

二次阳极氧化对 6061 铝合金氧化膜结构和耐蚀性的影响

史浩伯¹, 于美², 杨茗佳¹, 刘建华², 贾毅¹, 高鑫¹

(1. 北京星航机电装备有限公司, 北京 100074;

2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: **目的** 研究相同工艺参数下一次阳极氧化和二次阳极氧化对 6061 铝合金上氧化膜结构的影响, 探究基体结构差异性与膜层生长行为及性能间的对应关系。**方法** 以商业 6061 铝合金和 SPS 粉末烧结铝合金为研究对象, 针对不同基体在一次阳极氧化和二次阳极氧化过程中, 围绕基体组织特征对膜层结构的影响展开系统研究。同时, 对不同工艺方法制备出的不同结构特点的氧化膜进行封闭后处理, 结合电化学测试方法对膜层的耐蚀性能进行分析对比。**结果** 相比一次氧化过程, 商业 6061 铝合金和 SPS 铝合金的二次氧化电流密度分别由 12.07、56.62 mA/cm² 增加至 13.68、64.8 mA/cm², 膜层生长速率增大。同时, 一次氧化后在基体表面形成的有序凹坑结构有助于二次氧化中膜层多孔结构有序性的提升, 其中 SPS 烧结铝合金膜层孔洞呈规则的“六边形”结构。二次阳极氧化过程可以有效减少基体表面阴极性金属间化合物颗粒的分布, 提高氧化膜的连续性, 增强相应膜层的耐蚀性。**结论** 二次阳极氧化可以使生成的氧化膜层更加均匀规整, 且整体耐蚀性显著提高。

关键词: 二次阳极氧化, 6061 铝合金, 电流密度, 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)07-0236-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.07.023

Influence of Two-step Anodizing on Anodic Film Structure and Corrosion Resistance on AA6061

SHI Hao-bo¹, YU Mei², YANG Ming-jia¹, LIU Jian-hua², JIA Yi¹, GAO Xin¹

(1. Beijing Xinghang Electromechanical Equipment Co., Ltd., Beijing 100074, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the influence of one-step anodization and two-step anodization on structure of the anodic film on 6061 aluminum alloy under the same process parameters. The corresponding relationship between matrix structure difference and film growth behavior and performance was explored. The commercial 6061 aluminum alloy and SPS powder

收稿日期: 2021-06-01; 修订日期: 2021-11-03

Received: 2021-06-01; Revised: 2021-11-03

作者简介: 史浩伯 (1988—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为金属材料表面工程、腐蚀电化学技术。

Biography: SHI Hao-bo (1988-), Male, Doctor, Engineer, Research focus: surface engineering of metal materials, electrochemical corrosion technique.

通讯作者: 于美 (1981—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀科学与防护技术、微纳米功能材料科学与技术。

Corresponding author: YU Mei (1981-), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion science and protection technology, micro-nano functional materials science and technology.

引文格式: 史浩伯, 于美, 杨茗佳, 等. 二次阳极氧化对 6061 铝合金氧化膜结构和耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 236-244.

SHI Hao-bo, YU Mei, YANG Ming-jia, et al. Influence of Two-step Anodizing on Anodic Film Structure and Corrosion Resistance on AA6061[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 236-244.

sintered aluminum alloy were used as the research objects. Furthermore, systematic research was carried out on the influence of different substrates on the film structure during the one-step and two-step anodizing processes. At the same time, sealing post-treatment was carried out in accordance with the structural characteristics of different anodic films, and the corrosion resistance of the film was analyzed and compared by the electrochemical test method. Compared with the one-step anodizing, the result shows that the two-step anodizing current density of commercial 6061 aluminum alloy and SPS aluminum alloy increased from 12.07 and 56.62 mA/cm² to 13.68 and 64.8 mA/cm², respectively and the film growth rate has increased significantly. The orderly pit structure formed on the substrate surface after the one-step anodizing helps to improve the regularity of the pore structure in the two-step anodizing. While the holes in the SPS sintered aluminum alloy anodic film are in a regular "hexagonal" structure. A two-step anodizing can effectively reduce the distribution of cathodic intermetallic particles on the substrate surface, which can not only improve the integrity of the anodic film, but also enhance the corrosion resistance of the corresponding film. In conclusion, the two-step anodizing can make the anodic film integrity and regular, and the overall corrosion resistance is significantly improved.

KEY WORDS: two-step anodizing; 6061 aluminum alloy; current density; corrosion resistance

铝合金由于本身的金属活泼性在空气中可以形成纳米级氧化膜, 通常称作自然氧化膜^[1-3]。这种氧化膜虽然具有一定的耐蚀效果, 但由于厚度有限, 防护性能较弱。因此, 为了得到防护性能更好的氧化膜, 航空航天铝合金零部件通常需要通过阳极氧化技术进行表面处理^[4-5]。阳极氧化工艺实质上是一种电化学钝化技术, 通常使用的一次阳极氧化是在酸性电解液中将铝合金作为阳极, 以不锈钢等作为阴极, 在施加一定电压或电流条件下, 铝合金基体表面形成微米级厚度的氧化膜, 该膜层结构更为致密, 并呈现一定构型。与自然钝化不同, 铝的阳极氧化膜结构高度有序, 缺陷减少, 厚度可控。同时, 添加不同的封闭后处理工艺可以满足复杂环境下的腐蚀防护需求, 而氧化膜微观的多孔结构特性还可以进一步有效提高与漆膜的结合力。

在实际铝合金的阳极氧化中, 合金元素的引入会改变膜层的生长行为和组成, 当然也取决于合金元素的种类和含量。合金元素相对铝元素的活泼性不同, 氧化过程中所对应的离子在膜层中的迁移速率以及对铝的电偶腐蚀溶解速率可能会快于、慢于或接近 Al³⁺。这样的结果造成氧化膜生长出现局部速度梯度, 导致膜层结构的稳定性降低。对于腐蚀防护型的氧化膜来说, 结构稳定性差导致的结果是短期内在腐蚀介质侵蚀下, 膜层容易发生初期的点蚀, 并以点蚀为中心引起加速腐蚀, 最终造成膜层整体的失效^[6-7]。因此, 通过传统的一次阳极氧化工艺在铝合金表面制备结构规整的氧化膜层具有一定的难度。

