

# 微弧氧化处理对 6061 铝合金电偶腐蚀防护

李鹏飞<sup>1</sup>, 郭泉忠<sup>2,3</sup>, 王勇<sup>2,3</sup>, 左晓姣<sup>1\*</sup>, 汪川<sup>2,3\*</sup>

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016;  
3. 辽宁沈阳土壤大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站, 沈阳 110016)

**摘要:** 目的 提高船舶上铝合金的耐蚀性能。方法 使用双极性脉冲电源对 6061 铝合金进行微弧氧化处理, 并使用环氧树脂进行封孔, 通过电化学测试、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、浸泡腐蚀试验和电偶腐蚀试验等方法, 对膜层的表面形貌、截面形貌、物相组成和耐蚀性能进行测试。结果 制备的 6061 铝合金微弧氧化膜层厚度约为 40  $\mu\text{m}$ , 致密均匀。在 240 h 浸泡试验后, 仍具有较强的耐蚀性, 与 316L 不锈钢耦合的电流密度从约 47  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  下降到 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  左右, 对 6061 铝合金的耐蚀性有显著提升。封孔处理后, 浸泡腐蚀 240 h, 未发现明显腐蚀, 电偶电流进一步下降到 11  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。结论 对 6061 铝合金进行微弧氧化处理, 可以有效提高其耐蚀性能, 对电偶腐蚀有较好的抑制作用, 封孔处理则可以进一步提高铝合金的耐蚀性能。

**关键词:** 铝合金; 微弧氧化; 封孔; 电化学; 电偶腐蚀; 腐蚀过程

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)05-0121-11

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.05.014

## 6061 Aluminium Alloy Protected from Galvanic Corrosion by Micro-arc Oxidation Treatment

LI Pengfei<sup>1</sup>, GUO Quanzhong<sup>2,3</sup>, WANG Yong<sup>2,3</sup>, ZUO Xiaojiao<sup>1\*</sup>, WANG Chuan<sup>2,3\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. Liaoning Shenyang Soil and Atmosphere Corrosion of Material National Observation and Research Station, Shenyang 110016, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the corrosion resistance of aluminum alloys on ships. The 6061 aluminium alloy was subject to micro-arc oxidation treatment with a bipolar pulsed power supply and was sealed with epoxy resin. The surface morphology, cross-section morphology, physical phase composition, and corrosion resistance of the resulting film layer were tested through electrochemical testing, SEM observation, EDS, immersion corrosion experiments, and galvanic coupling corrosion tests. The micro-arc oxidation film prepared on the 6061 aluminium alloy had a thickness of approximately 40  $\mu\text{m}$ , and it was both dense and uniform. After a 240-hour immersion experiment, the corrosion resistance of the material remained strong. The coupling current density of 316L stainless steel decreased from approximately 47  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  to about 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and the corrosion

收稿日期: 2024-03-20; 修订日期: 2024-04-22

Received: 2024-03-20; Revised: 2024-04-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC2803102); 沈阳市自然科学基金专项 (23503605)

Fund: National Key R&D Programmes (2021YFC2803102); Shenyang City Natural Science Foundation Special (23503605)

引文格式: 李鹏飞, 郭泉忠, 王勇, 等. 微弧氧化处理对 6061 铝合金电偶腐蚀防护[J]. 装备环境工程, 2024, 21(5): 121-131.

LI Pengfei, GUO Quanzhong, WANG Yong, et al. 6061 Aluminium Alloy Protected from Galvanic Corrosion by Micro-arc Oxidation Treatment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(5): 121-131.

\*通信作者 (Corresponding author)

resistance of 6061 aluminium alloy was significantly improved. No obvious corrosion was found after hole sealing treatment followed by the 240-hour immersion and the electric coupling current decreased to  $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . The corrosion resistance of the 6061 aluminium alloy can be effectively improved through micro-arc oxidation treatment which also has good inhibition effect on galvanic corrosion. Additionally, the corrosion resistance of the aluminium alloy can be further improved through hole sealing treatment.

**KEY WORDS:** aluminium alloy; micro-arc oxidation; hole sealing; electrochemistry; galvanic corrosion; corrosion process

随着工业的发展,各种工程装备和运载工具开始向轻量化、低能耗转变。铝合金因其具有密度小、比强度高、加工成形性良好等优点,被广泛应用于汽车工业和船舶制造<sup>[1-4]</sup>。在船舶制造中,使用铝合金有利于实现船体的轻量化,降低能耗。但是,铝合金质地软、耐磨性差,表面自然生成的氧化膜虽然具有一定的腐蚀防护能力,但在复杂严苛的海洋环境中极易被破坏,发生点蚀或晶间腐蚀<sup>[5-9]</sup>。舰船上设施复杂,为满足不同部位的功能需求和力学性能要求,往往需要与不锈钢或其他材料搭配使用,但铝合金腐蚀电位较低,在电解质溶液中与其他金属材料相接触往往会发生电偶腐蚀,严重影响设备的使用寿命,产生安全隐患<sup>[10-14]</sup>。因此,需要一种方法对铝合金进行改性处理,延长其在海洋环境中的使用寿命。

微弧氧化(MAO)是一种优良的表面处理技术,它可以在铝、镁、钛等阀金属表面原位生成一层氧化物陶瓷膜,原位生长的陶瓷膜可以明显提升金属的耐腐蚀性和耐磨性<sup>[15-18]</sup>。但是微弧氧化膜在生长过程中会因电火花放电产生裂纹,腐蚀性的溶液可以通过这些缺陷渗入基体,从而导致膜层失效。因此,封孔就成为了微弧氧化膜一种必要的后处理工艺<sup>[19-21]</sup>。殷强等<sup>[22]</sup>对比研究了不同封孔工艺对2A12铝合金膜层厚度、粗糙度和耐蚀性的影响,研究表明,经硅烷封孔后,2A12铝合金膜层的粗糙度降低,耐蚀性提升。Yang等<sup>[23]</sup>使用MAO技术在5153铝合金表面制备了陶瓷涂层,通过电化学测试和扫描电子显微镜等方法,对比了铝合金表面处理前后与不锈钢偶合的电位、电偶电流以及形貌的差异,结果表明,微弧氧化

处理后,铝合金的耐蚀性提升。Liu等<sup>[24]</sup>通过等离子体电解氧化的方法对7075铝合金进行了氧化处理,有效解决了其与碳纤维增强复合材料共同使用时的电偶腐蚀问题。除此之外,在铝合金表面沉积缓蚀剂也是提高铝合金防护能力的一种有效措施。郝敬丽等<sup>[25]</sup>通过在AA6063铝合金表面沉积铈盐制备复合涂层的方式进行了表面转化膜处理,通过电化学测试和形貌观察表明,该膜层可以有效抑制铝合金点蚀的扩展,显著提高了铝合金全面腐蚀与局部腐蚀抗力。目前的研究工作主要在于微弧氧化膜的制备以及对膜层进行耐蚀性评价,并未对其腐蚀失效过程进行详细说明。然而分析和了解微弧氧化膜的防护原理及失效过程,可以对改进制备工艺提供一定的参考方向。

鉴于此,本文以6061铝合金为研究对象,首先采用自主研发的双极性脉冲电源,制备出一种新型微弧氧化膜,使用环氧树脂对其进行封孔处理。通过电化学测试、浸泡试验等方法对6061铝合金微弧氧化涂层的耐蚀性能进行评价,并通过元素分析和形貌观察,对其失效形式和腐蚀过程进行了说明。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

基材材料为6061-T6铝合金,其主要成分见表1。样品尺寸为 $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ,样品顶端钻孔,使用SiC砂纸打磨至 $1200^\#$ 粒度,表面除油后进行微弧氧化。

