

水滑石前驱法制备的Al-Li复合阳极氧化膜的性能

叶 皓, 赵旭辉, 左 禹, 熊金平, 赵景茂

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 利用水滑石前驱法在高纯铝表面引入Li元素, 然后通过阳极氧化在高纯铝表面制备Al-Li复合阳极氧化膜。采用XPS、XRD、SEM、极化曲线及电化学阻抗谱技术研究氧化膜的性能。结果表明: 通过水滑石前驱法能制备Al-Li复合阳极氧化膜, 膜中Li含量可达8%; 与纯铝氧化膜相比, 复合氧化膜更加致密; 无论是否封闭, Al-Li复合氧化膜在中性NaCl溶液中的耐蚀性都较纯铝氧化膜更好。

关键词: 锂; 水滑石; 阳极氧化膜; 铝; 腐蚀

中图分类号: TB 33; TG 146.21; TG 172

文献标识码: A

Properties of Al-Li anodic films by hydrotalcite precursor method

YE Hao, ZHAO Xu-hui, ZUO Yu, XIONG Jin-ping, ZHAO Jing-mao

(Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Lithium element was introduced into high purity aluminum by a hydrotalcite precursor method, and an amorphous Al-Li composite anodic film was obtained by anodizing. The methods of XPS, XRD, SEM, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to investigate the properties of the films. The results show that a composite Al-Li anodic film is obtained by the method, and Li content in the film is up to 8%. The composite film is more compact than the anodic film on pure aluminum. No matter sealing or not, in NaCl solution, the composite anodic film shows higher corrosion resistance than the anodic film on pure aluminum.

Key words: lithium; hydrotalcite; anodic film; aluminum; corrosion

铝及其合金的阳极氧化膜由一层较薄的阻挡层和较厚的多孔层构成, 具有多孔性、高硬度、高耐蚀性和绝缘性等性能, 这扩大了铝及其合金的用途。为了进一步改善氧化膜的耐蚀及力学等性能, 合金元素常常被引入以调整膜的组成和结构^[1-2], 制备复合阳极氧化膜。近年来, 人们发展了多种不同方法在铝合金表面以及氧化膜中引入其他元素, 如: 在电解液中加入抑制剂^[3], 溅射Mo、Zr、Ta和Nb等获得非晶态合金表面^[4-6], 阴极电沉积^[7-8], 离子注入Ti和Ni等^[9-10], 通过阳极氧化膜的封闭处理引入Ce和Mo等^[11]。

Li是铝合金中一种重要的增强元素^[12]。根据前人的研究, 在Al-Li合金的氧化过程中, 合金中固溶体中的锂原子能立即与形成的非晶态氧化铝膜结合, 据推测Li⁺向外迁移速度比Al³⁺快^[13]。Skeldon等^[14]研究了Al-Li合金氧化膜的结合强度性能。McCafferty^[4]研究了几种不同元素对铝在0.1 mol/L NaCl溶液中孔蚀电位的影响, 发现在铝表面, Li的引入降低了孔蚀电位, 并指出Zr、Ta和Si等离子(它们的氧化物的等电位点低于Al₂O₃的)引入将导致氧化膜负电性, 导致孔蚀电位升高。相反, Zn和Li等离子(它们的氧化物的等电位点

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571006)

收稿日期: 2006-09-20; 修订日期: 2007-04-02

通讯作者: 左 禹, 教授, 博士生导师, 博士; 电话: 010-64423795; 传真: 010-64434908; E-mail: zuoyu@mail.buct.edu.cn

高于 Al_2O_3 的)的引入导致孔蚀电位降低。这些研究主要是针对Al-Li合金,对Al-Li复合阳极氧化膜的电化学性能研究较少。

本文作者通过水滑石前驱法在高纯铝表面引入Li元素进而在铝合金表面制备Li/Al复合阳极氧化膜,并采用电化学测试技术(EIS)和表面分析手段(XRD, SEM和XPS)研究Al-Li复合阳极氧化膜的性能及Li元素的引入对阳极氧化膜微观结构的影响。

