

文章编号:1006-3471(2003)02-0184-05

# 铝阳极氧化膜在中性 NaCl 溶液中的亚稳态点蚀研究

赵景茂,白志君,左 禹\*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

**摘要:** 使用动电位极化法,电化学噪声和扫描电镜技术研究了工业纯铝 L2 经不同电流密度阳极氧化和不同方法封闭后于 1 mol/L NaCl 中性溶液中的腐蚀行为. 结果表明,阳极氧化能大大提高 L2 的耐蚀性,但当氧化膜较薄或氧化膜经长时间在溶液中浸泡后,试样表面仍能发生亚稳态点蚀,并在极化曲线上出现电流振荡和电位振荡. 扫描电镜观察则表明,这些亚稳态点蚀孔径一般小于 10  $\mu\text{m}$ ,主要产生在膜中的金属间化合物周围. 若氧化膜厚度增加或使用沸水和重铬酸盐封闭,均可有效地抑制亚稳态点蚀的发生.

**关键词:** L2 铝; 阳极氧化; 封闭; 亚稳态点蚀

**中图分类号:** TG171

**文献标识码:** A

铝及铝合金具有重量轻,强度高,力学性能好等优点,因而被广泛地用于航空航天,汽车,建筑及电子工业. 但是,铝及铝合金的耐蚀性较差,为此常采用阳极氧化使铝表面形成一层阳极氧化膜以改善其耐蚀性. 然而,如果这层阳极氧化膜被长期浸泡在含有  $\text{Cl}^-$  的侵蚀性环境中,仍容易发生点蚀破坏.

金属在发生稳态点蚀之前,一般要经历亚稳态点蚀阶段. 通过对亚稳态点蚀的研究,可以得到有关稳态点蚀的信息,从而为预测稳态点蚀的发生及其发展提供了依据. 至今,有关不锈钢和碳钢的亚稳态点蚀已有较多的研究,但涉及铝阳极氧化膜上的亚稳态点蚀研究则相对较少. Pride 等<sup>[1]</sup>发现,纯铝在氯化物溶液中,其亚稳态蚀孔的数目随着电位的升高和氯离子浓度的增加而增加,氯离子浓度升高后,电流峰增加,亚稳孔成核速率增加. 当  $I_{\text{pit}}/r_{\text{pit}}$  高于  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$  后,亚稳孔转变为稳定蚀孔. 亚稳蚀孔表观电流密度为  $0.1 \sim 10 \text{ A/cm}^2$ ,表观半径为  $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ . Scully 等<sup>[2]</sup>研究了 Al-Cu 合金表面膜上的亚稳态点蚀,发现合金中的 Cu 起到了双重作用,一方面提高了亚稳态蚀孔发生的电位,另一方面促进了阴极反应. 他认为开路电位下发生的亚稳态点蚀可能受阴极控制. 本文应用电化学方法研究了工业纯铝 L2 经过阳极氧化后于 1 mol/L NaCl 中性氯化钠溶液中的亚稳态点蚀行为,并比较了沸水封闭前后亚稳态

收稿日期:2002-11-18

\* 通讯联系人, Tel: (86-10) 64434818, E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn

国家自然科学基金(59971005)及国家重点基础研究发展规划(G19990650)资助

点蚀的形貌.

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

工业纯铝 L2, 成分为 (mass. %): Fe < 0.25, Si < 0.20, Cu < 0.010, Al > 99.6. 实验时将铝板切割成 20 mm × 20 mm × 2 mm 的片状试样.

### 1.2 阳极氧化膜的制备

制备工艺: 铝试片 打磨 水洗 丙酮脱脂除油 碱洗 水洗 出光 电解抛光 水洗 冷风吹干 硫酸阳极氧化.

经阳极氧化后的试样于去离子水中浸泡, 以除去试样表面残留酸液, 然后分别用沸水或重铬酸钾两种方法进行封闭.

电化学实验前, 先用清漆将试样包封, 作为研究电极, 留出 5 mm × 5 mm 的表面积.

### 1.3 电化学噪声和极化曲线的测试

用 AUTEST 腐蚀测试系统分别测定铝试样的开路电位随时间变化和极化曲线. 开路电位每 0.2 s 记录一次. 极化实验采用三电极体系, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, Pt 电极作辅助电极, 实验温度为 25 °C, 实验溶液为 1 mol/L NaCl. 实验之前, 先将试样于溶液中浸泡一段时间, 待开路电位 (150 mV) 基本稳定后, 即自 150 mV 处开始, 以 1 mV/s 的扫速向阳极方向扫描到 1.1 V 为止. 极化实验结束后, 用 SEM 观察试样表面氧化膜及其横断面的形貌. 由于阳极氧化膜导电性差, 观察之前, 须预先对试样进行喷碳处理.

