

硫酸体系下铝合金阳极氧化膜耐蚀性研究

李云川

贵州航天林泉电机有限公司 贵州 贵阳 550081

【摘要】：铝合金在硫酸阳极氧化处理中形成多孔氧化膜，在腐蚀介质环境中易发生失效。关键在于膜层孔隙率较高及结构缺陷导致腐蚀介质快速渗透。通过优化硫酸电解液配比、调控电流密度与氧化时间、引入有机添加剂促进晶核均匀生长，并结合封孔处理提升膜层致密性与稳定性。改性后膜层结构更加均匀，腐蚀电流密度明显降低，耐蚀性能显著增强。

【关键词】：铝合金；硫酸阳极氧化；氧化膜；耐蚀性能；封孔处理

DOI:10.12417/2705-0998.26.10.027

引言

铝合金表面易在服役环境中发生电化学腐蚀，硫酸阳极氧化工艺可在其表面构筑氧化膜层以提升防护能力。然而该膜层通常呈现多孔结构，内部缺陷及孔道贯通现象使腐蚀介质易于扩散，导致防护稳定性降低。电解参数波动、膜层生长速率不均及后处理不足等因素进一步影响结构完整性。通过对氧化过程控制条件及膜层形成机制进行调控，可改善晶体排列方式及孔隙分布状态，从而提高整体结构致密程度，使材料在腐蚀环境中的稳定表现得到增强。

1 膜层腐蚀失效机理解析

1.1 孔隙结构影响路径

硫酸阳极氧化形成的氧化膜呈典型多级孔道结构，孔径分布呈现由外向内逐渐收敛的特征，孔壁区域常伴随非均匀生长界面与局部应力集中。孔隙连通性增强时，膜层内部形成纵深扩展通道，电解液残留与吸附水分在孔道内长期滞留，导致局部介电常数变化。膜层致密区与疏松区交替分布，使电子迁移路径复杂化，界面缺陷处易产生微尺度裂纹源。孔底区域的阻挡层厚度不均匀，进一步削弱整体绝缘特性，使膜层在服役环境中呈现结构敏感性增强特征，微观缺陷逐步演化为贯通型薄弱区。

1.2 腐蚀介质侵入路径

腐蚀介质在多孔氧化膜中的迁移主要依赖毛细渗透与扩散耦合作用，孔道内部电场梯度变化加速离子定向迁移。硫酸根与氯离子等活性阴离子在孔壁表面发生吸附富集，形成局部高浓度腐蚀环境^[1]。孔隙内液相滞留区促进离子交换过程，界面处水合反应持续进行，导致氧化铝网络结构逐渐疏松。介质沿孔道纵深方向扩散时，浓度梯度与电势差共同驱动穿透行为，使膜层由表及里发生连续性侵蚀，局部区域优先形成点蚀萌生条件。

1.3 电化行为演化规律

氧化膜在电化学环境中表现出典型半导体特性，界面处电荷分布不均引起局部电位差异，促使微区电偶体系形成。阻挡层在离子交换作用下逐渐变薄，电荷转移阻抗持续下降，钝化

能力减弱。膜层内部缺陷区域优先发生电子跃迁行为，诱导氧化铝溶解与再沉积过程交替出现。局部高场强区域加速 Al^{3+} 迁移，使膜/基体界面稳定性降低，电化学反应由扩散控制向活化控制转变，体系整体呈现非均匀失稳演化特征。

2 电解参数对膜层结构调控路径

2.1 硫酸浓度调节控制

硫酸浓度对阳极氧化膜的生成动力学与溶解平衡产生直接影响，在低浓度体系中，氧化反应速率受限，铝离子迁移与氧化铝生成过程趋于缓慢，膜层形成以致密阻挡层为主，但整体生长速率不足，界面扩展能力较弱；在较高浓度条件下，溶解作用增强，孔壁局部持续被刻蚀，形成较高孔隙率结构，导致膜层稳定性下降。浓度梯度变化会改变电解液离子强度与电导率，使电场分布发生重构，进而影响氧化膜生长均匀性。通过精确控制硫酸浓度范围，使氧化生成速率与化学溶解速率保持动态平衡，可促使孔径尺寸趋于均一化发展，同时提升阻挡层厚度连续性。浓度调控过程中，界面反应区的 Al^{3+} 扩散行为得到稳定约束，膜层内部缺陷生成概率降低，多尺度孔道结构趋于有序排列，为后续致密化提供结构基础。