1 实验

1.1 试样制备

实验材料为高纯铝(99.999%),试样尺寸为 $25\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ 。首先,试样表面依次用不同等级的SiC水砂纸打磨(800[#]),去离子水冲洗,丙酮脱脂;接着,在50 g/L NaOH 溶液中室温除油3 min,去离子水冲洗,再在200 g/L HNO_3 中室温出光1 min,去离子水漂洗后冷风吹干;然后,在363 K下于0.1 mol/L Li_2SO_4 (pH=11.00)溶液中,浸泡不同时间,再取出在干燥器中室温放置24 h;最后,对试样进行阳极氧化处理,阳极氧化电流为 2 A/dm^2 (氧化电压为25~30 V),氧化液为200 g/L H_2SO_4 (98%)+20 g/L $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +15 g/L $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$,氧化温度291 K,氧化时间60 min。氧化膜厚度约30 μm 。为了比较,对未在 Li_2SO_4 (pH=11.00)溶液中浸泡的高纯铝试样在同样条件下进行氧化处理。

1.2 性能测试

采用传统三电极体系测试极化曲线和交流阻抗。氧化膜试样为工作电极(暴露面积约 0.5 cm^2),饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。测试仪器为273 A 恒电位仪及5210锁相放大器。测试溶液为1 mol/L NaCl (pH7),测试温度为 $(293\pm 2)\text{ K}$ 。交流阻抗测试频率范围为100 kHz~0.01 Hz,交流信号幅值10 mV。极化曲线测试扫描速率为0.66 mV/s。

用XRD测试膜的结构和晶形,用XPS(MICROLAB MK II)分析膜的表面成分,用场发射SEM观察氧化膜微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1所示为高纯铝试样在0.1 mol/L Li_2SO_4 中(pH

=11.00, 温度368 K)浸泡96 h后表面的XRD谱。从图1可以看出,在XRD谱中出现了许多Li-Al层状双羟基氧化物相(LHD)的特征峰^[15],表明在试样表面形成了Li-Al LDH。图2所示为在 Li_2SO_4 溶液中浸泡后再经过阳极氧化处理后试样表面的XRD谱。从图2可以看出,氧化膜呈非晶态,这说明Li的引入并未改变氧化膜的非晶态结构。

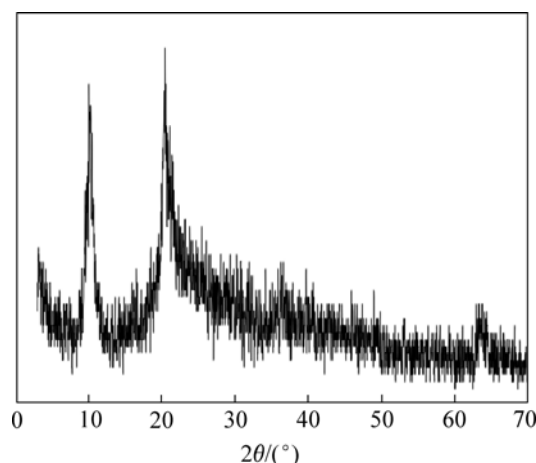


图1 在0.1 mol/L Li_2SO_4 中(pH=11.00)浸泡96 h ($T=363\text{ K}$)后高纯铝试样表面的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of surface of aluminum immersed in 0.1 mol/L Li_2SO_4 (pH = 11.00) at 363 K for 96 h

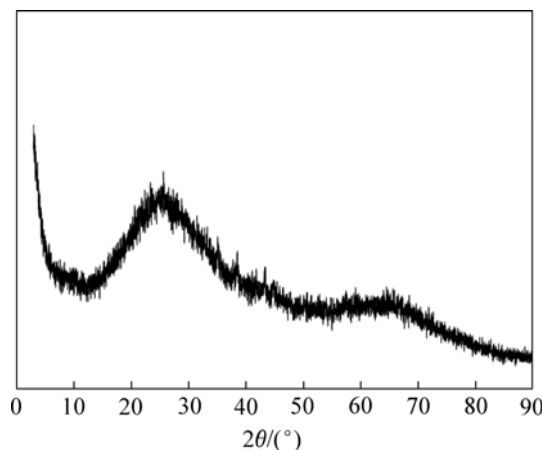


图2 高纯铝在0.1 mol/L Li_2SO_4 中(pH=11.00)浸泡96 h ($T=363\text{ K}$)再阳极氧化处理的试样表面的XRD谱

Fig.2 XRD pattern of surface of aluminum immersed in 0.1 mol/L Li_2SO_4 (pH = 11.00) at 363 K for 96 h and then anodized at constant current density of 2 A/dm^2 at 291 K for 60 min

