

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.08.014

## 常温下铝合金阳极氧化膜的镧-有机酸复合封闭技术

李贝贝, 袁鹏, 章凡, 李冰\*

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 为实现铝合金阳极氧化膜的常温快速封闭, 将硫酸镧与单宁酸、酒石酸、硼酸和柠檬酸分别复配, 对阳极氧化膜进行封闭。利用X射线光电子能谱(XPS)和能量色散X射线谱仪(EDS)谱图对表面及断面进行元素分析, 电化学阻抗谱、Tafel试验进行耐蚀性能分析。结果表明, 采用硫酸镧1 g/L、单宁酸5 g/L, 在25 °C、25 min条件下能够得到平整、致密的封闭效果, 其耐蚀性能显著提升; 并根据以上结果分析了镧-有机酸复合封闭的机理。

**关键词:** 铝合金; 阳极氧化; 常温封闭; 无镍封孔

**中图分类号:** TG174.4      **文献标识码:** A

## Lanthanum-organic acid composite sealing technique of aluminum alloy anodized film at room temperature

Li Beibei, Yuan Peng, Zhang Fan, Li Bing\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Studied the rapid sealing technology of aluminum alloy anodizing film at room temperature. Lanthanum sulfate was mixed with tannic acid, tartaric acid, boric acid and citric acid respectively, and the anodic oxide film was sealed by these four sealing methods. The element composition of surface and cross section was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) spectrum. Electrochemical impedance spectroscopy and Tafel test were used to analyze the corrosion resistance performance. The results showed that using 1 g/L lanthanum sulfate and 5 g/L tannic acid, a flat and dense sealing effect can be achieved under 25 °C and 25 min. The corrosion resistance of the sample has significantly improved. Based on the above results, the mechanism of lanthanum organic acid composite sealing was analyzed.

**Keywords:** aluminium alloy; anodic oxidation; seal at normal temperature; nickel free sealing

铝合金因其优良的导电性、导热性和耐蚀性, 在工业上得到广泛应用<sup>[1-6]</sup>。铝合金表面因掺杂的金属元素易发生腐蚀<sup>[7-8]</sup>, 因此需要进行表面预处理, 如阳极氧化。阳极氧化技术是工业上最常用的铝合金表面处理方法。铝合金阳极氧化膜内层紧靠金属, 外层具有许多垂直孔隙, 可以显著提高合金的耐

蚀性<sup>[9]</sup>。

封闭工艺是对铝合金阳极氧化膜的多孔层进行物理或化学处理, 以降低氧化层的孔隙率和吸附能力, 提高铝合金的耐腐蚀性<sup>[10]</sup>。迄今为止, 已经开发并应用了多种封闭方法, 如热水封闭、蒸汽封闭、铬酸盐封闭、微波水合封闭、溶胶-凝胶封闭、有机酸封

收稿日期: 2024-02-22

修回日期: 2024-03-30

作者简介: 李贝贝(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为阳极氧化膜制备, email: lbb19980626@163.com

\*通信作者: 李冰, email: lbing@hfut.edu.cn

闭、稀土封闭等<sup>[11-16]</sup>。由于环保节能要求的不断提高,低能耗、无铬、无镍和无氟的封闭试剂已成为企业的迫切需求<sup>[17]</sup>。结合近年来研究进展,本文采用稀土盐与有机酸复配体系,研究不同体系封闭工艺对6系铝合金阳极氧化膜耐蚀性能影响,探究低能耗、环境友好的封闭工艺。

## 1 实验

### 1.1 材料及工艺参数

采用厚度为2 mm的6系铝合金板制备基板。除Al外,其它成分为0.59 wt.% Mg、0.46 wt.% Si、0.17 wt.% Fe、0.025 wt.% Ti、0.02 wt.% Mn、0.02 wt.% Zn、0.015 wt.% Cu。

阳极氧化溶液配方与工艺:草酸20 g/L,硫酸100 g/L;电流密度1 A/dm<sup>2</sup>,温度25 °C,时间45 min。

封孔工艺:主要探究硫酸镧及其复配封闭效果,5种封闭试剂及组成见表1。

表1 封闭剂及其组成

Tab.1 Sealing reagents and their compositions

封闭剂	组成
1	硫酸镧1 g/L
2	硫酸镧1 g/L+单宁酸5 g/L
3	硫酸镧1 g/L+酒石酸5 g/L
4	硫酸镧1 g/L+硼酸10 g/L
5	硫酸镧1 g/L+柠檬酸15 g/L