2.2 电流密度控制策略

电流密度作为驱动阳极氧化反应的核心参数，直接决定氧化膜生成速率与微观组织演化路径。在低电流密度条件下，界面氧化反应较为缓和，电子迁移速率降低，氧化铝沉积过程呈现逐层堆积特征，有利于形成均匀致密的阻挡层结构，但孔道发育程度较低；在高电流密度作用下，局部电场强度显著增强，氧气析出与局部击穿现象加剧，导致孔壁生长与溶解过程同步加快，膜层内部应力集中区域增多^[2]。电流密度梯度调控通过分段加载方式，使氧化过程由初始成核阶段向稳定生长阶段过渡，实现孔结构均匀扩展与孔底阻挡层强化。电化学反应界面电荷分布在调控过程中趋于稳定，电子通量波动被抑制，从而减少局部缺陷生成概率，使膜层整体结构呈现有序生长状态。

2.3 氧化时间优化方案

氧化时间决定膜层生长厚度与微观结构演化程度，时间过短时，氧化反应未充分进行，膜层主要处于初级成核阶段，结

构连续性不足,阻挡层尚未完全形成,局部区域仍暴露于电解液环境中;时间过长则导致持续溶解与再生成过程叠加,孔壁不断扩展,结构逐渐粗化,局部区域出现过度腐蚀现象。通过时间分段控制机制,使氧化过程在成核、稳定生长与结构优化阶段之间实现有序衔接,可有效调节孔道深度与孔径分布状态。不同阶段时间配比对晶体排列方式与界面致密程度具有调控作用,使氧化铝网络结构逐渐由无序向有序转变。时间优化过程中,界面迁移速率与离子扩散路径保持协调状态,膜层厚度增长与结构稳定性实现同步演化,从而降低内部缺陷累积效应。

3 添加剂对膜层致密化促进方式

3.1 有机添加剂作用机制

有机添加剂在硫酸阳极氧化体系中通过界面吸附与电化学反应调控共同作用改变膜层生成路径,其分子结构中的极性基团可在铝/电解液界面形成定向吸附层,降低局部电流密度峰值分布,使氧化反应趋于均匀化发展。吸附膜的存在对铝离子溶出速率形成抑制效应,减缓孔壁局部溶解过程,从而控制孔径扩展速率。分子链在孔道内的空间占据效应对离子迁移路径产生阻隔作用,使电场分布更加平缓,减少局部击穿风险。部分有机分子可与 Al^{3+} 形成短寿命络合结构,改变氧化铝沉积动力学,使晶核生成密度提升。界面张力变化进一步优化气泡脱附行为,降低孔壁缺陷形成概率,促进连续致密膜层结构构建。

3.2 无机离子调控方式

无机离子在电解体系中通过电导率调节与竞争吸附机制影响氧化膜生长过程,特定阴离子在界面区域优先吸附后改变局部电荷分布状态,使电场强度在微区范围内重新分配。离子强度提升可增强溶液导电能力,但过高浓度会导致孔壁溶解速率上升,通过精细调控离子比例可实现氧化生成与溶解过程的动态平衡。部分阴离子参与膜层结构嵌入过程,改变氧化铝晶格排列方式,使膜层致密度增强^[3]。阳离子在界面迁移过程中影响阻挡层形成速率,促进 Al_2O_3 连续沉积。离子协同作用降低孔隙随机扩展趋势,使孔道呈现规则化排列特征,同时抑制局部电化学腐蚀活性点生成,提高整体结构稳定性。

3.3 晶粒细化形成机制

晶粒细化过程在阳极氧化膜形成阶段主要由高密度成核与受限生长机制共同驱动,界面初始反应区内大量晶核在短时间内同步生成,使氧化铝结构由粗大晶区转向纳米级分布状态。电场作用下的离子迁移速率提升促使成核位置均匀分布,抑制局部择优生长行为。晶粒尺寸缩减过程中,晶界数量显著增加,形成高密度界面网络结构,对腐蚀介质扩散路径产生强阻滞作用。快速成核阶段后,生长过程受到空间限制效应控制,使晶体生长方向趋于无序化,降低结构各向异性。氧化铝由非晶向微晶转变过程中缺陷逐步被钝化填充,内部空位减少,界

