

文章编号: 1004 - 0609(2004)04 - 0562 - 06

铝阳极氧化膜在 NaCl 溶液中的电化学性能^①

赵旭辉¹, 左 禹^{1, 2}, 赵景茂¹

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 中国科学院 金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要: 采用交流阻抗法研究了工业纯铝 L3 阳极氧化膜在中性 NaCl 溶液中交流阻抗谱的变化规律, 比较了未封闭处理与沸水封闭处理后氧化膜的交流阻抗谱的差异, 并结合等效电路分析了氧化膜多孔层与阻挡层电化学参数的变化。结果表明, 未封闭的阳极氧化膜在 NaCl 溶液中浸泡初期存在一个自封闭过程, 封闭处理明显提高氧化膜多孔层的初始 R_p 值并降低初始 C_{PEP} 值; 溶液中侵蚀性离子浓度越高, 封闭处理提高铝阳极氧化膜的耐蚀性能作用越明显。

关键词: 交流阻抗; 阳极氧化膜; 封闭

中图分类号: TG 146.21

文献标识码: A

Electrochemical properties of anodized aluminum films in sodium chloride solution

ZHAO Xu-hui¹, ZUO Yu^{1, 2}, ZHAO Jing-mao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. State Key Laboratory for Metals Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract: The electrochemical impedance behaviors of unsealed and sealed anodized aluminum films in sodium chloride solutions were studied by means of electrochemical impedance spectroscopy. The electrochemical parameters for the anodic film were analyzed by an equivalent circuit method. The results reveal that there is an auto-sealing process in sodium chloride solutions for the unsealed anodized aluminum. Boiling water-sealing process obviously increases the initial R_p value of the porous layer and decreases the initial C_{PEP} value. The higher the aggressive ion concentration in the solution, the more effectively the sealing process improves corrosion resistance of the anodized films.

Key words: electrochemical impedance behaviors; anodized film; sealed

铝经过阳极氧化后表面形成由较薄的内层阻挡层和较厚的外部多孔层构成的双层氧化膜结构^[1-5], 为了进一步提高阳极氧化膜的耐蚀性, 通常需要多孔氧化膜进行封闭处理。氧化膜的厚度, 尤其是封闭质量的好坏直接影响其耐蚀性。许多研究者采用不同的方法对氧化膜在不同介质环境中的

电化学行为进行了研究^[4-11], 但关于封闭处理对氧化膜结构与耐蚀性的影响研究较少^[12-16]。

运用交流阻抗技术研究氧化膜的性能有许多优点, 能提供许多电化学信息。本文作者运用该技术对工业纯铝的硫酸阳极氧化膜进行了研究, 结合等效电路, 分析探讨了不同介质环境以及封闭处理与

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971005), 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990650)

收稿日期: 2003 - 07 - 30; 修订日期: 2003 - 12 - 02

作者简介: 赵旭辉(1972 -), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 赵旭辉, 电话: 010 - 64434908; E-mail: xzhao@mail.buct.edu.cn

否对氧化膜的电化学特性的影响。

1 实验

实验用试样为厚度为 1.5 mm 的工业纯铝 (L3), 其化学成分见表 1。

表 1 实验用材料成分

Table 1 Composition of material
(mass fraction, %)

| Fe | Si | Cu | Al |
|-------|-------|--------|-------|
| ≤0.25 | ≤0.20 | ≤0.015 | ≥99.5 |

氧化膜制备工艺流程: 300[#] 水砂纸打磨 → 600[#] 水砂纸打磨 → 800[#] 水砂纸打磨 → 水洗 → 丙酮脱脂除油 → 碱性化学除油 → 去离子水洗 → 阳极氧化 → 去离子水洗 → 封闭 → 去离子水洗 → 冷风吹干。

采用硫酸阳极氧化(电解液为 200 g/L 硫酸 + 20 g/L 草酸 + 15 g/L 丙三醇, 氧化电流密度为 1.5 A/dm², 氧化时间 60 min, 常温), 其中阳极氧化电源为清华紫光 TH-10A 脉冲/直流电源。