基板经前处理、阳极氧化后,分别用不同的密封剂进行封闭处理,并与未封闭样品进行比较。

### 1.2 实验步骤

20 mm×80 mm的6系铝合金板作为阳极,石墨作为阴极。铝合金经除油→化抛→碱洗→酸洗,去离子水清洗后,自然晾干,放入电解槽中进行阳极氧化。阳极氧化结束后,清洗晾干,分别使用上述5种溶液对阳极氧化膜封闭处理。封孔温度25 °C,时间25 min。

### 1.3 电化学测试方法

电化学测量在CHI660D电化学工作站上进行。将试样固定在3电极电解槽上,以Pt片电极为对电极,硫酸亚汞电极为参比电极,暴露面积为10 cm<sup>2</sup>的试样为工作电极。将工作电极浸泡在3.5 wt.%氯化钠溶液中20 min,使开路电位(OCP)稳定。电化学阻抗谱(EIS)测量采用5 mV的小幅度交流信号,频

率范围为0.01 Hz~100 kHz。Tafel测试以1.0 mV/s的扫描速率进行,电位扫描区域为-1.6 V~-0.6 V。

### 1.4 表面分析

使用蔡司Gemini 500扫描电子显微镜(SEM)和牛津Aztec UltimMax 100 EDS对合金表面和腐蚀试样进行微观表征,所有样品均经过喷金处理。

使用配备单色化x射线源的Thermo ESCAL-AB 250Xi系统分析材料表面。能谱结合能在0~1360 eV之间。光谱分析仪的通过能量为100.0 eV,高分辨率光谱分析仪的通过能量为30 eV。结合能数据用284.8 eV的外来碳的C 1s峰校准,利用XPS分析软件avantage对材料表面检测到的元素进行了详细的拟合和分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 封闭前后铝合金表面形貌

首先,观察未封闭的铝合金阳极氧化后的表面形貌,如图1(a)所示。可以看出,未封闭的阳极氧化膜层表面不平整,有许多孔分布,小孔显示出致密的蜂窝结构,同时也有一些尺寸较大的孔。

图1(b)~(f)给出了用5种不同封闭剂封闭样品的表面形貌。可以看出,与未密封的表面相比,大孔隙消失,一些小微孔已被填充和覆盖。封闭剂1的成分仅含硫酸镧,可以看出其有一定封闭效果,但未能完全封闭。封闭剂2为硫酸镧与单宁酸复配封闭剂,其封闭的效果最好,表面无孔且光滑、均匀。封闭剂3为硫酸镧与酒石酸复配封闭剂,可以看出铝合金表面部分封孔效果较好,但仍不能完全封闭。封闭剂4为硫酸镧与硼酸复配封闭剂,可以看出封孔效果较好,但表面有结晶颗粒聚集。封闭剂5为硫酸镧与柠檬酸复配封闭剂,可以看出封孔效果不均匀,表面也有结晶颗粒聚集。因此,与其它封闭处理相比,硫酸镧复配单宁酸封闭具有最好的平整度和均匀性,密封效果最好。

### 2.2 X射线光电子能谱(XPS)谱图分析

将阳极氧化与经封闭剂2封闭的铝合金表面分别进行XPS测试,测试结果分别如图2和图3所示。根据C 1s轨道谱图可以看出,封闭后在286 eV左右出现1个新的特征谱峰,判断其归属为单宁酸分子中的C-O峰。根据封闭前后Al 2p轨道谱图可以看出,结合能在74 eV左右有且仅有一个特征谱峰,可以分析出Al元素在阳极氧化层以氧化态形式出