面结合能提升,整体膜层呈现高致密与高稳定协同结构特征。

4 封孔工艺强化耐蚀性能方法

4.1 热封处理强化方式

热封处理通过高温水合反应促进氧化膜孔道内部生成稳定水合氧化铝结构,实现孔隙封闭与界面致密化同步进行。在高温水环境中,孔壁 Al_2O_3 发生水合转变生成 $AlOOH$ 或 $Al(OH)_3$ 凝胶相,该过程伴随体积膨胀效应,使孔道逐渐收缩直至闭合。热能输入提高分子扩散速率,加速孔底残余电解质排出,降低腐蚀介质滞留概率。封孔过程中晶体重排行为增强,孔壁由疏松多孔结构向连续致密相转变,界面缺陷逐步被填充。热场作用下水分子渗透能力增强,使深层孔道同步发生水合反应,避免表层封闭而内部空洞残留现象。结构转化过程中晶界迁移速率提升,氧化铝网络由非晶态向稳定水合相演化,提升整体阻抗性能。孔道闭合后形成连续阻隔层,对离子扩散路径产生强抑制作用,使腐蚀反应界面电荷交换速率显著降低。

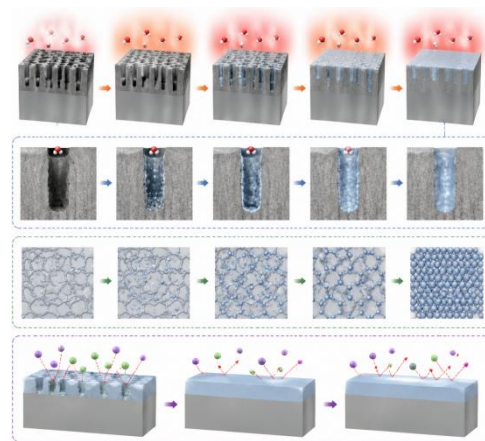


图1 热封处理下氧化膜多尺度演化过程

4.2 水合封孔处理路径

水合封孔依赖低温或中温水介质中持续水解反应,通过水分子与氧化铝表面羟基化作用实现孔壁结构重构。在水合环境中, Al_2O_3 表面发生逐步羟基化反应,形成氢氧键网络结构,使孔壁表面能降低并趋于稳定状态。水分子进入孔道后形成扩散层,促进内部残余酸性物质稀释与迁移,使孔内化学环境由强腐蚀性向中性过渡^[4]。水合产物在孔道内部逐渐沉积并填充空隙区域,形成连续凝胶状封闭层。该过程受温度梯度与扩散速率共同控制,孔道深度方向封闭进程呈现由表及里递进特征。界面水合反应强化了氧化膜的氢键结构密度,使膜层整体弹性模量提升,降低外界应力诱导裂纹扩展概率。孔隙结构在水合沉积作用下逐渐失去连通性,电解质渗透路径被切断,界面电学化学活性显著下降。

4.3 复合封孔技术应用

复合封孔技术通过多机制协同作用实现孔隙结构多级封

闭,其核心在于热作用、水合反应与化学沉积过程的叠加控制,使膜层内部形成梯度致密化结构。在复合体系中,初期阶段通过水合反应实现孔壁羟基化改性,使表面活性提升并为后续封闭反应提供反应位点。中期阶段热能作用加速孔道内部扩散过程,促进水合产物向深层渗透并实现体积填充。后期阶段化学沉积反应在孔内形成稳定氧化物沉积层,使残余微孔进一步闭合。多机制耦合作用下孔道结构由开放型逐步转化为闭合型网络,孔隙连通性被多层次阻断。界面结构在复合调控过程中形成致密梯度层,外层致密性较高,内层逐渐过渡至基体结构,实现应力缓冲与腐蚀阻隔双重效应。离子迁移路径在多级封闭作用下显著延长,电化学反应界面活性显著降低,使膜层整体稳定性与服役可靠性同步提升。