为了提高阳极氧化膜结构的有序性, 有研究者提出了二次阳极氧化^[8-9]。二次阳极氧化是在传统的一次阳极氧化基础上发展而来的, 这种方法在一定程度上可以强化合金表面在酸性电解液中的自组装过程, 有助于改善氧化膜微观结构、进行孔结构调控^[10-11]。Masuda 等^[12]最初提出二次阳极氧化, 是为了避免一次样氧化时间过长导致的孔道扭曲, 所以采用二次阳

极氧化制备规整有序的氧化膜模板。但是, 最初多数关于二次氧化的研究主要集中在纯铝纳米模板的制备, 如向纳米孔中沉积不同种类的金属, 导电聚合物等^[13-14]。对于腐蚀防护功能来说, 均一、连续的膜层结构可以完整地覆盖基体, 并保持持久的防护效果。Skeldon 等^[15]通过预压印技术发现, 人为地在铝基体表面制备出规则的预留凹坑, 对于后续形成高度有序的氧化膜孔道具有指导作用, 而且对于防护效果具有帮助。Wang 等^[16]在此基础上, 在草酸溶液中分别进行了二次、三次和四次氧化。结果表明, 二次氧化后的多次氧化对于孔洞有序性的提高并不明显, 而严格控制除膜时间, 保留一次氧化后的凹坑结构对于后续孔阵列的有序性十分关键。此外, 二次氧化工艺还可以作为氧化膜的修补后处理工艺, 对破损、返修的零部件表面进行重新氧化。但这方面的研究相对较少, 尤其是对于在航空航天领域的实际生产中, 缺乏足够的数据支撑和机理解释。

6061 铝合金作为一种综合性能优异的可热处理强化铝合金, 常被选作航空航天工业生产中重要的结构支撑材料^[17]。本文选取商业 6061 铝合金及结合自制 SPS 粉末烧结 6061 铝合金进行对比分析^[18], 对不同基体组织上一次阳极氧化膜和二次阳极氧化膜的结构和性能差异展开研究, 探究 6061 铝合金中常见金属间化合物颗粒对氧化膜层结构的影响机制, 讨论基体表面组织变化对膜层生长行为的影响机制。同时, 对不同工艺方法制备出的氧化膜进行封闭后处理, 结合电化学测试方法对不同氧化方法制备的膜层结构和耐蚀性能进行分析研究。

1 试验

1.1 材料

本试验所用 6061 铝合金分别为国产商业轧制板材(厚度为 3 mm)和旋转圆盘物化法制备的 6061 铝

合金粉末（粒径为 $\phi 110\ \mu\text{m}$ ）。该粉末采用放电等离子烧结（SPS）技术制备成块体，其主要合金元素组成见表 1。

表 1 6061 铝合金化学成分
Tab.1 Composition of 6061 aluminum alloy

wt. %							
Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Al
1.01	0.55	0.31	0.15	0.45	0.01	0.03	Balance

试样分别采用 600#、1200#、2000#、3000# 水磨砂纸进行粗抛，然后采用 $2.5\ \mu\text{m}$ 金刚石抛光剂配合乙醇溶液进行细抛，抛光后试样用去离子水反复冲洗。阳极氧化工艺流程如图 1 所示，其中前处理阶段分别将试样在 NaOH 溶液（50 g/L）和 HNO_3 溶液（400 g/L）中进行碱洗和出光，各工序间采用热/冷水对试样表面进行冲洗。阳极氧化过程采用恒压氧化的方式，氧化电压为 20 V，氧化时间为 30 min。

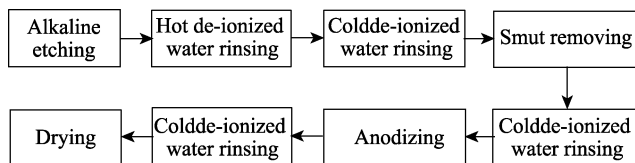


图 1 阳极氧化工艺流程
Fig.1 Anodizing process flow chart

一次阳极氧化后，褪膜工艺在 0.5 mol/L H_3PO_4 和 0.2 mol/L CrO_3 的混合溶液中进行，将氧化好的试样在上述溶液中于 $70\ ^\circ\text{C}$ 水浴中浸渍 20~30 min，直至膜层完全褪除。之后用去离子水对试样反复冲洗，置于 $60\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥。二次阳极氧化的工艺参数选用与一次完全相同的参数进行。将氧化后的试样进行硝酸铈溶液封闭后处理，溶液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的添加量 3~5 g/L，溶液温度为 $90\ ^\circ\text{C}$ ，封闭时间为 25~30 min。

1.2 测试与表征

铝合金基体表面及氧化膜形貌观察，采用日本电子株式会社的 JSM-7500F 场发射扫描电子显微镜及

Zeiss 公司的 SUPRATM 55 场发射扫描电子显微镜进行表征。将待测试样使用导电胶固定于铜制载物台。因阳极氧化后所得氧化膜具有半导体特性，为了能获得清晰形貌图像，观察前进行 2 次喷金，增强试样表面的导电性。

电化学交流阻抗谱（EIS）使用 3.5% NaCl 溶液作为电解液，采用三电极体系：待测试样为工作电极，对电极使用铂电极，参比电极为饱和甘汞电极（SCE）。使用辰华 CHI660E 电化学工作站进行测试，待测试样开路电位条件下，采用幅值为 10 mV 的正弦交流信号，测试频率范围为 100 kHz~10 mHz，每个数量级取 7 个点。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

对商业 6061 铝合金和 SPS 烧结 6061 铝合金试样进行一次阳极氧化，通过 SEM 对膜层微观形貌（见图 2）进行表征，发现不同基体组织结构在相同工艺参数下对于氧化膜的结构具有重要的影响，这也与文献中诸多结论相吻合^[18-19]。图 2a 中，商业铝合金表面生成的氧化膜平均厚度为 $13.11\ \mu\text{m}$ ，平均孔径约为 23 nm，孔隙率约为 23%，整体膜层结构均匀。图 2b 中，SPS 烧结合金试样表面的氧化膜平均孔径仅为 16 nm，孔隙率约为 17.8%，而平均膜厚可达 $16.87\ \mu\text{m}$ 。这主要是由于小尺寸合金粉末造成的晶界密度增大，氧化电流密度升高，膜层生长速率大幅度增加，氧化膜的动态平衡生长过程中生长过程占据了主导因素，进而造成了膜层密度增加，单孔孔径减小，孔隙率降低。

