

# LDH 预处理溶胶凝胶封闭对铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响

陈高红<sup>1,2</sup>, 肖鉴<sup>1</sup>, 杨浩东<sup>1</sup>, 于美<sup>1\*</sup>

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191;

2. 北京航空材料研究院 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

**摘要:** 目的 开发一种新型 LDH 预处理溶胶凝胶封闭工艺, 以获得高耐蚀性的封闭阳极氧化膜层。方法 用 LDH 预处理溶胶凝胶封闭法对阳极氧化铝合金进行表面处理, 采用场发射扫描电镜、原子力显微镜对封闭前后的氧化膜进行微观形貌表征, 通过接触角测试评价阳极氧化膜层表面的润湿性能, 通过浸泡实验、电化学阻抗谱对阳极氧化膜的耐蚀性进行研究, 并与传统沸水封闭工艺进行比较。结果 经 LDH 预处理后, 膜层表面被一层致密的 LDH 覆盖, 多孔结构和孔洞缺陷均消失。涂覆溶胶凝胶后, 膜层表面均匀平整, 无明显缺陷。与沸水封闭相比, LDH 预处理溶胶凝胶封闭的氧化膜具有更平整均匀的表面和更低的粗糙度, 接触角为  $92.3^\circ$ , 具有疏水性。在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 15 d 后, 膜层的低频阻抗值仍可达到  $6.79 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 与传统沸水封闭法相比, 高出 2 个数量级。膜层具有良好的长期耐蚀性, 其主要机理为 LDH 的铝合金氧化膜空隙和表面生长出双片层状的 LiAl-LDH, 表面膜层更致密, 片层结构在一定程度上阻挡了腐蚀溶液的入侵, 同时使膜层表面存在更多的 -OH 基团, 在溶胶凝胶封闭时提供了更多的反应位点, 促进了溶胶凝胶涂层与基体之间的结合, 有效阻挡了外界溶液对基体的入侵, 因此延缓了腐蚀。结论 LDH 预处理溶胶凝胶封闭工艺提高了铝合金阳极氧化膜的致密性和表面疏水性以及膜层的耐蚀性能。

**关键词:** 铝合金; 阳极氧化; 溶胶凝胶法; 封闭改性; LDH; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)04-0058-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.04.005

## Effects of LDH Pretreatment and Sol-gel Sealing on Corrosion Resistance of Sulfuric Acid Anodized Aluminum Alloy Film

CHEN Gaohong<sup>1,2</sup>, XIAO Jian<sup>1</sup>, YANG Haodong<sup>1</sup>, YU Mei<sup>1\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Applications, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**ABSTRACT:** Anodized oxidation is one of the most commonly used methods in surface pretreatment of aluminum alloy. After anodized oxidation, there is a porous layer outside the film that needs to be closed to improve the corrosion resistance. Traditional boiling water sealing has some problems, such as high energy consumption and unsatisfactory long-term protection performance. Therefore, it is necessary to develop new anodizing sealing methods.

收稿日期: 2023-04-21; 修订日期: 2023-09-07

Received: 2023-04-21; Revised: 2023-09-07

引文格式: 陈高红, 肖鉴, 杨浩东, 等. LDH 预处理溶胶凝胶封闭对铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 58-67.  
CHEN Gaohong, XIAO Jian, YANG Haodong, et al. Effects of LDH Pretreatment and Sol-gel Sealing on Corrosion Resistance of Sulfuric Acid Anodized Aluminum Alloy Film[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 58-67.

\*通信作者 (Corresponding author)

In this paper, a new LDH pretreatment sol-gel sealing process was developed to improve compactness, corrosion resistance and hydrophobicity of the oxide film. The microstructure and corrosion resistance of the aluminum alloy anodized oxide film sealed by LDH pretreatment sol-gel were studied to compare with the conventional boiling water sealing process.

After oil removal, washing, light and other pretreatment, 2195 aluminum alloy was subject to sulfuric acid anodization. The test conditions of sulfuric acid anodization were as follows: oxidation in 200 g/L sulfuric acid solution at 17 V voltage for 45 min at 15 °C. The anodized aluminum alloys were pretreated with LDH and then immersed in 0.1 mol/L  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  solution for 30 min at 50 °C. After that, the sample was immersed in sol at 80 mm/min and soaked for 5 min and cured for 15 min at room temperature. The above curing process was repeated, and finally the sample was cured at 60 °C for 3 h. The microstructure of the oxide films was characterized by a field emission scanning electron microscope (Zeiss SUPRA55) and an atomic force microscope (MESP-RC) before and after sealing. A contact Angle tester (Attension Theta) was used to evaluate the hydrophobicity of the anodized oxide film. The corrosion resistance of anodized oxide film was studied by an immersion test and an electrochemical test. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the oxide film was measured by an electrochemical workstation (CHI660C) in neutral 3.5wt.% NaCl solution.

The anodic oxide film of 2195 aluminum alloy was successfully sealed by sol-gel pretreatment with LDH. After LDH pretreatment, the surface of the film layer was covered by a dense layer of LDH, and the porous structure and pore defects disappeared. The oxide film sealed with LDH pretreatment sol gel had a more even surface and lower roughness than that sealed with boiling water, with a contact Angle of 92.3° and hydrophobicity. The results of immersion test showed that after 15 days in 3.5wt.% NaCl solution,  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  could still reach  $6.79 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . The film had good long-term corrosion resistance, because the double lamellar  $\text{LiAl-LDH}$  grew on the surface of the aluminum oxide film of LDH, and the surface film was denser. The lamellar structure prevented the invasion of the corrosion solution. At the same time, there were more —OH groups on the surface of the film, which provided more reaction sites when the sol-gel was closed, promoting the combination between the sol-gel coating and the matrix. As a result, the invasion of the outside solution to the matrix was effectively blocked and the corrosion was delayed. In conclusion, LDH pretreatment sol-gel sealing can improve the density and surface hydrophobicity of aluminum alloy anodized oxide film, and effectively improve the corrosion resistance of the film.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; anodization; sol-gel method; sealing modify; LDH; corrosion resistance

铝合金具有密度低、比强度高、加工性能好和成本低等优点,被广泛应用于航空、航天、汽车、建筑和能源等领域<sup>[1-4]</sup>。为了提高铝合金的耐腐蚀性能,通常采用预处理加表面涂层的方式进行防护。阳极氧化是铝合金表面预处理中常用的方法之一<sup>[5-7]</sup>。

铝合金的阳极氧化膜由内部的致密阻挡层和外部的多孔层组成,为了进一步提升氧化膜的耐腐蚀性,通常会对氧化膜进行封闭处理。传统铬酸工艺封闭方法使用的重铬酸盐、稀铬酸<sup>[8]</sup>中含有的  $\text{Cr(VI)}$  具有致癌性;沸水封闭存在能耗高、长期防护性能不能满足要求等问题,开发新型封闭工艺一直是阳极氧化工艺研究的重点和热点之一。

有机-无机杂化溶胶凝胶涂层是一种新型表面处理工艺,该杂化膜层将无机网络部分的力学性能与有机成分的化学性能相结合,使膜层具有热稳定性且与金属基体之间有良好的结合力<sup>[9-11]</sup>。但是,溶胶凝胶涂层与基体是靠与基体表面的羟基缩合反应成键而结合的,阳极氧化后的多孔层上只具有少量的  $\text{AlOOH}$  反应位点,这在一定程度上限制了有机-无机杂化溶胶凝胶涂层的性能。为了解决这个问题,Chen 等<sup>[12]</sup>通过水热封闭羟基化预处理增加了阳极氧化膜

