

7050 铝合金硬质阳极氧化膜热带海洋大气环境耐蚀性能研究

邓涛¹, 王茂川², 许斌², 钟勇², 冯利军²

(1.成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610500; 2.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 目的 研究 7050 铝合金硬质阳极氧化膜在热带海洋大气环境下的耐蚀性能变化规律。方法 在 7050 铝合金表面制备硬质阳极氧化膜, 然后采用不封闭、沸水封闭与铬酸盐封闭 3 种后处理方式进行处理。采用实验室多因素组合循环模拟试验方式与热带海洋大气环境户外直接暴露对试样开展耐蚀性能试验。通过外观、极化曲线、电化学阻抗谱方法, 分析其耐蚀性能变化规律。结果 硬质阳极氧化膜不封闭处理的耐蚀性较差, 实验室多因素组合循环试验第 1 循环后表面就出现白色腐蚀产物, 评级为 5/2xA。户外暴露试验 12 个月后, 不封闭处理膜层的自腐蚀电位为 -814.88 mV, 自腐蚀电流密度为 0.307 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 沸水封闭膜层的自腐蚀电位为 -717.86 mV, 自腐蚀电流密度为 0.177 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 重铬酸盐封闭膜层的自腐蚀电位为 -703.33 mV, 自腐蚀电流密度为 $3.82 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。户外暴露 12 个月后, 不封闭处理、沸水封闭处理与重铬酸盐封闭处理膜层在 0.01 Hz 的阻抗模值分别为 1.04×10^5 、 1.51×10^5 、 $4.76 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。结论 封闭处理能提升 7050 铝合金硬质阳极氧化膜的耐蚀性能, 且重铬酸盐封闭后的耐蚀性能优于沸水封闭后的耐蚀性能。

关键词: 7050 铝合金; 硬质阳极氧化膜; 铬酸盐封闭; 沸水封闭; 热带海洋大气环境; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)10-0101-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.10.014

Corrosion Resistance of 7050 Aluminum Alloy Hard Anodic Oxide Film in Tropical Marine Atmosphere

DENG Tao¹, WANG Mao-chuan², XU Bin², ZHONG Yong², FENG Li-jun²

(1. Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu 610500, China;

2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing, 400039, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the variation of corrosion resistance of 7050 aluminum alloy hard anodic oxide film in tropical marine atmospheric environment. The hard anodic oxide film was prepared on the surface of 7050 aluminum alloy, and then it was treated by three processes: non-sealing treatment, boiling water sealing treatment, and chromate sealing treatment. The corrosion resistance of samples was tested by laboratory multi-factor combined cycle simulation test and outdoor direct exposure of tropical marine atmospheric environment. The change rule of corrosion resistance was analyzed by appearance, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The corrosion resistance of hard anodizing film without sealing

收稿日期: 2022-08-14; 修订日期: 2022-10-08

Received: 2022-08-14; Revised: 2022-10-08

作者简介: 邓涛(1969—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为塑性加工成形。

Biography: DENG Tao (1969-), Male, Master, Senior engineer, Research focus: plastic processing forming.

引文格式: 邓涛, 王茂川, 许斌, 等. 7050 铝合金硬质阳极氧化膜热带海洋大气环境耐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(10): 101-109.

DENG Tao, WANG Mao-chuan, XU Bin, et al. Corrosion Resistance of 7050 Aluminum Alloy Hard Anodic Oxide Film in Tropical Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(10): 101-109.

treatment is poor. White corrosion products appear on the surface after the first cycle of multi-factor combined cycle test in the laboratory, and the rating is 5/2xA. After 12 months of outdoor exposure test, the self-corrosion potential of the unclosed film was -814.88 mV, the self-corrosion current density was $0.307 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the self-corrosion potential of the boiling water sealing film was -717.86 mV, the self-corrosion current density was $0.177 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the self-corrosion potential of dichromate sealing film was -703.33 mV, and the self-corrosion current density was $3.82 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$. After 12 months of outdoor exposure, the impedance modulus of the non-sealing treatment, boiling water sealing treatment, and dichromate sealing treatment at 0.01Hz were $1.04 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1.51 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and $4.76 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. The sealing treatment can improve the corrosion resistance of 7050 aluminum alloy hard anodic oxide film, and the sealing corrosion resistance of dichromate is better than that of boiling water.

KEY WORDS: 7050 aluminum alloy; hard anodic oxide film; chromate seal; boiling water closed; tropical marine atmospheric environment; corrosion resistance

7050 铝合金属于高强度可热处理铝合金, 具有较高的强度、优异的抗剥蚀和应力腐蚀断裂性能, 在航空领域应用广泛, 常被用于飞机机体承力结构件, 如机翼蒙皮、机身框架、舱壁等。航空领域的 7050 铝合金零部件往往暴露在外界环境中, 直接经受外界腐蚀介质的侵蚀, 尤其当航空装备在海洋环境下服役时, 高温、高湿和高盐雾对 7050 铝合金的腐蚀影响十分严重。

目前, 国内外对高强铝合金耐蚀性能的研究热点集中在 2 个方面:

1) 研究提升铝合金耐蚀性能的工艺技术。如通过优化改进热处理工艺条件, 改善其微观组织结构, 提升自身的耐蚀性^[1-4]; 或通过制备阳极氧化膜、微弧氧化膜等防护层, 提升其阻挡腐蚀性粒子侵蚀的能力^[5-9]。

2) 采用实验室加速试验或自然环境暴露试验, 研究铝合金的力学性能变化规律^[10-14], 考核、评价、分析研究其腐蚀机理、规律等^[15-17]。

以往, 研究人员更多采用实验室加速试验或电化学试验来研究铝合金的耐蚀性能, 但这些方式不能真实反映铝合金在服役自然环境下的耐蚀性能变化规律。因此, 更多学者逐步关注铝合金在自然环境下的腐蚀性能研究。

