

6063 铝合金多种阳极氧化封孔膜性能比较

时 军, 靳惠明, 李 露, 成艳芳, 王 丹

(扬州大学机械工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘 要: 本文针对 6063 铝合金阳极氧化膜分别进行沸水封孔、高浓度 $K_2Cr_2O_7$ 封孔、低浓度 $K_2Cr_2O_7$ 封孔、 Ni^{2+} 封孔、 $Ni^{2+} - Co^{2+}$ 封孔、 $CeCl_3$ 封孔。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察封孔膜的表面形貌, 测试封孔膜的磷-铬酸失重并采用动电位法测氧化膜在 NaCl 腐蚀介质中 Tafel 腐蚀极化曲线, 结果表明 $CeCl_3$ 封孔膜失重最小, 具有良好的耐蚀性, 对铝基体具有较好的保护作用。

关键词: 铝合金; 阳极氧化; 封孔; 耐蚀性

铝及其合金经阳极氧化后形成多孔的氧化膜, 这层氧化膜具有很高的孔隙率和吸附率, 极易吸附环境中的污染物, 从而对膜层造成破坏, 影响外观, 需进行封孔处理。铝及其合金氧化膜封孔方法众多, 主要有沸水封孔、重铬酸盐封孔、镍盐封孔、有机封孔、硬脂酸封孔、微波封孔、稀土盐封孔等^[1]。目前我国绝大多数采用水合封孔和常温金属盐封孔对铝氧化膜表面进行处理, 耐蚀条件下则采用重铬酸盐进行封孔。水合封孔质量好, 但能源耗费较大。常温金属盐封孔主要为 Ni^{2+} 、 $Ni^{2+} - Co^{2+}$ 体系, 会对环境造成污染。重铬酸盐封孔因对环境和人体都会造成伤害而逐步被禁止。所以国内外都在竞相开发耐蚀能力强, 对环境和人体无害并在工艺上易于实现的铝氧化膜封孔技术。

本文对目前研究较多的沸水、重铬酸盐、镍盐及稀土盐

封孔法的氧化膜进行对比, 以获得耐蚀性好, 对环境、人体无害的铝阳极氧化膜封孔技术。

1 试验

1.1 铝合金的封孔工艺

实验试样为 6063 铝合金, 尺寸为 $40mm \times 15mm \times 0.5mm$ 。

工艺流程: 砂纸打磨 → 水洗 → 丙酮除油 → 吹干 → 表面除油 (5%NaOH, 常温, 2min) → 水洗 → 出光 (5% HNO_3 , 常温, 3min) → 水洗 → 阳极氧化 → 封孔 → 水洗 → 烘干

阳极氧化工艺条件: 硫酸 108ml/L、草酸 20g/L、丙三醇 12ml/L, 电源为单脉冲, 电流 $4A/dm^2$, 温度 $20^\circ C$, 氧化时间 1h。各封孔液成分参数见表 1, 药品均为分析纯, 封孔液均采用去离子水配制。

表 1 各封孔液成分及条件参数 (单位: g/L)

工艺参数	沸水	重铬酸钾 1	重铬酸钾 2	Ni^{2+}	$Ni^{2+} - Co^{2+}$	$CeCl_3$
$K_2Cr_2O_7$ (g/L)		50	0.035			
$NiSO_4$ (g/L)				5	5	
$CoSO_4$ (g/L)					0.5	
$CeCl_2$ (g/L)						3
H_2O_2 (g/L)						0.3
H_3BO_3 (g/L)						0.5
温度/ $^\circ C$	100	95	95	95	95	38
时间/min	30	25	25	20	20	120

1.2 性能测试

采用日本日立公司 S-4800 II 场发射扫描电子显微镜,

观察封孔后样品表面形貌; 在磷-铬酸溶液

($20\text{g/LCrO}_3+35\text{ml/LH}_3\text{PO}_4$) 中进行腐蚀失重试验, 腐蚀时间 24h; 采用 CP-5 恒定位仪测量氧化膜 Tafel 腐蚀极化曲线, 以自腐蚀电位及极限电流密度来评测封孔膜耐蚀性能, 试验辅助电极为石墨, 参比电极为饱和甘汞电极, 试验介质为 3.5%NaCl 溶液, 试样面积 1cm^2 , 实验前浸泡 30min。