2.2 XPS分析

图3和图4所示分别为将高纯铝试样在 Li_2SO_4 溶液中浸泡后未阳极氧化处理和阳极氧化处理后的XPS图

谱。无论是否氧化, Li 特征峰在XPS图中都清晰可见。表1所列为表面不同元素的含量和结合能。阳极氧化前, 由于Li-Al LDH的形成, Li原子在表面含量约10%。阳极氧化后, 表面仍有约8% Li, 这表明在阳极氧化膜中仍存在大量的Li元素。

从表1可以看出, 阳极氧化前后Li在表面的结合能分别为 55.17 eV和55.3 eV。Li⁺在LiOH中结合能为 54.8~55.2 eV, 而在Li₂O中结合能为55.3~55.7 eV^[16]。这说明阳极氧化前Li最可能以LiOH形式存在, 而阳极氧化后可能主要以Li₂O形式存在, 形成了Al-Li的复合

氧化膜。

图5所示为阳极氧化膜经过不同时间溅射后Li元素的XPS图。不同溅射时间后氧化膜中Li元素的含量如表2所示。Li元素在氧化膜中的含量随溅射时间的延长而逐渐降低。但经过30 min溅射后, 膜中Li元素含量仍约有4%。这说明Li元素存在于氧化膜层一定深度范围内, 而氧化膜外表面Li含量较高。可能的原因是, 在阳极氧化过程中, 由于Al³⁺和O²⁻协同输运作用, 氧化膜同时在膜/电解液和金属/膜界面生长^[17], 而

表1 试样表面XPS分析结果

Element	Molar fraction/%		Centre BE	
	Before anodizing	After anodizing	Before anodizing	After anodizing
Al 2p	16.00	19.04	74.65	74.50
C 1s	28.35	22.98	285.03	284.98
O 1s	45.05	49.52	531.96	531.76
Li 1s	10.61	8.45	55.17	55.30

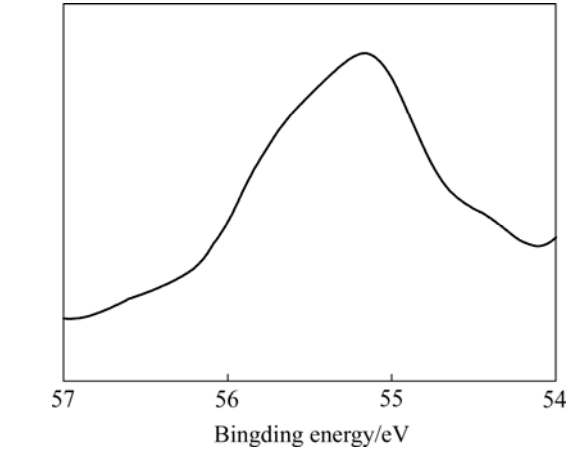


图3 在0.1 mol/L Li₂SO₄ (pH=11.00)溶液中浸泡96 h (T=363 K)后未阳极氧化处理的高纯铝试样表面的XPS图

Fig.3 X-ray photoelectron spectroscopy of Li element on surface of aluminum immersed in 0.1mol/ L Li₂SO₄ (pH=11.00) at 363 K for 2 h

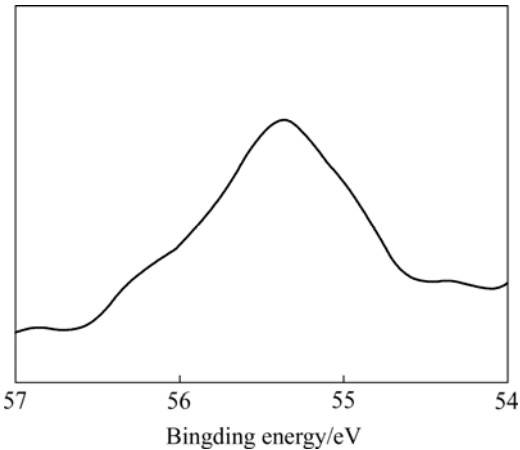


图4 在0.1 mol/L Li₂SO₄(pH=11)溶液中浸泡96 h(T=363 K)后再阳极氧化处理的高纯铝试样表面的XPS图谱

Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy of Li element on surface of aluminum immersed in 0.1mol/ L Li₂SO₄ (pH=11.00) at 363 K for 2 h and then anodized at constant current density of 2 A dm⁻² at 291 K for 60 min

