

2A12 铝合金不同阳极氧化膜 在 NaCl 溶液中的电化学演变

陈跃良¹, 张杨广^{1,2}, 卞贵学¹, 张勇¹, 张柱柱¹

(1. 海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041; 2. 32102 部队, 山东 烟台 265200)

摘要: **目的** 评价 2A12 铝合金不同阳极氧化膜在氯离子作用下的腐蚀电化学演变行为。**方法** 以 2A12 铝合金为基材, 分别制备重铬酸盐封闭硫酸阳极氧化 (DS-SAA) 膜、热水封闭硫酸阳极氧化 (HWS-SAA) 膜和稀铬酸封闭铬酸阳极氧化 (DCS-CAA) 膜, 采用动电位极化、电化学交流阻抗表征及拟合, 并结合体视显微镜等方法, 分析不同氧化膜试件的电化学参数在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中随浸泡时间的变化, 对膜层演变规律及机理进行讨论。**结果** 硫酸阳极氧化和铬酸阳极氧化膜的厚度分别约为 8 μm 和 3 μm , 后者表面缺陷更少。在 NaCl 溶液中浸泡 1 h 后, DS-SAA、HWS-SAA 和 DCS-CAA 试件的自腐蚀电流密度分别为 9.1、0.86、12.9 nA/cm^2 , 经 168 h 浸泡后, 分别增大为 15.5、35.3、2628 nA/cm^2 , DS-SAA 试件的自腐蚀电位升高了 205 mV, DCS-CAA 试件的自腐蚀电位从 -604 mV 降低到 -930 mV。随着浸泡时间的延长, DS-SAA 试件的 R_b 和 R_p 值始终分别高于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。浸泡 24 h 后, HWS-SAA 和 DCS-CAA 试件的阻抗谱中开始出现韦伯阻抗, R_b 和 R_p 值迅速下降。**结论** 三种氧化膜在浸泡初期的耐蚀性能相当, 随着时间的延长, 重铬酸盐封闭硫酸阳极氧化膜具有较高的耐蚀性和耐久性, 其余两种氧化膜的耐蚀性能则快速下降, 168 h 后多孔层几乎完全失效。氧化膜耐蚀性能的差异与膜厚和封闭机理有关。

关键词: 铝合金; 阳极氧化; 封闭; 电化学阻抗谱; 等效电路; 电化学演变; 韦伯阻抗

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0348-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.040

Electrochemical Evolution of 2A12 Aluminum Alloy with Different Anodic Films in NaCl Solution

CHEN Yue-liang¹, ZHANG Yang-guang^{1,2}, BIAN Gui-xue¹, ZHANG Yong¹, ZHANG Zhu-zhu¹

(1. Naval Aviation University Qingdao Campus, Qingdao 266041, China; 2. The 32102 Unit of PLA, Yantai 265200, China)

ABSTRACT: The work aims to evaluate the corrosion electrochemical evolution behavior of 2A12 aluminum alloy with different anodic films under the action of chloride ions. The dichromate sealed sulfuric acid anodizing (DS-SAA) film, hot water sealed sulfuric acid anodizing (HWS-SAA) film and dilute chromic acid sealed chromic acid anodizing (DCS-CAA) film were prepared on 2A12 aluminum alloy. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance characterization and fitting, combined with stereoscopic microscope, were used to analyze the change of electrochemical parameters of different oxide film

收稿日期: 2019-12-01; 修订日期: 2020-02-05

Received: 2019-12-01; Revised: 2020-02-05

作者简介: 陈跃良 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为飞机结构强度、腐蚀与防护等。邮箱: cyl0532@sina.com

Biography: CHEN Yue-liang (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: aircraft structural strength, corrosion and protection. E-mail: cyl0532@sina.com

引文格式: 陈跃良, 张杨广, 卞贵学, 等. 2A12 铝合金不同阳极氧化膜在 NaCl 溶液中的电化学演变[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 348-356.
CHEN Yue-liang, ZHANG Yang-guang, BIAN Gui-xue, et al. Electrochemical evolution of 2A12 aluminum alloy with different anodic films in NaCl solution[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 348-356.

samples with immersion time in 3.5% NaCl solution and discuss the evolution law and mechanism of film layer. The thickness of SAA film and CAA film was about 8 μm and 3 μm respectively, and the surface defects of the latter were less. After immersion in NaCl solution for 1 hour, the corrosion current density of DS-SAA, HWS-SAA, and DCS-CAA samples were 9.1, 0.86 and 12.9 nA/cm^2 , respectively. After 168 hours of immersion, the corrosion current density of DS-SAA, HWS-SAA, and DCS-CAA samples increased to 15.5, 35.3 and 2628 nA/cm^2 , respectively. The corrosion potential of DS-SAA samples increased by 205 mV, and that of DCS-CAA samples decreased from -604 mV to -930 mV. With the increase of immersion time, the R_b and R_p values of DS-SAA were higher than 10^7 and $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. After immersion for 24 hours, Warburg impedance appeared in impedance spectra of HWS-SAA and DCS-CAA specimens, and R_b and R_p values decreased rapidly. The corrosion resistance of the three kinds of oxide films is equal at the initial stage of immersion. With the extension of time, the dichromate sealed sulfuric acid anodizing (DS-SAA) film has higher corrosion resistance and durability, while the corrosion resistance of the other two kinds of oxide films decreases rapidly, and the porous layer almost completely fails after 168 hours. The difference of corrosion resistance of anodic film is related to film thickness and sealing mechanism.