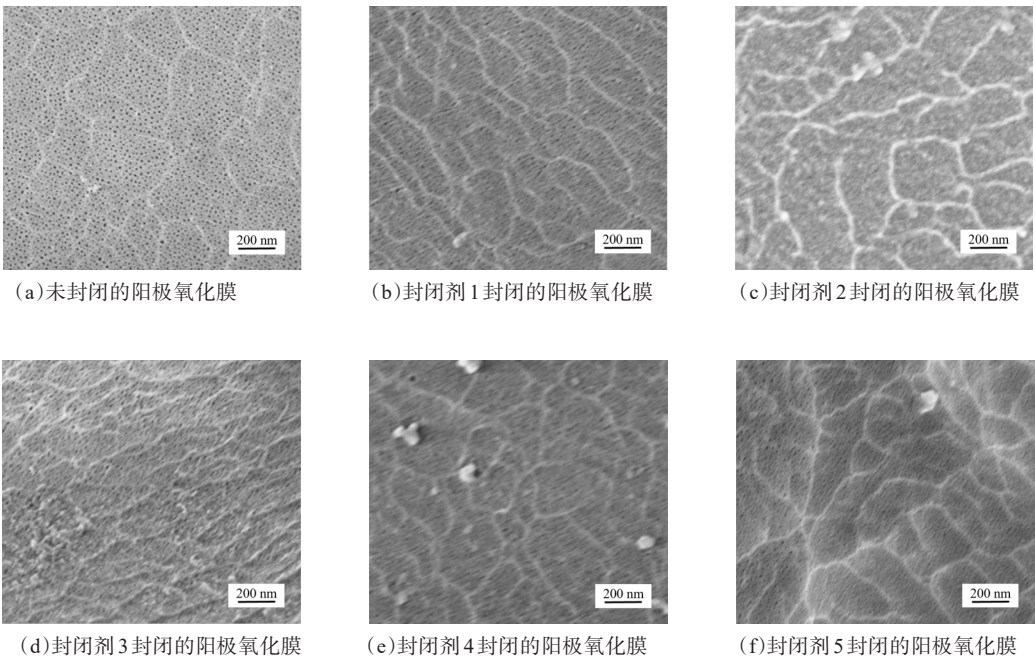


图 1 封闭前后铝合金表面形貌

Fig.1 Surface morphology of aluminum alloys before and after sealing

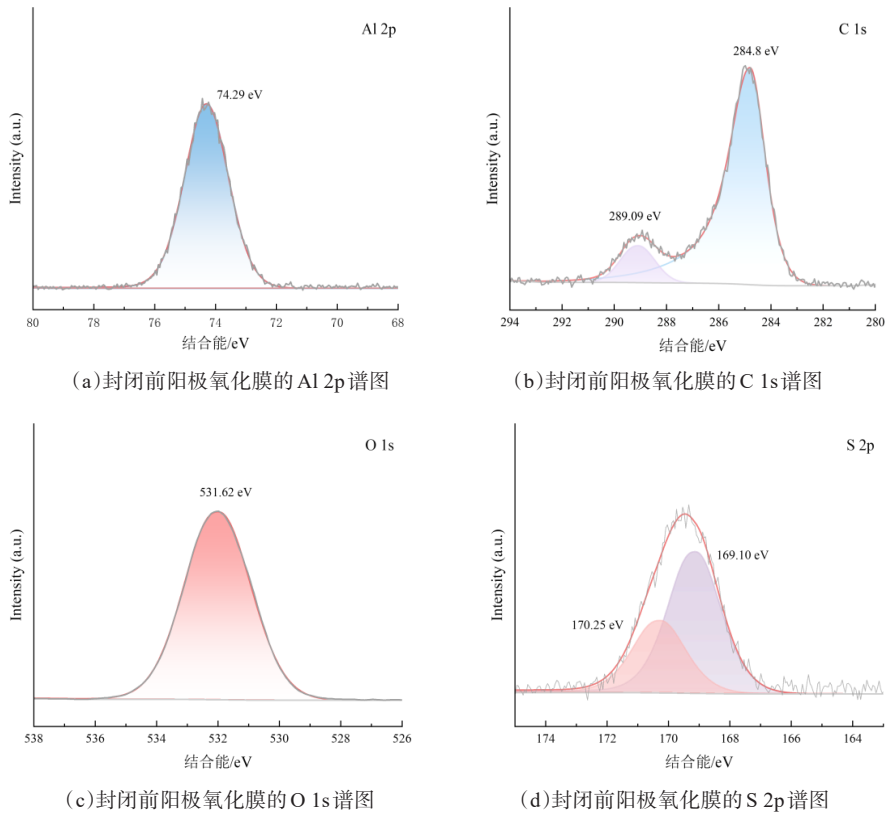


图 2 阳极氧化后铝合金表面 X 射线光电子能谱谱图

Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of aluminum alloy surfaces after anodizing