封闭处理: 采用沸水封闭, 置于 100 °C 去离子水中处理 30 min。各种处理溶液均采用分析纯试剂和去离子水配制。采用 TT230 数字式覆层测厚仪测定试样氧化膜厚度, 厚度控制在(21 ± 2) μm。

运用 PE 公司电化学测试系统(包括 Potentiostat/Galvanostat Model 273A 和 5210 锁相放大器), 采用三电极体系, 以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极、铂电极(Pt)为辅助电极, 测定自腐蚀电位条件下氧化膜试样在中性 NaCl 溶液(0.01 mol/L、0.1 mol/L、1.0 mol/L)的交流阻抗谱(其中频率范围 0.01 Hz~100 kHz, 交流信号幅值 10 mV)。试样用 HY914 快速粘接剂涂封, 暴露面积约 1 cm²。

2 结果与讨论

2.1 未封闭处理试样的交流阻抗测试结果

图 1 所示为未封闭 L3 铝阳极氧化膜在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的交流阻抗谱(Bode)。

从图 1 可知, 对于未经过封闭处理的试样, 在浸泡初期(大约 8 d), 在中高频段阻抗明显增加, 而低频段阻抗出现较大的降低。未封闭处理的氧化膜在 0.1 mol/L 和 1 mol/L NaCl 溶液中交流阻抗谱随浸泡时间与在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的变化规律基本一致, 只是变化幅度不同。

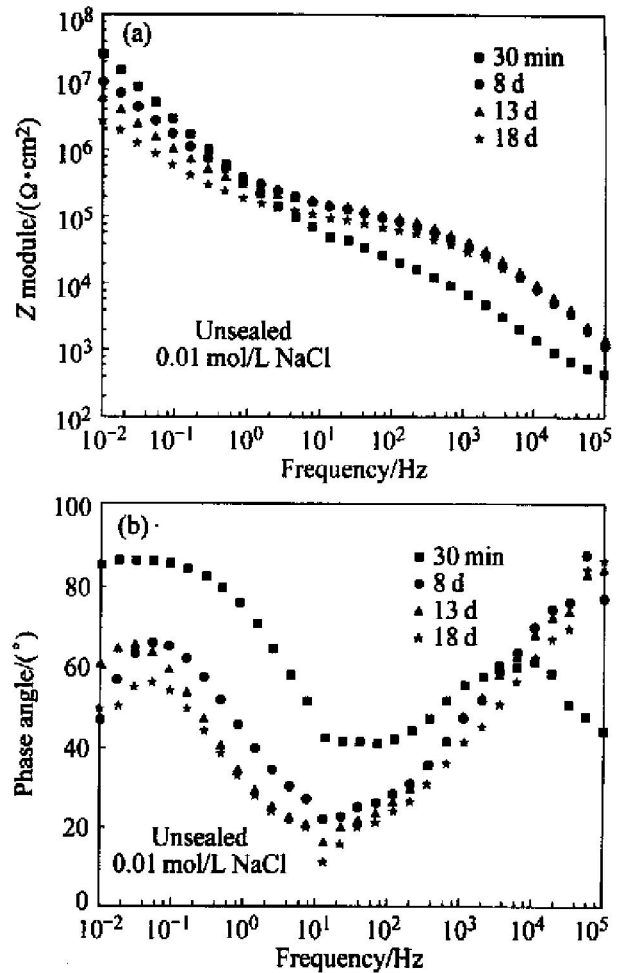


图 1 未封闭处理氧化膜在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的交流阻抗谱

Fig. 1 Bode diagrams for unsealed anodic film in 0.01 mol/L NaCl

2.2 封闭处理后试样的交流阻抗测试结果

图 2 所示为经过沸水封闭处理后的 L3 铝阳极氧化膜在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的交流阻抗谱。

从图 2 可知, 对于经过沸水封闭处理之后的氧化膜试样, 在高频段没有出现阻抗增加的现象, 而中低频段阻抗随浸泡时间延长而降低。沸水封闭后氧化膜在 0.1 mol/L 和 1 mol/L NaCl 溶液中交流阻抗谱随浸泡时间与在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的变化规律基本一致, 只是变化幅度不同。