KEY WORDS: aluminum alloy; anodizing; sealing; EIS; equivalent circuit; electrochemical evolution; Warburg impedance

为了提高航空铝合金的耐腐蚀性能以及与涂层的附着力，通常需要对其进行表面阳极氧化处理^[1]，即通过合理控制氧化工艺参数，在铝合金表面形成具有双层结构的氧化膜：内层为一层薄的无孔致密层，称为阻挡层；外层由六角形蜂窝状排列的细胞组成，称为多孔层^[2-14]。此外，为了进一步提高多孔层的耐腐蚀性，各种封闭技术得到了广泛的应用^[15-16]，工业部门也制定了相应的行业标准^[17-18]。

有许多不同的实验技术可以用来评价铝合金阳极氧化膜的耐腐蚀性能，如盐雾试验、自然暴露试验、极化曲线测试、电化学阻抗谱测试等。其中，电化学阻抗谱（EIS）技术是评价阳极氧化膜防护性能及研究氧化膜腐蚀演变过程的有效方法。通过采用适当的等效电路模型对抗谱数据进行拟合，可以获得对应于阻挡层和多孔层的电化学元件的具体参数，从而对氧化膜的腐蚀程度进行定量表征，也可以对不同氧化膜之间的腐蚀行为差异进行比较^[3-13,19]。

近年来，金属腐蚀仿真技术逐渐兴起，能够实现装甲车辆、海军飞机等的腐蚀趋势预测，并在飞机结构腐蚀损伤评估中初步实现了工程化应用^[20]。目前仿真的对象已从金属基材逐渐扩展到带涂/镀层或者阳极氧化膜的金属。针对这类材料，为了提高计算的精度，腐蚀仿真需要考虑到材料表面电化学性质随时间的变化，从而对仿真模型进行修正。另一方面，当前针对铝合金阳极氧化膜的研究主要集中在氧化膜表面形貌和宏观耐蚀性能等方面，腐蚀环境下铝合金阳极氧化膜电化学演变过程的定量研究鲜有报道。本文以 2A12-T4 铝合金为研究对象，采用当前航空工业部门广泛使用的硫酸阳极氧化（重铬酸盐封闭/热水封闭）和铬酸阳极氧化（稀铬酸盐封闭）工艺进行表面处理，获得了三种不同的阳极氧化膜，利用极化曲线测试和 EIS 技术研究氧化膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学演变过程，一方面为实际应用中铝合金表面处理方式的合理选择提供参考，另一方面可以为带氧化膜金属腐蚀仿真的开展提供基础电化学数据。

1 实验

1.1 材料

实验所用材料为 2A12-T4 铝合金。试样尺寸为 150 mm×75 mm×4 mm。材料的化学成分如表 1 所示。

表 1 2A12 铝合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of 2A12 aluminum alloy wt. %

Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Ni	Ti	Al
0.10	4.80	0.26	0.55	1.60	0.02	0.01	0.02	Bal.

1.2 表面处理及形貌观察

本实验依据 HB/Z 233—93 对铝合金进行硫酸阳极氧化（SAA）处理，采用重铬酸盐封闭（DS）和热水密封（HWS）两种封闭方式。依据 HB/Z 118—87 对铝合金进行铬酸阳极氧化（CAA）处理，采用稀铬酸盐封闭（DCS）。所有试样表面最后用蒸馏水冲洗并风干。使用 TT210 涂层测厚仪根据涡流法原理测定氧化膜厚度，用 KH-7700 型体视显微镜观察氧化膜的截面和表面形貌。

1.3 电化学实验

电化学测试在室温下 Parstat 4000 型电化学工作站中进行，介质为 3.5%NaCl 溶液。使用标准三电极体系，铝合金试件作为工作电极，试件暴露面积为 1 cm^2 ，饱和甘汞电极作为参比电极，铂电极作为辅助电极。

分别在试件浸泡时间为 1 h 和 168 h 时进行动电位极化曲线测试，扫描速度为 0.16 mV/s，扫描范围为 $-0.5 \sim 0.5$ V (vs. OCP)。利用 Corr View 软件从 Tafel 曲线中推导出各试件的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (J_{corr})。

EIS 测量的频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 外加激励信号为幅值 10 mV 的正弦波, 数据显示为 Nyquist 图和 Bode 图。分别在浸泡时间为 1、10、24、48、96、168 h 时对试件进行阻抗谱测试。采用 ZSimp Win 3.2 软件对所得阻抗谱进行数据拟合。

2 结果和讨论

2.1 表面形貌及横截面特征

氧化膜的表面形貌受酸性电解液类型、电解液添加剂、氧化电压和电流密度等多种因素的影响^[12]。图 1 显示了在 2A12 铝合金上形成的三种氧化膜的光学表面形貌。从图 1 可以看出, 在硫酸阳极氧化膜的表面(图 1a、c)存在许多细长裂纹和气孔, 在热水封闭试件和重铬酸盐封闭试件表面观察到的形貌大致

相似。对比缺陷密度(图中暗区), 硫酸氧化膜的缺陷明显大于铬酸氧化膜(图 1e), 铬酸氧化膜的缺陷更小、更少。重铬酸盐封闭硫酸阳极氧化(DS-SAA)试件、热水封闭硫酸阳极氧化(HWS-SAA)试件和稀铬酸封闭铬酸阳极氧化(DCS-CAA)试件的外观分别为黄色、铝合金本色和灰色。

图 1b、d 和 f 显示了氧化膜的横截面图像。观察到两种硫酸阳极氧化膜沿表面都是连续的, 厚度几乎是恒定的, 而基底与铬酸阳极氧化膜的界面是曲折的, 与过度生长点相对应^[14]。在每一组试件中至少选取 10 个点进行涡流检测, 取平均值得到氧化膜厚度。经测量, 硫酸阳极氧化和铬酸阳极氧化形成的氧化膜的平均厚度分别为 $(8.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ 和 $(3.0 \pm 0.3) \mu\text{m}$ 。这一数值由横截面的光学图像(图 1b、1d、1f)证实, 并得到文献支持^[14]。

