、柠檬酸或甘油都能削弱硫酸电解液对氧化膜的溶解能力,起到一定的缓蚀作用,抑制氧化膜局部过度溶解,但是适量硼酸、柠檬酸与甘油复配具有协同缓蚀效果,能更大程度地削弱电解液对氧化膜的溶解能力,从而获得致密性更好的氧化膜,耐腐蚀性能进一步提高。在混合酸电解液体系中制备的氧化膜孔隙率最低(12.1%),表面致密性最好并且具有最正的腐蚀电位 -0.511 V 、最低的腐蚀电流密度 $1.15\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 和最高的极化电阻 $22.05\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,其耐腐蚀性能优于在其他电解液体系中制备的氧化膜,更适合作为铝合金表面改性层。

参考文献

- [1] 李康聪,倪展鹏,陈思安,等. 铝合金表面亲水膜的制备及性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(12): 112-117.
- [2] 高培云. 铅盐封孔对建筑铝合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(5): 44-49.
- [3] Wang Z X, Wang Y Q, Li B B, et al. Experimental and numerical study on seismic behaviour of aluminium alloy frames[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 50(1): 104231.
- [4] 王剑琨,张大伟,陈文杰,等. 海水条件下重金属离子对5052铝合金表面改性层腐蚀性影响[J]. 化工管理, 2022(16): 153-157.
- [5] 李佳敏,陈步明,黄惠,等. 在硫酸体系中表面改性和变质剂元素改性铝合金耐腐蚀性的研究进展[J]. 材料保护, 2022, 55(9): 153-161.
- [6] Bhat K U, Panemangalore D B, Kuruveri S B, et al. Surface modification of 6xxx series aluminum alloys[J]. Coatings, 2022, 12(2): 180-192.
- [7] Li X K, Liu X. Study on corrosion resistance of super-hydrophobic film prepared on the surface of 2024 aluminum alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(2): 220242.
- [8] Lv J, Chen Z L, Tang J, et al. Study on the superhydrophilic modification and enhanced corrosion resistance method of aluminum alloy distillation desalination tubes[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 446: 128770.
- [9] 苏奥,王磊,陈慧. 铝锂合金混合酸阳极氧化及无铬封闭研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(1): 22-28.
- [10] 伏田田,全旭能,熊中平,等. 腺嘌呤增强镁合金阳极氧化膜耐腐蚀性研究[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2022, 35(1): 16-23.
- [11] 付广艳,翟召鑫,任雷,等. 聚天冬氨酸对AZ91D镁合金阳极氧化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(4): 26-30.
- [12] 田宝栋,潘开庆,杨婉琪,等. 铝合金2024高硬度阳极氧化膜的制备及表面力学性能的研究[J]. 材料保护, 2020, 53(S01): 10-13.
- [13] 凌付平. 铝合金柠檬酸-硫酸阳极氧化及镍盐-铈盐协同封闭[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(2): 35-41.
- [14] Ramirez O M P, Tunes M A, Mennucci M M, et al. Ce post-treatment for increased corrosion resistance of AA2024-T3 anodized in tartaric-sulfuric acid[J]. Corrosion Science, 2022, 204: 110371.
- [15] Kim M, Choi E, So J H, et al. Improvement of corrosion properties of plasma in an aluminum alloy 6061-T6 by phytic acid anodization temperature[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 219-226.
- [16] 刘佳. 3005铝合金在有机-无机混合酸体系中阳极氧化工艺及其性能探究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [17] 崔琳琳,庄向仕,陈雅兵. 电流密度对建筑用6463铝合金柠檬酸阳极氧化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(8): 1-5.
- [18] 徐春霞. 6061铝合金阳极氧化膜特征及耐蚀性研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- [19] 陈小丽. 有机酸对新型铝锂合金阳极氧化膜结构及耐蚀性的影响[J]. 材料导报, 2022, 36(S01): 370-374.
- [20] 李姣姣,刘燕红,李家平,等. 自组装膜层微观结构对铝合金表面耐腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 30-39.