2.3 交流阻抗测试结果的等效电路分析

由图 1 和图 2 可见, 在谱图中皆显示了两个时间常数。根据文献[4-6]报道, 中高频段主要显示氧化膜多孔层的性能, 而低频段则主要显示阻挡层的性能。

根据氧化膜层的结构, 通过不同的等效电路来分析阻抗数据, 发现 Gonzalez 等^[5-7, 11, 12]提出的如图 3 所示的等效电路能较好的与本实验结果相吻

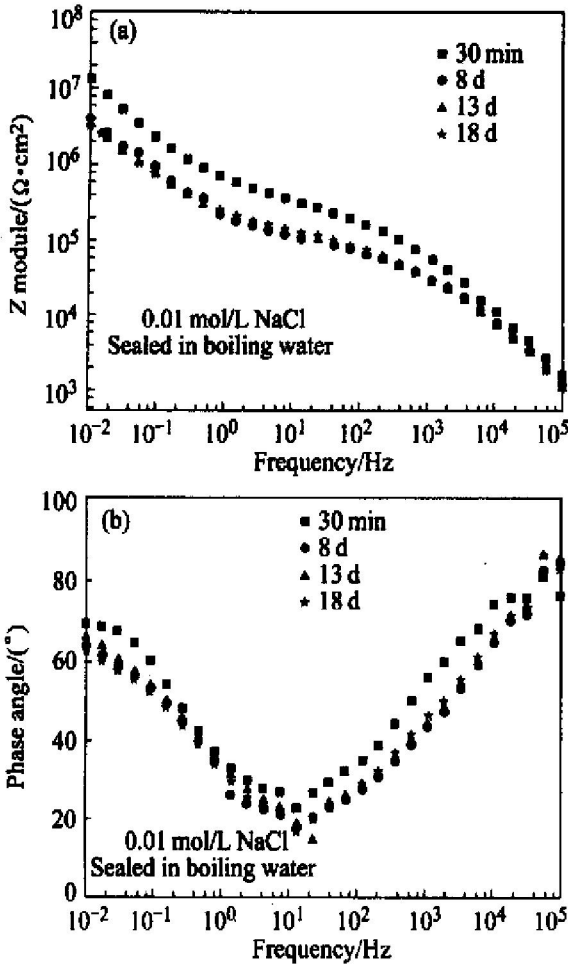


图2 沸水封闭处理后氧化膜在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的交流阻抗谱

Fig. 2 Bode diagrams for anodic film sealed in boiling de-ionized water in 0.01 mol/L NaCl

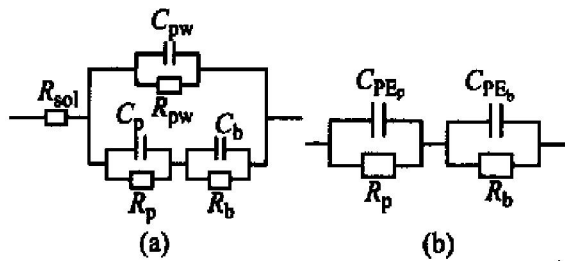


图3 氧化膜的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit used for modeling behavior of anodized films

合。在图3中， R_{sol} 代表电解液电阻； R_{pw} 和 C_{pw} 代表多孔层孔壁的平均电阻和平均电容； R_p 和 C_p 为孔内的平均电阻和平均电容； R_b 和 C_b 为阻挡层的平均电阻和平均电容。Gonzalez等^[5-7, 11, 12]指出，由于孔壁阻抗(R_{pw} 与 C_{pw} 并联)很大，在研究的频率范围内观察不到，因此在图3(a)中未表示出来；而且一般溶液电阻较小，可以忽略；另外由于多孔层和阻挡层的不均匀性，它们的容抗行为用常相位

元件CPE模拟比用电容 C 更为合适^[6]($C_{PE} = 1/(j\omega C)^n$ ， $n = 1$ 时为理想电容器)。因此，图3(a)可以简化为图3(b)。

图4~8分别为根据图3(b)所示的等效电路解析得到的不同条件下 R_p 值、 C_{PEp} 值、 n_p 、 C_{PEb} 值和 n_b 随浸泡时间的变化图。氧化膜阻挡层的 R_b 值很大(至少在 $10^7 \Omega \cdot cm^2$ 以上)，因此解析的数据不准确，这里不作讨论。