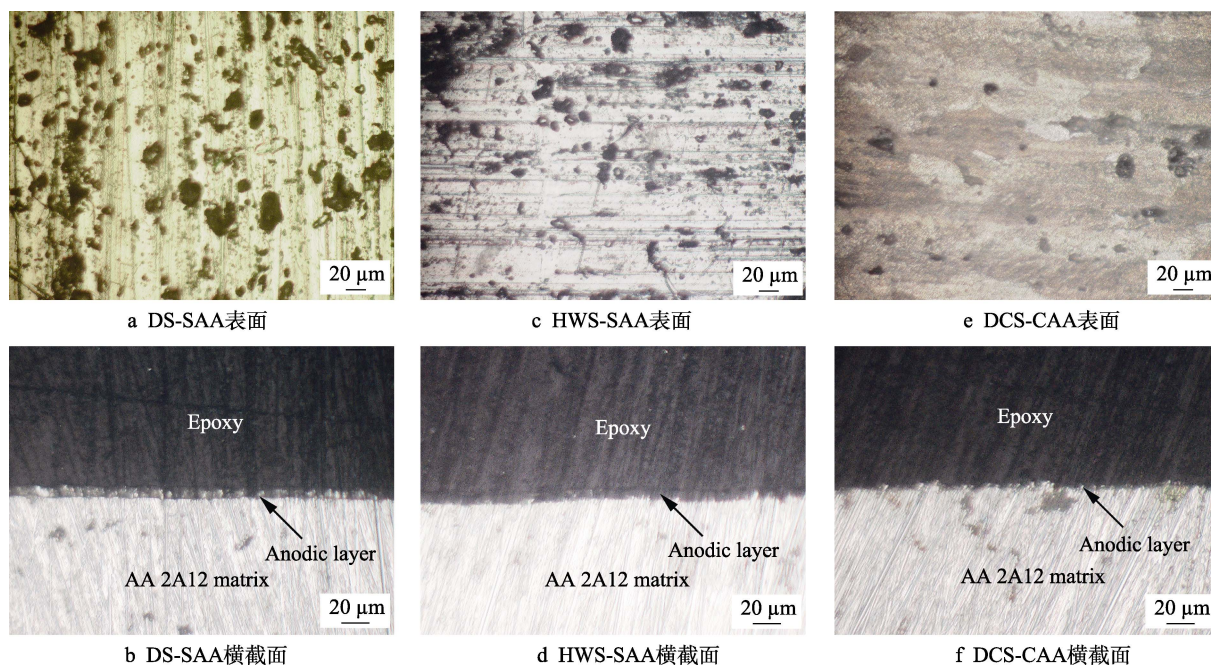


图 1 氧化膜表面和横截面的微观形貌

Fig.1 Micrographs of surfaces (a, c, e) and cross-sections (b, d, f) of anodic films:(a and b) DS-SAA; (c and d) HWS-SAA; (e and f) DCS-CAA

2.2 动电位极化曲线

图 2 和图 3 分别显示了不同 2A12 铝合金试件在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 h 和 168 h 后的极化曲线。由图 2 可以看出, 所有阳极氧化处理过的试件的腐蚀电流密度(J_{corr})均低于未阳极氧化的 2A12 铝合金基材。对于 2A12 基材, 高阴极斜率表示电化学反应受氧气扩散过程控制, 而在封闭试件中, 低阴极斜率表示典型的混合控制响应^[10]。观察阳极极化曲线, 在 2A12 基材的腐蚀电位(E_{corr})之后立即出现点蚀电位(E_{pitt}), 而氧化处理后的试件的 E_{corr} 和 E_{pitt} 之间存在一个钝化区。

表 2 为通过 Tafel 曲线拟合得到的腐蚀参数及其随浸泡时间的变化。浸泡 1 h 后, 与 2A12 基材(J_{corr} 为 $2.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)相比, 两种封闭硫酸阳极氧化试件的腐蚀电流密度低了 3 个数量级。DS-SAA 试件的初始 J_{corr} 值为 $9.1 \text{ nA}/\text{cm}^2$, 钝化区大小为 560 mV, 168 h 后, J_{corr} 增加到 $15.5 \text{ nA}/\text{cm}^2$, 钝化区大小减少到 420 mV, 但腐蚀电位由 -1074 mV 提高到 -869 mV, 这一变化可能与重铬酸盐封闭氧化膜在 NaCl 溶液中的自封闭现象有关^[16]。HWS-SAA 试件的初始 J_{corr} 较低, 约为 $0.86 \text{ nA}/\text{cm}^2$, 但 168 h 后, 该值增加到 $35.3 \text{ nA}/\text{cm}^2$, 腐蚀电位略有下降, 钝化区大小由 380 mV 缩小为 18 mV。综上, HWS-SAA 试件的初

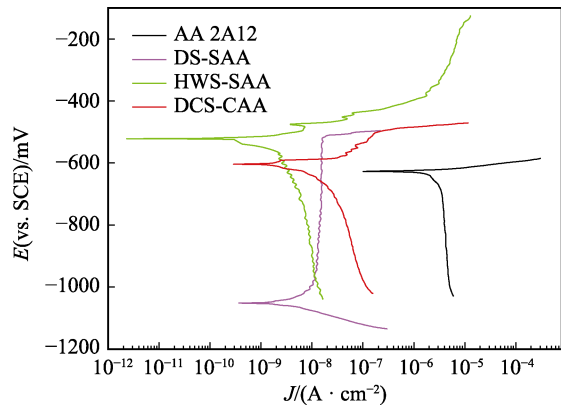


图 2 浸泡 1 h 后不同表面处理铝合金试件的极化曲线
Fig.2 Polarization curves of aluminum alloy samples with different surface treatment after immersion for 1 h

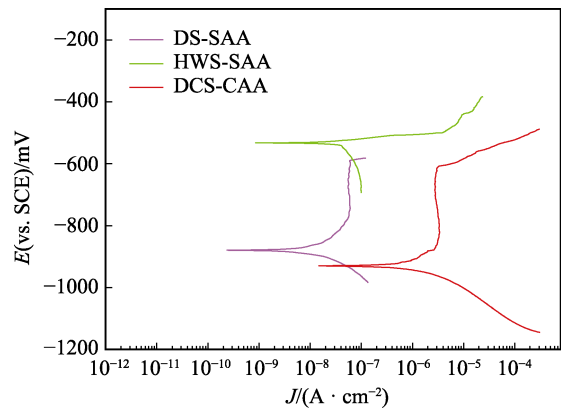


图 3 浸泡 168 h 后不同表面处理铝合金试件的极化曲线
Fig.3 Polarization curves of aluminum alloy samples with different surface treatment after immersion for 168 h

表 2 不同极化曲线的 Tafel 拟合参数
Tab.2 Tafel fitting parameters of different polarization curves

Sample	t/h	$E_{\text{corr}}(\text{vs.SCE})$ /mV	$E_{\text{pitt}}(\text{vs.SCE})$ /mV	J_{corr} /($\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
AA 2A12	1	-627	-614	2608
2A12	1	-1074	-514	9.1
DS-SAA	168	-869	-449	15.5
2A12	1	-521	-142	0.86
HWS-SAA	168	-526	-508	35.3
2A12	1	-604	-470	12.9
DCS-CAA	168	-930	-583	2628