氧化膜结构在生成过程中受基体组织结构的影响是不可忽略的，为了进一步分析 6061 铝合金基体中金属间化合物对于氧化膜造成的缺陷影响，针对膜层中 Fe-Si 相颗粒或单质 Si 颗粒的演化过程进行了 SEM 表征。

氧化前，基体表面富含 Fe、Si 元素金属间化合物，其颗粒形貌及元素分布如图 3a 所示。相对于 Al

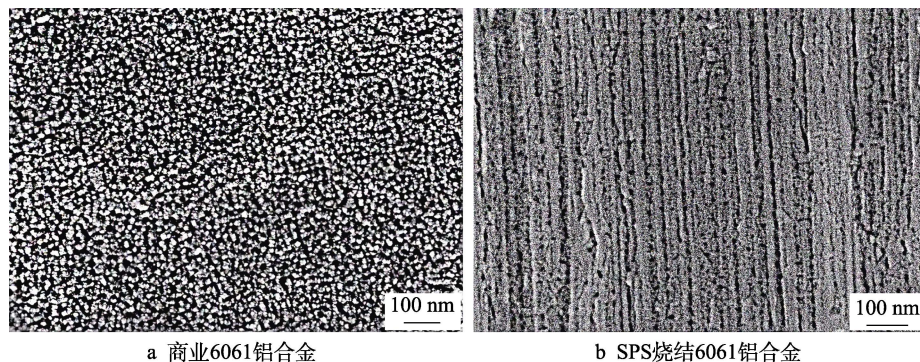


图 2 第一次阳极氧化膜后氧化膜表面形貌
Fig.2 SEM images for the anodic film prepared under the first-step anodizing:
a) commercial 6061 aluminum alloy; b) SPS 6061 aluminum alloy

基体, 富含 Fe、Si 元素的颗粒因其具有较高的腐蚀电位, 通常作为阴极相^[20]。这些颗粒与铝基体形成微电偶, 氧化前处理阶段中, 作为活性位点加速周围铝基体的腐蚀溶解, 如图 3a 中围绕阴极性颗粒形成的点蚀孔。阳极氧化过程中, 部分酸性电解液在点蚀孔内的富集, 使氧化初期邻近区域的氧化膜溶解速率大于生成速率, 致使局部无法生成完整氧化膜。另一方面, 阴极性颗粒由于伏打电位高, 氧化活性低于铝基体, 因此表面氧化物的成膜速率较低, 很难与周围基体生成连续完整的氧化膜。即使根据黏性流动理论, 氧化膜生成过程中在膨胀内应力驱动下发生横向扩张, 但较大半径的膜层缺陷很难通过膨胀效应进行填充。从图 3b 中形貌及 EDS 成分结果可以看到, 类似 α -AlFeSi 或 FeSi_2 颗粒的表面生成有不规则形状氧化物, 但颗粒所在位置仍然形成了较大尺寸膜层缺陷。类似的结果也出现在单质 Si 颗粒上, 图 4a 中单质 Si 颗粒氧化前没有引起周围基体的溶解, 但同样出现了一定尺寸的潜坑。通常阴极性颗粒在氧化前处理中加速周围铝基体溶解的同时, 会造成颗粒本身失去基体物理支持而从表面脱落, 而部分颗粒会嵌入膜层中, 随着膜层的生长向外迁移, 如图 4b 中的嵌入的膜层中 Si 颗粒。可以观察到, 膜层与 Si 颗粒间存在的缝隙依然破坏了膜层连续性。因此, 阴极性颗粒在阳极氧化过程中对于膜层连续性的影响十分突出, 这些缺陷会成为腐蚀介质优先侵蚀膜层的位点, 点蚀孔一旦

形成, 会造成孔内微溶液的富集和酸化, 进而加速腐蚀介质向膜层/基体界面渗透, 直至膜层的防护性完全失效。

一次阳极氧化除去膜层后, 2 组试样的表面形貌如图 5 所示。合金表面出现具有规则六方密排的元胞结构, 虽然一次氧化过程中膜层表面孔结构(见图 2)的有序度较低, 孔道内杂乱无序, 但除去表面氧化膜后, 由一次氧化膜中孔道底端形成的凹坑基本呈均匀排列状态。这说明合金中金属间化合物由于异于基体的电化学特性, 相邻区域在不同氧化速率作用下, 膜层的生长会具有一定的速度梯度, 导致不同区域孔道由于生长速率不均产生内应力, 在应力驱使作用下形成异形孔^[21]。如分支孔和终止孔的存在使得膜层中通孔实际数量减少^[22]。因此, 膜层表面孔的数量及形状与基体表面的凹坑形状并不完全相同。从图 5 中仍能看出附着在基体表面潜层和嵌入表面的金属间化合物, 而采用 SPS 粉末烧结合金由于烧结时间短, 金属间化合物没有足够时间成核生长。因此, 在图 5b 中几乎观察不到明显颗粒, 凹坑形状更接近于正六边形, 从局部放大图中元胞的六边形“花瓣”结构可以很容易观察到。

采用与一次氧化完全相同的工艺参数对褪膜后的基体进行二次氧化, 其中电流密度随时间的变化曲线如图 6 所示。对比 2 种基体在氧化过程中的电流密度变化趋势, 结果表明, SPS 烧结后的合金具有较大