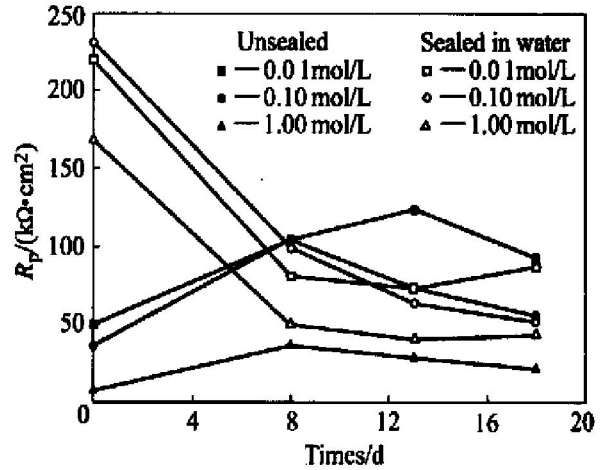


图4 不同条件下 R_p 值随浸泡时间的变化

Fig. 4 Changes of R_p parameter with immersion time under different conditions

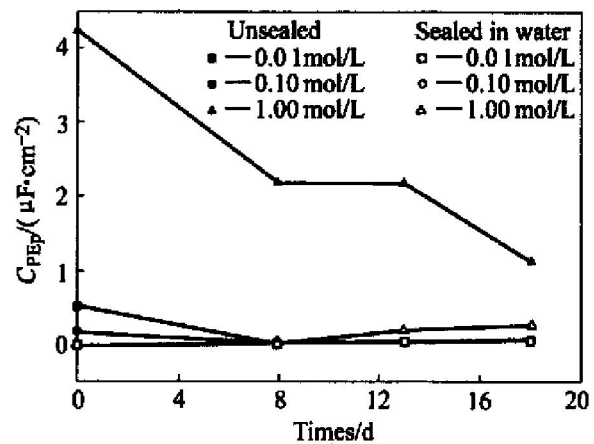


图5 不同条件下 C_{PEp} 值随浸泡时间的变化

Fig. 5 Changes of C_{PEp} parameter with immersion time under different conditions

2.3.1 对于未封闭处理试样

由图4和图5可以看出，对于未经过封闭处理的试样， R_p 值在浸泡初期有较大增加，然后有所降低，而 C_{PEp} 值在初期有较大降低，然后变化趋于缓慢。这主要是由于多孔层处于“相对开放”状态，因此阻抗值较小，浸泡初期，水溶液对多孔层存在一个自然水合封闭过程，生成的水合物能使多孔层产生“堵塞”，导致 R_p 增加，而水合物的相对介电常