始耐蚀性能优于 DS-SAA 试件，随着浸泡时间的延长，热水封闭试件的多孔层开始劣化，耐蚀性比重铬酸盐封闭试件弱。

铬酸阳极氧化试样更易受到腐蚀，浸泡 1 h 后， J_{corr} 为 12.9 nA/cm^2 ，168 h 后，该参数急剧增加到 2628 nA/cm^2 ， E_{corr} 从 -604 mV 下降到 -930 mV ，钝化区大小从 134 mV 扩大到 347 mV 。原因可能是铬酸

阳极氧化膜比硫酸阳极氧化膜薄，且薄膜的孔隙率小，导致多孔层的封堵效果差，虽然其初始耐腐蚀性能与 DS-SAA 试件相当，但在较长的浸泡时间内，多孔层开始迅速劣化。

2.3 电化学阻抗谱 (EIS)

2.3.1 EIS 的演变

图 4 为三类试件在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后电化学阻抗谱随浸泡时间的变化。通过观察 Bode 图可以看出，随着浸泡时间的延长，三类试件的 $|Z|$ 值和 10 kHz 处的相位角不断减小，这与 Nyquist 图中两个半圆直径的减小相对应，这表明了氧化膜的劣化^[21]。一些研究已经表明，低频范围对应于阻挡层特性，而高频和中频范围反映了封闭多孔层特性^[3,5-6,22]，后者是封闭氧化膜的一个特征性快速诊断标准^[10,23]。对于 DS-SAA 试件，在整个浸泡过程中均存在两个定义明确的电容弧，这与其他作者报道的典型谱相似。如图 4a 所示，在浸泡 168 h 后，低频极限阻抗模值仍为高值（大于 $10^7 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ），表明氧化膜具有良好的阻隔性能。

HWS-SAA 和 DCS-CAA 试件的阻抗谱较为相似，两种试件的阻抗模量在整个频率范围内均显著下降，浸泡 24 h 后，阻抗模量下降 1 个数量级，168 h 后，进一步下降 1 个数量级，说明氧化膜结构已被 Cl^- 的渗透破坏。观察低频下的 Bode 相图和 Nyquist 图，两种试件在浸泡 24 h 后开始出现一种半无限线性扩散现象，即韦伯（Warburg）阻抗 Z_w ^[24]。图 5 为浸泡时间为 1 h 和 168 h 的不同表面处理 2A12 铝合金试件的对比 Bode 图。

2.3.2 EIS 数据拟合

研究者们^[3,5-6,10,22]提出了各种不同的等效电路来模拟氧化膜中阻挡层和多孔层的特性，经等效电路拟合后，不同表面处理试件的电化学阻抗谱之间的明显差异可以转化为有关氧化膜耐腐蚀性的可靠信息。采用多种不同的等效电路对阻抗数据进行分析^[5-6,10,25]，发现 Hitzig^[25]提出的等效电路模型可以为所有浸泡时间内的 DS-SAA 试件的电化学阻抗谱提供最佳拟合，它也适用于浸泡时间小于 24 h 的 HWS-SAA 和 DCS-CAA 试件。如图 6a 所示，该模型由多个元素组成，其中 R_{el} 是电解液电阻，文中的所有拟合均定义为 $15 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ， R_p 和 C_p 分别是多孔层的电阻和常相位角元件（CPE）， R_b 和 C_b 分别是阻挡层的电阻和常相位角元件。电路中存在的的一个并联支路由电阻 R_w 和电容 C_w 构成，它代表具有均匀或接近均匀介电特性的六边形单元的壁。对于具有韦伯阻抗的电化学阻抗谱，使用图 6b 中的等效电路进行拟合， W 是韦伯扩散元件，用于拟合半无限线性扩散。