表1 6061铝合金的主要元素含量(质量分数,%)  
Tab.1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy (mass fraction, %)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.40	0.70	0.15	0.15	0.60~1.20	0.05~0.35	0.25	0.10	Balance

电解液成分为 $1\sim 2 \text{ g/L NaOH}$ 、 $15\sim 20 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ 和 $5\sim 7 \text{ g/L}$ 柠檬酸钠,电解液温度控制在 $20\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。电压施加过程分为2个阶段:第一阶段,施加单正向电压,按照 $2\sim 4 \text{ A}/\text{dm}^2$ 的电流密度,在很短时间内升到 $520\sim 540 \text{ V}$ ;第二阶段,施加双极性脉冲,保持正向电压为 $520\sim 540 \text{ V}$ ,按照 $2\sim 4 \text{ A}/\text{dm}^2$ 的电流密度,将负向电压提高到 $120\sim 130 \text{ V}$ ,维持时间为 $60\sim 70 \text{ min}$ 。电压波形如图1所示。

所制备的微弧氧化膜层厚度约为 $40 \mu\text{m}$ ,制备完成后进行封孔处理。采用E44环氧树脂进行封孔,E44环氧树脂与固化剂的质量比为 $2:1$ 。以丙酮、邻二甲苯和正丁醇的混合溶液作为稀释剂,调节封闭黏度(较低),使涂料能够均匀雾化,并渗透到膜层孔隙内。喷涂结束后,放入真空干燥箱中,真空固化,温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,固化 $12 \text{ h}$ 。该工艺几乎不改变微弧氧化膜的厚度,可以在提高耐蚀性的条件下,同时满足对精度的要求。

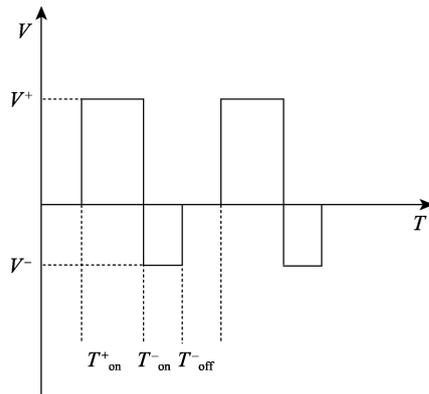


图 1 电压波形  
Fig.1 Voltage oscillogram

## 1.2 电化学测试

将所制得的样品置于电解池中, 电化学测试使用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片。动电位极化曲线扫描区间为  $-0.3 \sim 0.8 \text{ V}$  (vs. OCP), 扫描速率为  $0.5 \text{ mV/s}$ 。电化学阻抗谱 (EIS) 交流信号振幅为  $15 \text{ mV}$ , 频率响应范围为  $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 。

## 1.3 电偶电流测试

将 6061 铝合金、微弧氧化试样以及封孔处理后的试样分别与 316L 不锈钢组成电偶对, 测量其电偶电流和电偶电位。采用环氧树脂进行封装, 并使用松香石蜡对样品缝隙进行密封, 以避免缝隙腐蚀对试验的影响。试验面积为  $1 \text{ cm}^2$ , 面积比 1:1, 试验周期为 240 h。试验开始后, 分别在 1、4、8、24 h 测量 1

次数据, 之后每隔 12 h 测量 1 次数据, 72 h 后, 每 24 h 测量 1 次数据。试验均在 3.5% NaCl 溶液中进行, 温度为  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , 用水浴锅进行恒温加热。

## 1.4 形貌观察及物相分析

采用扫描电镜 (SEM) 对微弧氧化膜层进行表面和截面形貌观察, 并通过能谱仪 (EDS) 对其元素分布进行分析。使用 X 射线 (XRD) 粉末衍射仪分析膜层的物相组成, 衍射角  $2\theta$  范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $1 (^\circ)/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微弧氧化膜层形貌观察及物相组成

6061 铝合金微弧氧化膜层封孔前后的表面微观形貌如图 2 所示。图 2a 为铝合金 MAO 膜层封孔前的形貌, 可以观察到表面凹凸起伏, 较为粗糙, 孔洞直径较大, 但是形成的熔融氧化物颗粒大小均匀, 较为致密。图 2b 为 MAO 膜层封孔后的形貌, 可以观察到孔洞数量减少。由于火花放电产生的微孔被环氧树脂封闭, 表面的细小凹坑也被环氧树脂填充, 形成一种微弧氧化膜与环氧树脂的复合涂层。

铝合金封孔前后的截面形貌及元素分布如图 3 所示。从图 3a 中可以看出, 微弧氧化膜层表面存在大量电火花放电产生的微孔, 靠近基体的膜层中也存在许多尺寸很小的微裂纹, 但并未直接贯穿至基体, 这些缺陷会成为腐蚀性介质向内扩散的通道。由图 3b 可见, 在微孔中检测到明显的 C 元素, 说明经过

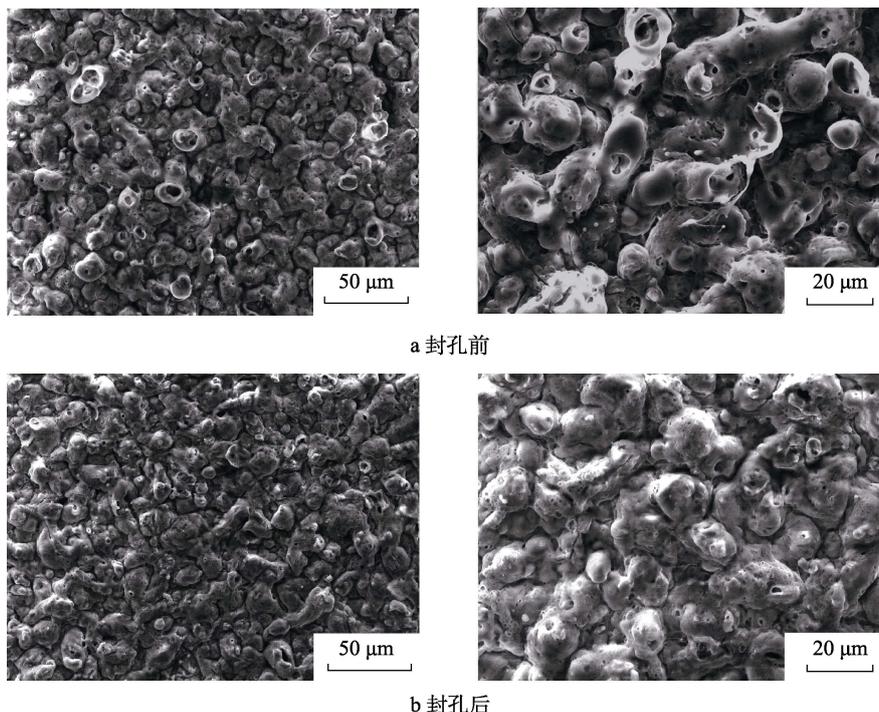


图 2 微弧氧化膜封孔前后 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of micro-arc oxidation film before and after hole sealing: a) before hole sealing; b) after hole sealing