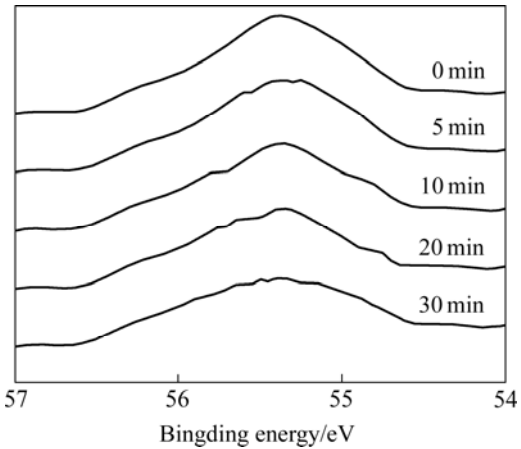


图5 不同时间溅射后试样表面Li元素的XPS图

Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy of Li element on surface of anodic aluminum after different sputtering time

表2 试样表面经不同时间溅射后Li元素的含量

Sputtering time/min	Molar fraction of Li/%
0	8.45
5	8.10
10	7.58
20	6.12
30	4.08

$\text{Li}^+ - \text{O}$ 键能 (146 kJ/mol) 低于 $\text{Al}^{3+} - \text{O}$ 键能 (281 kJ/mol), Li^+ 的迁移速度较 Al^{3+} 快^[13, 18]。

2.3 SEM和显微硬度分析

图6(a)所示为未引入Li元素阳极氧化膜的SEM像。由图可见,膜孔与膜表面垂直,基本上呈有序的六角形排列,孔壁厚度与孔径相当,孔径约50 nm。图6(b)所示为引入Li元素后阳极氧化膜的SEM像。由图可见, Li元素引入后氧化膜表面的微观形貌有较大的变化,孔径变小,且孔密度降低, Al-Li复合膜层更加致密。

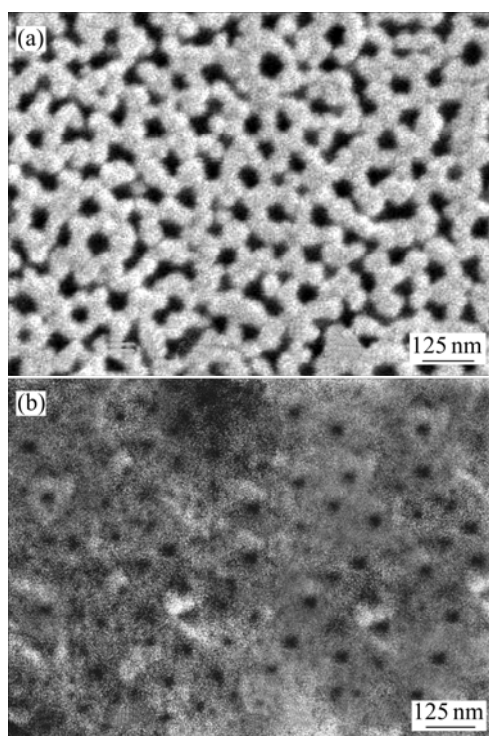


图6 阳极氧化膜试样表面的SEM像

Fig.6 SEM image of anodic film surface: (a) Without Li introduction; (b) With Li introduction

图7所示为经过不同氧化时间后氧化膜试样表面的显微硬度。由图7可知, Al-Li复合氧化膜表面的显微硬度明显高于未引入Li的纯铝阳极氧化膜表面的显微硬度, 且显微硬度都随氧化时间的延长而增大。

2.4 极化曲线测试

图8所示为未封闭处理的氧化膜试样在中性NaCl (1 mol/L)溶液中的极化曲线。图9所示为沸水封闭处理后氧化膜试样在中性NaCl (1 mol/L)溶液中的极化曲线。从图8和图9中可以看出, 无论是否封闭处理, Al-Li复合氧化膜试样在NaCl溶液中的钝化电流都是较低