与溶胶凝胶之间的结合位点,且在水热预处理过程中对多孔层进行了封闭,进一步提升了膜层的耐腐蚀性,然而这种方法与沸水封闭类似,同样存在能耗高等问题。

近年来,层状双氢氧化物(LDH)封闭作为一种新型的绿色环保工艺得到了广泛研究<sup>[13-18]</sup>。LDH 具有操作简单可控、绿色、成本低的优点,致密的片层结构使其具有良好的阻隔腐蚀溶液的能力,一般来说,  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{\frac{x}{n}} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  为 H 的化学表达通

式,其中  $\text{M}^{2+}$  和  $\text{M}^{3+}$  分别为二价和三价的金属阳离子,  $\text{A}^{n-}$  为层与层之间的阴离子。这种结构赋予了 LDH 离子交换的能力,可以根据这种机制使其负载缓蚀剂,来进一步提升涂层的耐蚀性<sup>[14]</sup>。Kuznetsov 等<sup>[15]</sup>研究了  $\text{ZnAl-LDH}$  封闭对 2024 铝合金酒石酸硫酸阳极氧化膜耐蚀性的影响,研究发现,与水热封闭相比,LDH 封闭表现出了更高的耐蚀性。Liu 等<sup>[16]</sup>研究了二价金属阳离子对阳极氧化膜上 LDH 封闭层耐蚀性的影响,研究发现, Ni 基 LDH 封闭层结构致密,可以负载更多的缓蚀剂,膜层的长期耐蚀性能更好,而 Zn 基 LDH 封闭层中的缓蚀剂流失很快,长期耐蚀性能

较差。Zhu 等<sup>[17]</sup>研究了 LiAl-LDH 封闭对 2099 合金阳极氧化膜耐蚀性的影响,研究发现,与传统的水合封闭相比,LDH 封闭层更加致密,阻挡性能更强,可以在减小阳极氧化膜厚度的前提下保持较高的耐蚀性。

与水热羟基预处理类似,使用 LDH 封闭后,可以在得到致密封闭层的同时增加膜层表面羟基的数目,这有助于氧化膜与溶胶凝胶膜发生缩合,促进了溶胶凝胶涂层与基体之间的结合。因此,将有机-无机杂化溶胶凝胶工艺与 LDH 封闭相结合,有望协同提高氧化膜的性能。将 LDH 预处理与溶胶凝胶封闭方法有效地结合起来,对开发低能耗、环境友好的新型封闭工艺有着重要意义。

本文采用 LDH 预处理溶胶凝胶法对铝合金硫酸阳极氧化膜进行改性,通过浸泡实验、电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 法对阳极氧化膜的耐蚀性进行研究,采用场发射扫描电镜 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) 对封闭前后的试样进行微观形貌表征,并与沸水封闭传统工艺进行比较,研究 LDH 封闭和 LDH 预处理溶胶凝胶封闭工艺对新型铝锂合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响,揭示新型封闭工艺对氧化膜结构和性能的影响规律及机制。

## 1 实验

### 1.1 铝合金阳极氧化及封闭

本文选用 2195 铝合金,其尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm,合金的化学成分如表 1 所示。

表 1 2195 铝合金的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 2195 aluminum alloy  
wt. %

Cu	Mg	Li	Zr	Ag	Fe	Al
3.99	0.38	1.09	0.10	0.42	0.17	Bal.

试样的处理步骤如下:砂纸打磨(至 1500<sup>#</sup>)→丙酮除油→氢氧化钠溶液碱洗→热水洗→冷水洗→硝酸溶液出光→去离子水洗→硫酸阳极氧化→封闭→冷风吹干。其中硫酸阳极氧化实验条件如下:在 15 ℃、200 g/L 硫酸溶液中以 17 V 电压氧化 45 min。

封闭实验共设立了 4 组试样:沸水封闭试样、LDH 封闭试样、沸水预处理溶胶凝胶封闭试样和 LDH 预处理溶胶凝胶封闭试样。具体封闭工艺如下:1)沸水封闭及沸水预处理,将 500 mL 去离子水倒入烧杯中,使用恒温水浴锅将去离子水加热到 95 ℃,然后将阳极氧化后的试样在去离子水中浸泡 30 min,封闭后用去离子水清洗,吹干;2)LDH 封闭及 LDH 预处理,使用恒温水浴锅将 0.1 mol/L 的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液

加热到 50 ℃,然后将阳极氧化后的试样在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中浸泡 30 min,封闭后用去离子水清洗,吹干;3)溶胶凝胶封闭,使用提拉涂膜机对沸水封闭预处理和 LDH 封闭预处理的样品涂覆溶胶,进行进一步封闭,溶胶的配制具体见参考文献[19],将样品挂载在提拉涂膜机上,以 80 mm/min 的速度将试样浸入溶胶,浸泡 5 min,再以相同的速度取出试样,然后在室温下静置固化 15 min,固化后重复一次上述过程,最后将试样放入 60 ℃的电热鼓风烘箱中固化 3 h,结束后将试样取出,冷却待使用。

### 1.2 微观形貌

采用德国 Zeiss SUPRA55 型扫描电子显微镜 (SEM) 分别对封闭前后样品表面和截面的微观形貌进行表征,结合涡流测厚仪对膜厚的测量结果进行取值。测试结果图像使用 Image J 软件进行测量和统计分析。使用德国布鲁克公司的 MESP-RC 原子力显微镜 (AFM) 对封闭后的样品形貌特征进行分析。测试结果使用软件 NanoScope Analysis 进行分析。

### 1.3 耐蚀性能测试

电化学测试。采用上海辰华公司的 CHI660C 电化学工作站对样品进行电化学阻抗谱测试和动电位极化测试。实验采用的测试体系是三电极体系,试样、铂片和饱和甘汞电极分别作为工作电极、辅助电极和参比电极。电化学阻抗谱测试在中性的 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中进行,暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>。测试前先进行 3 600 s 以上的开路电位 (OCP) 监测,保证测试体系的稳定后再进行电化学阻抗谱测试。电化学阻抗谱的测试参数如下:10 mV 的外加交流震荡信号、0.01~100 kHz 的频率范围、每 10 倍频率范围内选取 7 个点。动电位极化测试在 200 g/L 的硫酸溶液中进行,首先测量体系的 OCP,然后以 50 mV/s 的扫描速度从 OCP 极化到 10 V。

润湿性测试。采用瑞典百欧林 Attension Theta 接触角测试仪对封闭后样品的接触角进行测试。测量使用的液体为去离子水,体积为 5 μL。在每个样品表面随机取 5 个位置进行测量,然后取其平均值作为测试结果,以此评价样品的亲水性和疏水性。

## 2 结果及分析

### 2.1 微观形貌和结构表征

2195 铝合金硫酸阳极氧化膜的微观形貌如图 1 所示。可见,表面除了多孔层的孔洞结构外,还存在一些孔洞缺陷。这些孔洞缺陷影响了阳极氧化膜的耐腐蚀性能。造成这些孔洞缺陷的原因很多:一方面,2195 合金表面存在 T<sub>1</sub> 相、Al<sub>2</sub>Cu、Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 等第二相,这些第二相与铝合金基体的电化学活性不同,发生氧