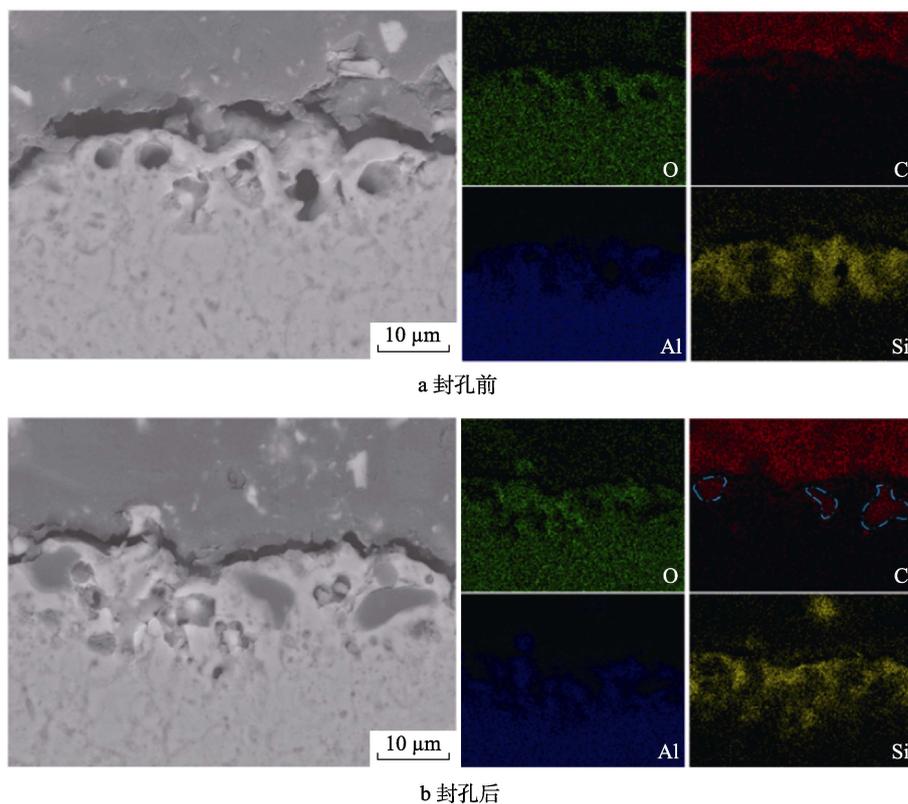


图3 微弧氧化膜封孔前后截面形貌及元素分布

Fig.3 Cross-sectional morphology and elemental distribution of micro-arc oxidation film before and after hole sealing: a) before hole sealing; b) after hole sealing

封孔处理后，环氧树脂渗透进微孔中，将其填充，堵塞了腐蚀性介质的扩散通道。与此同时，并未观察到微弧氧化膜表面存在连续且明显的膜层，说明环氧树脂并未在微弧氧化膜层表面成膜，基本不会改变膜层厚度。除此之外，发现 Si 元素富集在微弧氧化膜层表面，这是由于在膜层制备过程中，溶液中的硅酸盐发生电解反应，产物堆积在外表面。

6061 铝合金微弧氧化膜层的 XRD 图谱如图 4 所示。可以看出，微弧氧化膜层的主要相结构为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由于 X 射线可以轻易穿透微弧氧化陶瓷层，所以还存在很强的 Al 基体衍射峰。

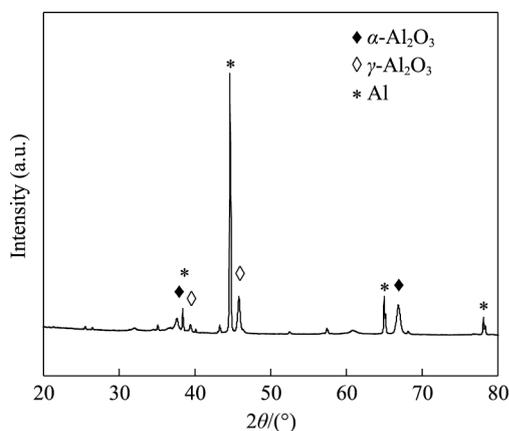


图4 微弧氧化膜层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of micro-arc oxidation film

## 2.2 微弧氧化膜耐蚀性研究

为了检测微弧氧化膜层封孔前后的耐蚀性能，采用浸泡腐蚀试验，并对其进行原位电化学交流阻抗测试，测试结果如图 5 所示。

图 5a 为封孔前的微弧氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 240 h 的电化学阻抗谱，可以看出，微弧氧化膜层在腐蚀初期（4 h）的阻抗值较高，约为  $1.59 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ；24 h 后阻抗值约为  $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，具有较好的腐蚀防护能力；随着腐蚀时间的延长，其阻抗值快速下降，240 h 后约为  $6.67 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，比 4 h 时下降了 2 个数量级，膜层的耐蚀性能大幅度下降。从图 5b 中可以看出，对微弧氧化膜进行封孔处理后，在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 4 h 的阻抗值约为  $1.92 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，略高于未进行封孔处理的微弧氧化膜层。随着浸泡腐蚀时间的延长，其阻抗值下降幅度较小，浸泡 240 h 后，其阻抗值约为  $1.24 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，对基体仍具有良好的保护能力。这是由于微弧氧化膜表面疏松层存在的孔隙和微裂纹等缺陷，使电解液可以很快渗透到致密层，然后缓慢向基体渗透；而经过封孔处理后，孔隙被环氧树脂填充，延长了侵蚀性离子到达铝合金基体的时间。

低频（0.01 Hz）阻抗模值常被用于评价涂层的失效过程<sup>[26]</sup>。为了直观地体现微弧氧化膜封孔前后耐蚀性的变化，绘制了如图 6 所示的低频阻抗值随浸泡时

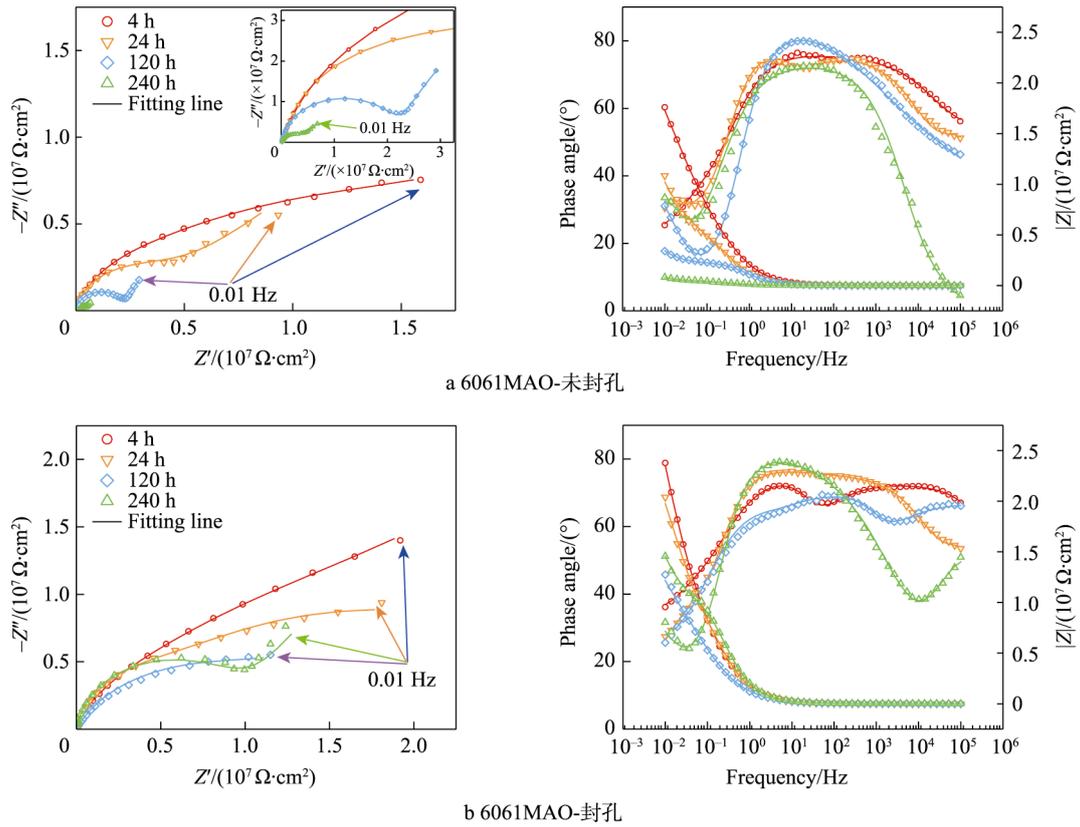


图 5 浸泡腐蚀不同时间后 6061 铝合金微弧氧化膜的 EIS 测试结果

Fig.5 EIS test results of 6061 aluminium alloy micro-arc oxidation films after immersion corrosion for different time: a) 6061MAO-hole not sealed; b) 6061MAO-hole sealed