苏艳等^[18-20]系统研究了 7B04-T6 铝合金、5A90 铝锂合金及 7B50 铝合金在海洋大气环境下的腐蚀行为规律, 发现 7B04-T6 铝合金的耐蚀性差, 表现为点蚀—晶间腐蚀—剥层腐蚀的演变; 5A90 铝锂合金腐蚀过程不符合幂函数规律, 微观表现出晶界和晶粒内部同时发生腐蚀的现象, 晶间腐蚀不明显; 7B05 铝

合金在微观上均表现为点蚀和晶间腐蚀的混合腐蚀, 具有明显的晶间腐蚀和剥蚀倾向。杨小奎等^[21-22]研究了 7050 铝合金和 6061 铝合金在乡村和海洋大气环境下的腐蚀行为, 发现腐蚀动力学遵循幂函数规律, 且在海洋大气环境中表现出非常强的腐蚀敏感性。张晓云等^[23]系统地研究了高强度铝合金在海洋环境中的应力腐蚀行为, 发现 2A12、7A04、7475 铝合金在海洋环境中具有较高的应力腐蚀敏感性。

7050 铝合金在热带海洋大气环境的耐蚀性能直接影响其服役性能, 但目前对于 7050 铝合金硬质阳极氧化膜在实际服役自然环境的腐蚀行为、耐蚀性能衰退规律的研究还不够充分, 还缺乏系统性。本文通过开展实验室多因素组合循环模拟试验与热带海洋大气环境暴露试验, 结合腐蚀外观、电化学性能, 对比研究了不同封闭工艺下的 7050 铝合金硬质阳极氧化膜在热带海洋大气的耐蚀性能, 阐述了硬质阳极氧化膜封闭处理提升耐蚀性的机理, 以期为 7050 铝合金在热带海洋大气环境应用、腐蚀防护设计及新型铝合金研发提供一定的腐蚀数据支撑。

1 试验

1.1 材料

试验用材料为 7050 超硬铝, 化学成分见表 1, 试样尺寸为 $100 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。

1.2 试样制备

7050 铝合金硬质阳极氧化膜制备溶液配方:

表 1 7050 铝合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of 7050 aluminum alloy

材质	生产厂家	化学成分								
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7050	西南铝业	<0.05	0.067	1.91	<0.05	2.11	<0.02	5.51	0.054	余量

180.0 g/L 硫酸+12.0 g/L 硫酸铝+15.0 g/L 丙三醇; 制备工艺条件: 溶液温度为 $-5\sim-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为 2.5 A/dm^2 , 时间为 70 min, 最终膜层厚度约为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。

硬质阳极氧化膜制备完成后, 对其进行封闭与不封闭处理。封闭处理分为沸水封闭处理与铬酸盐封闭处理 2 类。未封闭处理的硬质阳极氧化膜试样制备完成后, 经水洗、烘干处理。沸水封闭的试样浸泡沸水中封闭处理 30 min。铬酸盐封闭的工艺条件: 在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $10\text{ g/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中浸泡 7 min, 取出水洗、晾干。试验样品分为 3 类, 见表 2。

1.3 方法

热带海洋大气环境暴露试验按照 GB/T 3681—2011 进行, 试验地点为海南万宁试验站, 该地区为典型的高温、高湿、高盐雾的热带海洋大气环境气候。

表 3 实验室组合加速试验方法
Tab.3 Laboratory combined accelerated test method

步骤	试验名称	试验条件	时间
1	湿热试验	试验温度为 $(47\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试验相对湿度为 $96\%\pm 2\%$	72 h
2	温度冲击试验	试验温度及时间为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$; 取出后, 用室温去离子水冲洗, 降至室温保持 1 h	重复 3 次
3	盐雾试验	5%NaCl 溶液, 沉淀量为 $(1\sim 2)\text{ mL}/(80\text{ cm}^2\cdot\text{h})$, pH 为 6.5~7.2, 温度为 $(35\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$	72 h

1) 目测检查, 试验件表面的宏观腐蚀现象采用 NiKon D50 数码相机进行拍照记录, 参照 GB/T 6461—2002《金属基体上金属和其他无机覆盖层 经腐蚀试验后的试样和试件的评级》对外观进行评级。

2) 采用带 INCA OXFORD 能谱仪的 QUANTA200 型环境扫描电子显微镜观察试样的腐蚀产物成分。

3) 电化学性能测试采用经典三电极体系: 参比电极 (RE) 为饱和甘汞电极; 辅助电极 (CE) 为大面积铂电极; 研究电极 (WE) 为待测试样, 其有效面积为 3.14 cm^2 。采用 3.5 mol/L NaCl 溶液作为腐蚀测试溶液。测试前, 采用清水冲洗试样表面, 去除试样表面附着的沙尘、盐粒等物质, 然后进行电化学性能测试。

采用 M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器的 PAR 电化学系统测量极化曲线与电化学阻抗谱。电化学性能测试前, 先将试样在 NaCl 溶液中浸泡 30 min, 使其达到开路电位。电化学阻抗谱测试扰动信号的幅度为 5 mV , 测量频率范围为 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ 。电化学阻抗谱测试结束后进行极化曲线测试, 扫描频率为 0.5 mV/s 。测试数据采用 ZsimpWin3.20 软件进行处理分析。