现<sup>[18]</sup>,表面无金属 Al 存在,表明阳极氧化层均匀、致密且具有一定厚度。封闭前后均有 S 元素存在,表面硫酸盐离子吸附在表面或以极低的浓度存在于氧化层中,由表 2 可以得出,封闭后 S 的原子百分比含量减少 67% 左右。

由表 2 可以看出,封闭后 Al 和 S 元素含量明显变低,C 元素含量显著增加,这是因为使用单宁酸封闭后,其吸附在铝合金表面,形成有机膜,并且具有

一定的厚度,使得 Al、S 元素峰减弱。根据 O 1s 的轨道谱图,发现封闭出现 533.19 eV 的特征峰,归属为有机 C-O<sup>[19]</sup>,进一步说明有机膜层的存在。在封闭后的表面扫描到 La 元素存在,说明 La 参与封闭过程,但由于 La 元素含量较低,不能准确判断其物质组成,根据反应体系及 La 3d 轨道谱图推断在铝合金表面生成 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La(OH)<sub>3</sub><sup>[20]</sup>。

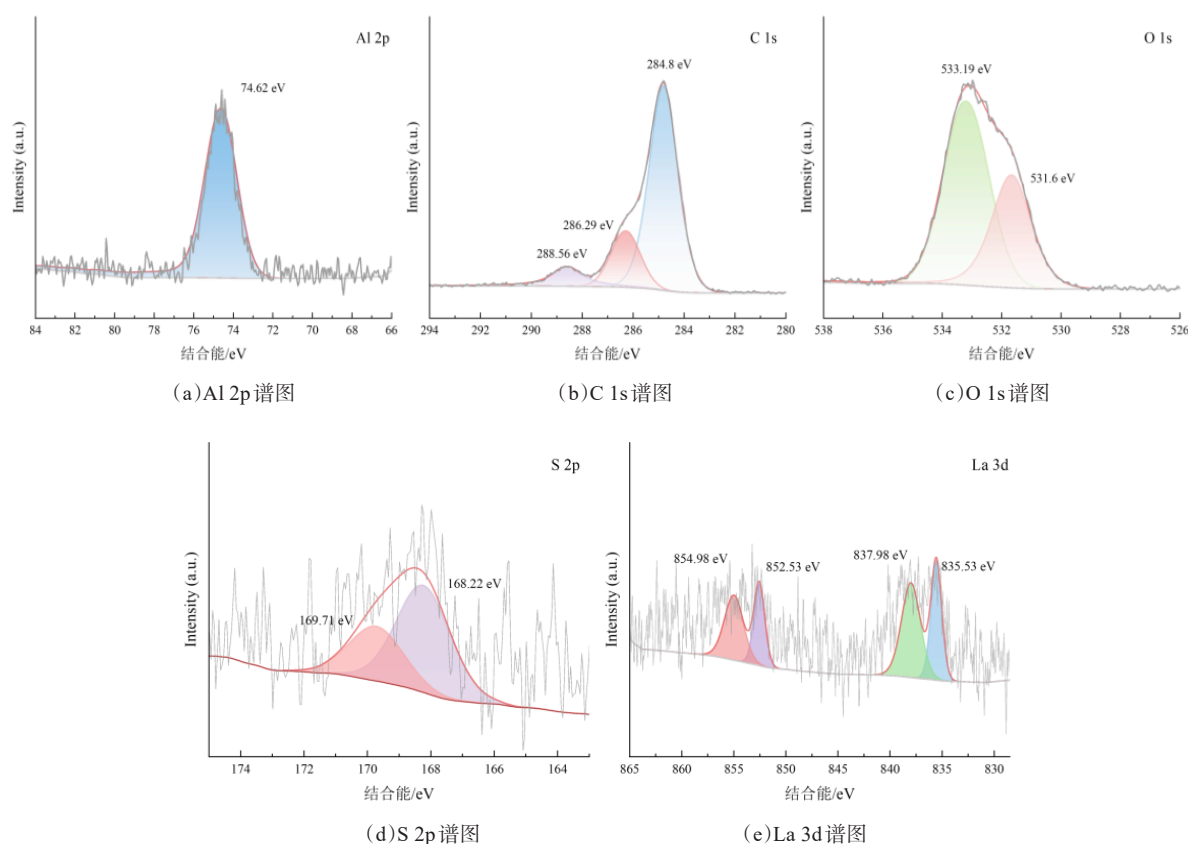


图 3 封闭剂 2 封闭后铝合金表面 X 射线光电子能谱谱图

Fig.3 X-ray photoelectron spectra of aluminum alloy surfaces after sealing with sealing reagent 2

表 2 封闭前后阳极氧化膜表面各元素的原子百分比

Tab.2 Atomic percentage of each element on the surface of the anodized film before and after seal

元素	封闭前含量/at. %	封闭后含量/at. %