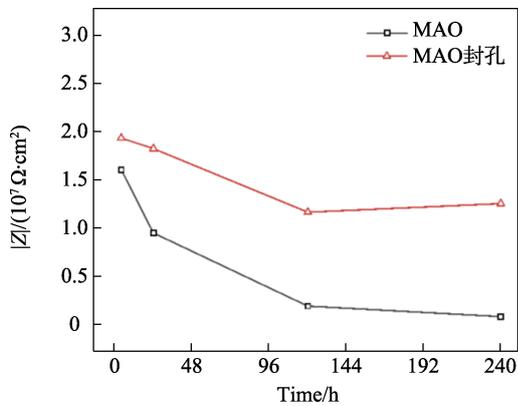


图 6 微弧氧化膜封孔前后阻抗模值随时间的变化  
Fig.6 Time variation of impedance modulus micro-arc oxidation film before and after hole sealing

间的变化曲线。可以看出,微弧氧化膜在浸泡过程中,低频阻抗值快速下降,240 h 后下降了 2 个数量级,说明此时膜层对金属基体的防护能力已经很差。经过封孔处理后,随着浸泡时间的延长,膜层的低频阻抗值虽有所下降,但下降幅度不大,240 h 后仍具有较好的防护效果。

由图 5 中的 Bode 图可以看出,浸泡初期,阻抗谱在中高频区均有 2 个时间常数,低频区出现 1 个时间常数,但随着腐蚀时间的延长,Bode 图表现出 2 个时间常数。同时考虑到微弧氧化膜层 3 层结构的特

点,表层疏松多孔的结构极易被电解质溶液渗透失效。因此,采用如图 7 所示的等效电路对测得的数据进行拟合。其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $Q_{f1}$  为表面多孔层电容,  $R_{f1}$  为表面多孔层电阻,  $Q_{f2}$  为致密层电容,  $R_{f2}$  为致密层电阻,  $Q_{dl}$  为膜层与腐蚀溶液两相之间的双电层电容,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻。微弧氧化膜封孔后的 EIS 数据拟合结果如表 2、表 3 所示。

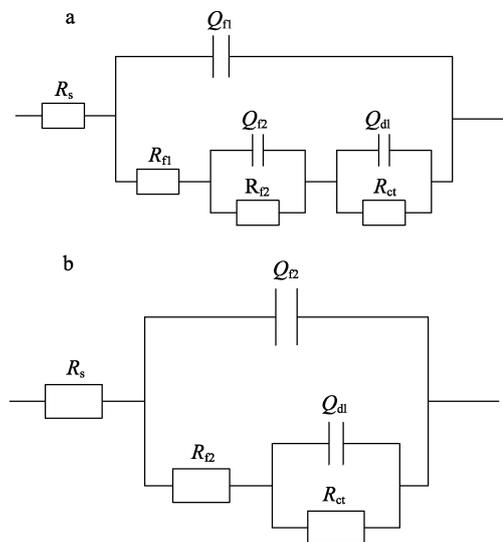


图 7 用于拟合电化学阻抗数据的等效电路  
Fig.7 Equivalent circuit models used to fit EIS data

表 2 铝合金微弧氧化膜封孔前浸泡腐蚀不同时间后电化学阻抗谱的拟合结果

Tab.2 Fitting results of EIS for aluminium alloy micro-arc oxidation film after immersion corrosion for different time

Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{f1}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{f1}$	$R_{f1}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{f2}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{f2}$	$R_{f2}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{dl}$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
4	35.16	$7.18 \times 10^{-8}$	0.821 4	732.1	$2.38 \times 10^{-8}$	0.962 3	$6.875 \times 10^6$	$2.116 \times 10^{-7}$	0.713	$1.264 \times 10^7$
24	29.75	$1.87 \times 10^{-7}$	0.894	147.8	$2.285 \times 10^{-7}$	0.799 2	$4.327 \times 10^6$	$8.722 \times 10^{-7}$	0.723 4	$2.287 \times 10^7$
120	17.44				$1.375 \times 10^{-7}$	0.965 4	$2.082 \times 10^6$	$6.953 \times 10^{-6}$	0.866 7	$9.694 \times 10^6$
240	127.4				$1.775 \times 10^{-6}$	0.816 5	$5.712 \times 10^5$	$2.988 \times 10^{-5}$	1	$9.097 \times 10^5$

表 3 铝合金微弧氧化膜封孔后浸泡腐蚀不同时间后电化学阻抗谱的拟合结果

Tab.3 Fitting parameters of EIS after immersion corrosion of aluminium alloy micro-arc oxidation film after sealing for different time

Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{f1}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{f1}$	$R_{f1}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{f2}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{f2}$	$R_{f2}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{dl}$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
4	20.98	$1.005 \times 10^{-7}$	0.808 6	$3.88 \times 10^5$	$1.997 \times 10^{-7}$	0.663 6	$4.361 \times 10^7$	$1.699 \times 10^{-8}$	1	$1.015 \times 10^7$
24	24.13	$7.65 \times 10^{-9}$	0.859 1	$3.019 \times 10^5$	$1.747 \times 10^{-7}$	0.972	$4.394 \times 10^6$	$2.583 \times 10^{-7}$	0.754	$2.183 \times 10^7$
120	17.44	$1.73 \times 10^{-7}$	0.743 7	$2.295 \times 10^5$	$2.47 \times 10^{-8}$	0.914 1	$5.81 \times 10^6$	$1.063 \times 10^{-8}$	0.999	$4.775 \times 10^6$
240	27.4	$2.089 \times 10^{-8}$	0.825 7	2 264	$7.267 \times 10^{-8}$	1	$9.095 \times 10^6$	$7.704 \times 10^{-7}$	0.643 4	$8.755 \times 10^6$

### 2.3 微弧氧化膜电偶电流测试

在各种海洋装备的制造过程中,为了满足不同部位的结构强度或者其他物化性能,常常需要使用不同材料搭配使用。在海水中,异种金属和合金接触,就会容易发生电偶腐蚀。由于 316L 不锈钢在氯化物环境下优良的耐腐蚀性以及优异的力学性能,也常被用于海洋工程装备的制造中<sup>[27]</sup>。

铝合金及微弧氧化处理铝合金与 316L 不锈钢偶接的电偶电流密度及电偶电位随时间的变化如图 8 所示。316L 不锈钢具有较高的电位,与 6061 铝合金偶接时作为阴极,6061 铝合金作为阳极,在原电池反应的驱动下加速溶解。由图 8a 可见,316L-6061 偶对在腐蚀初期,电偶电流密度最高( $68.83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )。随后开始下降,24 h 后,在  $40 \sim 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  波动,144 h 后逐渐稳定在  $47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。电偶电流的波动通常是由铝合金表面腐蚀的发生、重新钝化以及腐蚀产物的堆积所引起。随着腐蚀的加重,腐蚀反应趋于稳定,表面腐蚀产物的堆积和溶解达到了动态的平衡,电偶电流不再发生较大的波动。铝合金经过微弧氧化处理后,与不锈钢偶接,腐蚀初期,电偶电流只有约  $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随着腐蚀时间的延长,电偶电流逐渐增大,在 120 h 后逐渐稳定在  $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。与此同时,对微弧氧化膜进行封孔处理后,电偶电流密度再次降低,120 h 后逐渐稳定在  $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  左右。