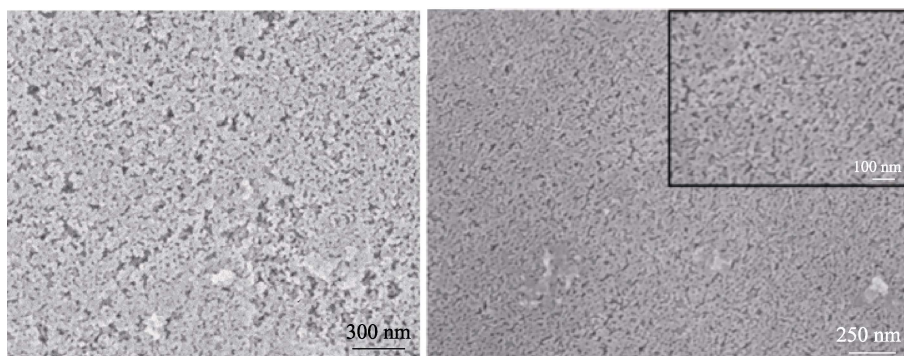


图 1 硫酸阳极氧化后铝合金表面的微观形貌

Fig.1 Microscopic morphology of surface of aluminum alloys after sulfuric acid anodization

化,在第二相处会发生优先溶解,从而给阳极氧化膜引入缺陷<sup>[20-22]</sup>;另一方面,在 2195 合金生成阳极氧化膜的过程中,会在表面形成一个富集铜的膜层,富铜层的存在会导致氧气气泡的产生,从而导致多孔层中出现孔洞缺陷<sup>[23-24]</sup>。

沸水封闭后的阳极氧化膜表面的微观形貌如图 2a 所示。可以看出,氧化膜的多孔结构已经消失,表面形貌发生了明显的变化,一层花瓣状的勃姆体 ( $\text{AlOOH}$ ) 覆盖在表面上。LDH 封闭后的阳极氧化膜表面的微观形貌如图 2b 所示,可以看到,膜层的多孔结构消失,且表面被一层絮状的结构所覆盖。沸水预处理溶胶凝胶封闭后的膜层微观形貌如图 2c 所示,可以看到一层均匀的溶胶凝胶膜层涂覆在了样品

表面,表面的花瓣状结构消失,膜层较为光滑平整,无明显缺陷。LDH 预处理溶胶凝胶封闭后的膜层微观形貌如图 2d 所示,与图 2c 相比,该膜层的表面溶胶凝胶层更加光滑平整,无明显缺陷。同时,LDH 预处理封闭铝合金的 XRD 结果如图 3 所示,可知,在  $11.78^\circ$ 、 $20.82^\circ$ 、 $23.89^\circ$ 、 $35.91^\circ$ 、 $36.55^\circ$ 、 $40.31^\circ$ 、 $49.52^\circ$ 、 $62.75^\circ$  以及  $63.59^\circ$  处,出现了  $\text{LiAl-LDH}$  的 XRD 衍射峰,与之对应的晶面分别为  $\text{LiAl-LDH}$  的 (002)、(101)、(004)、(105)、(112)、(201)、(008)、(300) 和 (302),即该结构为  $\text{LiAl-LDH}$ 。

沸水预处理溶胶凝胶封闭以及 LDH 预处理溶胶凝胶封闭样品的截面图如图 4 所示。可以看出铝合金基体、阳极氧化膜以及溶胶凝胶涂层之间存在着明显

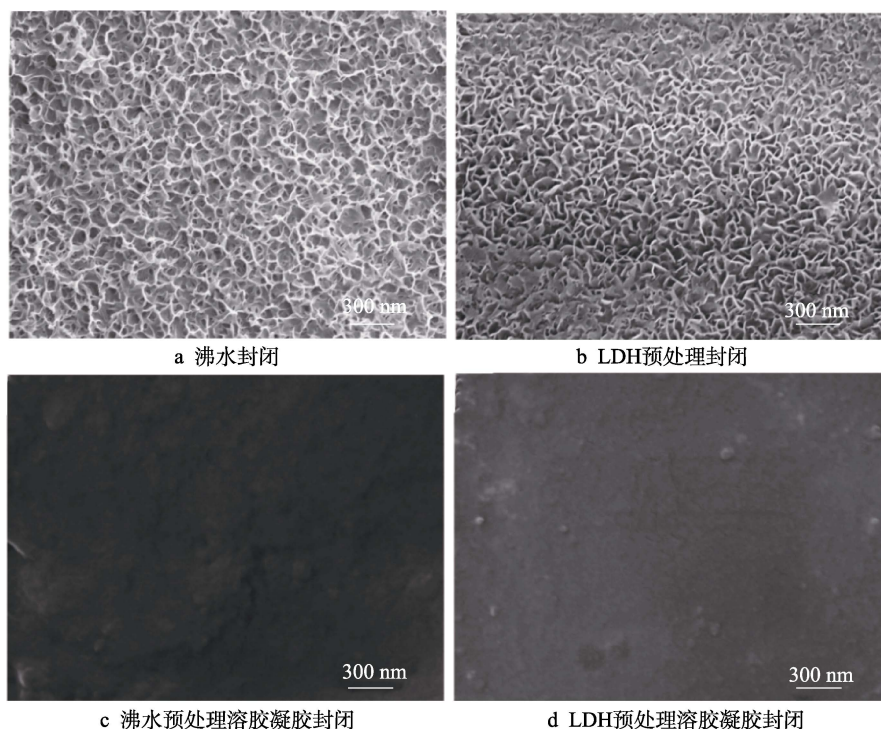


图 2 铝合金阳极氧化膜封闭后的微观形貌

Fig.2 Microscopic morphology of aluminum alloys after sealing: a) boiling water sealing; b) sealing with LDH pretreatment; c) sol-gel sealing with boiling water pretreatment; d) sol-gel sealing with LDH pretreatment

衬度上的差异,使用软件 Image J 测得沸水预处理溶胶凝胶封闭以及 LDH 预处理溶胶凝胶封闭得到的膜层的厚度分别为  $2.27\ \mu\text{m}$  和  $2.35\ \mu\text{m}$ 。沸水预处理和 LDH 预处理的膜层分别与溶胶凝胶膜层和铝合金基体紧密结合。在沸水封闭的多孔层间隙中填充了氧化膜与水反应生成的水合氧化铝<sup>[5]</sup>,其化学式为  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{AlOOH})$ 。

对不同工艺封闭后的膜层样品进行了 AFM 测试,其结果如图 5 所示。可以看出,沸水封闭后的样品是最不平整的,其粗糙度  $R_a$  为  $27\ \text{nm}$ ,在其 3D 图像中也显示出了表位明显的高度波动,如图 5a 所示。经过后续的涂覆溶胶后,结果如图 5b 所示,样品表面变得更加平整, $R_a$  下降到了  $13.5\ \text{nm}$ ,其 3D 图像