Al	23.41	2.45
C	18.72	71.52
O	55.19	24.92
S	2.68	0.85
La	—	0.26

## 2.3 横截面分析

图 4 为封闭剂 2 封闭的样品断面图像及元素分析结果。从左向右看,左侧为环氧树脂密封材料,中间为阳极氧化膜,右侧为铝合金基体。根据元素线扫描结果,在左侧线扫描开始时 Al、O、S 和 La 含量都很低,随着扫描向阳极氧化膜的进行,Al、O 和 S 的含量不断增加,然后保持稳定,到达一定厚度时,O 和 S 的含量逐渐降低为 0,此时 Al 的含量急速升高,然后保持稳定。由于氧化膜是由硫酸电解质阳



极氧化形成,所以氧化层中有硫酸盐存在,这一点从图2和图3的S 2p谱图中也可以看出。由于La含量极少,在EDS谱图中波动不大,故不能看出封闭厚

度。根据Al和O的分布范围,阳极氧化膜及封闭层的总厚度约为 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ ,即图中两条蓝色垂直线之间的距离。

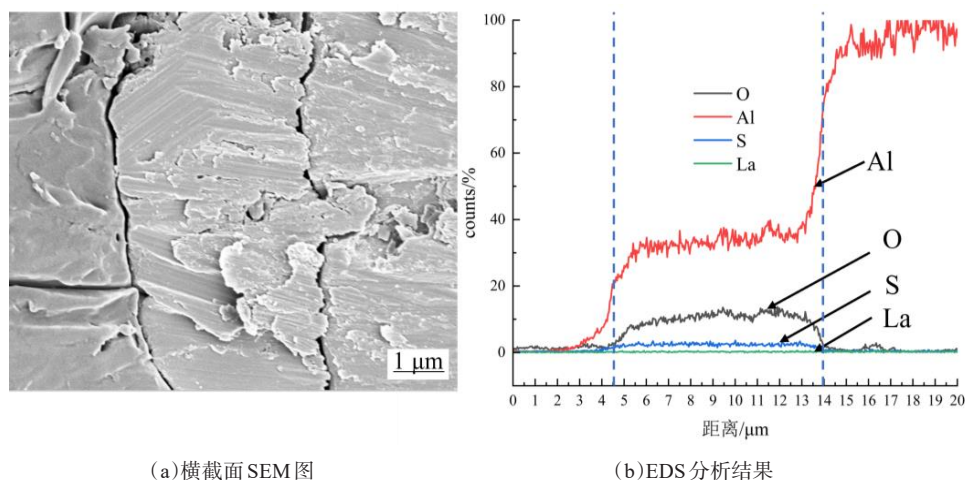


图4 封闭剂2样品的横截面的SEM图像和EDS分析结果

Fig.4 SEM image and EDS analysis results of cross section of sealing reagent 2 sample

## 2.4 电化学性能测试

将不同表面处理后的试片置于3.5 wt.% NaCl电解液溶液中 $20\text{ min}^{[21]}$ ,达到电位稳定状态,然后进行阻抗和Tafel实验。阻抗结果如图5所示,可以看出仅使用硫酸镧封闭的试片阻抗最小,分别添加柠檬酸、硼酸、酒石酸和单宁酸后,测试出的阻抗有显著差异。其中,单宁酸体系封闭的试片阻抗最大,耐腐蚀性能明显高于其它试片。