## 2 实验结果

### 2.1 电化学噪声的测量

图 1 是 L2 铝试样经过 1.5 A/cm<sup>2</sup> 电流密度下阳极氧化后, 于 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 35 d 后, 其开路电位随时间变化的典型图样.

如图所见, 测量初期, 开路电位变化紊乱, 之后缓慢朝负的方向移动. 经一段时间后, 即产生电位振荡现象, 表现为电位快降慢升. 电位波动的幅度最大可达 80 mV. 开路电位之变负, 说明该试样表面氧化膜破裂, 裸露出新鲜的金属表面. 由于铝易钝化, 表面氧化膜也能很快得到了修复, 于是电位又回复到原来的值, 膜破裂 - 修复过程一般在 10 s 之内完成.

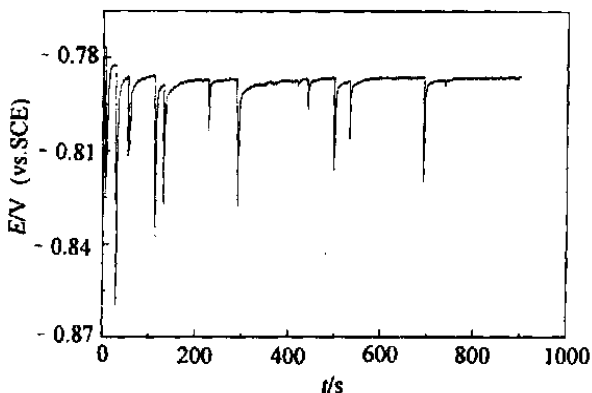


图 1 阳极氧化铝在 1 mol/L NaCl 溶液中经浸泡 35 d 后的开路电位 ~ 时间变化

Fig. 1 Variance of the open-circuit potential with time for anodized L2 aluminum (no seal) immersed in 1 mol/L NaCl solution after 35 d

## 2.2 极化曲线的测量

图 2 是 L2 铝及其在硫酸溶液中分别经  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ,  $1.5 \text{ A/cm}^2$  和  $6.0 \text{ A/cm}^2$  3 个不同的电流密度条件下阳极氧化后于  $1 \text{ mol/L NaCl}$  溶液中的动电位极化曲线. 如图可见, 未经阳极氧化处理的 L2 在此溶液中几乎不存在钝化区, 表现出活性溶解, 而经阳极氧化处理后的 L2 铝则大大改善了其耐蚀性. 实验表明, 在上述 3 个电流密度下形成的氧化膜, 即使处在电位高达  $1.1 \text{ V (SCE)}$  情况下, 仍无稳定点蚀发生, 但对  $0.5 \text{ A/dm}^2$  形成的氧化膜, 将会在高的极化电位下产生电流波动现象. 而在  $1.5 \text{ A/cm}^2$  和  $6.0 \text{ A/cm}^2$  下形成的氧化膜则具有更好的防护性, 其极化电流比前者小近 10 倍, 且在高电位下, 不出现极化电流波动现象. SEM 观察表明, L2 铝于硫酸溶液中在  $0.5 \text{ A/dm}^2$  下经 30 min 氧化后表面形成的膜厚约为  $4 \mu\text{m}$ ,  $1.5 \text{ A/dm}^2$  时形成的膜厚为  $20 \mu\text{m}$ ,  $6 \text{ A/dm}^2$  形成的膜厚为  $40 \mu\text{m}$ . 氧化电流密度越大, 形成的膜越厚, 侵蚀性离子扩散的路径越长, 耐蚀性越好. 由于在  $0.5 \text{ A/dm}^2$  下形成的氧化膜较薄, 有利于侵蚀性离子进入膜内发生腐蚀, 从而当电位较正时, 易产生电流波动现象.

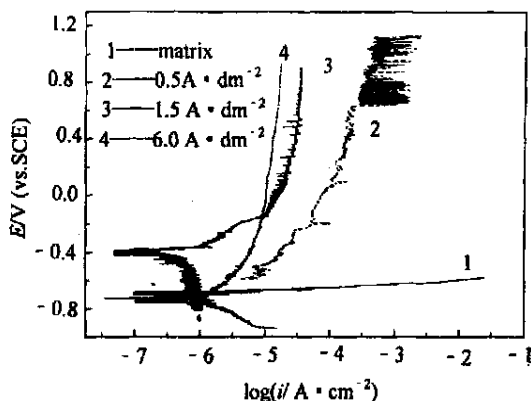


图 2 L2 铝在不同电流密度下经阳极氧化后的动电位极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic curves of the L2 aluminum and L2 aluminum anodized at different current densities