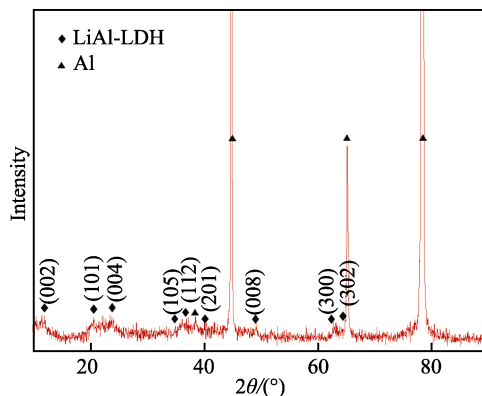
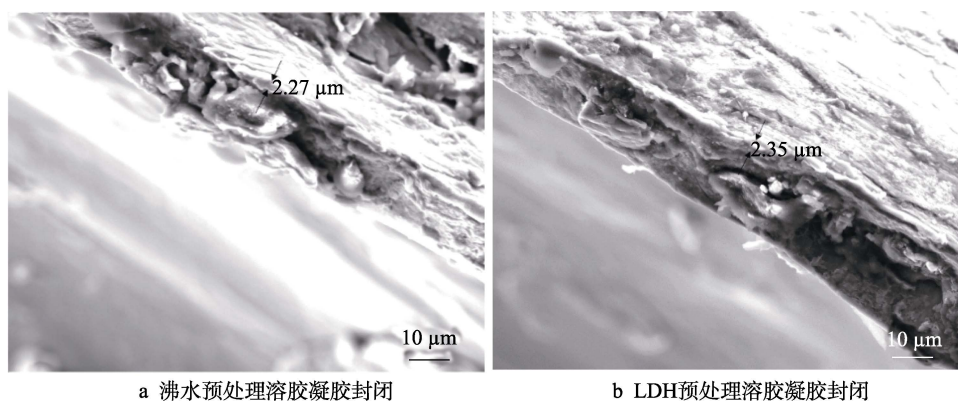


图 3 LDH 预处理封闭铝合金的 XRD 结果  
Fig.3 XRD curve of aluminum alloy of sealing with LDH pretreatment

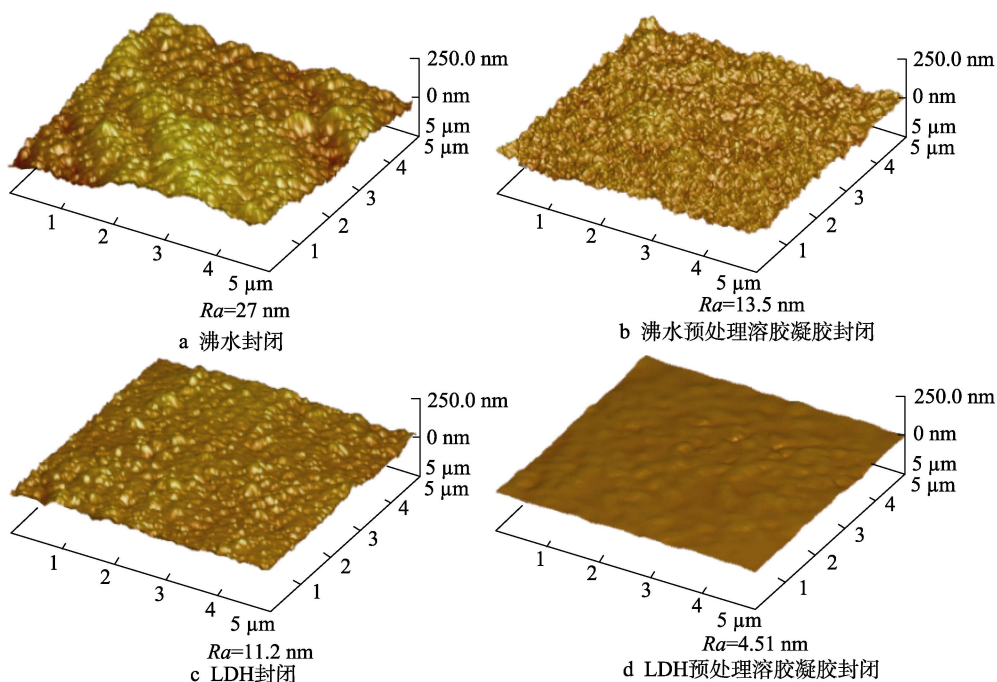


a 沸水预处理溶胶凝胶封闭

b LDH预处理溶胶凝胶封闭

图 4 封闭后铝合金的截面图

Fig.4 Section diagram of aluminum alloys after sealing: a) sol-gel sealing with boiling water pretreatment; b) sol-gel sealing with LDH pretreatment



a 沸水封闭

b 沸水预处理溶胶凝胶封闭

c LDH封闭

d LDH预处理溶胶凝胶封闭

图 5 不同封闭工艺后铝合金表面 AFM 图

Fig.5 AFM images of aluminum alloys surface after different sealing processes:  
a) boiling water sealing; b) sol-gel sealing with boiling water pretreatment;  
c) LDH sealing; d) sol-gel sealing with LDH pretreatment

上的起伏也更少。这说明溶胶凝胶膜层良好地进入到沸水封闭后膜层表面的勃姆体的缝隙中, 形成了连续完整的膜层。与沸水封闭相比, LDH 封闭膜层的表面更加平整, 表面高度的波动更小, 其  $R_a$  为 11.2 nm, 如图 5c 所示。结合 SEM 图像分析, 这可能是因为 LDH 封闭后膜层表面的絮状 LiAl-LDH 的尺寸比沸水封闭后膜层表面的  $\text{AlOOH}$  勃姆体更小且更均匀。涂覆溶胶后, 结果如图 5d 所示, 样品表面变得更加平整,  $R_a$  下降到了 4.51 nm, 其 3D 图像非常平坦。这说明溶胶凝胶与 LDH 封闭层结合良好, 形成了连续完整的膜层。

## 2.2 润湿性

阳极氧化及封闭后样品的表面接触角如图 6 所示。经阳极氧化后, 样品表面接触角为  $23.3^\circ$ , 呈现亲水性, 说明溶液很容易进入多孔层。经过沸水封闭和 LDH 封闭后, 接触角显著增大, 分别为  $67.1^\circ$  和  $77.4^\circ$ 。样品亲水性的减弱可以适当减缓溶液浸入膜层的过程, 而 LDH 封闭样品的接触角更大, 这可能与 LDH 封闭后样品表面更加均匀平整有关。在涂覆溶胶后, 沸水预处理和 LDH 预处理样品的接触角进

一步增大, 沸水预处理样品的接触角达到了  $87.4^\circ$ , 亲水性进一步减弱, 而 LDH 预处理样品的接触角达到了  $92.3^\circ$ , 具有较大的疏水角, 可以有效阻挡腐蚀溶液的附着。

## 2.3 交流阻抗谱

### 2.3.1 封闭氧化膜

为了评价不同封闭工艺处理后膜层的耐腐蚀性能, 分别对各个样品在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中进行电化学阻抗谱测试, 其结果如图 7 所示, 拟合电路结果如图 8 和表 2 所示。