2 结果及分析

2.1 外观

3 类试样经 5 周期实验室多因素组合循环试验后

表 2 试样分类
Tab.2 Sample classification

样品编号	制备方式
A	硬质阳极氧化膜+不封闭处理
B	硬质阳极氧化膜+沸水封闭
C	硬质阳极氧化膜+铬酸盐封闭

材料暴露方向正面朝南, 与水平倾角为 45° 。本次试验暴露 3 个周期, 分别为 3、6、12 个月, 每个月取样进行性能检测。

实验室多因素组合循环试验方法见表 3 (1 个周期的实验内容), 按照表 3 所述试验步骤, 重复进行 5 个周期。实验设备包括 EX14023-HE 高低温潮湿试验箱、DGT205BF 高温试验箱、FY-10E 盐雾试验机。

的宏观形貌如图 1 所示, 外观评级见表 4。未封闭处理的 A 试样在第一循环试验周期后, 表面即出现明显的白色腐蚀产物; 5 周期循环试验结束后, 白色腐蚀产物所占面积达到 15%左右。沸水封闭处理的 B 试样与铬酸盐封闭处理的 C 试样的耐蚀性明显优于 A 试样。经 5 周期循环试验后, B 试样表面出现极少量的白色腐蚀产物, C 试样未发现腐蚀产物。3 类试验均发生较严重的外观变色行为。总体来看, 试样的耐蚀性排序为 C 试样>B 试样>A 试样。

3 类试样在海南万宁试验站户外大气暴露 1 a 后的宏观形貌如图 2 所示。从图 2 中可以看出, A 试样表面布满了白色腐蚀产物, B、C 试样表面几乎没有腐蚀产物生成, 表明 B、C 试样的耐蚀性要明显优于 A 试样。通过实验室多因素组合加速试验与自然环境户外暴露试验结果表明, 封闭处理可以有效提升铝合金硬质阳极氧化膜的耐蚀性能。

2.2 腐蚀产物

图 3 与表 4 分别为图 2 中 A 试样表面腐蚀产物的微观形貌与腐蚀产物成分。从图 3 中可以看出, 腐蚀产物呈疏松颗粒状, 表面存在较多微观裂纹, 腐蚀产物中含 O、Al、Cl、Na、Ca、C 元素。万宁试验站是高温、高湿、高盐雾热带海洋大气腐蚀环境, 样品暴露位置近海, 较高浓度的盐分悬浮于大气中, 在高湿的环境下, 混合了盐分的沙石、灰尘粘附于金属表面, 因此在腐蚀产物中可以检测到 Ca 等元素。



a 参比样与 A 试样 b 参比样与 B 试样 c 参比样与 C 试样

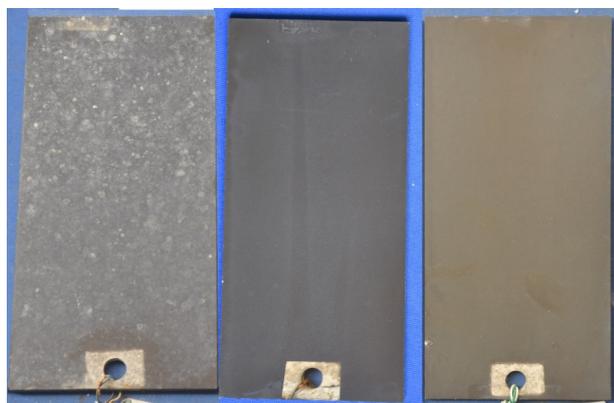
图 1 试样 5 周期实验室加速试验后与参比样外观对比照

Fig.1 Appearance of samples after laboratory accelerated test: a) reference sample and sample A; b) reference sample and sample B; c) Reference sample and sample C

表 4 试样实验室加速试验后外观评级

Tab.4 Appearance rating of samples after laboratory accelerated test

试样	第 1 循环		第 5 循环	
	等级	外观现象	等级	外观现象
A	5/2xA	2.5%白色腐蚀产物, 25%变色	2/0xA	15%白色腐蚀产物, 85%变色
B	9/9sA	0.1%白色腐蚀产物, 0.1%变色	9/0xA	0.1%白色腐蚀产物, 99.9%变色
C	10/0sA	60%变色	10/0sA	100%变色



a A 试样 b B 试样 c C 试样

图 2 在万宁试验站户外暴露 1 a 后试样外观
Fig.2 Appearance of samples after outdoor exposure of Wanning test station: a) sample A; b) sample B; c) sample C

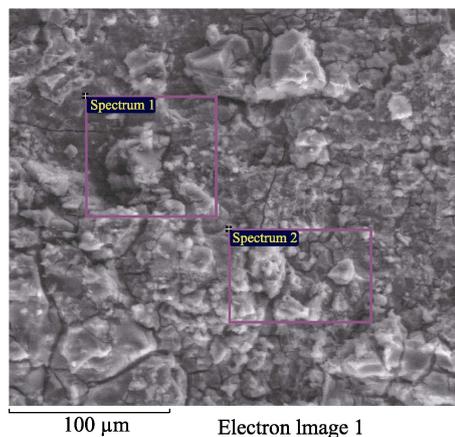


图 3 A 试样万宁试验站户外暴露 1 年腐蚀产物微观形貌
Fig.3 Micromorphology of corrosion products of sample A exposed outdoor for one year at Wanning test station

表 5 图 3 区域能谱分析结果

Tab.5 The energy spectrum analysis results of the box region in Fig. 3

区域编号	C	O	Na	Al	Cl	Ca	%
区域 1	0.51	64.57	0.64	29.89	2.74	1.65	
区域 2	0.61	64.17	0.74	29.09	2.63	2.76	