2 结果与讨论

2.1 磷-铬酸浸蚀失重分析

磷-铬酸质量检测法测定: $M=(M_1-M_2)/S$, 式中 M_1 、 M_2 分别为浸蚀前后封孔样片的质量, S 为样片浸蚀的表面积。将样片阳极氧化封孔老化 24h, 称重, 在常温下浸入磷-铬酸溶液 ($20\text{g/LCrO}_3+35\text{ml/LH}_3\text{PO}_4$) 24h, 取出用去离子水洗净, 烘干, 称重。M 值越小, 说明耐蚀性越强^[6]。

磷-铬酸浸蚀失重不适用于重铬酸钾盐封孔膜, 所以图中无重铬酸钾盐封孔膜失重数据。封孔膜在磷-铬酸浸蚀失重情况见图 1。从图中可以看出 Ni^{2+} 封孔膜失重数据最大, 耐蚀性最差, 而 $\text{Ni}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 封孔膜失重比 Ni^{2+} 封孔膜小, 说明 Co^{2+} 离子的加入提高了封孔膜的耐蚀性。沸水与 CeCl_3 封孔膜失重数据相差不大, 但 CeCl_3 封孔膜失重更小, 其数值比 Ni^{2+} 封孔膜失重的 1/2 还小。

沸水封孔物质主要为 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$, 在磷-铬酸酸性溶液作用下易溶解。 Ni^{2+} 盐和 Ce^{3+} 盐都是通过形成氢氧化物和氧化物对氧化膜进行封孔, 所以产物在磷-铬酸的作用下容易被溶解, 但 Ce^{3+} 盐产物除进入氧化膜孔外还在其表面形成一层氢氧化物膜^[4, 5], 这层膜对外界起到了良好的隔绝作用, 因此 CeCl_3 封孔膜失重较小, 具有良好的耐蚀性能。

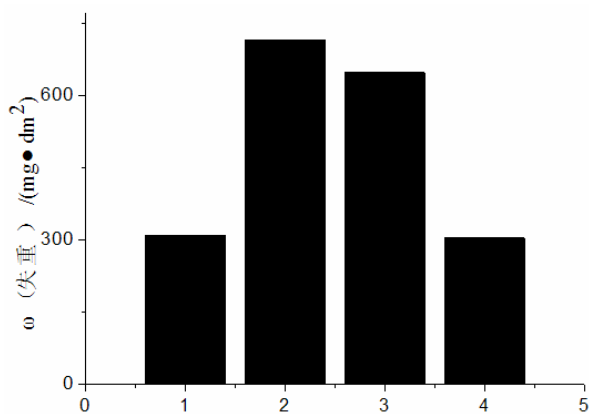


图 1 4 种封孔膜在磷-铬酸浸蚀失重

1: 沸水; 2: Ni^{2+} 盐; 3: $\text{Ni}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 盐; 4: Ce^{3+} 盐

2.2 微观形貌观察

六种封孔膜微观形貌如图 2 所示。图 1a 可以看出沸水封孔膜结构紧凑, 而低浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔膜图 1c 与图 1a 表面结构相差不大, 但图 1a 的表面空隙相对图 1c 要少, 因而具有更好的耐蚀性能。图 1b 可以看出高浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔膜结构同样紧凑, 表面封孔效果好, 但表面存在凹坑, 平整度差, 会对腐蚀物质具有吸附作用; 图 1d 和图 1e 结构为网状, 具有大量空隙, 极易吸附腐蚀物质, 耐蚀性较差, 而 $\text{Ni}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 封孔膜孔隙率相对较小, 说明 Co^{2+} 对铝氧化膜封孔起到促进作用; 图 1f CeCl_3 封孔膜表面呈颗粒状, 表面较为平整, 说明铈盐产物在氧化膜表面沉积吸附形成一层致密的膜层, 使基体与外界隔绝, 起到了良好的防腐作用。