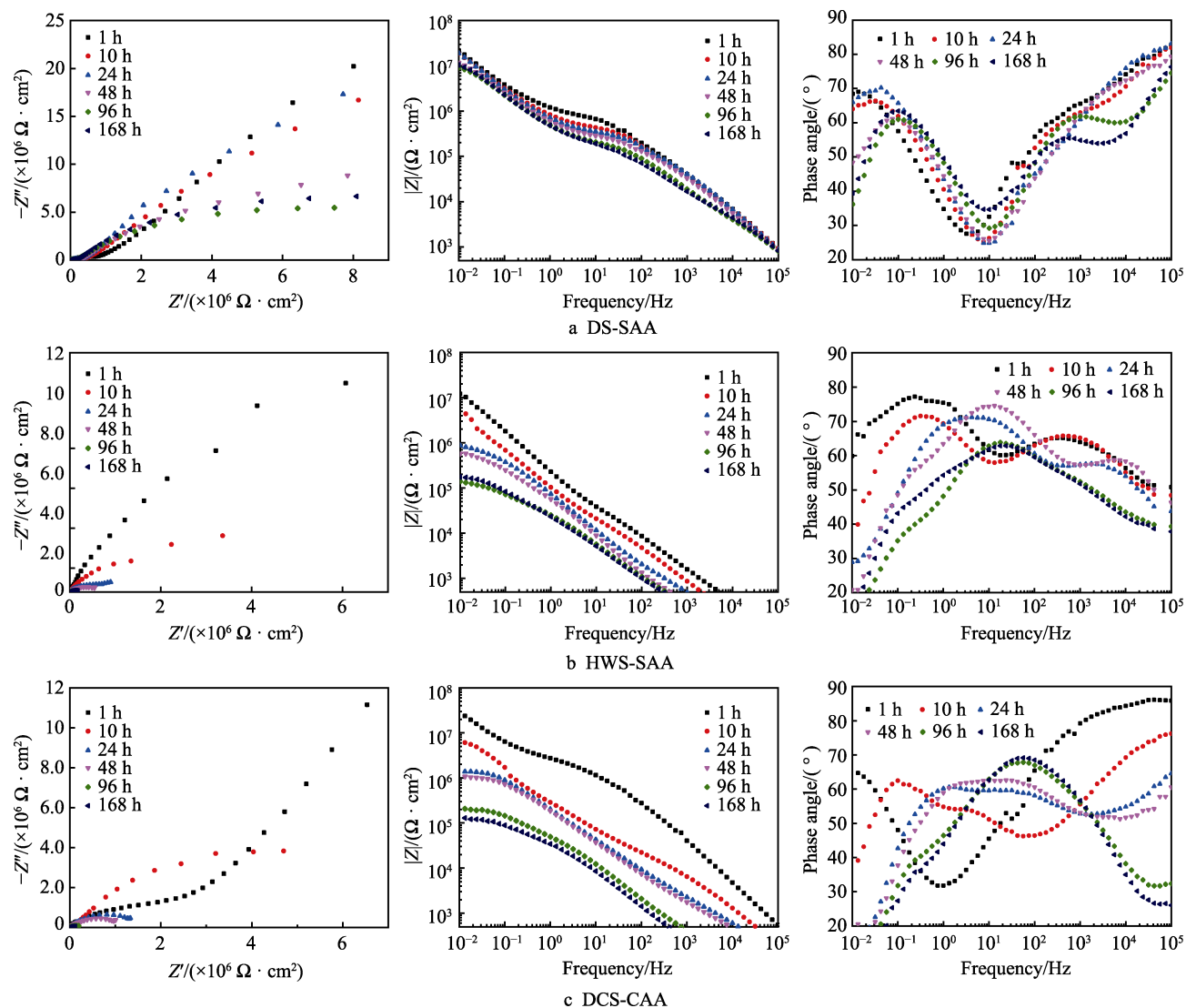


图4 不同表面处理2A12铝合金试件浸泡不同时间后的Nyquist和Bode图

Fig.4 Nyquist and Bodeplots of 2A12 aluminum alloy samples with different surface treatment after immersion for different time

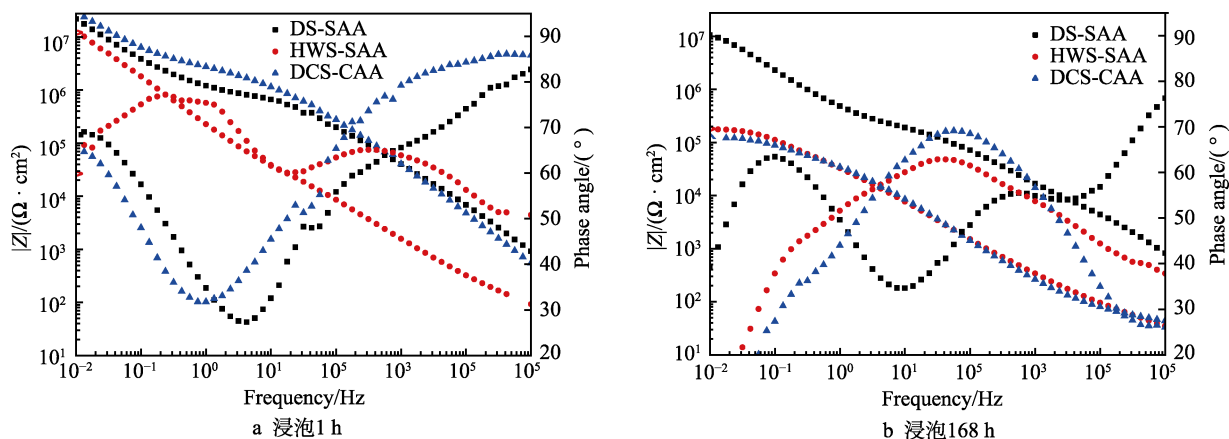


图5 不同表面处理2A12铝合金试件浸泡1 h和168 h后的Bode图

Fig.5 Bode plot of 2A12 aluminum alloy samples with different surface treatment after 1 h immersion (a) and 168 h immersion (b)

本研究使用ZSimpWin软件使残差平方和的函数(χ^2)最小化,以获得对等效电路模型的最佳拟合^[26]。 10^{-3} 或更小的卡方值(χ^2)表明拟合过程是可接受的^[21]。作为拟合结果的示例,图7给出了根据相应等效电路

拟合后的拟合曲线和实验数据的对比情况。从Bode图可以看出,模拟结果与实验数据非常相似。表3列出了电化学阻抗谱数据拟合结果。

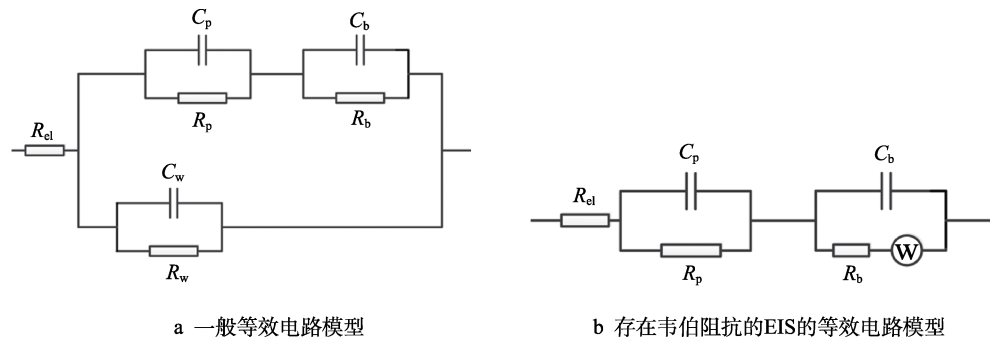


图 6 用于拟合 EIS 数据的等效电路模型

Fig.6 Equivalent circuits used for fitting the EIS data: (a) general equivalent circuit model; (b) equivalent circuit model of EIS with Warburg impedance