2.3 电化学性能

试样在南海万宁试验站不同暴露周期下的极化曲线如图 4 所示, 其电化学性能参数见表 6。从图 4

中可以看出, 不封闭处理的 A 试样随暴露时间的延长, 自腐蚀电位持续下降, 自腐蚀电流密度增大, 表明耐蚀性能持续下降; 封闭处理的 B、C 试样, 暴露 3 个月的自腐蚀电位>暴露 12 个月的自腐蚀电位>暴

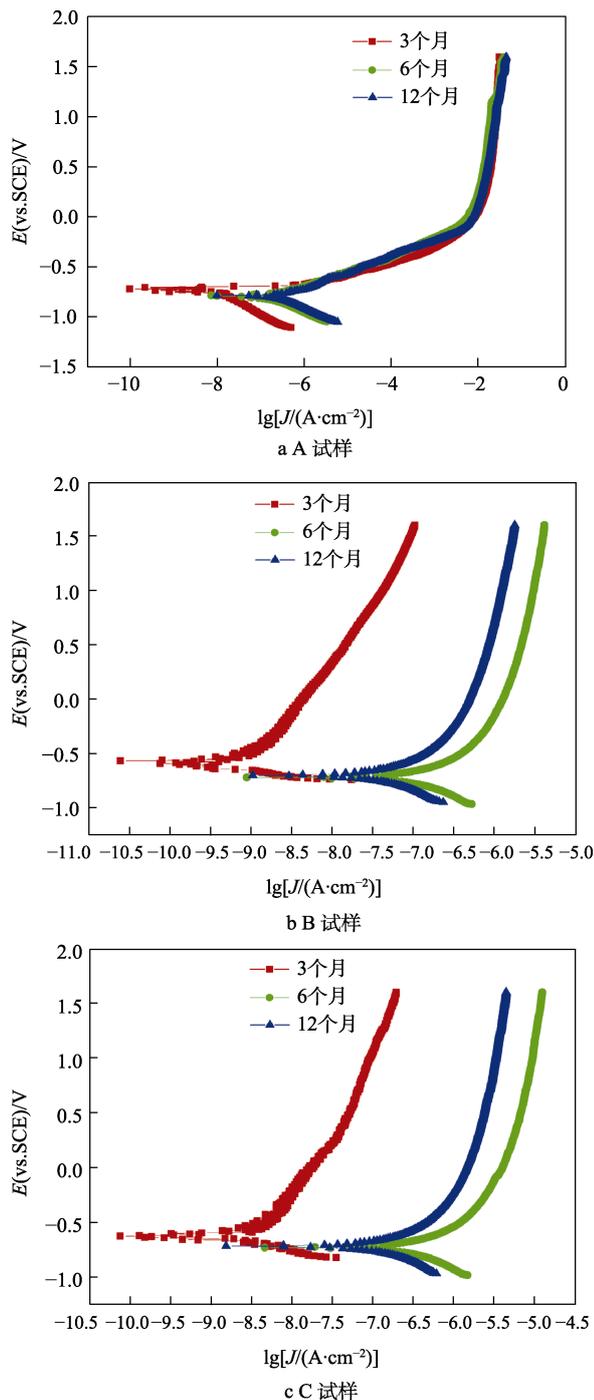


图 4 试样万宁试验站户外暴露后的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of Wanning test station after outdoor exposure: a) sample A; b) sample B; c) sample C

露 6 个月的自腐蚀电位, 暴露 6 个月的自腐蚀电流密度 > 暴露 12 个月的自腐蚀电流密度 > 暴露 3 个月的自腐蚀电流密度, 即 B、C 试样暴露 12 个月后的耐蚀性能优于暴露 6 个月的耐蚀性能。分别对比 3 类试样不同暴露时间的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度, 可以得出 C 类试样的自腐蚀电位比 A、B 类试样偏正, 自腐蚀电流密度最低, 表明 C 类试样在热带海洋大气环境条件下的耐蚀性能最好, A 类试样耐蚀性能相对较

差。通过分析可以得出, 不同封闭处理的 7050 铝合金硬质阳极氧化膜在热带海洋大气环境条件下的耐蚀性能从高到低排序为铬酸盐封闭、沸水封闭、不封闭。

由于铝合金硬质阳极氧化膜层的耐蚀性能与其电化学交流阻抗测试的数据有着明显的关系^[23], 因此采用电化学阻抗谱表征并分析不同试样暴露不同时间的耐蚀性能变化规律。图 5 为 3 类试样不同暴露时间的交流阻抗谱曲线 Nyquist 曲线和 Bode 图。从图 5a 中可以看出, A 试样随暴露时间的延长, 阻抗谱弧度逐渐缩小, 表明 A 试样的耐蚀性持续下降; 而 B、C 试样出现明显的反常现象, 试样暴露 12 个月的阻抗谱弧度要大于暴露 6 个月的弧度, 表明 B、C 试样暴露 12 个月的耐蚀性能反而优于暴露 6 个月。为进一步分析其耐蚀机理, 分别采用图 6 所示的等效电路对电化学阻抗谱数据进行拟合, 表 7 为等效电路拟合后获取的电化学参数。