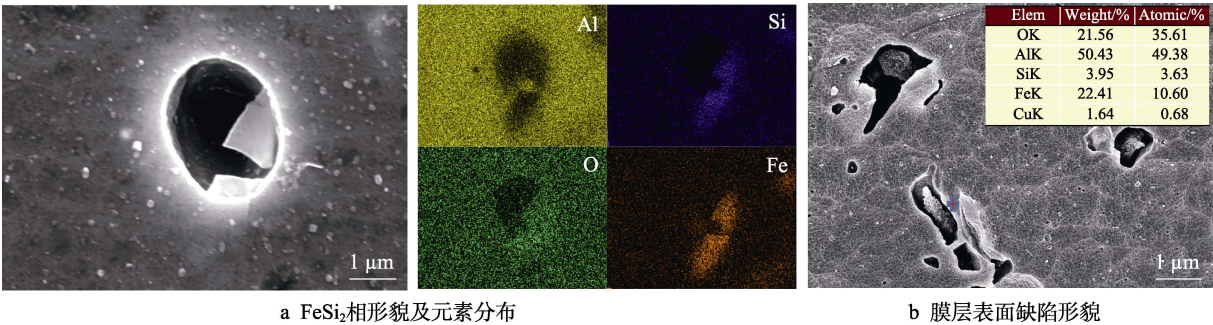


图 3 6061 铝合金阳极氧化前 FeSi_2 相形貌及元素分布和阳极氧化后膜层的表面缺陷形貌
Fig.3 SEM image of (a) the FeSi_2 phase morphology and element distribution before anodizing, and (b) the film surface defects after anodizing of 6061 aluminum alloy

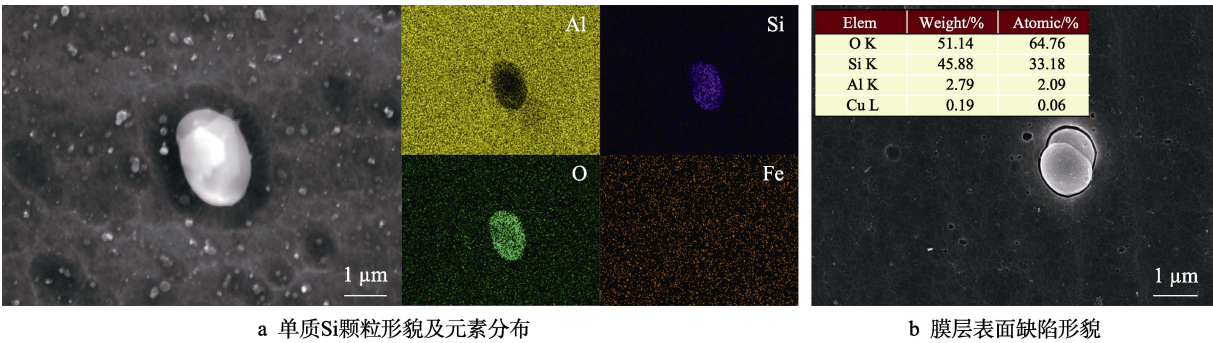
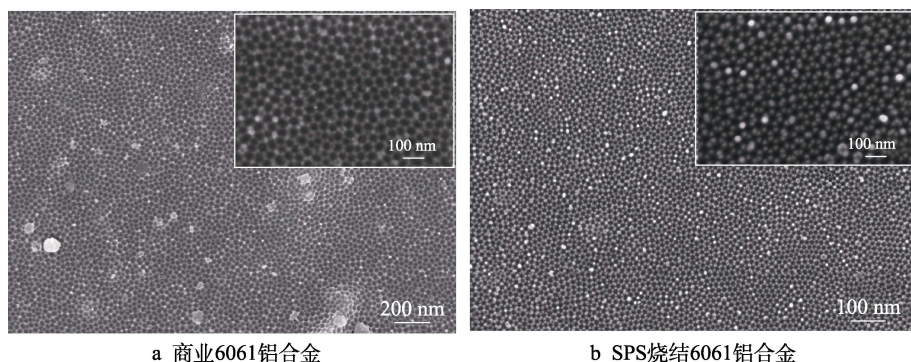


图 4 6061 铝合金()阳极氧化前单质 Si 颗粒形貌及元素分布和阳极氧化后膜层表面缺陷形貌
Fig. 4 SEM image of (a) the FeSi_2 phase morphology and element distribution before anodizing, and (b) the film surface defects after anodizing of 6061 aluminum alloy



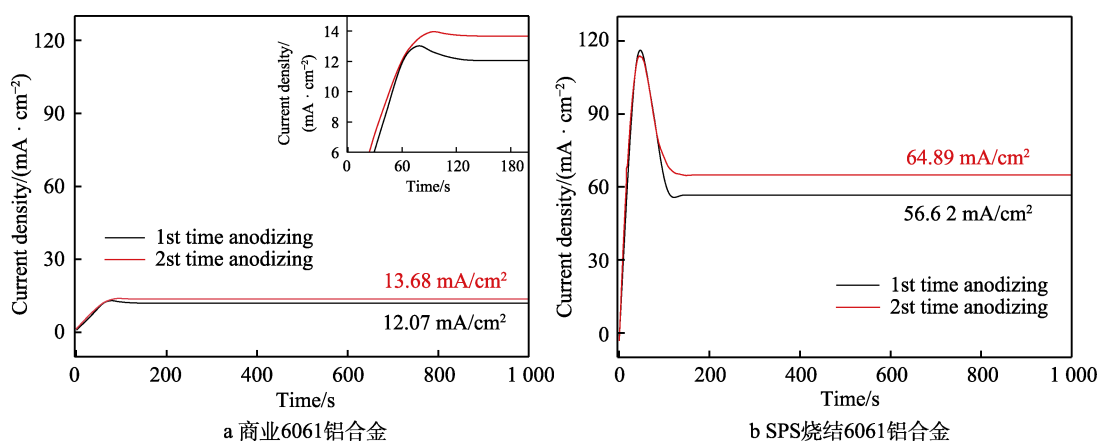
a 商业6061铝合金

b SPS烧结6061铝合金

图 5 去除第一次阳极氧化膜后基体表面形貌

Fig.5 The surface morphology of the substrate after removing the anodic film:

a) Commercial 6061 aluminum alloy; b) SPS 6061 aluminum alloy



a 商业6061铝合金

b SPS烧结6061铝合金

图 6 两步法阳极氧化过程中的电流密度-时间曲线

Fig.6 Current density-time curve during the two-step anodic anodizing:

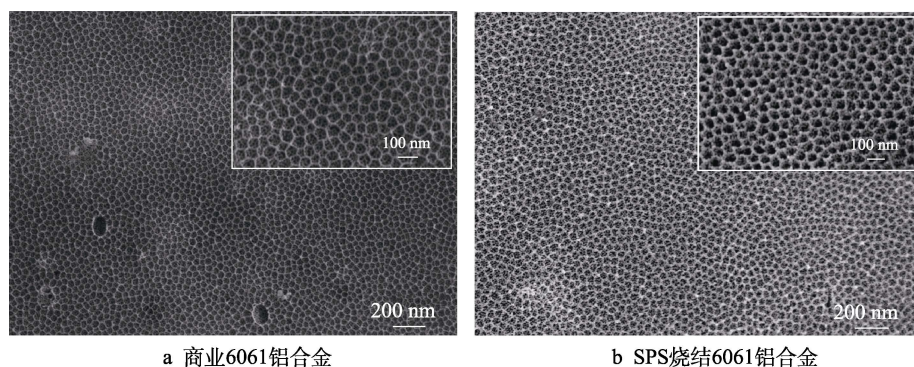
a) commercial 6061 aluminum alloy; b) SPS 6061 aluminum alloy

的氧化电流密度。一次氧化过程中, 商业 6061 铝合金和 SPS 烧结 6061 铝合金基体的氧化电流密度分别为 12.07、56.62 mA/cm^2 , 而二次氧化过程电流密度均有所增加, 分别为 13.68、64.8 mA/cm^2 。

根据阳极氧化膜生长自组织理论^[23-25], 在酸性电解液溶解作用下, 合金表面的不均匀腐蚀形成了最初“脊”和“谷”结构。这些元胞结构形成最初呈现一种完全无序状态, 在特定电压下经过不断氧化/溶解反应, 受电流扰动幅度降低并趋于稳定, 经过长时间自组织过程, 最终形成自由能最低的有序六边形结构。因此, 一次氧化中基体表面结构从无序态转变到有序态需较长时间, 同时基体中晶界、金属间化合物等微观组织的无序性也导致生成的膜层存在大量缺陷, 因此图 6 中表现出一次氧化电流密度均低于二次氧化。结合图 5 中六边形元胞组织, 认为二次阳极氧化膜层中每个孔道的形成是基于合金表面这些规整凹坑模板结构开始生长, 周期性排列的结构对二次氧化中对电场产生了“诱导”作用, 基于元胞本身的边缘和中心位置产生不同电流分布, 减少了表面由无序向有序结构过渡的时间, 氧化膜的生成根据电流的均匀分布更快完成, 因此膜层的生长也在较高的电流密度值时达到稳定生长阶段。

二次阳极氧化后, 商业 6061 铝合金和 SPS 烧结铝合金的表面氧化膜形貌如图 7 所示。相比一次氧化后的膜层, 二次氧化后的结构规整度明显提升, 但是膜层表面出现了特殊的“阶梯孔”结构。由局部放大图观察可知, 氧化膜最外层出现了具有六边形结构的潜孔, 孔直径与图 5 褪除膜层后基体表面凹坑尺寸相似。统计结果表明, 商业 6061 铝合金元胞凹坑和氧化后潜孔的平均直径分别为 31.6、41.5 nm, SPS 烧结 6061 铝合金的为 32.1、40.2 nm。这间接说明二次氧化后的有序孔是褪除膜层后基体表面规则凹坑的结构复现, 虽然氧化过程中由 Al 生成 Al_2O_3 会导致体积膨胀^[26], 但是在内应力作用下, 孔道仍然保持凹坑的六边形结构, 而孔道直径较底部略有扩大。

氧化膜表面每个潜孔内还存在几个直径不等的小孔。Mozalev 等^[22]也观察到类似现象, 并证实每个凹坑所对应的孔道只有 1 个, 也就是表层下方只有 1 个主孔道, 其余小孔是封端孔或终止孔在接近主孔道表层存在的。Skeldon 等^[27-28]针对这一现象提出了“氧气气泡”模型, 这与传统的“场致溶解”和“场致喷射”理论有所不同。该模型认为孔道底部的氧化膜与电解液界面处在电击穿状态下放电会导致 O_2 析出, 纳米级的 O_2 气泡在界面停留阶段具有模具效应, 周



a 商业6061铝合金

b SPS烧结6061铝合金

图 7 第二次阳极氧化后膜层表面形貌

Fig.7 SEM images for the anodic film prepared under the two-step anodizing:

a) commercial 6061 aluminum alloy; b) SPS 6061 aluminum alloy

围新生成的氧化膜围绕气泡向两侧生长。气泡破裂后, 原有位置形成类似于图 7 中潜孔内大小不一的孔。这些小孔直径的不均来源于不同氧化阶段离子电流和电子电流比值的不同, 造成 O_2 析出速率存在差异。当然, O_2 在孔道底部的生成速率也一定程度从侧面反映了氧化膜在电解液中的溶解速率。在具有相同潜孔直径的情况下, SPS 合金潜孔内主孔道出口的贯穿性更好。结合图 6 中氧化过程的电流密度大小, SPS 合金上氧化膜达到稳定生长阶段时, 氧化膜的

成/溶解反应更加剧烈, 同时基体上金属间化合物尺寸小, 生成的氧化膜结构更加规整, 缺陷数量也较少。

2.2 耐蚀性分析

为了进一步探究膜层结构对于耐蚀性能的影响, 采用硝酸铈封闭方法对 2 种基体上的阳极氧化膜进行封闭后处理, 并采用电化学交流阻抗谱对封闭前后的耐蚀性进行对比分析。不同组分氧化膜封闭前后的 Nyquist 图和 Bode 图见图 8。Nyquist 图中容抗弧半