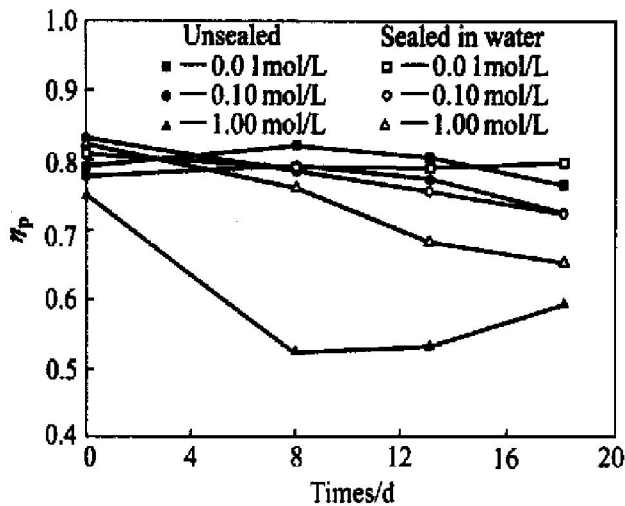


图 6 不同条件下 n_p 值随浸泡时间的变化

Fig. 6 Changes of n_p parameter with immersion time under different conditions

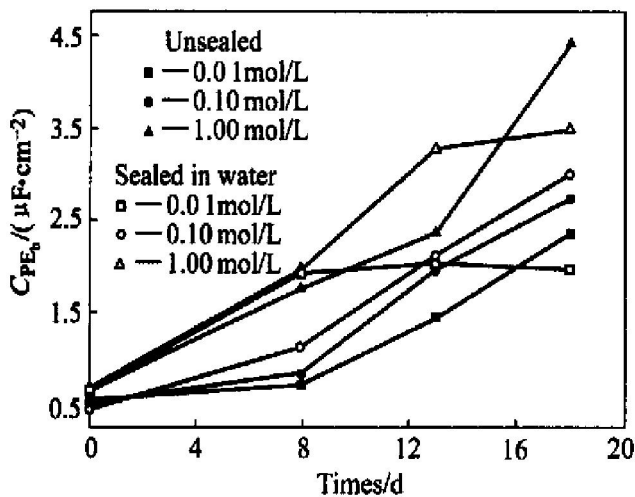


图 7 不同条件下 C_{PEB} 值随浸泡时间的变化

Fig. 7 Changes of C_{PEB} parameter with immersion time under different conditions

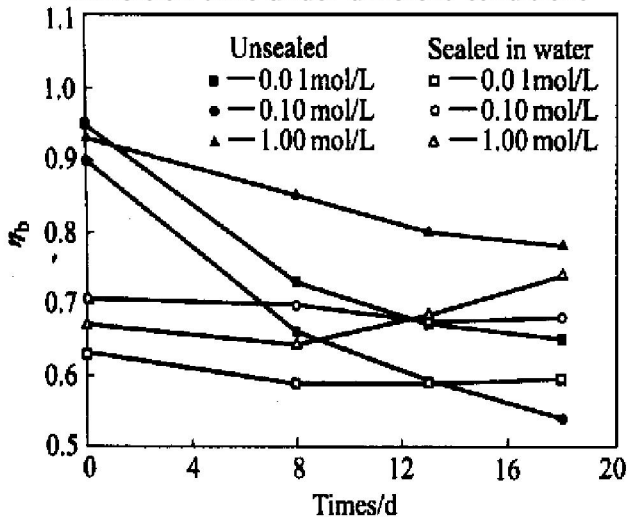


图 8 不同条件下 n_b 值随浸泡时间的变化

Fig. 8 Changes of n_b parameter with immersion time under different conditions

数小于氧化物和水的介电常数, 因此导致 C_{PEP} 降低; 但当这个过程达到“饱和状态”之后, R_p 和 C_{PEP} 值达到极值, 随着浸泡时间的延长, 溶液中侵蚀性离子对多孔层又产生了破坏作用, 导致 R_p 值减小和 C_{PEP} 值增大。与在 0.01 mol/L NaCl 溶液中相比, 在 0.1 mol/L NaCl 溶液中 R_p 和 C_{PEP} 值在浸泡初期变化幅度稍大, 但变化幅度差异不明显, 侵蚀性离子的破坏作用相对较小, 自然水合作用起主要作用; 而在 1 mol/L NaCl 溶液中, R_p 值较小, 而且变化也小, 说明 NaCl 溶液浓度对多孔层阻抗影响很大, 这可能是高浓度的侵蚀性离子(主要是 Cl^-)对多孔层的破坏作用明显, 另外渗入多孔层的电解液和离子也降低了 R_p 值。 n_p 值的变化(如图 6)也可以说明这一点, n_p 值在 0.01 mol/L 和 0.1 mol/L NaCl 溶液中变化不大(在 0.8 左右), 而在 1 mol/L NaCl 溶液中则有较大变化(从 0.75 左右减小到 0.5 左右), 其容抗行为更加偏离理想电容器, 主要是由于侵蚀性离子杂质的进入导致多孔层变得不均匀, 在 1 mol/L NaCl 溶液中更为明显。这说明在浸泡初期, 由于自然水合封闭作用, 未封闭氧化膜多孔层的耐蚀性经过一个较大的提高后, 开始逐渐下降, 这种作用在高侵蚀性溶液中表现不明显。

从图 7 中不难看出, 在不同浓度的 NaCl 溶液中, 未封闭处理的氧化膜阻挡层的 C_{PEB} 初始值基本相同, 但随着浸泡时间延长, C_{PEB} 值逐渐增加, 溶液浓度越高, 增加幅度越大, 这主要与溶液中离子向阻挡层迁移难易程度与迁移量有关, 浸泡时间长和浓度高, 离子迁入机会较大。