图 6 中, R_s 代表溶液电阻, Q_0 代表整体膜层的电容行为。图 6a 中, R_1 代表孔隙溶液电阻, Q_1 代表孔隙溶液与阻挡层界面双电层行为, R_2 代表孔隙下的阻挡层电阻。图 6b 与图 6c 中, R_1 代表孔隙封闭产物/腐蚀产物的电阻行为, Q_1 代表封闭产物/腐蚀产物的电容行为, R_2 代表阻挡层的电阻, Q_2 代表阻挡层的电容。图 6c 中, R_w 代表电化学反应离子的传输行为。 Z_Q 为常相位角元件 Q 的阻抗, 定义见式 (1), $0 < n < 1$ 。 Q 有 2 个常数: 一个是参数 Y , 单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$; 另一个是弥散系数 n 。当 $n=1$ 时, Q 相当于一个纯电容; $n=0$ 时, 相当于一个纯电阻; $n=-1$ 时, 相当于一个电感^[24]。

$$Z_Q = \frac{1}{Y(j\omega)^n} \tag{1}$$

A 试样采用图 6a 等效电路拟合; B 试样暴露 3、6 个月采用图 6b 等效电路拟合, 暴露 12 个月采用图 6c 等效电路拟合; C 试样采用图 6c 等效电路拟合。从图 5 电化学阻抗谱图与拟合曲线对比可得, 采用图 6 所示等效电路可以很好地模拟暴露不同时间试样的电化学行为。从表 7 中可以看出, B 试样暴露 12 个月的 R_1 、 R_2 值均大于暴露 6 个月的 R_1 、 R_2 值, 表明耐蚀性能出现变好的趋势, 且暴露 12 个月出现反应离子扩散转移的 Warburg 阻抗, 表明沸水封闭与腐蚀产物阻碍了电化学反应离子的传输转移。C 试样暴露 3 个月的 R_1 与 R_2 量值为 A、B 试样暴露 3 个月 R_1 与 R_2 量值的 2~3 倍, 且暴露 6 个月、12 个月的 R_1 与 R_2 值均大于 A、B 试样的相应值。C 试样暴露 6 个月的 R_1 值与 R_2 值相比暴露 3 个月, 出现一个大幅度的下降, 表明耐蚀性能降低明显; 而继续暴露 6 个月, 其 R_1 值与 R_2 值反而大于暴露 6 个月, 耐蚀性能出现反常增大。

表6 极化曲线获取的电化学性能参数
Tab.6 Electrochemical parameters obtained from polarization curves

试样	暴露时间/月	E_{corr}/mV	$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	阳极斜率/[mV/(°)]	阴极斜率/[mV/(°)]
A	3	-725.20	7.67×10^{-2}	123.6	-239.51
	6	-809.12	1.80×10^{-1}	151.1	-207.94
	12	-814.88	3.07×10^{-1}	171.77	-203.84
B	3	-672.37	3.03×10^{-3}	1047.81	-148.68
	6	-722.14	2.64×10^{-1}	304.78	-336.98
	12	-717.86	1.77×10^{-1}	346.79	-325.37
C	3	-625.00	2.11×10^{-4}	248.94	-70.43
	6	-718.02	9.55×10^{-2}	327.16	-325.01
	12	-703.33	3.82×10^{-2}	337.92	-318.52

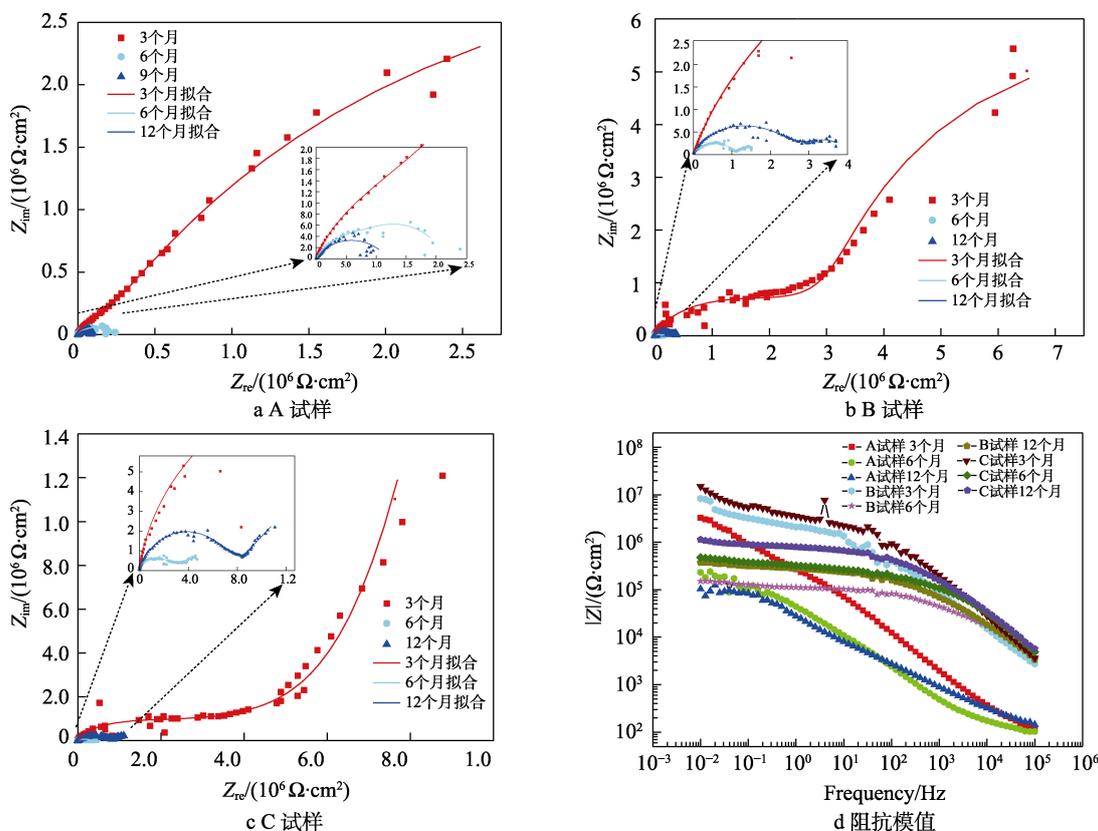
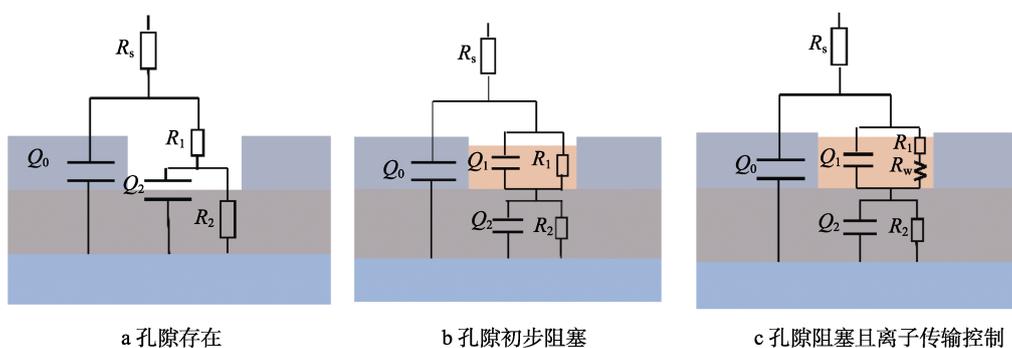