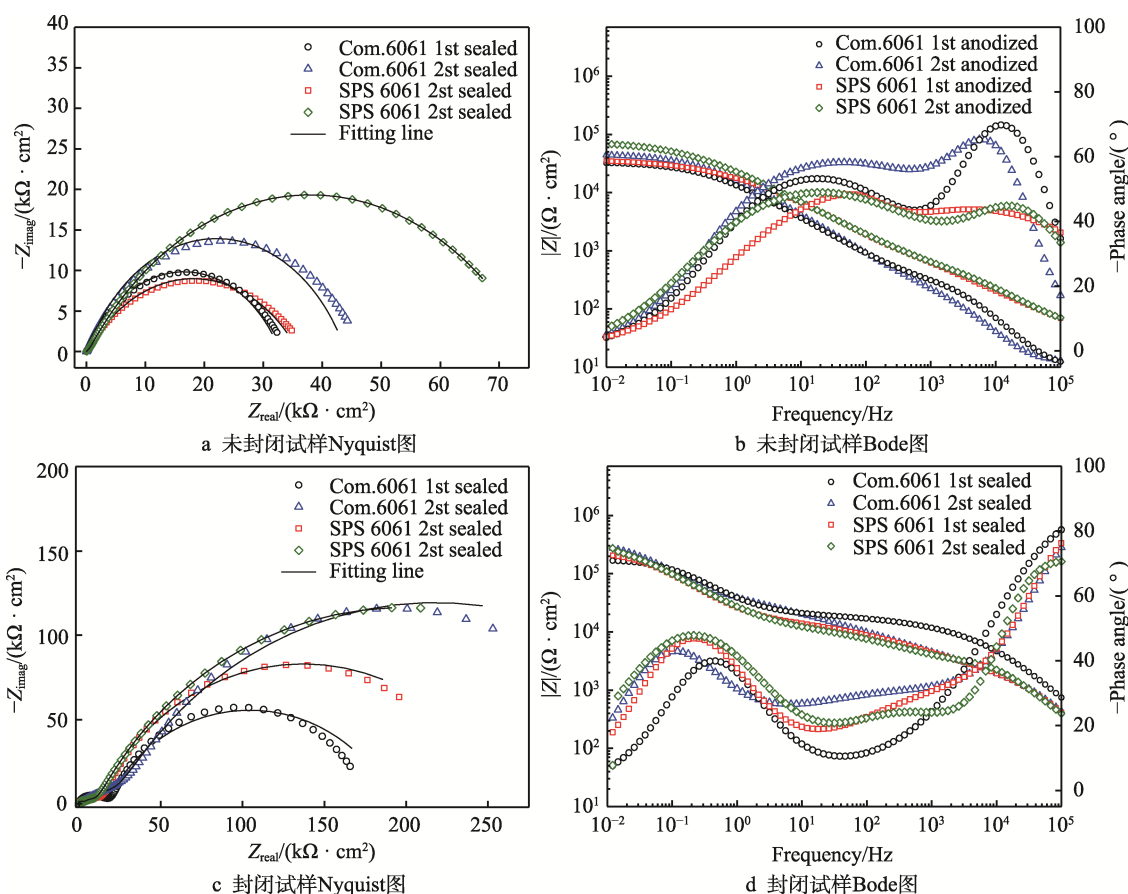


图 8 不同阳极氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 图谱

Fig.8 EIS plots of different anodic films in 3.5% NaCl solution: a) Nyquist plots of the unsealed specimen; b) Bode plots of the unsealed specimen; c) Nyquist plots of a sealed specimen; d) Bode plots of sealed specimen

径越大,对应膜层的腐蚀抗性越大,耐蚀性越好。图 8a 为未封闭试样结果,对比 4 组膜层试样容抗弧半径,依次为商业 6061 一次氧化<SPS 6061 一次氧化<商业 6061 二次氧化<SPS 6061 二次氧化。通过图 8b 中低频阻抗模量值 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 的大小进行对比发现,二次阳极氧化膜层的整体耐蚀性能优于一次氧化。结合前文中膜层形貌表征结果,证明高度有序的结构对于耐蚀性的提升效果十分明显。一方面,铝合金基体经过一次氧化的溶解及氧化过程,表层的金属间化合物颗粒发生脱落或溶解,分布密度降低,造成二次氧化过程中膜层生长受颗粒影响的程度降低,尤其是壁垒层相对密度提高。因此,不同合金基体二次氧化后的容抗弧半径均大于一次氧化。同时,不同制备工艺下合金基体氧化膜表现出的耐蚀性强弱也证实了这一点。SPS 烧结合金中较小尺寸 of 的金属间化合物颗粒及均匀的结构相对商业 6061 铝合金更利于膜层的生长,而褪除氧化膜后残留的六边形元胞结构对于二次氧化膜的生长引导作用避免了部分分支孔、终止孔及去缺陷的产生,均匀完整的氧化膜层结构有利于耐蚀性的提升。

图 8c 为上述 4 组试样封闭后的 Nyquist 图。通过横坐标阻抗实部 Z_{real} 值可知,封闭后试样的容抗弧半

径较封闭前明显增大,从定性分析的角度认为封闭后的膜层防护性显著提高。结合图 8d 中的低频阻抗模量值,封闭后试样的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 比封闭前均提高了至少 1 个数量级。Bode 图中相位角的变化规律证实了交流信号关于时间常数的响应。封闭前所有试样曲线中出现 2 个明显特征峰,分别对应于氧化膜的壁垒层和多孔层。由于多孔层未封闭,直接暴露在测试液中,高频段代表的外侧多孔层峰仅出现在 10^4 Hz 附近,与之对应的 Nyquist 图中高频段容抗弧很难观察到。壁垒层由于结构致密的特点,中低频范围内出现较宽的特征峰平台,且角度接近 40° ,说明在阻抗响应过程中壁垒层主要表现出电阻特性。SPS 合金在这一频段内相位角略低于商业合金,印证了基体组织结构对于壁垒层的影响。封闭后试样的相位角图中表现出 3 个特征峰,由于在高温钽盐溶液作用下,水合氧化铝与钽盐协同反应生成的封闭层除了对多孔层进行填充外,表面还会形成一层较薄的覆盖层,因此电化学信号中增加了 1 个时间常数。

采用拟合电路(见图 9)对封闭前后不同试样氧化膜的交流阻抗谱数据做进一步的定量分析,结果见表 2。该模型在诸多阳极氧化膜文献报道中属于典型的串联组电路^[19,30]。