对于沸水封闭以及 LDH 封闭样品, 从 Bode 图中可以观察到, 在中高频和低频处分别存在 2 个时间常数, 中高频区域的时间常数对应着封闭的多孔层与溶液环境之间界面处的信息, 而低频区域的时间常数对应着封闭的多孔层与阻挡层之间的界面信息。2 种样品都显示出了  $10^6$  数量级的低频阻抗, 这说明封闭后的多孔层有效地隔绝了腐蚀溶液的渗透。利用 2 种样品的电化学数据拟合得到的等效电路图如图 9a 所示。在中高频区域, LDH 封闭样品的阻抗略高于沸水封闭的, 且其时间常数更加靠近高频区域的时间常

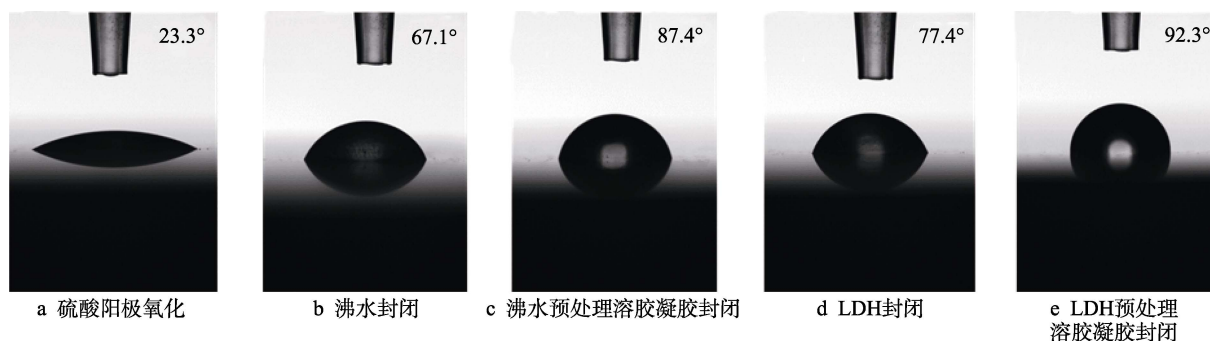


图 6 铝合金阳极氧化及封闭后的表面接触角

Fig.6 Surface contact angle of aluminum alloys after anodization and sealing: a) anodization with sulfuric acid; b) boiling water sealing; c) sol-gel sealing with boiling water pretreatment; d) LDH sealing; e) sol-gel sealing with LDH pretreatment

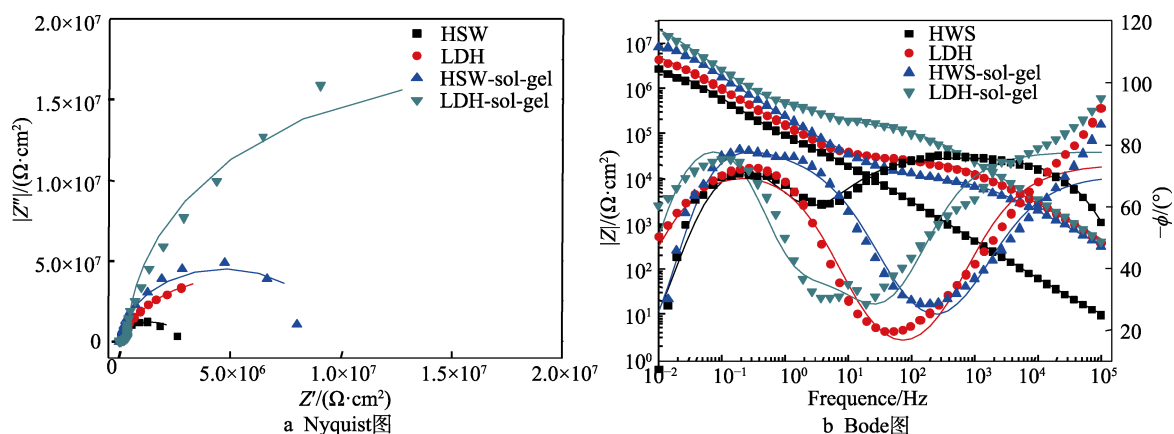


图 7 不同封闭工艺铝合金在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液的电化学阻抗谱结果

Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy results of aluminum alloys in 3.5wt.% NaCl solution after sealing by different sealing processes: a) Nyquist plot; b) Bode plot

$R_s$ : Solution resistance

$R_p/C_p$ : Porous layer resistance/Constant phase angle element

$R_b/C_b$ : Barrier layer resistance/Constant phase angle element

$R_{sl}/C_{sl}$ : Sol-gel layer resistance/Constant phase angle element

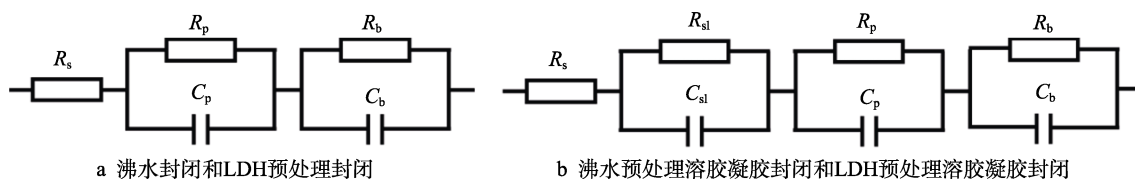


图 8 不同封闭工艺铝合金的等效电路模型

Fig.8 Equivalent circuit model of aluminum alloys with different sealing processes: a) boiling water sealing and LDH pretreatment sealing; b) sol-gel sealing with boiling water pretreatment and sol-gel sealing with LDH pretreatment

表 2 不同封闭工艺铝合金的电化学阻抗谱曲线等效电路拟合参数

Tab.2 Equivalent circuit fitting parameters of electrochemical impedance spectral curves of aluminum alloys with different closed processes

Process	Electrochemical parameter								
	$R_b/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_b/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n_b$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_p/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n_p$	$R_{sl}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{sl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n_{sl}$
Boiling water	$2.76 \times 10^6$	$2.56 \times 10^{-6}$	0.924 6	$3.24 \times 10^4$	$2.37 \times 10^{-6}$	0.825 8	—	—	—
LDH	$1.04 \times 10^7$	$1.55 \times 10^{-6}$	0.828 5	$2.49 \times 10^4$	$4.25 \times 10^{-8}$	0.820 8	—	—	—
Boiling water+ sol-gel	$8.94 \times 10^6$	$9.17 \times 10^{-7}$	0.800 0	$9.26 \times 10^4$	$8.19 \times 10^{-8}$	0.795 6	$3.38 \times 10^5$	$3.73 \times 10^{-6}$	0.862 4
LDH+ sol-gel	$6.61 \times 10^7$	$4.36 \times 10^{-8}$	0.876 7	$1.78 \times 10^5$	$5.55 \times 10^{-7}$	0.864 3	$2.76 \times 10^4$	$1.55 \times 10^{-8}$	0.946 2

数,这意味着前者较后者的多孔层更加致密,阻隔溶液的能力更强。在低频区域,与沸水封闭相比,LDH封闭也显示出了更高的阻抗和相位角。这说明 LDH 封闭后样品的阻挡层具有良好的阻隔性能。