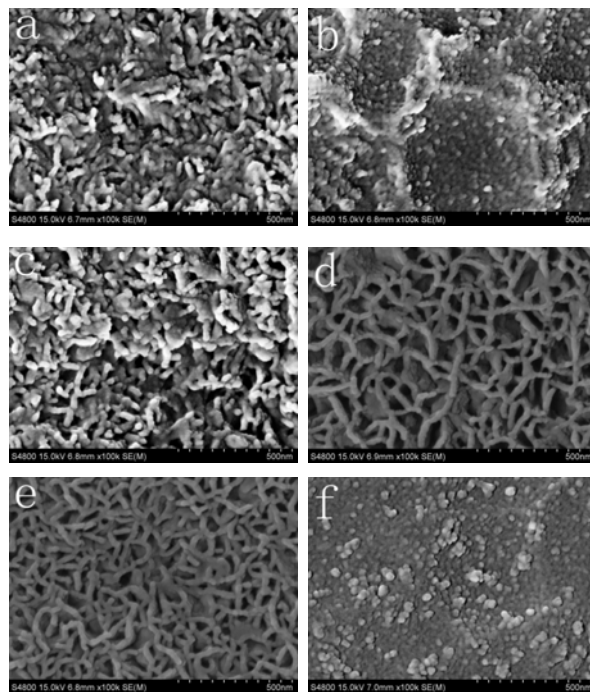


图 2 六种封孔膜 FESEM 微观结构

a) 沸水封孔; b) 高浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔; c) 低浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔; d) Ni^{2+} 封孔; e) $\text{Ni}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 封孔; f) CeCl_3 封孔

2.3 极化曲线分析

6 种封孔膜在 3.5%NaCl 溶液中 Tafel 极化曲线如图 3 所示, 从极化极限电流密度来看, 低浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔膜极化极限电流密度最小, 说明其耐蚀性能好, 其次是 CeCl_3 封孔膜, 沸水封孔膜, Ni^{2+} 封孔膜, 高浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔和 $\text{Ni}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 封孔膜, 结果与磷-铬酸浸蚀失重结果一致。而从腐蚀电位来看 Ni^{2+} 封孔膜, $\text{Ni}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 封孔膜和 CeCl_3 封孔膜的电位较高, 低浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔膜极腐蚀电位最小, 说明 Ni^{2+} 封孔

膜, $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ 封孔膜和 CeCl_3 封孔膜有较小的腐蚀倾向。

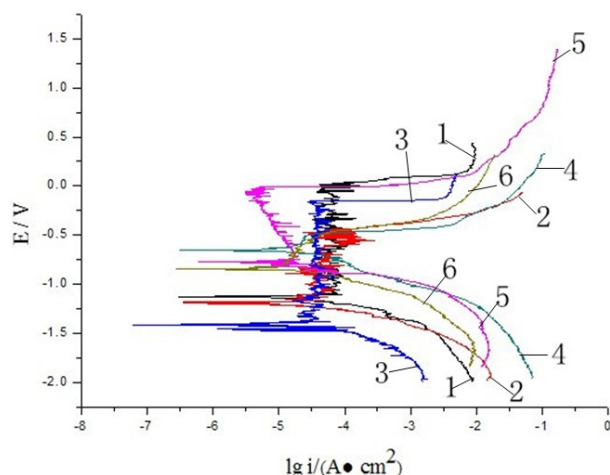


图3 6种封孔膜的极化曲线

1: 沸水封孔; 2: 高浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔; 3: 低浓度 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 封孔; 4: Ni^{2+} 封孔; 5: $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ 封孔; 6: CeCl_3 封孔

3 结论

通过对铝合金阳极氧化六种封孔膜的腐蚀性能的比较和分析, 得出以下结论:

(1) 从膜层形貌结构及磷-铬酸浸蚀失重可以看出 Co^{2+} 对封孔膜的耐蚀性具有促进作用。

(2) CeCl_3 封孔膜在各分析中整体性能最好。但由于实验时间较长, 不适用于生产, 还有待进一步的改进。

参考文献

[1] 王雨顺, 丁 辉, 马立群. 铝及铝合金阳极氧化膜的封孔工艺研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 87-90.

- [2] 赵景茂, 陈胜利, 赵旭辉, 等. 铈盐在电场作用下对LY1 2铝合金阳极氧化膜的封闭作用[J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 28-32.
- [3] 于兴文, 严川伟, 曹楚南. LY1 2铝合金阳极氧化稀土封孔工艺及性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(5): 1-4.
- [4] Yu x W, Cao C N. Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy[J]. Thin Solid Films, 2003, 423: 252-256.
- [5] Yu x W, Yah C W, Cao C N. Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized A16061 / SiCp[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 76: 228-235.
- [6] YU Zu-xiao, HAO Shi-xiong, WANG Ying, et al. Effects of different sealing hole methods on properties of corrosion resistance of aluminum anode oxide film[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, 35(4): 35-37.
- [7] Yu Zuo, Peng-Hui Zhao, Jing-Mao Zhao. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 166: 237-242.
- [8] J. J. Suay, E. Gimenez, T. Rodriguez, et al. Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 611-624.