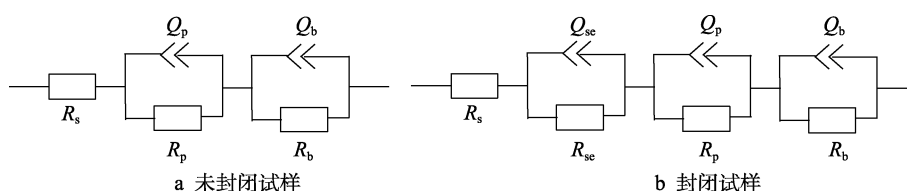


图 9 EIS 图谱等效电路拟合

Fig.9 Equivalent circuit models: a) Unsealed specimen; b) Sealed specimen

表 2 不同组分氧化膜 EIS 拟合参数值

Tab.2 EIS fitting parameter of different anodic film

	$\frac{Q_b}{(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)}$	n_b	$R_b/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\frac{Q_p}{(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)}$	n_p	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\frac{Q_{se}}{(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)}$	n_{se}	$R_{se}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Com. 6061 1 st anodized	1.53×10^{-5}	0.69	3.27×10^4	4.61×10^{-7}	0.81	2.04×10^2	—	—	—
Com. 6061 2 st anodized	1.21×10^{-5}	0.72	4.38×10^4	1.68×10^{-6}	0.88	1.18×10^2	—	—	—
SPS 6061 1 st anodized	1.18×10^{-5}	0.63	3.58×10^4	1.07×10^{-5}	0.73	1.91×10^2	—	—	—
SPS 6061 2 st anodized	1.16×10^{-5}	0.81	7.54×10^4	1.72×10^{-6}	0.79	1.01×10^2	—	—	—
Com. 6061 1 st sealed	3.15×10^{-6}	0.79	3.65×10^4	8.47×10^{-6}	0.71	1.75×10^5	1.72×10^{-5}	0.94	1.92×10^3
Com. 6061 2 st sealed	2.09×10^{-7}	0.90	4.01×10^4	1.24×10^{-5}	0.69	2.91×10^5	2.26×10^{-6}	0.96	2.01×10^3
SPS 6061 1 st sealed	1.12×10^{-6}	0.63	3.11×10^4	1.35×10^{-5}	0.75	3.48×10^5	1.30×10^{-7}	0.94	1.73×10^3
SPS 6061 2 st sealed	2.67×10^{-6}	0.58	6.91×10^4	1.32×10^{-5}	0.71	4.77×10^5	6.58×10^{-7}	0.98	2.19×10^3

在拟合电路中, R_s 表示溶液电阻, R_b 、 R_p 、 R_{sc} 分别表示壁垒层、多孔层和封闭层电阻, Q_b 、 Q_p 、 Q_{sc} 则表示壁垒层、多孔层和封闭层所对应的常相位角原件。根据表 2 中各原件拟合结果可知, 所有试样的 R_b 值均保持在 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级。决定壁垒层厚度的主要因素是氧化过程中施加电压的大小, 恒压氧化情况下, 壁垒层的厚度也基本保持恒定, 并表现出同数量级的电化学信号响应。其中, 具体数值的不同是由不同合金表面结构的差异所致, 即上文提到的基体表面金属间化合物对于壁垒层致密度的影响。相比壁垒层阻抗 R_b 的变化, 多孔层所对应的 R_p 值变化十分明显。未封闭试样中, 多孔层的开放状态使 R_p 值相对较低, 并保持在 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级, 而且商业 6061 合金和 SPS6061 合金二次氧化后孔结构高度有序, 测试溶液在孔道内渗透充分, 因此对应 R_p 几乎为一次氧化的 1/2。封闭处理后, R_p 的从 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大至 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 增加了 3 个数量级。水合氧化铝和铈盐的填充使孔道具有很强的电阻特性, 有效隔绝了腐蚀介质向基体的渗透。其中, 二次阳极氧化工艺制备的 SPS6061 铝合金氧化膜封闭后, R_p 可达 $4.77 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对比封闭前 $1.01 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的拟合结果, 证明通过氧化方法优化后的氧化膜经过封闭后可以表现出更强的耐蚀性。因为通透有序的多孔层在封闭过程中可以被更加完整地填充, 同时封闭层与多孔层间的连接更加充分, 减少了由于膜层缺陷所造成的潜在腐蚀位点。对于覆盖在最外层的封闭层, 表 2 中数据表明, R_{sc} 和 Q_{sc} 值基本处于相同数量级。所有试样中, n 值基本高于 0.9 (当 $n=1$ 时可认为是完整的电容元件), 表明封闭层具有连续完整的结构。虽然厚度有限, 相比于壁垒层和封闭后的多孔层, 各组分元件数值较低, 但同样具有不可忽略的防护效果, 对于隔绝试样表面与腐蚀介质十分有效。

3 结论

本文以商业 6061 铝合金和 SPS 烧结 6061 铝合金为研究对象, 分别采用一次阳极氧化和二次阳极氧化方法在不同组织结构基体上进行膜层制备。通过对比分析的方法探究了二次阳极氧化工艺对氧化膜结构及耐蚀性的影响, 得到以下主要结论:

1) 不同组织结构的 6061 铝合金基体中, 阴极性金属间化合物颗粒 (如 FeSi_2 相或单质 Si) 在氧化过程中容易引起膜层缺陷, 破坏膜层完整性。通过二次阳极氧化工艺, 可以有效减少阴极性颗粒数量, 有效增大氧化电流密度, 增加氧化膜生长速率, 提高氧化膜的完整性。

2) 二次阳极氧化过程中, 膜层的生长可以基于一次氧化后合金表面保留的规整六边形凹坑结构, 在“引导”作用下快速生成结构高度有序的多孔结构。

3) 相比于一次阳极氧化, 二次阳极氧化过程中氧化膜孔结构均匀性显著提高, 膜层耐蚀性增加。

参考文献:

- [1] 王涛, 尹志民. 高强变形铝合金的研究现状和发展趋势[J]. 稀有金属, 2006, 30(2): 197-202.
WANG Tao, YIN Zhi-min. Research Status and Development Trend of Ultra-High Strength Aluminum Alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(2): 197-202.
- [2] 刘兵, 彭超群, 王日初, 等. 大飞机用铝合金的研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1705-1715.
LIU Bing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Recent Development and Prospects for Giant Plane Aluminum Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1705-1715.
- [3] 周和荣, 李晓刚, 董超芳. 铝合金及其氧化膜大气腐蚀行为与机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 1-9.
ZHOU He-rong, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang. Review of Atmospheric Corrosion Behavior and Mechanism of Aluminum Alloys and Its Anodic Film[J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(1): 1-9.
- [4] SHAHZAD M, CHAUSSUMIER M, CHIERAGATTI R, et al. Effect of Sealed Anodic Film on Fatigue Performance of 2214-T6 Aluminum Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(11-12): 2733-2739.
- [5] 赵鹏辉, 左禹, 白志君. 工艺参数对 Al 合金阳极氧化膜腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(5): 288-291.
ZHAO Peng-hui, ZUO Yu, BAI Zhi-jun. Effects of Anodizing Parameters on Corrosion Resistance of Anodized Aluminum[J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2002, 14(5): 288-291.
- [6] GARCIA-VERGARA S J, SKELDON P, THOMPSON G E, et al. Pore Development in Anodic Alumina in Sulphuric Acid and Borax Electrolytes[J]. Corrosion Science, 2007, 49(9): 3696-3704.
- [7] HUANG Jia-lei, LI Jin-feng, LIU Dan-yang, et al. Correlation of Intergranular Corrosion Behaviour with Microstructure in Al-Cu-Li Alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 215-226.
- [8] ZARASKA L, SULKA G D, JASKULA M. The Effect of N-Alcohols on Porous Anodic Alumina Formed by Self-Organized Two-Step Anodizing of Aluminum in Phosphoric Acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(11): 1729-1737.
- [9] ZHU Xu-fei, SONG Ye, YU Dong-liang, et al. A Novel Nanostructure Fabricated by an Improved Two-Step Anodizing Technology[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 29: 71-74.
- [10] 韩克, 欧忠文, 蒲滕, 等. 铝及铝合金硬质阳极氧化的

- 研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 92-96.
- HAN Ke, OU Zhong-wen, PU Teng, et al. Development of Hard Anodizing of Aluminum and Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 92-96.
- [11] 王雨顺, 丁毅, 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.
- WANG Yu-shun, DING Yi, MA Li-qun. Development of Sealing Technology of Anodized Aluminum and Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 87-90.
- [12] MASUDA H, FUKUDA K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina[J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [13] BRZOZOWSKI E, CASTRO M S. Influence of Nb^{5+} and Sb^{3+} Dopants on the Defect Profile, PTCR Effect and GBBL Characteristics of BaTiO_3 Ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(8): 2499-2507.
- [14] CHATTERJEE S, STOJANOVIC B D, MAITI H S. Effect of Additives and Powder Preparation Techniques on PTCR Properties of Barium Titanate[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(3): 702-710.
- [15] CURIONI M, KOROLEVA E V, SKELDON P, et al. Flow Modulated Ionic Migration during Porous Oxide Growth on Aluminium[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(23): 7044-7049.
- [16] 李强, 王凯歌, 党维军, 等. 一种可控纳米柱阵列的研制[J]. 物理学报, 2010, 59(8): 5852-5857.
- LI Qiang, WANG Kai-ge, DANG Wei-jun, et al. Synthesizing a Kind of Controllable Nanopillar Arrays[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(8): 5852-5857.
- [17] LINARDI E, HADDAD R, LANZANI L. Stability Analysis of the Mg_2Si Phase in AA 6061 Aluminum Alloy[J]. Procedia Materials Science, 2012, 1: 550-557.
- [18] SHI Hao-bo, YU Mei, LIU Jian-hua, et al. Role of Grain Boundary on the Growth Behavior of Anodic Film on Spark Plasma Sintered AA6061[J]. Applied Surface Science, 2021, 553: 149473.
- [19] SHI Hao-bo, YU Mei, LIU Jian-hua, et al. Effect of Alkaline Etching on Microstructure and Anticorrosion Performance of Anodic Film on Al-Mg-Si Alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 169: 108642.
- [20] TANEM B S, SVENNINGSSEN G, MÅRDALEN J. Relations between Sample Preparation and SKPFM Volta Potential Maps on an EN AW-6005 Aluminium Alloy[J]. Corrosion Science, 2005, 47(6): 1506-1519.
- [21] KIM M, KIM H, BAE C, et al. Initial Self-Ordering of Porous Anodic Alumina: Transition from Polydispersity to Monodispersity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(46): 26789-26795.
- [22] MOZALEV A, MAGAINO S, IMAI H. The Formation of Nanoporous Membranes from Anodically Oxidized Aluminium and Their Application to Li Rechargeable Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(18): 2825-2834.
- [23] MASUDA H, YOTSUYA M, ASANO M, et al. Self-Repair of Ordered Pattern of Nanometer Dimensions Based on Self-Compensation Properties of Anodic Porous Alumina[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(6): 826-828.
- [24] MASUDA H, FUKUDA K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina[J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [25] MASUDA H, YASUI Ken-ji, WATANABE M, et al. Fabrication of Through-Hole Diamond Membranes by Plasma Etching Using Anodic Porous Alumina Mask[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001, 4(11): G101-G103.
- [26] JESSENSKY O, MÜLLER F, GÖSELE U. Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(10): 1173-1175.
- [27] SKELDON P, THOMPSON G E, GARCIA-VERGARA S J, et al. A Tracer Study of Porous Anodic Alumina[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(11): B47.
- [28] GARCIA-VERGARA S J, SKELDON P, THOMPSON G E, et al. A Flow Model of Porous Anodic Film Growth on Aluminium[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(2): 681-687.
- [29] YU Mei, DONG Huan, SHI Hao-bo, et al. Effects of Graphene Oxide-Filled Sol-Gel Sealing on the Corrosion Resistance and Paint Adhesion of Anodized Aluminum[J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 105-113.

责任编辑: 刘世忠