对于沸水预处理溶胶凝胶封闭和 LDH 预处理溶胶凝胶封闭的样品,其 Bode 图上呈现出 3 个时间常数,其中,中高频的 2 个时间常数略有重叠,分别对应着溶胶凝胶膜层与溶液界面处的信息和多孔层的信息,低频区域存在一个时间常数,代表着阻挡层处的信息。在涂覆了溶胶凝胶膜层后,2 种样品的阻抗都有了明显的提升,从  $10^6$  数量级提升到了  $10^7$  数量级,说明溶胶凝胶膜层的存在对耐腐蚀性的提高有着积极意义。利用 2 种样品的电化学数据拟合得到的等效电路图如图 8b 所示。在高频区域,LDH 预处理的样品显示出了更高的阻抗值和相位角,时间常数范围更宽,其阻挡层电阻值  $R_b$  为  $6.61 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,表明其溶胶凝胶膜层更加均匀致密,这与之前的形貌分析结果一致。与未涂覆溶胶凝胶的样品相比,在中频区域出现了新的时间常数,其中 LDH 预处理样品的时间常数更加靠近高频区域的时间常数,沸水预处理样品的时间常数更加靠近低频区域的时间常数,且阻抗也低于 LDH 预处理样品的阻抗,这说明与沸水预处理相比,LDH 预处理层的阻隔性能更好。整体来看,2 种预处理样品在涂覆溶胶凝胶后表现出了相似的膜层电阻  $R_{sl}$ ,即溶胶层的区别并不明显。结合图 4 所测量的厚度可知,2 种膜层的溶胶凝胶厚度相似,均为  $2 \mu\text{m}$  左右,而阳极氧化膜的厚度在  $10 \mu\text{m}$  左右。LDH 预处理能在封闭多孔层提升膜层耐腐蚀性的同

时还与溶胶凝胶膜层发生良好结合,使膜层的耐蚀性进一步提升。

### 2.3.2 浸泡时间

为了进一步研究不同工艺封闭的膜层的长期耐腐蚀性,分别对沸水封闭、LDH 封闭、沸水预处理溶胶凝胶封闭和 LDH 预处理封闭的样品进行了浸泡腐蚀实验,以分析膜层在腐蚀过程中的电化学变化,实验使用 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。

不同封闭方法处理的试样在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Bode 图如图 9 所示。对于沸水封闭的样品,在浸泡初期 (1~3 d),中高频阻抗无明显变化,而低频阻抗出现了显著的降低,从  $10^6$  数量级下降到  $10^5$  数量级,如图 9a 所示。同时,相位角在全频率范围也明显下降,时间常数由 2 个变为 3 个。原先高频的时间常数分解为 2 个,代表多孔层和溶液界面的部分未出现明显变化,但多孔层和阻挡层界面处的时间常数在变窄的同时向低频移动,相位角也在减小,这说明多孔层的阻隔性能在浸泡过程中逐渐减弱。低频处出现新的时间常数意味着阻挡层发生了破损,其阻隔性能也在减弱。随着浸泡时间继续延长,溶液穿过阻挡层到达基体界面处发生腐蚀。对于 LDH 封闭的样品,在浸泡初期 (1 d),高频区域无明显变化,而中频时间常数向低频移动,阻抗降低、相位角减小,如图 9c 和图 9d 所示。在这个阶段溶液穿过了多孔层,开始对阻挡层造成损害,使低频阻抗值降低,但还未穿透阻挡层。在浸泡中期 (3 d),中高频区域无明显变化,而低频处阻抗值继续降低,且出现了新的时间常数,这个时间常数反映着阻挡层

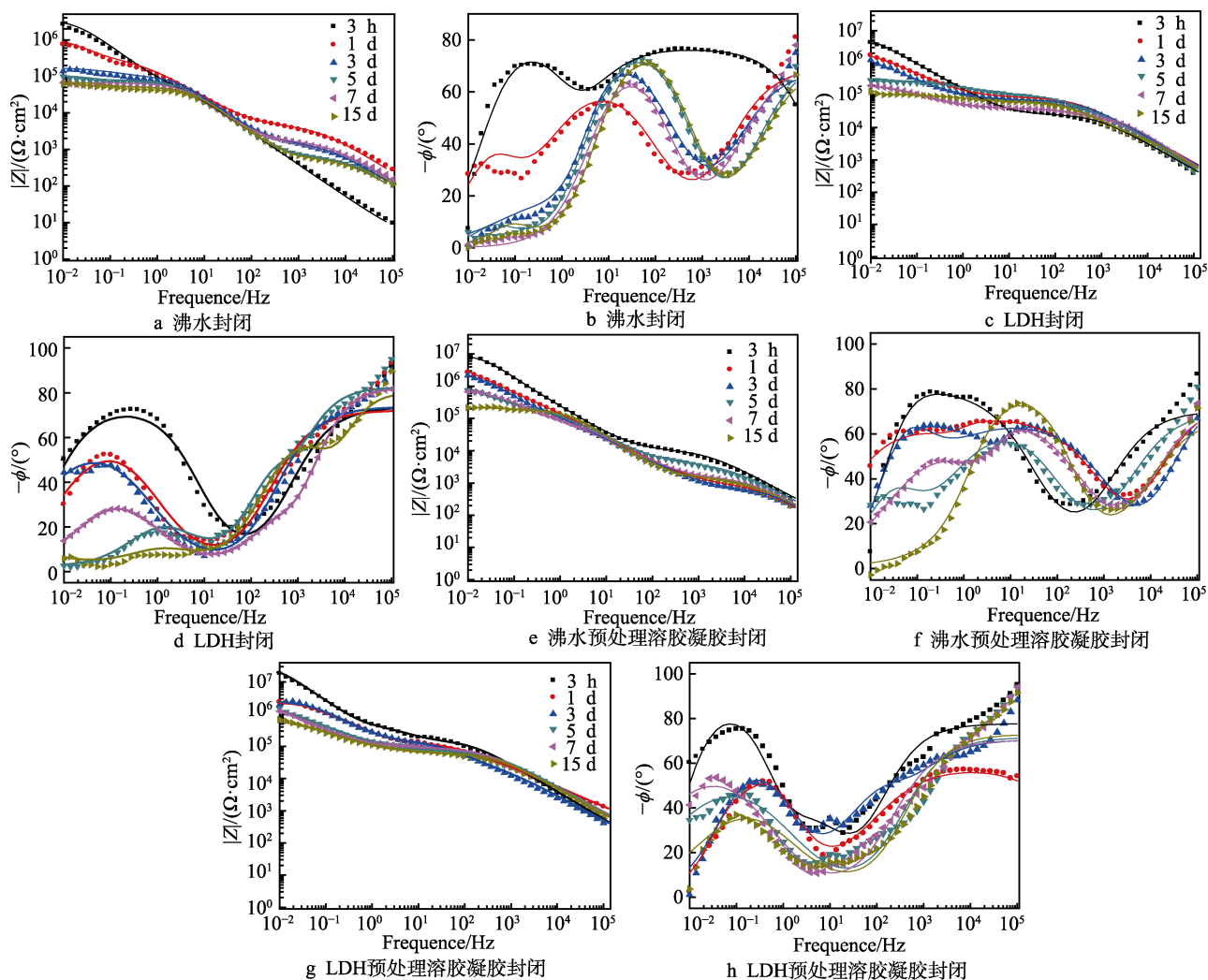


图 9 铝合金在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Bode 图

Fig.9 Bode plots of aluminum alloys immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for different time:

a)-b) boiling water sealing; c)-d) LDH sealing; e)-f) sol-gel sealing with boiling water pretreatment; g)-h) sol-gel sealing with LDH pretreatment