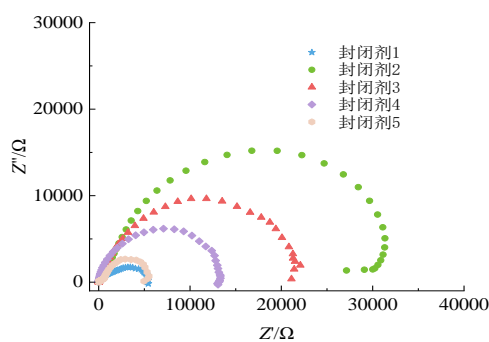


图5 不同封闭剂作用下铝合金表面的交流阻抗谱

Fig.5 AC impedance spectra of aluminum alloy surfaces under the action of different sealing reagents

图6为不同表面处理的试片进行Tafel测试的结果,由Tafel极化曲线得到腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和腐蚀电流密度( $i_{\text{corr}}$ )数据,结果列于表3。从腐蚀速率可

以看出,经封闭剂5封闭后的铝合金测得的腐蚀电流密度最大,为 $1.98 \times 10^{-2}\text{ A/cm}^2$ ,不利于封闭。这5种封闭剂作用后的试片测得的腐蚀电流密度从大到小依次为封闭剂5、封闭剂1、封闭剂3、封闭剂4和封闭剂2,单宁酸复配封闭剂封闭后的铝合金测得的腐蚀电流密度最小,为 $3.11 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 。极化曲线分析结果与交流阻抗谱分析结果一致。

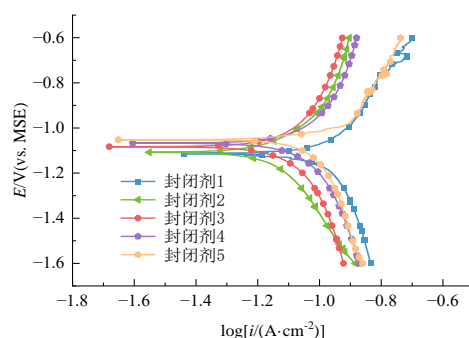


图6 不同种封闭剂作用下铝合金表面的极化曲线

Fig.6 Polarization curve of aluminum alloy surface under the action of different sealing reagents

将封闭剂2各组分分别配成溶液,将阳极氧化后的铝合金浸泡其中,阳极氧化膜的交流阻抗谱和极化曲线如图7所示。经计算仅单宁酸作用下阳极氧化膜的腐蚀电流密度为 $5.40 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ ,大于硫酸镧和单宁酸复配体系作用下的腐蚀电流密度。硫

表3 不同封闭剂作用下极化曲线拟合结果  
Tab.3 Results of polarization curve fitting under the action of different sealing reagents

封闭剂	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. MSE})$	$i_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	-1.112	$1.63\times 10^{-2}$
2	-1.107	$3.11\times 10^{-3}$
3	-1.081	$8.08\times 10^{-3}$
4	-1.067	$4.88\times 10^{-3}$
5	-1.051	$1.98\times 10^{-2}$

酸镧与单宁酸复配的封闭剂与常规封闭效果对比见图7,其中沸水封闭是在100℃下封闭30 min,镍盐封闭在25℃下封闭30 min<sup>[22]</sup>。经计算沸水封闭与镍盐封闭作用下的阳极氧化膜的腐蚀电流密度分别为 $2.24\times 10^{-2}\text{ A/cm}^2$ 、 $1.12\times 10^{-2}\text{ A/cm}^2$ 。可以得出硫酸镧和单宁酸复配的效果比沸水和镍盐的封闭效果好。