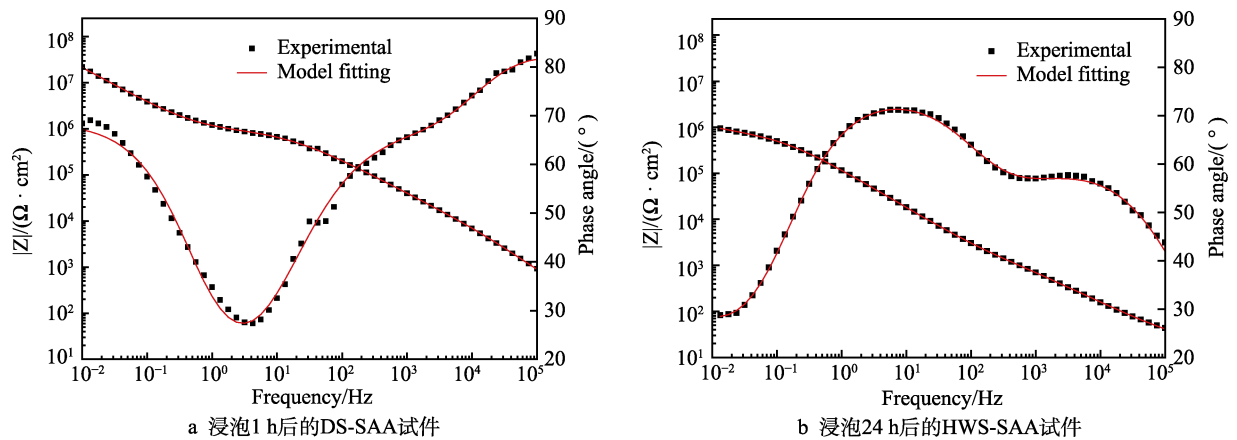


图 7 实验和拟合 Bode 图对比情况

Fig.7 Fitted Bode plots of (a) DS-SAA sample after 1 h immersion and (b) HWS-SAA sample after 24 h immersion

表 3 电化学阻抗谱数据拟合结果

Tab.3 Fitting results for EIS data

Sample	<i>t</i> /h	<i>R</i> _p /(kΩ·cm ²)	<i>C</i> _p /(nF·cm ⁻²)	<i>n</i> _p	<i>R</i> _b /(MΩ·cm ²)	<i>C</i> _b /(nF·cm ⁻²)	<i>n</i> _b
DS-SAA	1	1049	3.46	0.95	—	350	0.79
	10	513	4.06	0.94	3806	419	0.77
	24	407	5.85	0.92	604	435	0.80
	48	365	2.70	0.97	35.38	451	0.80
	96	231	4.64	0.94	16.34	546	0.79
	168	280	4.09	0.94	21.63	455	0.83
HWS-SAA	1	45	826	0.70	38.23	513	0.96
	10	13	2748	0.69	6.25	1337	0.83
	24	0.88	8375	0.64	0.69	1756	0.83
	48	0.16	3947	0.76	0.51	2494	0.81
	96	0.047	13 420	0.62	0.12	6754	0.70
	168	0.045	18 600	0.59	0.21	7823	0.69
DCS-CAA	1	4162	5.72	0.96	—	223	0.83
	10	609	110	0.80	13.52	372	0.80
	24	187	668	0.70	1.52	435	0.80
	48	0.66	1886	0.67	1.29	1299	0.73
	96	0.074	2094	0.64	0.17	4000	0.74
	168	0.046	2852	0.65	0.092	5205	0.76

2.3.3 阻挡层参数

R_b 、 C_b 、 R_p 和 C_p 随浸泡时间的变化如图 8 所示。在浸泡的最初 1 h, DS-SAA 和 DCS-CAA 试件的拟合 R_b 值具有很高的不确定性,但 R_b 值高于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明阳极氧化过程是非常有效的。随着时间的推移,电解质对氧化膜渗透,导致所有试件的 C_b 值增加, R_b 值降低。此外, n_b 值随着浸泡时间的延长而降低,

这表明由于电解液渗透形成缺陷,氧化层的不均匀性增加^[11]。随着浸泡时间的延长, HWS-SAA 和 DCS-CAA 试件的 R_b 值显著降低,表明阻挡层已被严重破坏,封闭工艺不能防止阻挡层的劣化。相比之下, DS-SAA 试件的 R_b 值始终大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明阻挡层仍然是相对完整的。