由图 8 可知, 未封闭处理的氧化膜阻挡层的 n_b 初始值接近 1, 这说明阻挡层较均匀, 在浸泡一段时间后, 由于溶液离子的迁入导致其均匀性降低, 然后趋于稳定。

2.3.2 对于封闭处理后试样

由图 4 和图 5 亦可以看出, 对于经过沸水封闭处理之后的氧化膜试样, 由于浸泡液对多孔层的自然封闭作用不存在或很弱, 随着溶液中离子和水分子的进入, 直接导致 R_p 值减小和 C_{PEP} 值增大。但由于在浸泡初期, 大量溶液进入多孔层, 因此初期 R_p 值较大幅度降低, 当多孔层内溶液含量趋于“饱和”时, 变化也就趋于缓慢。在 3 种浓度的 NaCl 溶液中, R_p 值在浸泡 30 min 后的测试值基本一致, 但随着浸泡时间的延长, 溶液浓度越高, R_p 值变化幅度越大(在 1 mol/L 的 NaCl 溶液中更为明显), 这主要与侵蚀性离子对多孔层的破坏作用以及电解液的导电能力有关。在 0.01 mol/L 和 0.1 mol/L

NaCl 溶液中, C_{PEp} 值变化较小, n_p 值(如图 6) 基本不变, 而在 1 mol/L NaCl 溶液中, C_{PEp} 值变化较大, n_p 值的变化相对也较大, 这可能与侵蚀性离子对多孔层的破坏有关, 即封闭处理后, 1 mol/L NaCl 溶液浓度条件下, 进入多孔层的杂质离子和侵蚀性对多孔层的破坏作用明显, 导致 C_{PEp} 值变化较大, 多孔层的均匀性降低较明显。因此经过封闭处理后, 氧化膜多孔层的耐蚀性呈现逐渐降低的趋势, 侵蚀性离子浓度越高, 降低程度越大。由图 7 可知, 在不同浓度的 NaCl 溶液中, 封闭处理后氧化膜阻挡层的 C_{PEb} 初始值也基本相同, 但随着浸泡时间延长, C_{PEb} 值逐渐增加, 溶液浓度越高, 增加幅度越大。

如图 8 所示, 封闭处理后氧化膜阻挡层的 n_b 初始值较小, 这说明封闭介质离子进入阻挡层导致其均匀性降低, 但随浸泡时间的变化不大。

2.3.3 两种情况的结果比较

由图 4 和图 5 比较封闭与否多孔层的 R_p 值和 C_{PEp} 值可知封闭处理后可以明显提高多孔层的初始 R_p 值和降低初始 C_{PEp} 值。在同浓度的 NaCl 溶液中, 经过相同浸泡时间后, 封闭处理后的多孔层 R_p 值较大和 C_{PEp} 值较小, 即经过封闭处理能提高氧化膜多孔层的耐蚀性。

从图 7 中亦可看出, 无论封闭与否, 氧化膜阻挡层的 C_{PEb} 初始值基本相同。但由于封闭处理后的氧化膜多孔层阻碍了离子向阻挡层迁移, 因此在相同条件下, 封闭处理后的 C_{PEb} 值相对较小。这主要与溶液中离子向阻挡层迁移难易程度与迁移量有关, 浸泡时间长和浓度高, 离子迁入机会较多。

从图 8 可知, 未封闭处理的氧化膜阻挡层的 n_b 初始值接近 1, 而封闭处理后 n_b 初始值较小, 这说明未封闭处理的阻挡层较均匀, 封闭介质离子进入阻挡层导致其均匀性降低。

综上所述, 由于氧化膜阻挡层在初期 R_b 值很大, 氧化膜的耐蚀性主要体现在多孔层, 其变化规律基本与多孔层的变化一致。

3 结论

1) 交流阻抗技术是一种研究阳极氧化膜性能的有效方法, 可以分析氧化膜多孔层和阻挡层在腐蚀介质中随时间的变化规律。

2) 未封闭的阳极氧化膜在 NaCl 溶液中浸泡初期存在一个自封闭过程, 导致浸泡初期多孔层的电

阻增加和电容减小, 随侵蚀性溶液浓度不同, 变化幅度不同。封闭处理后可以明显提高多孔层的初始 R_p 值和降低初始 C_{PEp} 值, 在同浓度 NaCl 溶液中, 经过相同浸泡时间后, 封闭处理后的多孔层 R_p 值稍大和 C_{PEp} 值较小。