### 2.4 极化曲线测试

6061 铝合金微弧氧化膜在  $35^\circ\text{C}$ 、3.5% NaCl 溶液中不同条件下的动电位极化曲线如图 9 所示。对曲线阴极分支进行拟合,拟合结果见表 4。通常情况下,腐蚀电位越正,腐蚀电流密度越小,膜层的耐蚀性越好。可以看出,对铝合金进行微弧氧化处理后,自腐

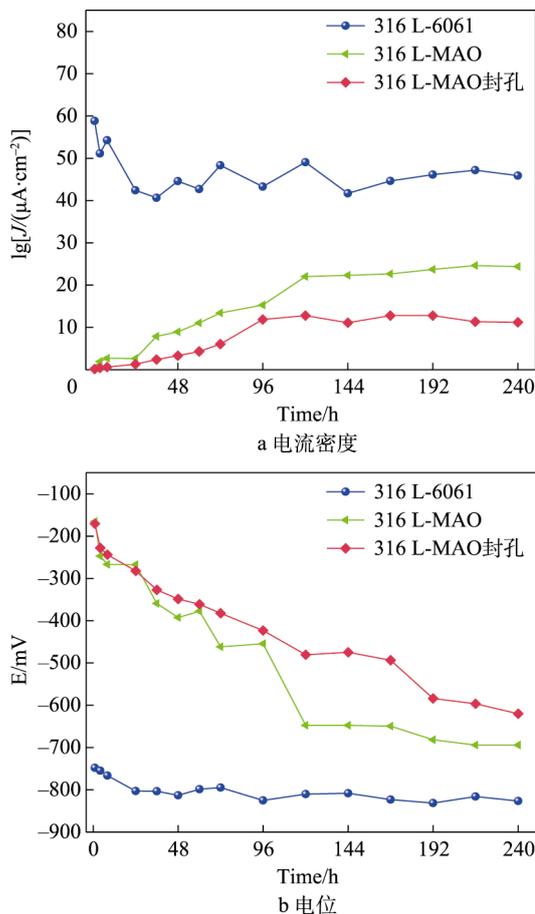


图 8 电偶电流密度及电偶电位曲线  
Fig.8 Coupling current density and potential curves:  
a) current density; b) potential

蚀电流密度大幅度降低,阴极过程和阳极过程均受到一定程度的抑制,阳极分支出现平台区,说明其耐蚀性相对于铝合金基体有了大幅提升。与此同时,对微弧氧化膜进行封孔处理后,自腐蚀电流密度再次下降

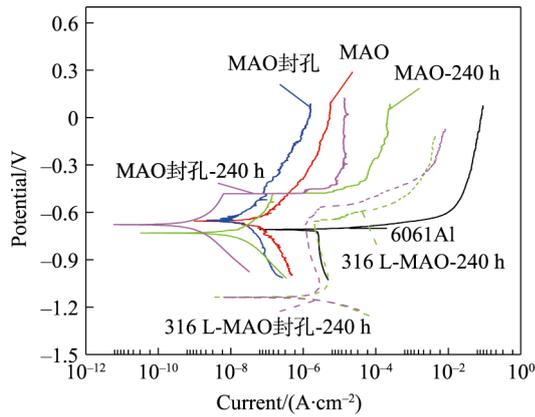


图 9 不同条件下微弧氧化膜的动电位极化曲线  
Fig.9 Potentiodynamic polarisation curves of micro-arc oxidation film under different conditions

1 个数量级, 说明封孔处理可以提升微弧氧化膜的耐腐蚀性能。对单独浸泡 240 h 的样品进行动电位极化曲线测试, 腐蚀电流密度再次下降, 这可能与腐蚀产物在蚀孔及表面堆积有关, 但此时阳极极化曲线很快出现点蚀击穿现象, 说明腐蚀产物对基体的保护效果有限。电偶腐蚀 240 h 后, 腐蚀电位下降, 腐蚀电流密度增大, 此时在腐蚀产物和微弧氧化膜的作用下出现明显的钝化区。

### 2.5 宏观腐蚀形貌

腐蚀试验后, 铝合金与微弧氧化膜的腐蚀形貌如

表 4 极化曲线阴极拟合结果  
Tab.4 Cathodic fitting results of potentiodynamic polarisation curve

样品	$E_{corr}(\text{vs. SCE})/\text{mV}$	$J_{corr}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
6061Al	-709.2	$3.086\times 10^{-6}$
MAO	-657.6	$1.951\times 10^{-7}$
MAO 封孔	-649.4	$7.72\times 10^{-8}$
MAO-240 h	-732.3	$1.09\times 10^{-7}$
MAO 封孔-240 h	-678.1	$2.03\times 10^{-9}$
316-MAO-240 h	-1136	$3.288\times 10^{-6}$
316-MAO 封孔-240 h	-1139.7	$1.976\times 10^{-6}$

图 10 所示。6061 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中单独浸泡 240 h 后, 表面发生严重的点蚀。与不锈钢耦合后, 点蚀发生的同时, 基体开始溶解, 表面被白色的腐蚀产物覆盖, 发生严重的腐蚀。微弧氧化膜单独浸泡 240 h 后, 在表面出现细小的点蚀坑。与不锈钢耦合后, 蚀孔尺寸变大, 数量较多, 蚀孔周围略微突起, 发生鼓泡现象。经封孔处理的微弧氧化膜, 单独浸泡 240 h 后, 表面无明显腐蚀现象, 电偶腐蚀后的点蚀孔数量减少。