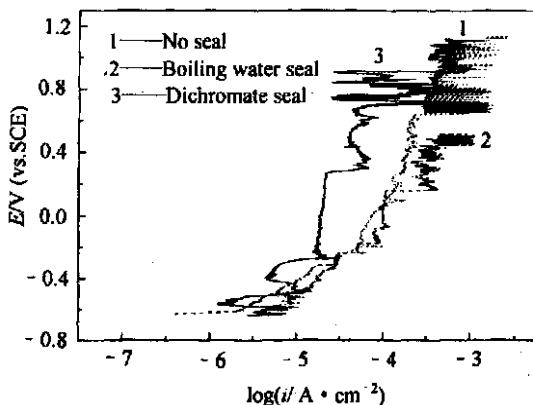


图 3 未经封闭处理和用沸水或重铬酸盐封闭后的阳极氧化铝极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic curves of the L2 aluminum anodized at  $0.5 \text{ A/cm}^2$  with and without sealing treatment

图 3 为 L2 铝在  $0.5 \text{ A/dm}^2$  电流密度下形成的阳极氧化膜再经沸水和重铬酸盐封闭处理后于  $1 \text{ mol/L NaCl}$  溶液中的极化曲线. 如图可见, 在较高的极化电位下, 3 种实验条件下的试样均发生了电流振荡现象. 其中经重铬酸盐封闭处理后的试样, 其阳极极化电流较水封闭的及未封闭的要小得多, 而沸水封闭的效果不明显, 这可能是由于在  $0.5 \text{ A/dm}^2$  电流密度下形成的膜较薄, 以致沸水封闭效果不佳, 而使用重铬酸盐不仅能对氧化膜起到了封闭作用, 同时也是铝的良好的缓蚀剂, 并因此还能对膜下的铝基体起到保护作用<sup>[3]</sup>.

极化曲线测试结果表明, 在  $1.5 \text{ A/dm}^2$  电流密度下形成的阳极氧化膜经沸水和重铬酸盐封闭处理后其极化电流密度均约降低了 3 个数量级, 而且在极化电位区间内, 均未出现明显的

电流波动现象,表明耐蚀性得到了明显提高。

在硫酸溶液中 L2 铝经阳极氧化后,表面会形成具有双层结构的阳极氧化膜,即纳米级的阻挡层与微米级的多孔层。腐蚀过程中,侵蚀性离子首先进入多孔层氧化膜孔中,通过孔道到达孔底,侵蚀氧化膜。之后,腐蚀产物还必须通过孔道才能传到溶液中去。由于  $0.5 \text{ A/dm}^2$  下形成的氧化膜较薄,阳极极化时,孔底  $\text{Cl}^-$  离子的聚集倍数很高,当  $\text{Cl}^-$  积聚到某一浓度时,阻挡层开始溶解,电流增大;因为受到膜层的孔径与长度限制,致使  $\text{Cl}^-$  离子与腐蚀产物的迁移比较困难,造成孔内溶液欧姆降增大,出现再钝化过程,从而就在极化过程中出现了极化电流的振荡,发生亚稳态点蚀,但不形成稳定点蚀。而对  $1.5 \text{ A/dm}^2$  下形成的氧化膜因其较厚,能提供较大的屏障作用,孔底  $\text{Cl}^-$  的浓度不足以造成破坏,因此未观察到电流波动现象。

### 2.3 铝试样电极表面形貌观察

图4是  $0.5 \text{ A/dm}^2$  电流密度下  $1 \text{ mol/L NaCl}$  溶液中阳极氧化后未经封闭和经沸水封闭的试样表面 SEM 形貌。从图上可以清晰地看出,两者的表面形貌是不同的。对未封闭试样,表面存在一些半径较大且形状不规则的孔洞,该处发生了点蚀破坏。而经沸水封闭过的试样表面,则存在着许多小蚀孔,蚀孔中还有些许小半径的第二相颗粒,此表明,氧化膜中含有第二相的地方可能是亚稳态点蚀的源头之一。这些蚀孔的直径一般都在  $10 \mu\text{m}$  以下,与碳钢,不锈钢亚稳态蚀孔的大小基本相同<sup>[4,5]</sup>。