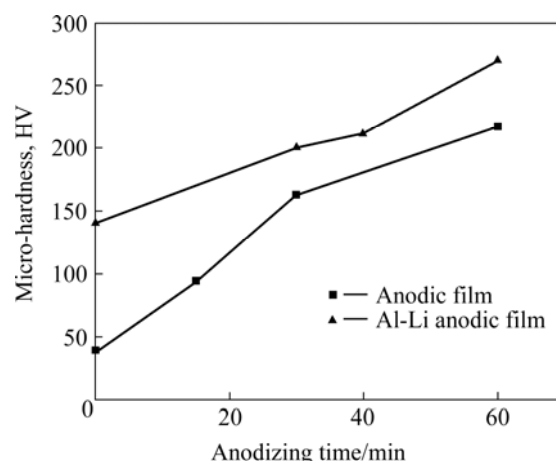


图7 氧化膜试样表面的显微硬度随氧化时间的变化

Fig.7 Micro-hardness of anodic film at $2\text{A}/\text{dm}^2$ anodic current density for different anodizing time

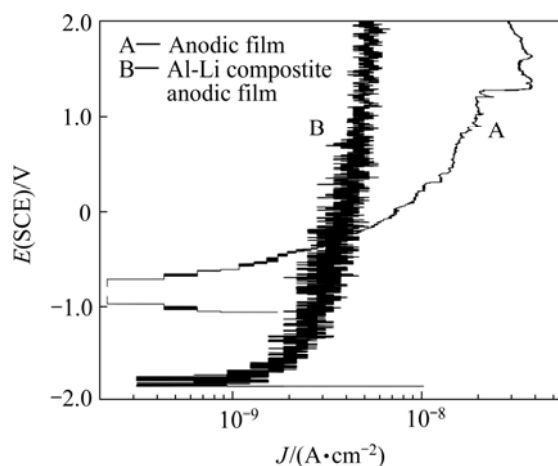


图8 未封闭处理的阳极氧化膜试样在中性1 mol/L NaCl溶液中的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of anodic samples without sealing in neutral 1 mol/L NaCl solution

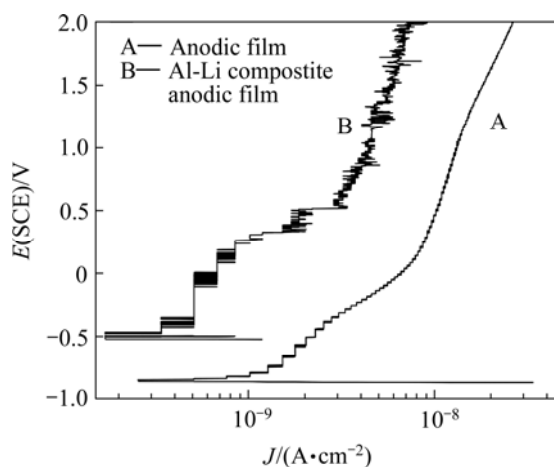


图9 沸水封闭处理的阳极氧化膜试样在中性1mol/L NaCl溶液中极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of anodic samples with boiling water sealing for 30 min in neutral 1 mol/L NaCl solution

的, 表明Li元素的引入改善了膜的耐蚀性。

2.5 EIS分析

图10所示为未进行封闭处理的氧化膜试样在中性1 mol/L NaCl溶液中的交流阻抗谱。从图10中可以看出, 在测试频率范围内都只显示出一条斜的直线。对于未封闭的氧化膜来说, 由于高导电性的电解质溶液很容易进入膜孔内, 多孔层不能被检测出, 从阻抗谱上主要反映阻挡层的信息^[19-21]。在频率为 10^{-2} Hz时, 引入Li元素后的Al-Li复合膜阻抗模值 $|Z|$ 约为 $4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而未引入Li元素的氧化膜阻抗模值 $|Z|$ 较低, 约 $9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这说明氧化膜中引入Li元素后增大了阻挡层的阻抗。

图11所示为封闭处理后的氧化膜试样在中性NaCl (1mol/L)溶液中的交流阻抗Bode图。封闭处理后, 在Bode图中频段明显出现了一个平台, 将阻抗谱分成了三段直线区域。许多研究^[19-22]已经表明低频部分主要反映阻挡层信息, 而中高频段主要反映多孔层信息。从图11中可以看出, 从低频到高频的范围内, Li元素引入后的复合氧化膜阻抗模值 $|Z|$ 都比未引入Li元素的大。这说明对于封闭后的氧化膜, Li元素的引入也增大了多孔层阻抗。