3) 无论封闭与否, 氧化膜阻挡层的 C_{PEb} 初始值基本相同, 但随着浸泡时间延长, C_{PEb} 值逐渐增加, 溶液浓度越高, 增加幅度越大。

4) 溶液中侵蚀性离子浓度越高, 封闭处理提高铝阳极氧化膜的耐蚀性能作用越明显。

REFERENCES

- [1] 孙宝德. 铝及铝合金防腐蚀表面处理技术的研究现状与发展[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(5): 195-198.
SUN Bao-de. Present research situation and development trend of corrosion protection treatment of Al and Al alloys [J]. Corrosion and Protection, 1998, 19(5): 195-198.
- [2] 旷亚非, 许岩, 李国希. 铝及其合金材料表面处理研究进展[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(1): 16-20.
KUANG Ya-fei, XU Yan, LI Guo-xi. Research advances on the surface treatment of aluminum and its alloys [J]. Plating and Finishing, 2002, 22(1): 16-20.
- [3] Paternaraki G, Papandreadis N. Effect of the structure of porous anodic Al_2O_3 films on the mechanism of their hydrothermal treatment[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(10): 1413-1420.
- [4] Celati N, Catherine M C S, Keddani M, et al. Take-nouti. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of the protection by anodized layers on aluminium alloys[J]. Materials Science Forum, 1995, 192-194: 335-344.
- [5] Lopez V, Otero E, Bautista A, et al. Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 124(1): 76-84.
- [6] Bautista A, Gonzalez J A, Lopez V. Influence of tri-ethanolamine additions on the sealing mechanism of anodized aluminum[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 154(1): 49-54.
- [7] Gonzalez J A, Lopez V, Bautista A. Characterization of porous aluminium oxide films from AC impedance measurements[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(2): 229-238.
- [8] Fanny S, Christime B, Georges M, et al. Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 154(1): 94-103.
- [9] Bonnel K, Pen C L, Pebere N. EIS characterization of

- protective coatings on aluminum alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 4259 - 4267.
- [10] 曹发和, 程英亮, 张 昭, 等. LC4 铝合金在 NaCl 溶液中的孔蚀特征[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(S1): 245 - 249.
CAO Fa-he, CHENG Ying-liang, ZHANG Zhao, et al. Features of electrochemical noise during pitting corrosion of LC4 aluminum alloy in 2.0% NaCl solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(S1): 245 - 249.
- [11] 于兴文, 周德瑞, 尹钟大, 等. 2024 铝合金表面三价稀土转化膜[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(1): 73 - 78.
YU Xing-wen, ZHOU De-rui, YIN Zhong-da, et al. Rare earth metal conversion coating on aluminum 2024 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(1): 73 - 78.
- [12] ZUO Yu, ZHAO Peng-hui, ZHAO Jing-mao. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 166: 237 - 242.
- [13] Gonzalez J A, Morcillo M, Escudero E, et al. Atmospheric corrosion of bare and anodized aluminum in a wide range of environmental conditions, Part II: Electrochemical responses[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153(2): 235 - 244.
- [14] Lopez V, Gonzalez J A, Bautista A, et al. The response of anodized materials sealed in acetate-containing baths to atmospheric exposure[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(4): 693 - 704.
- [15] Gonzalez J A, Bautista A, Otero E, et al. The response of anodized materials sealed in acetate-containing baths to atmospheric exposure[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(4): 693 - 704.
- [16] 杜爱玲, 马希骋, 张鹤鸣. 交流阻抗法研究铝合金表面脉冲氧化膜[J]. *电化学*, 1999, 5(3): 319 - 325.
DU Ai-ling, MA Xi-cheng, ZHANG He-ming. The AC-impedance analysis for pulse oxide film of aluminum alloy[J]. *Electrochemistry*, 1999, 5(3): 319 - 325.

(编辑 何学锋)