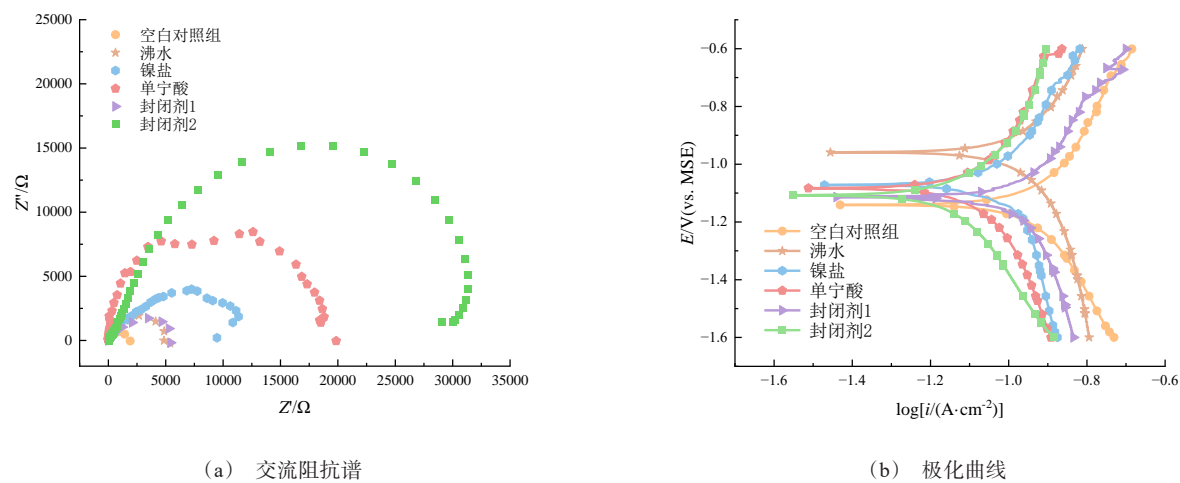


图7 不同处理条件下阳极氧化膜的交流阻抗谱和极化曲线  
Fig.7 AC impedance spectra and polarization curves of anodic oxide film under different treatments

2.5 封闭机理分析

根据以上结果,推断在封闭过程中,硫酸镧在铝合金表面生成了 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀,沉积在阳极氧化层孔隙中,有一定的封闭作用。SEM图片可以看出阳极氧化膜孔部分被覆盖,甚至全部被覆盖,可能由于离子浓度较低及工艺温度原因在25 min时间

内并未达到理想封孔效果。当封闭剂中添加单宁酸后,由于单宁酸与氧化层的反应及表面吸附作用,能够在基材表面及孔径内快速附着。如图8所示, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀颗粒能够分散在单宁酸分子间隙,共同完成快速封闭并保证封孔致密度。

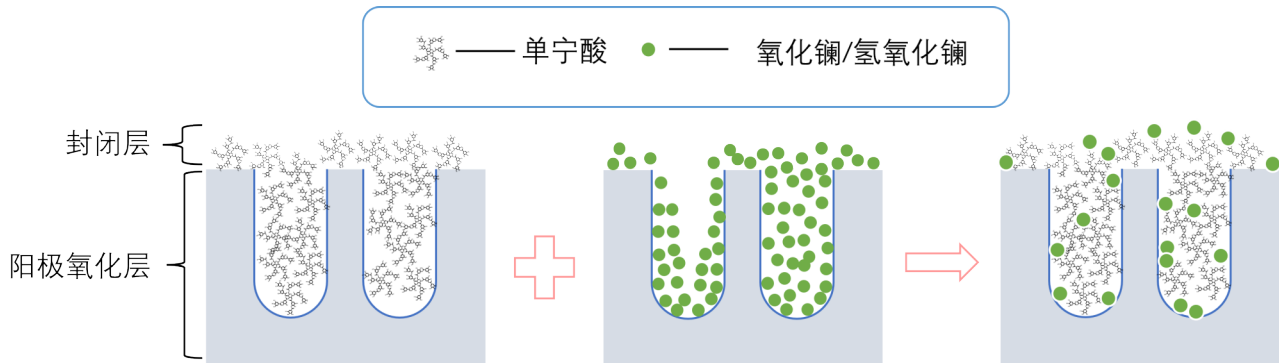


图8 封闭机理示意图  
Fig.8 Schematic diagram of sealing mechanism

### 3 结论

(1) 以硫酸镧为主要封闭剂, 尝试与不同有机酸复配封孔, 发现硫酸镧-单宁酸复配封闭效果良好, 采用硫酸镧 1 g/L、单宁酸为 5 g/L, 能够在 25 °C、25 min 条件下实现良好的封闭效果。