### 2.6 截面形貌及元素分布

腐蚀试验后, 试样的截面形貌及元素分布如图 11 所示。图 11a、c 分别为铝合金微弧氧化膜单独浸泡和电偶腐蚀后的截面形貌和元素分布。图 11b、d

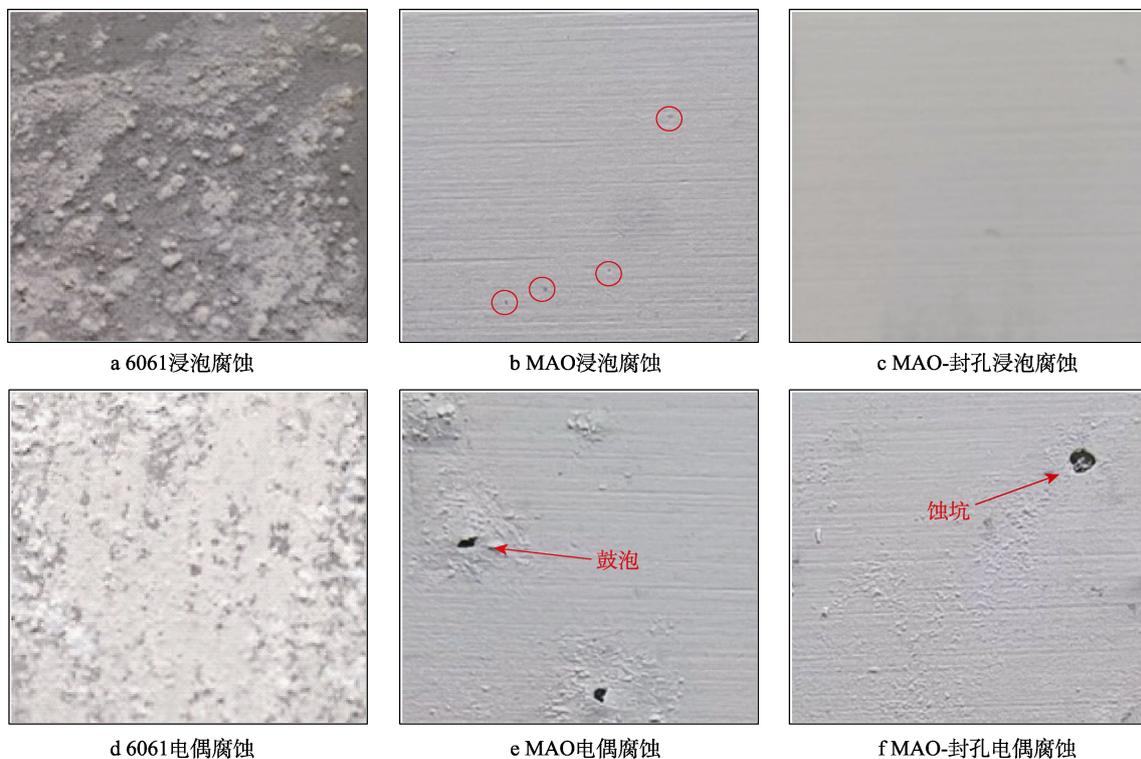


图 10 240 h 宏观腐蚀形貌

Fig.10 Macroscopic corrosion morphology after 240 h immersion: a) 6061 after immersion corrosion; b) MAO after immersion corrosion; c) MAO-sealed hole after immersion corrosion; d) 6061 after galvanic coupling corrosion; e) MAO after galvanic coupling corrosion; f) MAO-sealed hole after galvanic coupling corrosion

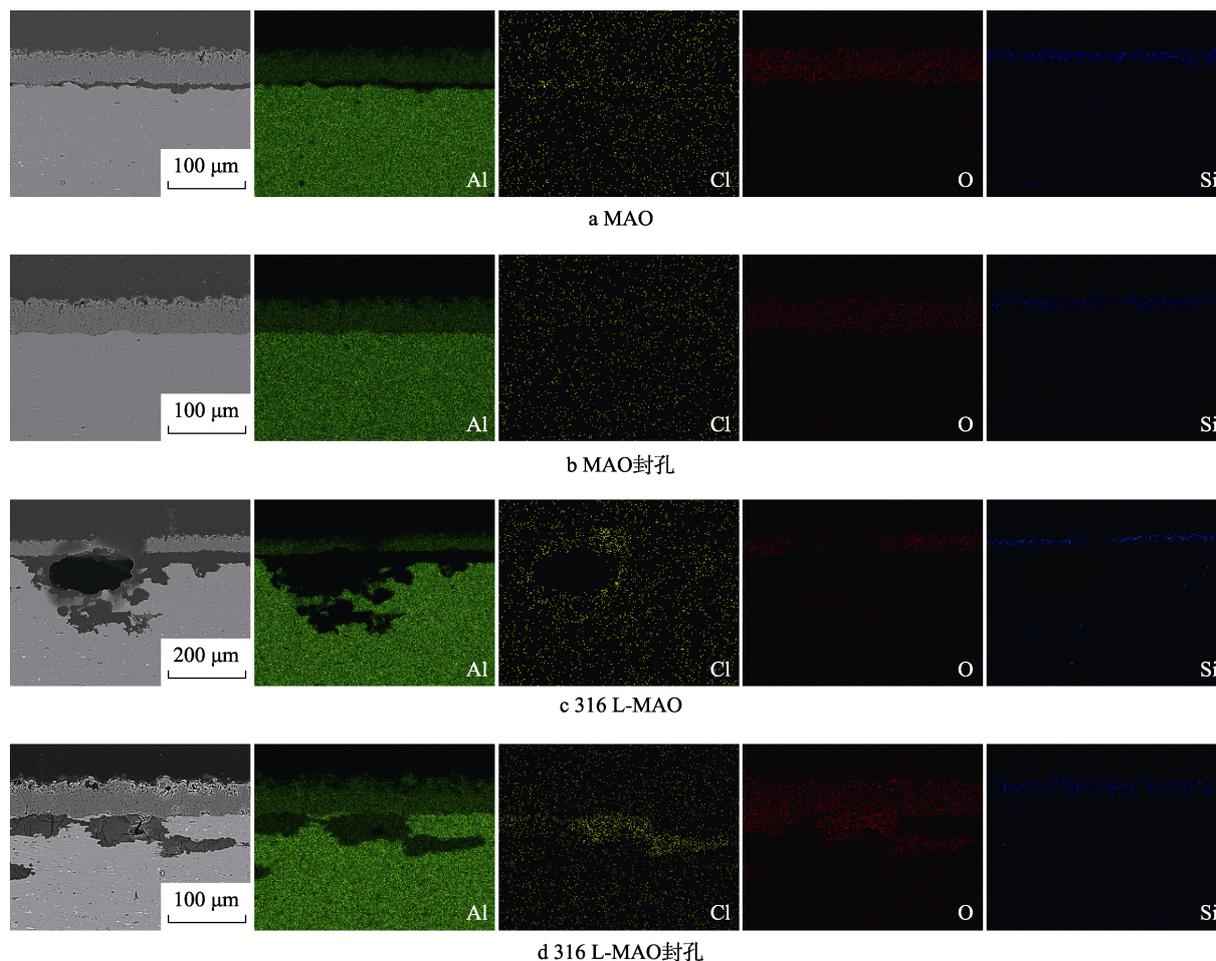


图 11 微弧氧化膜在不同条件下腐蚀 240h 后的截面形貌及元素分布

Fig.11 Cross-sectional morphology and elemental distribution of micro-arc oxidation film after corrosion under different conditions for 240 h: a) MAO; b) MAO with hole sealed; c) 316L-MAO; d) 316L-MAO with hole sealed

分别为铝合金微弧氧化膜封孔处理后单独浸泡和电偶腐蚀后的截面形貌和元素分布。通过截面形貌可以看出，本次制备的微弧氧化膜具有较强的耐蚀能力，在 35 ℃ 的 3.5% NaCl 溶液中浸泡 240 h 后，腐蚀介质到达基体/氧化层界面，发生电化学腐蚀。封孔处理后，经过 240 h 的浸泡试验，未观察到明显的腐蚀坑存在。铝合金微弧氧化膜与 316L 不锈钢发生电偶腐蚀时，由于电偶效应，腐蚀加重，微弧氧化膜由于腐蚀产物在内部的体积变化，在一段时间后造成局部剥落，形成腐蚀坑。封孔处理后，铝合金的腐蚀程度降低。通过 EDS 元素分析可以看出，微弧氧化膜层中的 Al 和 O 元素分布较为均匀。在腐蚀产物中发现 Cl 元素富集在点蚀坑内，说明 Cl<sup>-</sup> 可以穿过微弧氧化膜中存在的缺陷，导致点蚀的发生，因此对铝合金微弧氧化膜进行封孔处理是十分有必要的。

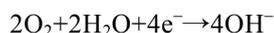
## 2.7 MAO 膜层腐蚀失效过程分析

微弧氧化膜在生长过程中遇到电解液快速冷却，导致表面存在较多缺陷，但并未直接贯穿致密层到达金属基体<sup>[28]</sup>。根据前述电化学数据以及表面和截面形貌，微弧氧化膜的腐蚀失效过程如图 12 所示。由图