图5 试样万宁试验站户外暴露后的电化学阻抗谱曲线及拟合曲线

Fig.5 EIS and fitted results for different samples of Wanning test station after outdoor exposure: a) sample A; b) sample B; c) sample C; d) impedance modulus



a 孔隙存在

b 孔隙初步阻塞

c 孔隙阻塞且离子传输控制

图6 电化学阻抗谱曲线拟合等效电路

Fig.6 Equivalent circuits used to model the EIS data of different samples: a) pore exists; b) pore is initially blocked; c) pore is blocked and ion transport is controlled

表 7 电化学阻抗谱等效电路拟合数据
Tab.7 Impedance parameters derived from EIS diagram

编 号	试验时 间/月	$R_0/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_0		R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1		W	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2	
			$Y/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n		$Y/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n			$Y/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n
A	3	8.520	5.103×10^{-7}	0.785	3.727×10^5				8.691×10^6	1.163×10^{-6}	0.675
	6	9.577	5.217×10^{-6}	0.686	1.581×10^5				5.885×10^4	3.903×10^{-5}	1
	12	9.718	6.937×10^{-6}	0.578	1.032×10^4				1.102×10^5	2.507×10^{-6}	0.848
B	3	2.130×10^2	1.025×10^{-8}	0.789	9.808×10^6	2.504×10^{-6}	1		4.905×10^6	1.470×10^{-7}	0.274
	6	9.148×10^{-2}	2.804×10^{-7}	0.449	1.205×10^5	2.761×10^{-10}	1		3.801×10^4	9.339×10^{-5}	0.885
	12	1.004×10^{-2}	2.099×10^{-20}	0.163	2.756×10^5	7.652×10^{-10}	0.938	1.250×10^{-7}	1.381×10^5	1.614×10^{-5}	0.514
C	3	6.457×10^2	1.243×10^{-9}	0.922	2.064×10^{14}	1.933×10^{-7}	0.143	9.449×10^{-9}	1.066×10^{16}	1.479×10^{-6}	0.979
	6	2.325×10^2	2.500×10^{-7}	0.358	2.828×10^5	1.809×10^{-9}	0.800	1.507×10^{-5}	3.533×10^5	4.687×10^{-10}	0.965
	12	1.694×10^{-2}	4.545×10^{-8}	0.519	2.270×10^6	3.250×10^{-8}	1	1.023×10^{-5}	8.189×10^5	4.250×10^{-10}	0.953

采用电化学阻抗谱中低频部分（即频率为 0.01 Hz 处）的阻抗模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 作为表征铝合金膜层在热带海洋大气环境户外暴露过程中的耐蚀性能指标,各试样的阻抗谱模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 见表 8。从图 5d 与表 8 中可以看出,随试验样板在万宁试验站暴露试验时间的增长,A 试样的阻抗模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 逐步降低,说明其防护性能在逐步降低;B、C 试样阻抗模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的变化趋势相同,均为暴露 3 个月 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}} >$ 暴露 12 个月 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}} >$ 暴露 6 个月 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 。分别对比 3 类试样不同暴露时间的的阻抗模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 数据,发现不同处理后试样的耐蚀性能为铬酸盐封闭 $>$ 沸水封闭 $>$ 不封闭,与电化学阻抗谱 Nyquist 曲线、拟合数据、极化曲线的得出的防护性能变化趋势一致。

表 8 阻抗谱模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$

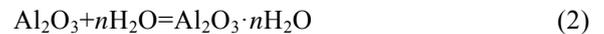
Tab.8 The energy spectrum analysis results of the box region in Fig. 3

编号	暴露时间/月	$ Z _{0.01 \text{ Hz}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
B	3	8.29×10^6
	6	3.70×10^5
	12	1.51×10^5
C	3	1.49×10^7
	6	1.13×10^6
	12	4.76×10^5
A	3	3.26×10^6
	6	2.32×10^5
	12	1.04×10^5

2.4 分析

7050 铝合金硬质阳极氧化膜主要由 2 部分组成,内层为阻挡层,较薄、致密、电阻高;外层为多孔层,较厚、疏松多孔,电阻低^[25-26],如图 7 所示。如果不进行封闭处理,在热带海洋大气环境下,腐蚀性粒子较容易通过多孔层,穿透阻挡层,与铝基材发生腐蚀反应,生成白色腐蚀产物,并逐渐通过孔洞扩散到表面。