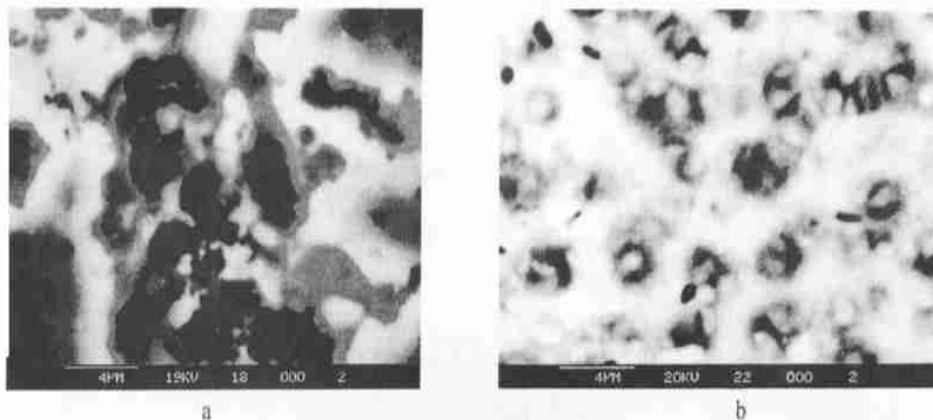


图4 在  $0.5 \text{ A/dm}^2$  电流密度下和  $1 \text{ mol/L NaCl}$  溶液中阳极氧化铝的表面形貌

Fig.4 SEM of the L2 aluminum after anodized at  $0.5 \text{ A/dm}^2$  in  $1 \text{ mol/L NaCl}$

a) no seal, b) sealed by boiling water

综上所述及其他理论研究表明,金属间化合物是造成阳极氧化膜缺陷的主要原因,它们往往作为阴极相存在于膜中,加速了铝元素的阳极溶解。工业纯铝 L2 不含有其它合金元素,其金属间化合物主要由铝和杂质元素 Fe 和 Si 形成  $\text{AlFe}$  或  $\text{AlFeSi}$ 。在一定的极化电位下和经过较长时间的浸泡后,阳极氧化的 L2 合金将发生电流/电位振荡现象。电镜观察表明,该试样表面出现了微小点蚀。金属间化合物与氧化膜的界面处是膜表面的薄弱区域,容易受到  $\text{Cl}^-$  的侵蚀破

坏而发生局部溶解,在氧化膜尚未达到发生稳定点蚀的条件下,由于局部的溶解/再钝化而导致电流和电位的振荡。

一般认为,水封闭的原理是水与氧化物作用形成沉淀而封闭氧化膜的孔洞,是一种纯物理的堵塞作用。在  $0.5 \text{ A/dm}^2$  电流密度下,生成厚约  $4 \mu\text{m}$  的多孔氧化膜。而对未封闭的试样,  $\text{Cl}^-$  在电场的作用下会通过多孔层的孔洞向阻挡层氧化膜迁移,且在高电位下,必将与膜中的 Al 元素发生反应,造成电流扰动,发生亚稳态点蚀,但不形成稳定点蚀。在水封闭条件下,由于物理封堵作用使孔洞封闭或半封闭,抑制了腐蚀孔洞的形成和扩展,但此时  $\text{Cl}^-$  仍有可能迁移进入氧化膜并与第二相或阻挡层作用,发生亚稳态点蚀,因此造成了图 4 中两者形貌上的不同。

### 3 结 论

阳极氧化明显提高 L2 铝在含  $\text{Cl}^-$  溶液中的耐蚀性,但如氧化膜较薄或者是长时间浸泡在侵蚀性溶液中时,试样表面就可能发生亚稳态点蚀,表现为电流和电位的振荡。亚稳态蚀孔的直径一般小于  $10 \mu\text{m}$ ,发生在膜中的第二相夹杂周围。阳极氧化膜厚度增大或使用沸水和重铬酸盐封闭,均可有效地抑制亚稳态点蚀的发生。

## Metastable Pitting of Aluminum Anodic Film in Neutral Sodium Chloride Solution

Zhao Jing-mao, Bai Zhi-jun, Zuo Yu \*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Potentiodynamic polarization, electrochemical noise and SEM were used to study the corrosion behavior of L2 aluminum anodic film in 1 mol/L NaCl solutions. The results showed that anodic oxidization of aluminum increases its corrosion resistance greatly. However metastable pits were also observed when the film was thin or was exposed to the solutions for a long time. These pits with a diameter less than  $10 \mu\text{m}$  often occurred around the metallic inclusions in film.

**Key words:** L2 aluminum, Metastable pits, Anodic oxidization

### References:

- [1] Pride S T, Scully J R, Hudson J L. Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(11): 3 028.
- [2] Scully J R, Frankel G S, Newman R C (eds). Proceedings of the Symposium on Critical Factors in Localized Corrosion, V92-9 [M]. Pennington, NJ: The Electrochem. Soc., 1992, 144.
- [3] Szklarska-smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum [J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1 743.
- [4] Misao Hashimoto, Shumpei Miyajima, Tomomi Murata. An experiment study of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron [J]. Corrosion, 1992, 33(6): 905.
- [5] Hisamatsu Y, Yoshii T, Matsumura Y. Localized Corrosion (ed. R. W. Staehle) [M]. Houston: NACE, 1974, 135.