12a 可以看出，微弧氧化膜单独浸泡在电解质溶液中时，由于表面疏松、缺陷较多，电解质溶液迅速渗透，到达致密层。此时，电解质溶液在向内部渗透的同时，表层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在溶液中开始溶解，疏松层的缺陷开始扩展，表面结构的防护效果降低。随着浸泡时间的延长，电解质溶液逐渐渗透到铝合金基体，基体发生腐蚀：



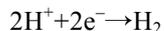
氧气扩散：



基体不断溶解，Al<sup>3+</sup> 开始通过蚀孔向表面迁移，并与不断生成的 OH<sup>-</sup> 反应生成 Al(OH)<sub>3</sub>，逐渐堆积：



电偶腐蚀过程中（如图 12b 所示），电化学过程与浸泡试验基本一致，只是在电偶的作用下加速了这一过程，阳极溶解速率快速上升。与此同时，点蚀坑内发生酸化，析出氢气<sup>[29]</sup>：



腐蚀产物增多，并在蚀孔内发生体积膨胀，在内应力和氢气析出的作用下，腐蚀产物层与微弧氧化膜被破坏，使基体直接暴露在电解质溶液中<sup>[30]</sup>。此时，难溶性的 Al(OH)<sub>3</sub> 开始向可溶性的 AlCl<sub>3</sub> 转变，AlCl<sub>3</sub>

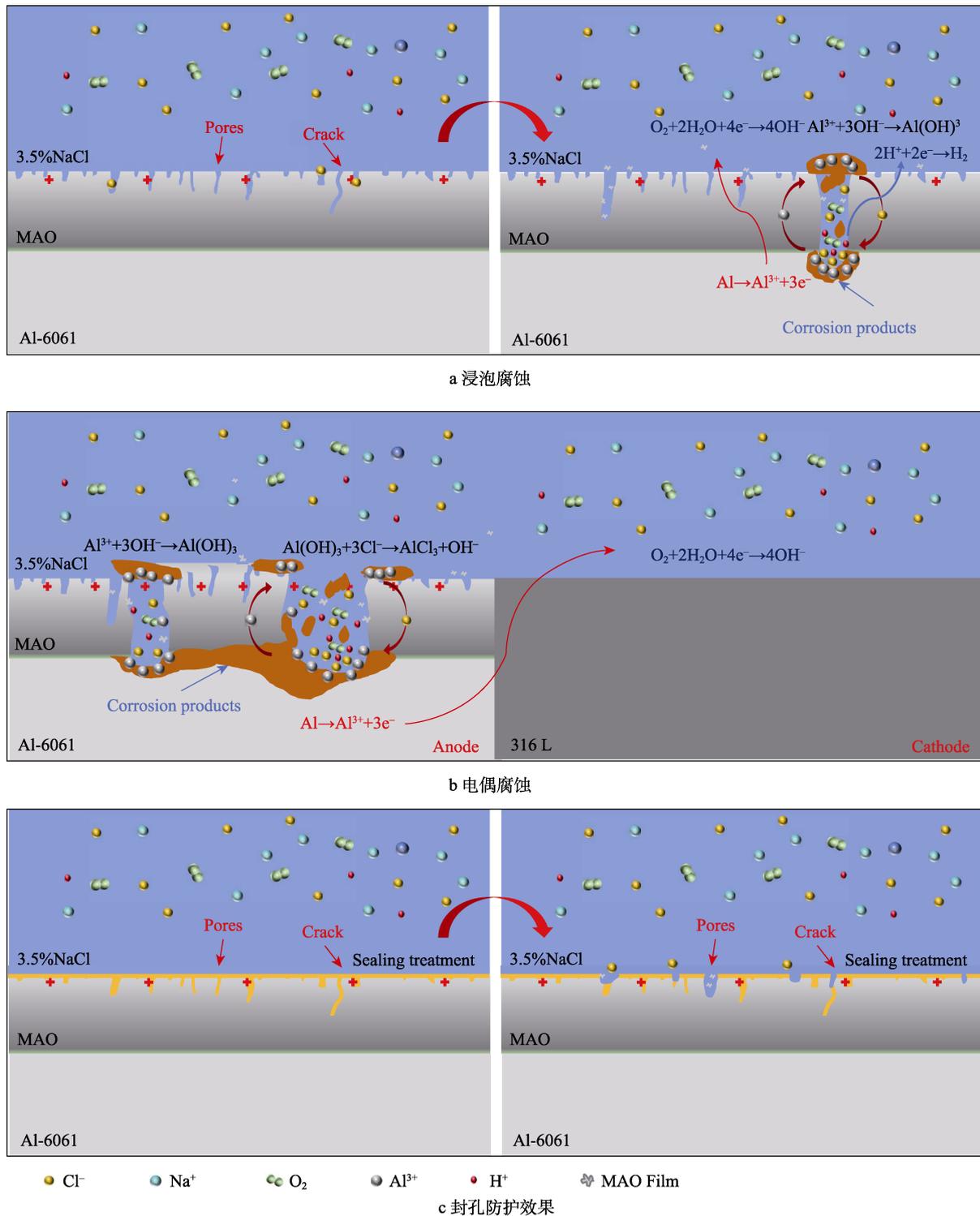
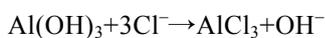


图 12 6061 铝合金微弧氧化膜腐蚀失效过程

Fig.12 Schematic diagram of corrosion mechanism of micro-arc oxidation film of aluminum alloy 6061: a) immersion corrosion; b) galvanic coupling corrosion; c) protection effect of hole sealing treatment

溶解脱落在表面, 形成空洞:



这一过程的反复发生, 最终导致微弧氧化膜层失效。

在对微弧氧化膜进行封孔后 (如图 12c 所示), 环氧树脂渗透进微弧氧化膜的缺陷中, 堵塞了解液进

入微弧氧化膜的通道, 避免了微弧氧化膜与电解液的直接接触, 从而达到提高微弧氧化膜耐蚀性的作用。

### 3 结论

1) 通过试验室自制的微弧氧化双极性脉冲电源

在 6061 铝合金表面制备的微弧氧化膜, 具有膜厚均匀、耐蚀性好等优点, 本文所使用的环氧树脂封孔处理工艺基本不改变膜厚。

2) 在浸泡试验中, 铝合金微弧氧化膜表现出较好的耐蚀性, 浸泡腐蚀 120 h 后, 防护性能开始下降, 240 h 后, Cl<sup>-</sup>扩散到基体表面, 发生轻微腐蚀。在电偶腐蚀试验中, 铝合金与不锈钢发生严重的电偶腐蚀, 但铝合金经过微弧氧化处理, 与 316L 不锈钢耦合后, 可以在一定程度上抑制电偶腐蚀的发生, 降低电偶腐蚀速率。

3) 微弧氧化膜封孔处理后, 浸泡试验 240 h, 并未观察到明显的腐蚀发生, 微弧氧化膜仍表现出较好的耐蚀性。在电偶腐蚀试验中, 封孔处理后, 电偶电流密度进一步降低, 表明封孔处理可以进一步提升微弧氧化膜的防护作用。