与铝合金基体界面处的信息,其出现意味着阻挡层的阻隔性能已经开始降低。在浸泡后期(5~15 d),中高频的阻抗和相位角只出现了小幅度的降低,而低频处阻抗和相位角出现了明显的降低,此时多孔层失效,腐蚀溶液穿过多孔层直接到达了阻挡层且对阻挡层造成了损害,但阻挡层未被完全破坏。

与沸水封闭相比,在浸泡实验过程中,LDH 封闭样品表现出了更好的耐腐蚀性,溶液穿透多孔层到达并破坏阻挡层的进程有所减慢,溶液穿透阻挡层并开始发生腐蚀的时间也从 3 d 推迟到了 5 d。

在浸泡初期(1~7 d),沸水预处理溶胶凝胶封闭样品的 Bode 图与刚封闭后样品(3 h)的类似,呈现出 3 个时间常数,如图 9e 和图 9f 所示。阻抗在整个频率范围内呈现出了降低的趋势,下降到  $10^6$  数量级。同时,相位角逐渐降低,高频的时间常数开始左移,低频的时间常数范围逐渐缩小。这些现象表明,溶胶凝胶膜层和多孔层的阻隔性能在逐渐减弱,腐蚀溶液进入了封闭后的多孔层,并对膜层造成了破坏。

当浸泡时间达到 15 d 时,高频的阻抗和时间常数与 7 d 时的无明显变化,说明溶胶凝胶层的阻隔作用几乎已经消失。中频区域呈现出一个时间常数,原先低频处的时间常数消失,低频阻抗也出现了明显的降低,这些变化表明阻挡层的阻挡作用已经开始丧失,溶液已经接触到了铝合金基体且发生了腐蚀。浸泡 15 d 后,沸水预处理溶胶凝胶封闭样品在 0.01 Hz 处的阻抗值为  $2.18 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而 LDH 预处理溶胶凝胶封闭的样品在 15 d 后其膜层的低频阻抗仍然能达到  $6.79 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,比沸水封闭的阻抗值( $5.20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )高出 2 个数量级,如图 9g 和图 9h 所示,这说明膜层具有良好的阻隔性能,耐腐蚀性能优异。在整个浸泡过程中,Bode 图中呈现出了 3 个时间常数,虽然随着浸泡时间的延长,阻抗值和相位角逐渐降低、时间常数向低频移动,但仍趋于稳定。由此可见,对于沸水预处理的样品,在浸泡第 7 d 后,溶液逐渐浸入阻挡层并对其造成破坏,在浸泡 15 d 后,腐蚀溶液已穿透阻挡层并发生腐蚀。而 LDH 预处理的

样品在浸泡 15 d 后仍能较好地阻隔溶液, 防止其穿过阻挡层发生腐蚀。因此, 与沸水预处理的样品相比, LDH 预处理的样品显示出了更加良好的长期耐腐蚀性能。

## 2.4 耐腐蚀机理

不同封闭方法的膜层示意图如图 10 所示。与沸水封闭相比, LDH 封闭的铝合金氧化膜空隙和表面生长出双片层状的 LiAl-LDH, 表面膜层更致密, 片

层结构在一定程度上阻挡了腐蚀溶液的入侵, 抑制了  $O_2$  入侵基体表面, 因此延缓了腐蚀, 如图 10b 和图 10d 所示。同时, LDH 可以对  $Cl^-$  进行捕获<sup>[25]</sup>, 减缓了  $Cl^-$  对铝合金氧化膜的腐蚀作用<sup>[7,26]</sup>。并且 LDH 预处理的铝合金氧化膜层表面存在更多的 -OH 基团, 在溶胶凝胶封闭时提供了更多的反应位点, 有助于氧化膜与溶胶凝胶涂层发生缩合, 促进了溶胶凝胶涂层与基体之间的结合, 这有效阻挡了外界溶液对基体的入侵, 更加有效地提高了阳极氧化膜的耐蚀性能。

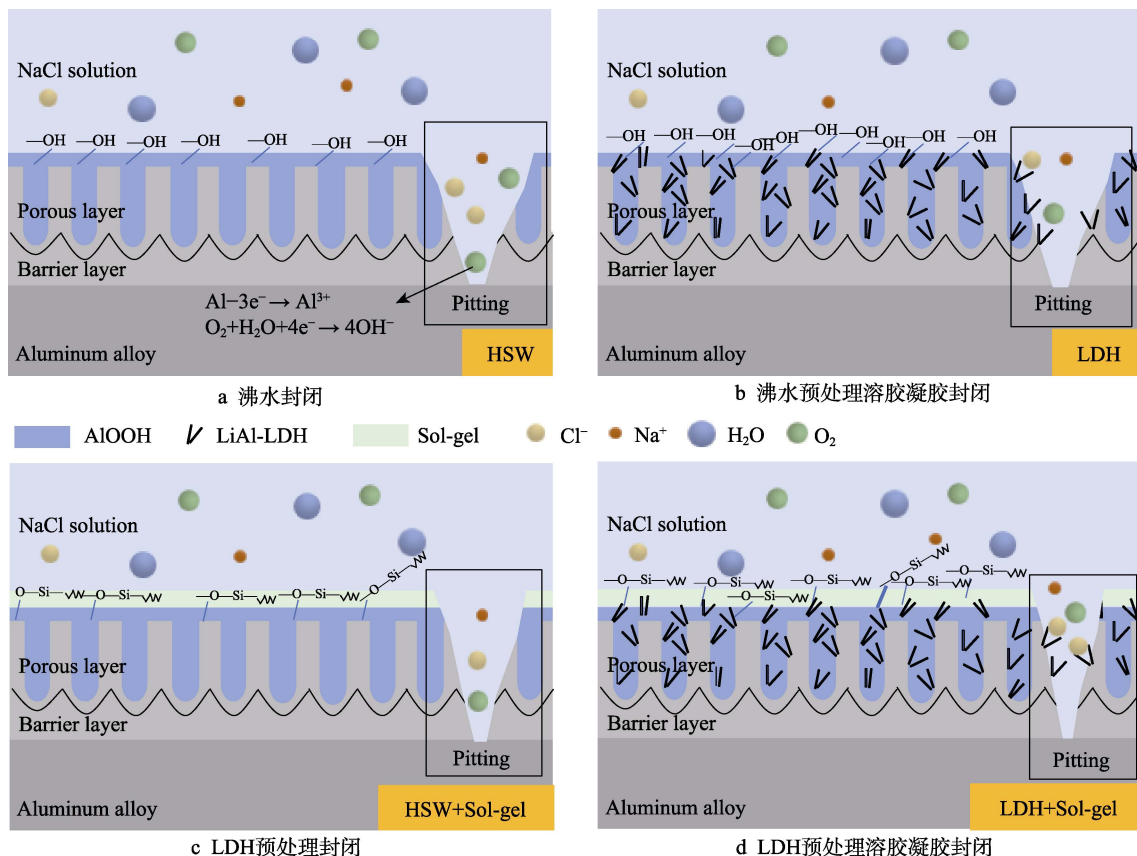


图 10 不同封闭方法膜层耐蚀机制

Fig.10 Schematic diagram of corrosion resistance mechanism of film layer with different sealing methods: a) boiling water sealing; b) LDH sealing; c) sol-gel sealing with boiling water pretreatment; d) sol-gel sealing with LDH pretreatment