5 性能评估耐蚀表现对比分析

5.1 腐蚀电流测试方法

腐蚀电流测试基于电化学极化曲线测定体系,通过三电极体系构建稳定电化学环境,对阳极氧化膜在模拟腐蚀介质中的电流响应行为进行捕捉。扫描过程中电位逐步变化,电流密度随界面反应速率同步调整,腐蚀电位与自腐蚀电流密度作为关键参数用于表征膜层阻抗能力。Tafel 外推法用于提取腐蚀电流密度变化趋势,电流密度降低对应膜层致密性增强与电子传输受限程度提升。界面电荷转移过程受孔隙结构影响显著,低电流平台区延长说明钝化膜稳定性提高。动态极化曲线斜率变化反映氧化膜对阳离子迁移阻滞能力,阻抗谱特征可进一步揭示孔道结构连续性差异。测试数据与界面反应动力学模型结合,可实现膜层缺陷密度与腐蚀速率之间的定量关联分析。

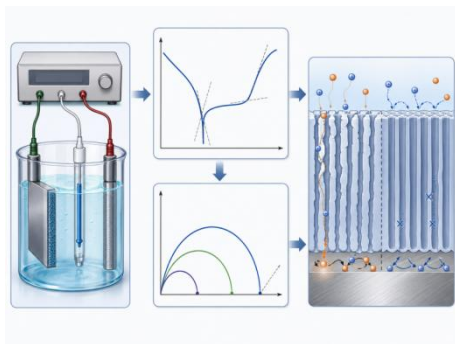


图2 阳极氧化膜腐蚀电化学行为多尺度分析示意图

参考文献:

- [1] 陈超.电刷镀硫酸阳极氧化工艺及性能研究[J].航空精密制造技术,2025,61(6):55-56+60.
- [2] 丁一,丁雪,张晓林,等.铝合金硼酸-硫酸阳极氧化膜性能研究[J].电镀与精饰,2024,46(9):19-25.
- [3] 曾燕平.铝合金阳极氧化膜无镍封孔工艺及性能研究[D].华南理工大学,2024.
- [4] 张晓林,李相强,丁一,等.纳米陶瓷铝合金硼酸-硫酸阳极氧化工艺性能的研究[J].电镀与精饰,2024,46(3):39-43.
- [5] 吕弛,张锰,岳珊,等.硫酸阳极氧化对 7A65 航空铝合金疲劳性能的影响[J].电镀与涂饰,2024,43(2):18-26.

5.2 盐雾实验对比分析

盐雾实验通过持续氯化钠雾化环境模拟长期海洋性腐蚀条件,膜层表面在高湿高盐耦合作用下发生离子侵入与局部电化学反应。氯离子优先吸附于膜层缺陷区域并诱导点蚀萌生,腐蚀扩展速率与孔隙连通性密切相关。膜层表面失效表现为局部起泡、剥落与腐蚀产物堆积,其分布密度反映结构完整性差异。致密膜层在盐雾环境中表现出较长诱导期,腐蚀扩展路径受阻,界面电解质渗透速率降低。腐蚀产物主要为氧化铝水合物与氯化铝复合相,其生成过程改变局部 pH 环境并加速局部溶解-再沉积循环^[5]。盐雾暴露时间与腐蚀面积增长曲线可用于评估膜层长期稳定性,腐蚀扩展均匀性降低说明孔道结构连续性被有效抑制。

5.3 微观形貌检测评价

微观形貌检测通过扫描电子显微镜观察膜层表面及截面结构特征,对孔径分布、孔壁完整性及缺陷形态进行多尺度分析。孔隙结构在高倍率下呈现不同程度的规则化与致密化特征,孔壁连续性增强表明氧化过程控制效果提升。截面图像用于判断阻挡层厚度均匀性及界面结合状态,致密区域表现为连续无明显裂隙结构。局部缺陷如微裂纹、孔洞聚集区与腐蚀通道可作为失效起始位置判定依据。元素分布分析进一步揭示腐蚀产物在膜层内部迁移路径,离子富集区域与孔隙结构高度相关。形貌演化规律结合腐蚀前后对比,可反映膜层结构稳定性变化趋势,纳米级结构均匀性提升对应整体耐蚀性能增强。

6 结语

硫酸体系下铝合金阳极氧化膜耐蚀性能提升依赖工艺参数协同调控与结构致密化演化机制,电解条件优化与封孔强化共同作用于膜层孔隙结构重构,使腐蚀介质迁移路径显著受限,界面电化学反应活性降低,整体防护稳定性增强。