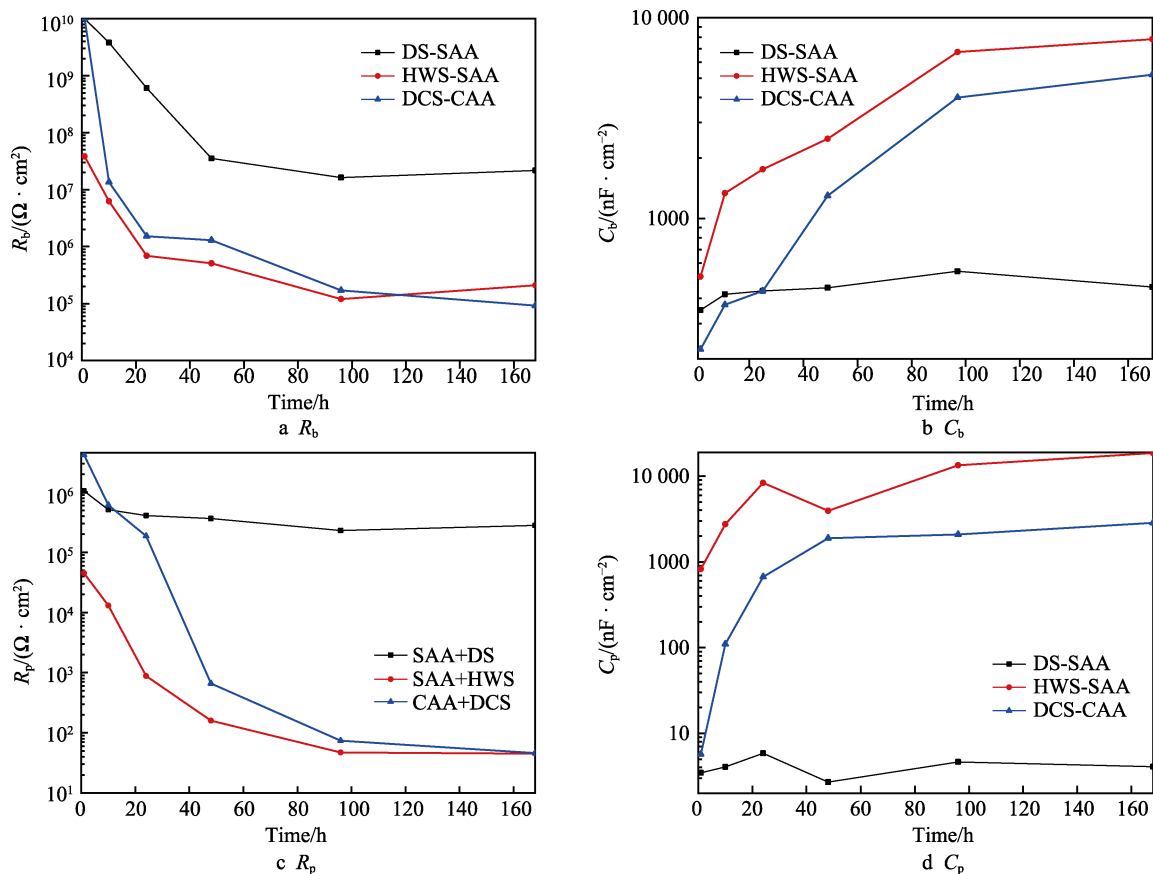


图 8 拟合参数 R_b 、 C_b 、 R_p 、 C_p 随浸泡时间的变化

Fig.8 Variation of fitting parameters R_b , C_b , R_p and C_p as a function of immersion time

2.3.4 多孔层参数

C_p 取决于氧化膜粗糙度,而不取决于氧化膜厚度^[6]。浸泡 1 h 后, HWS-SAA 试件的氧化膜 C_p 值高于其他两类试件。对于热水封闭的氧化膜,多孔层的粗糙度可能是最粗糙的。相应的,初始 n_p 值远小于 1,说明多孔层的电容行为是不理想的。所有氧化膜的 C_p 值都随着浸泡时间的增加而增加, R_p 值则随着浸泡时间的增加而减少,显示出电解质在多孔层中的渗透。DS-SAA 试件氧化膜的 R_p 值下降最慢,且始终高于 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。HWS-SAA 和 DCS-CAA 试件氧化膜的演变更为迅速,表现出更易被电解液渗透。 n_p 值随浸泡时间的延长而减小,说明电解质通过多孔层的渗透增加了非均质性。对于重铬酸盐封闭的氧化膜,电解液的渗透性最弱, n_p 的下降最慢。综上所述, DS-SAA 试件显示出比其他试件更高的氧化膜稳定性。

上述现象可归因于不同封闭方法的封闭机理。重铬酸盐封闭是通过进入多孔层的铬离子的氧化性能和沉淀物的部分封堵起耐蚀作用的,同时,多孔层中残留的六价铬为修复缺陷部位的氧化膜提供了一个连续的缓蚀剂释放源^[16,27]。热水封闭主要是对多孔层进行物理填充^[28],对铝合金的耐腐蚀性能的改善作用有限。对于 DCS-CAA 试件, R_p 的快速下降可能是由于多孔层较薄,氯离子更易渗透所致。

3 结论

1) 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 168 h 后, DS-SAA2A12 铝合金试件的电化学阻抗谱变化较小,表明该氧化膜在短时间和长时间内均具有较好的耐腐蚀性能。HWS-SAA 和 DCS-CAA 两种试件的氧化膜在短时间浸泡时的耐蚀性能较好,超过 24 h 后,耐

蚀性能下降较快, 浸泡 168 h 后, 阻挡层性能严重退化, 多孔层几乎完全失效。

2) 氧化膜耐蚀性能的差异与膜厚和封闭质量有关, 对这两个参数的良好控制具有重要的意义。

3) 结合动电位极化曲线和电化学阻抗谱测试结果, 2A12 铝合金不同阳极氧化膜在 3.5%NaCl 溶液中长期浸泡情况下的耐蚀性高低依次为: DS-SAA>HWS-SAA>DCS-CAA。

参考文献:

- [1] GARCÍA-RUBIO M, OCÓN P, CURION I M, et al. Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodizing electrolyte[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(7): 2219-2227.
- [2] MOUTARLIER V, GIGANDET M P, PAGETTI J, et al. An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors[J]. *Surface & coatings technology*, 2002, 161(2-3): 267-274.
- [3] MANSFELD F, ZHANG G, CHEN C. Evaluation of sealing methods for anodized aluminum alloys with electrochemical impedance spectroscopy(EIS)[J]. *Plating and surface finishing*, 1997, 84(12): 72-81.
- [4] SNOGAN F, BLAN C C, MANKOWSK I G, et al. Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys[J]. *Surface & coatings technology*, 2002, 154(1): 94-103.
- [5] SUAY J J, GIMÉNEZ E, RODRIGUE Z T, et al. Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS[J]. *Corrosion science*, 2003, 45(3): 611-624.
- [6] MOUTARLIER V, GIGANDET M P, NORMAND B, et al. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species[J]. *Corrosion science*, 2005, 47(4): 937-951.
- [7] 周科可, 黄燕滨, 桑浩然, 等. 铝合金阳极氧化膜层结构对粘接性能的影响[J]. *表面技术*, 2016, 45(9): 188-193.
ZHOU Ke-ke, HUANG Yan-bin, SANG Hao-ran, et al. Effect of aluminum alloy anodic oxidation film structure on the adhesive property[J]. *Surface technology*, 2016, 45(9): 188-193.
- [8] HUANG Y, SHIH H, HUANG H, et al. Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy(EIS)[J]. *Corrosion science*, 2008, 50(12): 3569-3575.
- [9] BOISIER G, PÉBÈRE N, DRUEZ C, et al. FESEM and EIS study of sealed AA2024 T3 anodized in sulfuric acid electrolytes: Influence of tartaric acid[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(11): C521.
- [10] GARCÍA-RUBIO M, DE 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.
- [11] SAEEDIKHAN I M, JAVID I M, YAZDAN I A. Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(9): 2551-2559.
- [12] MOHAMMAD I M, YAZDAN I A, BAHROLOLOOM E, et al. Corrosion behavior of 2024 aluminum alloy anodized in presence of permanganate and phosphate ions[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2013, 10(2): 219-229.
- [13] LI Y, ZHANG Y, LI S, et al. Influence of adipic acid on anodic film formation and corrosion resistance of 2024 aluminum alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26: 492-500.
- [14] NIE B, ZHANG Z, ZHAO Z, et al. Effect of anodizing treatment on the very high cycle fatigue behavior of 2A12-T4 aluminum alloy[J]. *Materials & design*, 2013, 50: 1005-1010.
- [15] 钱建才, 邹洪庆, 许斌, 等. 电解液对 2A12 铝合金硬质阳极氧化膜层性能的影响[J]. *表面技术*, 2015, 44(11): 40-45.
QIAN Jian-cai, ZOU Hong-qing, XU Bin, et al. Influence of electrolyte on the properties of hard anodic oxide coating on 2A12 aluminium alloy[J]. *Surface technology*, 2015, 44(11): 40-45.
- [16] ZUO Y, ZHAO P, ZHAO J. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions[J]. *Surface & coatings technology*, 2003, 166(2-3): 237-242.
- [17] HB/Z 118—87, 铝及铝合金铬酸阳极氧化工艺[S].
HB/Z 118—87, Chromic acid anodizing process for aluminum and its alloys[S].
- [18] HB/Z 233—93, 铝及铝合金硫酸阳极氧化工艺[S].
HB/Z 233—93, Sulfuric acid anodizing process for aluminum and its alloys[S].
- [19] 刘建华, 高庆娜, 李英东, 等. 5A06 和 2A12 铝合金在硫酸-己二酸中阳极氧化行为及膜层电化学性能[J]. *北京航空航天大学学报*, 2015, 41(5): 757-763.
LIU Jian-hua, GAO Qing-na, LI Ying-dong, et al. Oxidation behavior of 5A06 and 2A12 aluminum alloys in sulfuric-adipic acid and electrochemical property of anodic oxide film[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2015, 41(5): 757-763.
- [20] 刘成臣, 赵连红, 王浩伟. 飞机表面涂层海洋环境试验与实验室环境试验相关性研究[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(6): 16-20.
LIU Cheng-chen, ZHAO Lian-hong, WANG Hao-wei. Correlation between marine atmospheric environmental test and laboratory environmental test of aircraft surface