## 3 结论

开发了新型 LDH 预处理溶胶凝胶封闭工艺, 该封闭工艺简单, LDH 预处理温度为 50 °C, 比传统沸水封闭工艺更环保有效。获得了有高耐蚀性的封闭膜层, 并对其高耐蚀性机制进行了分析。具体结论如下:

1) 未封闭的样品表面呈现出多孔结构, 同时存在着一些孔洞缺陷。在 LDH 预处理后, 膜层表面被一层致密的 LDH 覆盖, 多孔结构和孔洞缺陷均消失。涂覆溶胶凝胶后, 膜层表面均匀平整, 无明显缺陷。

2) 与沸水预处理相比, LDH 预处理后样品表面的粗糙度更低, 接触角更大, 在涂覆溶胶凝胶后也表现出了相同的趋势。与沸水封闭样品接触角 67.1°相比, LDH 预处理溶胶凝胶封闭样品的接触角可以达

到 92.3°, 表面疏水性明显提升, 这意味着膜层对溶液有更好的阻隔作用, 有利于耐蚀性提高。

3) 电化学测试和浸泡测试的结果表明, 与沸水预处理的样品相比, LDH 预处理溶胶凝胶封闭法可有效地提升膜层的阻隔性能, 延缓腐蚀溶液渗透到阻挡层和合金基体。当样品浸泡在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中 15 d 后, 其低频阻抗值仍可达到  $6.79 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ , 比传统沸水封闭法的阻抗值高出 2 个数量级, 膜层具有良好的长期耐蚀性。

## 参考文献:

- [1] 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 B, PENG C Q, WANG R C, et al. Recent Development and Prospects for Giant Plane Aluminum Alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1705-1715.
- [2] WANHILL R J H, PRASAD N E, GOKHALE A A. Aluminum-Lithium Alloys: Processing, Properties, and Applications[M]. Elsevier: 2013.
- [3] DURSUN T, SOUTIS C. Recent Developments in Advanced Aircraft Aluminium Alloys[J]. Materials & Design (1980-2015), 2014, 56: 862-871.
- [4] 邓运来, 张新明. 铝及铝合金材料进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2115-2141.  
DENG Y L, ZHANG X M. Development of Aluminium and Aluminium Alloy[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2019, 29(9): 2115-2141.
- [5] TAKAHASHI H, CHIBA M. Role of Anodic Oxide Films in the Corrosion of Aluminum and Its Alloys[J]. Corrosion Reviews, 2017, 36(1): 35-54.
- [6] GARCIA RUBIO M, LARA M P, OCÓN P, et al. Effect of Posttreatment on the Corrosion Behaviour of tartaric-sulphuric Anodic Films[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(21): 4789-4800.
- [7] 梁明辉, 吴向清, 谢发勤, 等.  $\text{Cl}^-$  浓度对阳极氧化 5A06 铝合金/ $1\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Ti}$  不锈钢偶接件腐蚀行为的影响 [J]. 表面技术, 2022, 51(7): 161-168.  
LIANG M H, WU X Q, XIE F Q, et al. Effect of  $\text{Cl}^-$  Concentration on Corrosion Behavior of Anodized 5A06 Aluminum Alloy/ $1\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Ti}$  Stainless Steel Coupling[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 161-168.
- [8] OKI M, OKI T K, CHARLES E. Chromate and Chromate-Phosphate Conversion Coatings on Aluminium[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2012, 37(1): 59-64.
- [9] WANG D H, BIERWAGEN G. Sol-Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 64(4): 327-338.
- [10] THUY T, ANH TRUC T, OLIVIER M G. Hybrid Sol-Gel Coatings Doped with Cerium Nanocontainers for Active Corrosion Protection of AA2024[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 138: 105428.
- [11] 聂志云, 刘继华, 张有为, 等. 金属表面溶胶-凝胶防腐蚀涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 75-81.  
NIE Z Y, LIU J H, ZHANG Y W, et al. Progress of Sol-Gel Anti-Corrosion Coatings on Metals[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 75-81.
- [12] CHEN H, SHEN J, DENG J Z, et al. Sol-Gel Coatings with Hydrothermal Hydroxylation as Pre-Treatment for 2198-T851 Corrosion Protection Performance[J]. Applied Surface Science, 2020, 508(6): 145285.
- [13] MATA D, SERDECHNOVA M, MOHEDANO M, et al. Hierarchically Organized Li-Al-LDH Nano-Flakes: A Low-Temperature Approach to Seal Porous Anodic Oxide on Aluminum Alloys[J]. RSC Advances, 2017, 7(56): 35357-35367.
- [14] WANG S L, LIN C H, YAN Y Y, et al. Synthesis of Li/Al LDH Using Aluminum and  $\text{LiOH}$ [J]. Applied Clay Science, 2013, 72: 191-195.
- [15] KUZNETSOV B, SERDECHNOVA M, TEDIM J, et al. Sealing of Tartaric Sulfuric (TSA) Anodized AA2024 with Nanostructured LDH Layers[J]. RSC Advances, 2016, 6(17): 13942-13952.
- [16] LIU J H, SHI H B, YU M, et al. Effect of Divalent Metal Ions on Durability and Anticorrosion Performance of Layered Double Hydroxides on Anodized 2A12 Aluminum Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 373: 56-64.
- [17] ZHU P, MA Y, LI K, et al. Sealing of Anodized AA2099-T83 Al-Cu-Li Alloy with Layered Double Hydroxides for High Corrosion Resistance at Reduced Anodic Film Thickness[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 394: 125852.
- [18] BOUALI A, SERDECHNOVA M, BLAWERT C, et al. Layered Double Hydroxides (LDHS) as Functional Materials for the Corrosion Protection of Aluminum Alloys: A Review[J]. Applied Materials Today, 2020, 21: 100857.
- [19] YU M, DONG H, SHI H B, 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(1): 105-113.
- [20] WU H, MA Y, HUANG W, et al. Effect of Iron-Containing Intermetallic Particles on Film Structure and Corrosion Resistance of Anodized AA2099 Alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(9): C573-C581.
- [21] LIU J H, RONG G, CEN S, et al. Dissolution Behavior of Intermetallic Particles in AA2297-T87 during Anodizing in Adipic-Sulfuric Acid[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(16): C980-C990.
- [22] MA Y, ZHOU X, LI K, et al. Corrosion and Anodizing Behavior of  $\text{T}_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$  Precipitates in Al-Cu-Li Alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(12): C296.
- [23] MA Y L, ZHOU X Z, THOMPSON G, et al. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric-Sulfuric Acid[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(2): C17-C22.
- [24] MA Y, ZHOU X, LIAO Y, et al. Effect of Anodizing Parameters on Film Morphology and Corrosion Resistance of AA2099 Aluminum-Lithium Alloy[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(7): C369-C376.
- [25] JIANG L, DONG Y M, YUAN Y, et al. Recent Advances of metal-Organic Frameworks in Corrosion Protection: From Synthesis to Applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 430(17): 132823.
- [26] ZAID B, SAIDI D, BENZAID A, et al. Effects of pH and Chloride Concentration on Pitting Corrosion of AA6061 Aluminum Alloy[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1841-1847.