EIS结果显示, 无论是否封闭, 引入Li元素后的氧化膜, 阻挡层和多孔层的阻抗都是增大的, 能改善氧化膜的耐蚀性。这可能是复合 Al_2O_3 - Li_2O 氧化膜的形成导致了膜孔密度的降低, 阻碍了腐蚀介质在多孔膜中的迁移。另外, Al_2O_3 是一种n型半导体膜^[23-24], 较低价态的 Li^+ 离子将导致电子浓度的降低和耐蚀性的提高。 Li_2O 的较低电子导电性^[25]也能导致膜层阻抗降

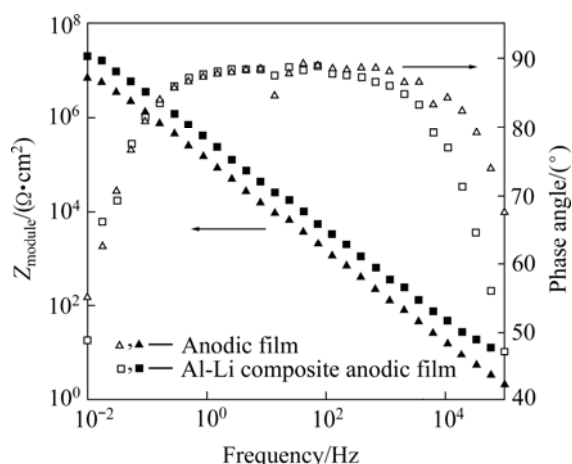


图10 未封闭处理的阳极氧化膜试样在中性1 mol/L NaCl溶液中的Bode图

Fig.10 Bode plots of anodized samples without sealing in neutral 1mol/L NaCl solution

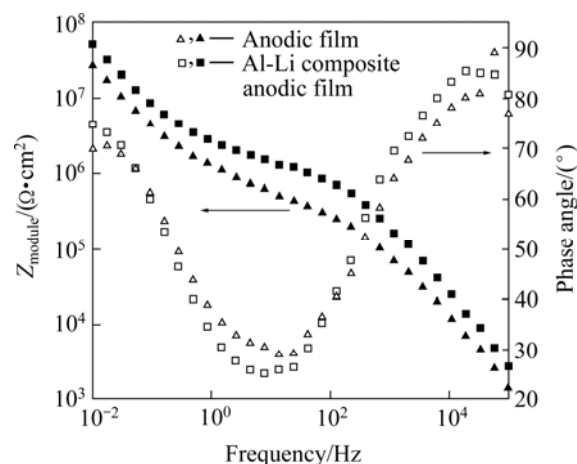


图11 沸水封闭处理的阳极氧化膜试样在中性1 mol/L NaCl溶液中的Bode图

Fig.11 Bode plots of Al-Li composite anodic samples with water sealing in neutral 1 mol/L NaCl solution (pH 7.0)

低。这与前面极化曲线结果一致。

3 结论

1) 通过水滑石前驱法能在高纯铝表面引入Li元素, 进而通过阳极氧化制备非晶态的Al/Li复合阳极氧化膜。Al/Li复合氧化膜层更加致密, 孔密度明显降低。

2) 电化学测试结果表明: Li的引入, 改善了氧化膜的耐蚀性。无论封闭与否, 复合阳极氧化膜在中性NaCl溶液中都具有更好的耐蚀性。

REFERENCES

- [1] Páez M A, Foong T M, Ni C T, Thompson G E, Shimizu K, Habazaki H, Skeldon P, Wood G C. Barrier-type anodic film formation on an Al-3.5wt% Cu alloy[J]. Corrosion Science, 1996, 38(1): 59-72.
- [2] Brown G M, Shimizu K, Kobayashi K, Skeldon P, Thompson G E, Wood G C. The growth of a porous oxide film of a unique morphology by anodic oxidation of an Al-0.5wt% Ni alloy[J]. Corrosion Science, 1998, 40(9): 1575-1586.
- [3] Tammy L M, Robert L P, Edward T K. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials-a review[J]. Progress in Organic Coating, 2001, 41: 233-238.
- [4] MacCafferty E. Semiconductor aspects of the passive oxide film on aluminum as modified by surface alloying[J]. Corrosion Science, 2003, 45(2): 301-308.
- [5] Wolf G K. An historical perspective of ion bombardment research for corrosion studies[J]. Surface and Coating Technology, 1996,