4) 微弧氧化膜在经历膜层溶解和 Cl<sup>-</sup>渗透后, 基体发生腐蚀, 在氢气析出与腐蚀产物膨胀的共同作用下, 膜层剥落, 从而失效。

#### 参考文献:

- [1] 侯健, 张彭辉, 郭为民. 船用铝合金在海洋环境中的腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(2): 59-63.  
HOU J, ZHANG P H, GUO W M. Study on Corrosion of Aluminum Alloys for Ship Applications in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(2): 59-63.
- [2] 郭克星. 铝合金研究的进展[J]. 热处理, 2021, 36(5): 7-11.  
GUO K X. Progress of Study on Aluminum Alloy[J]. Heat Treatment, 2021, 36(5): 7-11.
- [3] 段体岗, 李祯, 彭文山, 等. 深海环境 5A06 铝合金腐蚀行为与表面特性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(2): 352-358.  
DUAN T G, LI Z, PENG W S, et al. Corrosion Characteristics of 5A06 Al-Alloy Exposed in Natural Deep-Sea Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2023, 43(2): 352-358.
- [4] 张书弟, 雷全达, 刘琳坤, 等. 海洋环境下铝合金腐蚀与防护的研究进展探析[J]. 材料保护, 2024, 57(1): 123-140.  
ZHANG S D, LEI Q D, LIU L K, et al. Research Progress on Corrosion and Protection of Aluminum Alloys in Marine Environments[J]. Materials Protection, 2024, 57(1): 123-140.
- [5] EZUBER H, EL-HOUD A, EL-SHAWESH F. A Study on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys in Seawater[J]. Materials & Design, 2008, 29(4): 801-805.
- [6] TUNC I, KARAHAN B D, KELES O. A Study on the Corrosion Behavior of 7072/3004/7072 Clad Aluminum Alloy in Different Media[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(7): 4506-4514.
- [7] 赵苇杭, 王浩伟, 蔡光义, 等. AA6061 铝合金在含盐薄液膜下的局部腐蚀与缓蚀机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(4): 366-374.  
ZHAO W H, WANG H W, CAI G Y, et al. Localized Corrosion and Corrosion Inhibitor of Al-Alloy AA6061 beneath Electrolyte Layers[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(4): 366-374.
- [8] ZHOU D J, WANG M Y, JI Y Y, et al. Corrosion Behavior of a Five-Layer Al Alloy Composite Plate in NaCl Solution[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2023, 70(2): 86-91.
- [9] 李川, 罗茜, 张薇. 典型舰船用金属材料腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(8): 80-89.  
LI C, LUO X, ZHANG W. Research Progress on Corrosion and Protection of Typical Warship Metal Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(8): 80-89.
- [10] 滕琳, 陈旭. 海洋环境中金属电偶腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(4): 531-539.  
TENG L, CHEN X. Research Progress of Galvanic Corrosion in Marine Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(4): 531-539.
- [11] 宋宇航, 杨翔宁, 张泰峰, 等. 7B04 铝合金-CFRP300 在模拟海洋大气环境下的电偶腐蚀行为[J]. 材料工程, 2022, 50(11): 155-164.  
SONG Y H, YANG X N, ZHANG T F, et al. Galvanic Corrosion Behavior of 7B04 Aluminum Alloy-CFRP300 under Simulated Marine Environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(11): 155-164.
- [12] 孙晓光, 王鹏跃, 王睿, 等. 6A01-T5 铝合金/304 不锈钢的缝隙腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(1): 105-113.  
SUN X G, WANG P Y, WANG R, et al. Crevice Corrosion Behavior of 6A01-T5 Aluminum Alloy/304 Stainless Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(1): 105-113.
- [13] YANG Y H, FENG G, GU Y H, et al. Analysis on Corrosion of Aluminum-Based Micro-Arc Oxidation Coating[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2021, 68(5): 404-412.
- [14] 侯悦, 田原, 赵志鹏, 等. 海洋工程用铝合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 1-14.  
HOU Y, TIAN Y, ZHAO Z P, et al. Corrosion and Protection of Aluminum Alloy for Marine Engineering[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 1-14.
- [15] LIU Z Y, MA G F. Ceramic Surface Treatment of Aluminum Alloy[J]. Key Engineering Materials, 2020, 837: 46-50.
- [16] 雷欣, 林乃明, 邹娟娟, 等. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 10-22.  
LEI X, LIN N M, ZOU J J, et al. Research Progress of Micro-Arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 10-22.
- [17] 杨钊, 时惠英, 蒋百灵, 等. 脉冲电流对 1050 铝合金微

- 弧氧化过程的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(3): 283-288.
- YANG Z, SHI H Y, JIANG B L, et al. Effect of Pulse Current on Micro-Arc Oxidation Process for 1050 Al-Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(3): 283-288.
- [18] LI X, LI X, LI Y, et al. Growth Mechanism of Micro-Arc Oxidation Film on 6061 Aluminum Alloy[J]. Materials Research Express, 2019, 6(6): 66404.
- [19] XIA W, LI N, DENG B, et al. Corrosion Behavior of a Sol-Gel ZrO<sub>2</sub> Pore-Sealing Film Prepared on a Micro-Arc Oxidized Aluminum Alloy[J]. Ceramics International, 2019, 45(8): 11062-11067.
- [20] ZHU J Y, JIA H J, LIAO K J, et al. Improvement on Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidized AZ91D Magnesium Alloy by a Pore-Sealing Coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 889: 161460.
- [21] LI J, SONG R G, QI X, et al. Effects of Polyvinylidene Fluoride Sealing on Micro-Arc Oxidation Coating of 7075 Aluminum Alloy[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2022, 69(1): 1-8.
- [22] 殷强, 何卫平, 王媛媛, 等. 封孔工艺对 2A12 航空铝合金微弧氧化膜的影响[J]. 环境技术, 2023, 41(2): 82-87.
- YIN Q, HE W P, WANG Y Y, et al. Influence of Sealing Process on Micro-Arc Oxidation Film of 2A12 Aviation Aluminum Alloy[J]. Environmental Technology, 2023, 41(2): 82-87.
- [23] YANG Y H, GU Y H, ZHANG L, et al. Influence of MAO Treatment on the Galvanic Corrosion between Aluminum Alloy and 316L Steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(12): 6099-6106.
- [24] LIU J Y, HUANG X H, REN Y, et al. Galvanic Corrosion Protection of Al-Alloy in Contact with Carbon Fibre Reinforced Polymer through Plasma Electrolytic Oxidation Treatment[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 4532.
- [25] 郝敬丽, 高永晶, 董泽华. 硅氧烷硫化物与铈盐复合膜对铝合金耐点蚀能力的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 525-534.
- HAO J L, GAO Y J, DONG Z H. Effects of Siloxane Sulfide and Cerium Salt Complex Conversion Film on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(6): 525-534.
- [26] XIAO S, CAO X K, DONG Z H, et al. A PH-Responsive Cerium-Imidazole Decorated ZIF-8 to Achieve Self-Healing Barrier Property for Epoxy Coating on Al Alloy by Controlled Release[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 163: 106640.
- [27] 刘殿宇, 王毛毛, 张亮, 等. 316L 不锈钢在海洋深水环境中的局部腐蚀规律[J]. 装备环境工程, 2019, 16(1): 102-106.
- LIU D Y, WANG M M, ZHANG L, et al. Localized Corrosion Law of 316L Stainless Steel in Deep Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(1): 102-106.
- [28] WANG Y M, JIANG B L, LEI T Q, et al. Dependence of Growth Features of Microarc Oxidation Coatings of Titanium Alloy on Control Modes of Alternate Pulse[J]. Materials Letters, 2004, 58(12/13): 1907-1911.
- [29] WANG B, ZHANG L W, SU Y, et al. Corrosion Behavior of 5A05 Aluminum Alloy in NaCl Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2013, 26(5): 581-587.
- [30] CHENG T, HUANG H, HUANG G. Galvanic Corrosion Behavior between ADC12 Aluminum Alloy and Copper in 3.5wt% NaCl Solution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 927: 116984.