- coating[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(6): 16-20.
- [21] DUN Y, ZHAO X, TANG Y, et al. Microstructure and corrosion resistance of a fluorosilane modified silane-graphene film on 2024 aluminum alloy[J]. Applied surface science, 2018, 437: 152-160.
- [22] WANG W, DONG P, WANG H, et al. Synergistic corrosion inhibition effect of molybdate and phosphate ions for anodic oxidation film formed on 2024 aluminum alloy[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Mater sci, 2019, 34(2): 426-432.
- [23] GONZÁLEZ J A, LÓPEZ V, BAUTISTA A, et al. Characterization of porous aluminium oxide films from a. c. impedance measurements[J]. Journal of applied electrochemistry, 1999, 29: 229-238.
- [24] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- CAO Chu-nan. Principles of electrochemistry of corrosion[M]. 3rd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [25] HITZIG J, JUNTNER K, LORENTZ W J. AC-impedance measurements on corroded porous aluminum oxide films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1986, 133(5): 887-892.
- [26] SURVILIENE S, LISOWSKA-OLEKSIK A, CESUNIENE A. Effect of ZrO_2 on corrosion behaviour of chromium coatings[J]. Corrosion science, 2008, 50(2): 338-344.
- [27] 赵景茂, 段立清, 刘俊超. 不同方法评价几种工艺封闭的铝合金阳极氧化膜的耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2010(7): 15-18.
- ZHAO Jing-mao, DUAN Li-qing, LIU Jun-chao. Corrosion resistance evaluation of anodic films on aluminum alloys sealed with several processes by different methods[J]. Corrosion & protection, 2010(7): 15-18.
- [28] 张培, 赵旭辉, 唐丰明, 等. 铝阳极氧化膜的微观结构及沸水封闭处理对膜层显微硬度的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 45-51.
- ZHANG Pei, ZHAO Xu-hui, TANG Yu-ming, et al. Influence of microstructure and water sealing on micro-hardness of the anodic film on aluminum alloy[J]. Surface technology, 2013, 42(5): 45-51.

(上接第 331 页)

- [11] TSUCHIYAMA T, TAKAKI S, ITO H, et al. Fabrication of ultrahigh nitrogen austenitic steels by nitrogen gas absorption into solid solution[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2003, 34(11): 2591-2599.
- [12] 金森, 李文权, 郝硕, 等. 固溶温度对 Mn-N 型双相不锈钢拉伸变形行为的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(4): 436-444.
- JIN Miao, LI Wen-quan, HAO Shuo, et al. Influence of solution temperature on tensile deformation of Mn-N duplex stainless steel[J]. Acta metall sinica, 2019, 55(4): 436-444.
- [13] LEE C, BELL T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel[J]. Corrosion science, 2004, 46(6): 1527-1547.
- [14] LI Ge-yan, WANG Zu-yong, LEI Meng-kun, et al. Transition of wear mechanisms of plasma source nitride AISI 316 austenitic stainless steel against ceramic counterface[J]. Journal tribology, 2012, 134(1): 1-9.
- [15] TORRES H, VARGA M, ADAM K, et al. The role of load on wear mechanisms in high temperature sliding contacts[J]. Wear, 2016, 364-365: 73-83.
- [16] XI Yun-tao, LIU Dao-xin, HAN Dong. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202: 2577-2583.
- [17] WANG Bo, ZHAO Xing-feng, LI Wen-zheng, et al. Effect of nitrided-layer microstructure control on wear behavior of AISI H13 hot work die steel[J]. Applied surface science, 2018, 431: 39-43.
- [18] OJIMAA M, ADACHI Y, TOMOTAA Y, et al. Work hardening mechanism in high nitrogen austenitic steel studied by in situ neutron diffraction and in situ electron backscattering diffraction[J]. Materials science and engineering A, 2009, 527: 16-24.
- [19] SUN Gui-sun, YU An-wei, SUN Shi-cheng, et al. Plastic deformation and fracture behaviour of high-nitrogen nickel-free austenitic stainless steel[J]. Materials science and technology, 2017, 33(14): 1635-1644.
- [20] NARAYANASWAMY Balaji, HODGSON Peter, BELADI Hossein. Comparisons of the two-body abrasive wear behaviour of four different ferrous microstructures with similar hardness levels[J]. Wear, 2016, 350-351: 155-165.
- [21] LI Bin-zhou, LI Chang-sheng, WANG Yu, et al. Effect of cryogenic treatment on microstructure and wear resistance of carburized 20CrNi2MoV steel[J]. Metals, 2018, 8(10): 808.