- 83:1-9.
- [6] Inturi R B, Szklarska-Smialowska Z. Dependence of the pitting potential of Al alloys on solubility of alloying element oxides[J]. Corrosion Science, 1993, 34(4): 705-710.
- [7] Vetter J. Aluminium-titanium nitride coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation[J]. Metal Powder Report, 1998, 53(4): 40-41.
- [8] Kulmala S, Kulmala A, Ala-Kleme T, Pihlaja J. Primary cathodic steps of electrogenerated chemiluminescence of lanthanide(III) chelates at oxide-covered aluminum electrodes in aqueous solution [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 367(1/3): 17-31.
- [9] TIAN Lian-peng, ZUO Yu, ZHAO Xu-hui, ZHAO Jing-mao, XIONG Jin-ping. The improved corrosion resistance of anodic films on aluminum by nickel ions implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3246-3256.
- [10] 田连朋, 左 禹, 赵景茂, 熊金平, 张晓丰, 赵旭辉. Ti离子注入对Al阳极氧化膜层阻抗性质的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(8): 804-808.
- TIAN Lian-peng, ZUO Yu, ZHAO Jing-mao, XIONG Jin-ping, ZHANG Xiao-feng, ZHAO Xu-hui. Effect of Ti ion implantation on the impedance properties of anodic oxide film on aluminum[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(8): 804-808.
- [11] TIAN Lian-peng, ZHAO Xu-hui, ZHAO Jing-mao, ZHANG Xiao-feng, ZUO Yu. Electrochemical behaviors of anodic alumina sealed by Ce-Mo in NaCl solutions[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(5): 1178-1183
- [12] Tzoganakoua K, Skeldona P, Thompsona G E, Zhou X, Kreissig U, Wieser E, Habazaki H, Shimizu K. Mobility of lithium ions in anodic alumina formed on an Al-Li alloy[J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 1083-1091.
- [13] Lou A, Lloyd D J, Gupta A, Youdelis W V. Precipitation and dissolution kinetics in Al-Li-Cu-Mg alloy 8090[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(3): 769-776.
- [14] Skeldon P, Zhou X, Thompson G E. Adhesion of anodic films on aluminium-lithium alloy[J]. Corrosion, 1999, 55: 561-565.
- [15] Shimizu K, Kobayashi K, Skeldon P, Thompson G E, Wood G C. An atomic force microscopy study of the corrosion and filming behavior of aluminum[J]. Corrosion Science, 1997, 39(4): 701-718.
- [16] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P D. Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. USA: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.
- [17] Lide D R. Handbook of physics and chemistry[M]. New York: CRC Press, 1978.
- [18] Grace S T, Vishnu Kamath P. The double hydroxide of Al with Li: mechanism of formation and reversible thermal behavior[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(4): 705-713.
- [19] Hoar T P, Wood G C. The sealing of porous anodic oxide films on aluminum[J]. Electrochimica Acta, 1962, 7(3): 333-353.
- [20] Hitzig J, Jüttner K, Lorentz W J, Paatsch W. AC-impedance measurements on porous aluminum oxide films[J]. Corrosion Science, 1984, 24(11/12): 945-952.
- [21] 赵旭辉, 左 禹, 赵景茂. 铝阳极氧化膜在NaCl溶液中的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 562-567.
- ZHAO Xu-hui, ZUO Yu, ZHAO Jing-mao. Electrochemical properties of anodized aluminum in sodium chloride solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 562-567.
- [22] Suay J J, Giménez E, Rodríguez T, Habbib K, Saura J J. Characterization of anodized and sealed aluminum by EIS[J]. Corrosion Science, 2003, 45(3): 611-624.
- [23] Bockris J O'm, Kang Y K. The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals[J]. J Solid State Electrochem, 1997, 1(1): 17-35.
- [24] Kobotiatas L, Kioupis N, Koutsoukos P G. Electronic properties of passive films grown on Al 7075 in solutions containing oxalate and chromate[J]. Corrosion, 1997, 53(7): 562-571.
- [25] Varsano F, Decker F, Masetti E, Croce F. Lithium diffusion in cerium-vanadium mixed oxide thin films: A systematic study[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(13/14): 2069-2075.

(编辑 李向群)