(2) 硫酸镧与单宁酸相互协同, 共同促进封闭。镧以氢氧化镧或氧化镧形式沉淀在氧化层孔隙或者表面, 单宁酸能够起到成膜及快速封孔作用; 二者协同作用, 显著提高了封闭速率及材料耐蚀性能。

### 参考文献

- [1] Reboul M C, Baroux B. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys[J]. *Materials and Corrosion*, 2011, 62(3): 215-33.
- [2] Zhou L, Zhang C, McClain M J, et al. Aluminum nanocrystals as a plasmonic photocatalyst for hydrogen dissociation[J]. *Nano Letter*, 2016, 16(2): 1478-84.
- [3] Zhang G A, Xu L Y, Cheng Y F. Investigation of erosion-corrosion of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol-water solution by impingement jet system[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(2): 283-290.
- [4] Niu L, Cheng Y F. Synergistic effects of fluid flow and sand particles on erosion - corrosion of aluminum in ethylene glycol-water solutions[J]. *Wear*, 2008, 265(3/4): 367-74.
- [5] Zhu Q, Wu X, Cao L, et al. In-situ micro-compression of single-crystal aluminum alloy 6063[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2020(775): 138974.
- [6] Chen Y, Xin X, Nan Z, et al. Aluminum-based plasmonic photocatalysis[J]. *Advanced Science News*, 2017(34): 1600357.
- [7] Chen S, Huang C, Lin C. Microstructure inhomogeneity of the constituent particles of 7075-T6 aluminum alloy after alkaline cleaning and desmutting[J]. *Corrosion Science*, 2021(184): 138974.
- [8] Sultan B, Thierry D, Ogle K. On the dissolution rates and mechanisms of Al-Mg and Al-Cu alloys during acid pickling using element-resolved electrochemistry[J]. *Electrochimica Acta*, 2021(444): 141961.
- [9] Takahashi H, Nagayama M. Electrochemical behaviour and structure of anodic oxide films formed on aluminum in a neutral borate solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1978, 23(3): 279-286.
- [10] Zuo Y, Zhao P H, Zhao J M. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 166(2/3): 237-242.
- [11] 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): 4759-63.
- [12] 骆骢, 马硕. 无铬封闭处理对 ZL101A 铝合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响[J]. *电镀与精饰*, 2022, 44(2): 347-350.
- [13] 张策, 张德忠, 潘学著, 等. 铝及铝合金阳极氧化膜封孔技术机理、应用及研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(18): 1305-1312.
- [14] Hao, X L, Zhao, N, Jin, H H, et al. Nickel-free sealing technology for anodic oxidation film of aluminum alloy at room temperature[J]. *Rare Metal Materials And Engineering*, 2021(40): 968-974.
- [15] Fang X, Zeng Y Y, Mu S, et al. Study on the effect of acetate ions on the sealing treatment for anodic oxide film of 6063 aluminum alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023(472): 129961.
- [16] Mansfeld F, Chen C, Breslin C B, et al. Sealing of anodized aluminum alloys with rare earth metal salt solutions [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998(145): 2792-2798.
- [17] 黄燕萍. 铝合金硬质阳极氧化膜绿色封闭工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学化学化工学院, 2018.
- [18] Mizuno K, Nylund A, Olefjord I. Surface reactions during pickling of an aluminium-magnesium-silicon alloy in phosphoric acid[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(2): 381-396.
- [19] Dilks A. The identification of peroxy-features at polymer surfaces by ESCA[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981, 19(6): 1319-1327.
- [20] Cao D, Luo C, Luo T, et al. Dry reforming of methane by La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> perovskite oxide, part I: Preparation and characterization of the samples[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023(247): 107765.
- [21] Wang L, Liang J, Li H, et al. Quantitative study of the corrosion evolution and stress corrosion cracking of high strength aluminum alloys in solution and thin electrolyte layer containing Cl<sup>-</sup> [J]. *Corrosion Science*, 2021(178): 109076.
- [22] Lee J, Kim Y, Jang H, et al. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sealing of anodized aluminum alloy by heat treatment[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014(243): 34-38.