对硬质阳极氧化膜进行沸水封孔过程中,会有水合氧化铝生成,如式(2)所示。



当 $n=1$, 形成一水合氧化铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 时,其体积增加约 33%; 当 $n=3$ 时,形成三水合氧化铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 其体积增大几乎 100%, 体积膨胀使膜孔封闭, 是一种机械式封闭。

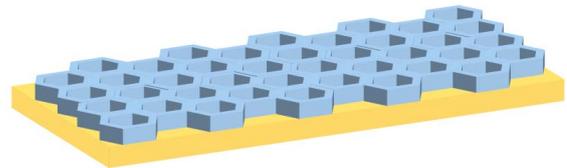
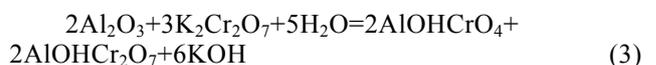


图 7 铝合金硬质阳极氧化膜

Fig.7 Diagram of hard anodizing film on aluminum alloy

较高的温度下,氧化膜和孔壁的氧化铝与具有强氧化性的重铬酸钾溶液发生化学反应,如式(3)所示,生成碱式铬酸铝或碱式重铬酸铝。这种氧化膜的水化作用使膜体积增大,封闭了孔隙,是一种产物封孔与钝化膜共同作用,提高了硬质阳极氧化膜的耐蚀性能。



对铝合金硬质阳极氧化膜进行封闭处理,是提高其耐蚀性能的有效方法。通过试验数据可知,B、C 试样的耐蚀性要明显优于 A 试样,且在万宁试验站暴露 12 个月后,其耐蚀性反而优于暴露 6 个月。这是由于生成的腐蚀产物进一步阻塞了微孔,腐蚀产物不易扩散,阻止了腐蚀粒子的渗入,略微提升了其耐蚀性能。

3 结论

1) 7050 铝合金硬质阳极氧化膜层实验室多因素组合循环模拟试验与万宁热带海洋大气环境暴露试

验耐蚀性能结果一致,均为不封闭处理表面出现大量白色腐蚀产物,而封闭处理的表面无明显腐蚀发生。

2) 7050 铝合金硬质阳极氧化膜封闭处理能极大提升膜层的耐蚀性能,耐蚀性能排序为重铬酸盐封闭>沸水封闭>不封闭。这是由于封闭生成的产物能使体积增大,封闭了硬质阳极氧化膜的多孔层,有效阻止腐蚀粒子的渗入。

3) 在万宁试验站户外暴露的重铬酸盐封闭与沸水封闭试样耐蚀性能变化规律一致,均为先降低,然后略微增高。

参考文献:

- [1] 陈焯,刘志义,赵娟刚,等.时效处理对7050锻造铝合金微观组织及性能的影响[J].矿冶工程,2019,39(5):129-132.
CHEN Ye, LIU Zhi-yi, ZHAO Juan-gang, et al. Effects of Multi-Stage Aging on Microstructure and Properties of 7050 Forged Aluminum Alloys[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(5): 129-132.
- [2] 王磊,易幼平,黄始全,等.固溶前深冷变形处理对7050铝合金组织和性能的影响[J].材料导报,2019,33(20):3467-3471.
WANG Lei, YI You-ping, HUANG Shi-quan, et al. Effect of Cryogenic Deformation Treatment before Solid Solution on Microstructure and Properties of 7050 Aluminum Alloy[J]. Materials Reports, 2019, 33(20): 3467-3471.
- [3] 李海,韦玉龙,王芝秀.固溶处理温度对峰值时效7050铝合金晶间腐蚀敏感性的影响[J].中国有色金属学报,2019,29(10):2225-2235.
LI Hai, WEI Yu-long, WANG Zhi-xiu. Effect of Solution-Treating Temperature on Intergranular Corrosion of Peak-Aged 7050 Al Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(10): 2225-2235.
- [4] HOU Wen-rong, JI Wei-bin, ZHANG Zhi-hao, et al. The Effect of Homogenization Temperature on the Corrosion Resistance of Extruded 7050 Al-Alloy Bars[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(3): 635-640.
- [5] 钱建才,邹洪庆,马春华,等.封闭处理对铝合金硬质阳极氧化膜防护性能的影响研究[J].装备环境工程,2019,16(12):80-85.
QIAN Jian-cai, ZOU Hong-qing, MA Chun-hua, et al. Effects of Sealing Treatment on Protective Properties of Hard Anodic Oxide Coatings on Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(12): 80-85.
- [6] 宗琦,宋仁国,花天顺,等.稀土铈掺杂石墨烯对7050铝合金微弧氧化膜层结构与性能的影响[J].中国有色金属学报,2020,30(4):782-792.
ZONG Yu, SONG Ren-guo, HUA Tian-shun, et al. Microstructure and Properties of Rare Earth CeO₂-Doped Graphene Composite Coatings Prepared by MAO on AA7050[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 782-792.
- [7] FADAEI H, JAVIDI M. Investigation on the Corrosion Behaviour and Microstructure of 2024-T3 Al Alloy Treated via Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 604: 36-42.
- [8] 庄俊杰,张晓燕,孙斌,等.微弧氧化对7050铝合金腐蚀行为的影响[J].工程科学学报,2017,39(10):1532-1539.
ZHUANG Jun-jie, ZHANG Xiao-yan, SUN Bin, et al. Microarc Oxidation Coatings and Corrosion Behavior of 7050 Aluminum Alloy[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(10): 1532-1539.
- [9] 詹中伟,张安琴,孙志华,等.7050-T7451铝合金阳极氧化膜在模拟舰载环境下的腐蚀行为及疲劳性能衰减研究[J].电镀与涂饰,2022,41(1):72-76.
ZHAN Zhong-wei, ZHANG An-qin, SUN Zhi-hua, et al. Study on Corrosion Behavior of Anodized 7050-T7451 Aluminum Alloy and Deterioration of Its Fatigue Properties under Simulated Shipborne Environment[J]. Electroplating & Finishing, 2022, 41(1): 72-76.
- [10] 徐星辰,刘道新,奥妮,等.7B50-T7751铝合金在模拟海洋环境中的力学性能退化行为[C]//2017第四届海洋材料与腐蚀防护大会论文集.北京:中国腐蚀与防护学会,2017.
XU Xing-chen, LIU Dao-xin, AO Ni, et al. Mechanical Property Degradation Behavior of 7B50-T7751 Aluminum Alloy in Simulated Marine Environment[C]//Proceedings of 2017 4th Marine Materials Corrosion and Protection Conference. Beijing: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017.
- [11] XU Xing-chen, LIU Dao-xin, ZHANG Xiao-hua, et al. Mechanical and Corrosion Fatigue Behaviors of Gradient Structured 7B50-T7751 Aluminum Alloy Processed via Ultrasonic Surface Rolling[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 40: 88-98.
- [12] 陈跃良,卞贵学,衣林,等.腐蚀和疲劳交替作用下飞机铝合金疲劳性能及断裂机理研究[J].机械工程学报,2012,48(20):73-79.
CHEN Yue-liang, BIAN Gui-xue, YI Lin, et al. Research on Fatigue Characteristic and Fracture Mechanics of Aluminum Alloy under Alternate Action of Corrosion and Fatigue[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(20): 73-79.
- [13] 宫玉辉,刘铭,张坤,等.不同腐蚀环境对7475-T7351铝合金疲劳性能及裂纹扩展速率的影响[J].材料工程,2010,38(9):71-73.
GONG Yu-hui, LIU Ming, ZHANG Kun, et al. Effects of Different Corrosion Environments on Fatigue Property and Crack Growth Rate in 7475-T7351 Aluminum Alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, 38(9): 71-73.
- [14] 张晓君,宋绪丁,上官晓峰.盐雾腐蚀对7475铝合金疲劳寿命的影响[J].热加工工艺,2013,42(4):46-49.

- ZHANG Xiao-jun, SONG Xu-ding, SHANGGUAN Xiao-feng. Effect of Salt Spray Corrosion on Fatigue Life of 7475 Al Alloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(4): 46-49.
- [15] SUN Shuang-qing, ZHENG Qi-fei, LI De-fu, et al. Long-Term Atmospheric Corrosion Behaviour of Aluminium Alloys 2024 and 7075 in Urban, Coastal and Industrial Environments[J]. Corrosion Science, 2009, 51(4): 719-727.
- [16] WANG B B, WANG Z Y, HAN W, et al. Atmospheric Corrosion of Aluminium Alloy 2024-T3 Exposed to Salt Lake Environment in Western China[J]. Corrosion Science, 2012, 59: 63-70.
- [17] 赵全成, 罗来正, 黎小锋, 等. 两种典型大气环境下 7A85 铝合金的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(7): 70-75.
ZHAO Quan-cheng, LUO Lai-zheng, LI Xiao-feng, et al. Corrosion Behavior of 7A85 Aluminum Alloy in Two Typical Atmospheric Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(7): 70-75.
- [18] 苏艳, 肖勇, 苏虹, 等. 7B04-T6 铝合金微观组织及其对腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 458-462.
SU Yan, XIAO Yong, SU Hong, et al. Effect of Microstructure on Corrosion Behavior of 7B04-T6 Aluminum Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(6): 458-462.
- [19] 苏艳, 张伦武, 钟勇. 5A90 铝锂合金显微组织及海洋大气环境腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(3): 260-266.
SU Yan, ZHANG Lun-wu, ZHONG Yong. Marine Atmospheric Corrosion Behavior of 5A90 Al-Li Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(3): 260-266.
- [20] 钟勇, 苏艳, 罗来正, 等. 四种典型大气环境下 7B50 铝合金的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(11): 143-150.
ZHONG Yong, SU Yan, LUO Lai-zheng, et al. Corrosion Behavior of 7B50 Aluminum Alloy in Four Typical Atmospheric Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(11): 143-150.
- [21] 杨小奎, 张伦武, 胡滨, 等. 7475 高强铝合金在海洋和乡村大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 262-267.
YANG Xiao-kui, ZHANG Lun-wu, HU Bin, et al. Corrosion Behavior of 7475 High-Strength Aluminium Alloy in Marine and Rural Atmosphere Environments[J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 262-267.
- [22] YANG X K, ZHANG L W, ZHANG S Y, et al. Properties Degradation and Atmospheric Corrosion Mechanism of 6061 Aluminum Alloy in Industrial and Marine Atmosphere Environments[J]. Materials and Corrosion, 2017, 68(5): 529-535.
- [23] 张晓云, 孙志华, 刘明辉, 等. 环境对高强度铝合金应力腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 354-362.
ZHANG Xiao-yun, SUN Zhi-hua, LIU Ming-hui, et al. Influence of Different Environments on Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(6): 354-362.
- [24] 钱苗根. 现代表面技术[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2016.
QIAN Miao-gen. Modern Surface Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2016.
- [25] 赵旭辉. 铝阳极氧化膜的电化学阻抗特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
ZHAO Xu-hui. Study of Electrochemical Impedance Spectroscopy on Anodized Aluminum Alloys[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [26] SAEEDIKHANI M, JAVIDI M, VAFAKHAH S. Anodizing of 2024-T3 Aluminium Alloy in Electrolyte of Sulphuric- Boric-Phosphoric Mixed Acid Containing Cerium Salt as Corrosion Inhibitor[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2017, 27(3): 711-721.

责任编辑: 刘世忠