不同封闭工艺对2195铝锂合金环保型阳极氧化膜耐蚀性能影响

陈　妍[1],肖金涛[1],邢明秀[1],鞠鹏飞[1],周　宏[1],夏云锋[1],于　美[2],刘建华[2]
(1.上海航天设备制造总厂有限公司,上海 200245;2.北京航空航天大学 材料科学与工程学院 空天先进材料与服役教育部重点实验室,北京 100191)

摘　要: 针对轻量化航天装备的可靠性服役对2195铝锂合金提出的高耐蚀性需求,采用环保型硫酸己二酸(50 g/L硫酸和10 g/L己二酸)溶液体系在2195铝锂合金表面制备阳极氧化膜,对所得的膜层通过沸水封闭、铬酸盐封闭、镍盐封闭和铈盐封闭4种封闭工艺进行后处理,并利用扫描电子显微镜、动电位极化曲线、电化学阻抗谱等方法对膜层表面的显微形貌和耐蚀性能进行表征。结果表明:相较于未封闭的阳极氧化膜,4种封闭工艺均提高了膜层的耐蚀性能,其中镍盐封闭后对基体的钝化效果最好,铬酸盐封闭次之,沸水封闭和铈盐封闭对膜层防腐性能提升有限。对电化学阻抗谱的进一步解析表明,4种膜层阻挡层电阻R_b均在$10^5\ \Omega\cdot cm^2$数量级,膜层耐蚀能力主要来自于被水合及沉淀物充分填充的多孔层内部,相应的电阻R_{p2}的数值大小依次为镍盐封闭＞铬酸盐封闭＞沸水封闭≈铈盐封闭。

关键词: 环保型阳极氧化; 2195铝锂合金; 耐腐蚀性能; 封闭; 动电位极化; 电化学阻抗谱
中图分类号: TG 174.4　　**文献标志码:** A　　**DOI:** 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.03.008

Effects of Different Sealing Processes on Anti-corrosion Properties of Environmentally-Friendly Anodic Oxidation Films on 2195 Al-Li Alloy

CHEN Yan[1], XIAO Jintao[1], XING Mingxiu[1], JU Pengfei[1], ZHOU Hong[1], XIA Yunfeng[1], YU Mei[2], LIU Jianhua[2]
(1.Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co., Ltd., Shanghai 200245, China; 2.Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to meet the high anti-corrosion requirements of 2195 Al-Li alloy for the reliable service of lightweight aerospace equipment, an environmentally-friendly sulphate hexanedioic acid (50 g/L sulfuric acid and 10 g/L hexanedioic acid) solution system is adopted to prepare anodic oxidation films on the surface of 2195 Al-Li alloy. The obtained films are treated by four sealing processes, i.e., boiling water sealing, chromium salt sealing, nickel salt sealing, and cerium salt sealing. The surface microstructure is characterized by scanning electron microscope images, and the anti-corrosion properties are characterized by potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data. The results indicate that, compared with the unsealed anodic oxidation film, the anti-corrosion properties of the films treated by the four sealing processes are all improved, in which the passivation effect of nickel salt sealing on the matrix is the best, the passivation effect of chromium salt sealing is the second, and the effects of boiling water sealing and cerium salt sealing are limited. A further analysis of the EIS results indicates that the values of the barrier layer resistances R_b of the four sealed films are all of the order of $10^5\ \Omega\cdot cm^2$. The anti-corrosion capability mainly comes from the inner part of the porous layer fully filled with hydrated substances and sediments. The

收稿日期: 2020-01-09; **修回日期:** 2020-03-31
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771122);上海市浦江人才计划资助项目(19PJ1431500)
作者简介: 陈　妍(1991—),女,博士,工程师,主要研究方向为轻合金表面工程技术。
通信作者: 鞠鹏飞(1987—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为航天材料表面工程技术。

values of the corresponding resistances R_{p2} follow the sequence as follows: nickel salt sealing>chromium salt sealing>boiling water sealing≈ cerium salt sealing.

Key words: environmentally-friendly anodic oxidation; 2195 Al-Li alloy; anti-corrosion property; sealing; potentiodynamic polarization; electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

0 引言

铝锂合金以其低密度、高模量、高强度而著称(相比铝铜合金,铝锂合金的抗拉强度提升28%,屈服强度提升50%),特别是20世纪90年代以来一大批具有良好的抗疲劳性能、耐腐蚀性能、加工成形性、可焊性和低各向异性的新型铝锂合金相继问世,引起了各国航天界的关注[1]。用新型铝锂合金代替常规的铝镁系、铝铜系合金作为航天结构材料,可使结构件重量减轻5%~10%,结构刚度提高15%~20%,被认为是21世纪航天的主要结构材料之一,广泛应用于运载火箭和航天飞机的燃料贮箱、航天器的机身壁板、骨架结构、外罩贮箱等轻量化结构中[2-6]。

因铝锂合金的化学和电化学性质均较为活泼,相较于其他铝合金更易发生局部腐蚀,如点蚀、晶间腐蚀、剥蚀等,严重限制其在航天领域严苛服役条件下的使用,因此需要对铝锂合金结构件提供必要的表面防护措施。工业中通常采用阳极氧化法在铝合金表面形成一层均匀、致密的多孔氧化膜,再经封孔后处理,提高合金的耐腐蚀性能[7]。常用的阳极氧化工艺是铬酸阳极氧化和硫酸阳极氧化:前者制备获得的膜层薄、耐蚀性优异且对零件疲劳性能影响小,但氧化液中的六价铬对环境和人体造成了严重危害;后者虽然氧化膜制备过程简单、不含铬,但需经过一道含铬封闭过程才能提供足够的耐蚀防护,并会降低零件的疲劳性能。出于环保、生产成本和膜层性能的综合考量,波音公司和空中客车公司陆续开发出硼酸硫酸阳极氧化、酒石酸硫酸阳极氧化来代替传统的铬酸氧化[8-9];北京航空航天大学也研发了新型硫酸己二酸阳极氧化技术,并已投入航天产品的应用推广[10]。另外,除了对传统污染型阳极氧化溶液体系的改良外,为进一步提高阳极氧化膜层的耐蚀性能,研究者们也针对铝合金阳极氧化膜多孔疏松外层的特性开发出多种无铬封闭方法[11-14]。近年来主要开发的封闭工艺可分为高温沸水/水蒸气封闭/微波封闭、中温镍盐沉淀封闭、有机物封闭、稀土盐封闭以及二次封闭等,从传统的对氧化膜多孔层的机械封堵方式逐步向缓蚀型多功能封闭方式发展。但目前国内外对于环保型阳极氧化及新型封闭工艺在铝锂合金应用相关的报道极少,深入开展环保型阳极氧化技术在铝锂合金上的工程适用性研究是亟待解决的问题。

本文以运载火箭用第三代新型2195铝锂合金为研究对象,制备了基于环保型硫酸-己二酸体系下4种不同的封闭工艺处理(沸水封闭、铬酸盐封闭、镍盐封闭和铈盐封闭)后的阳极氧化膜,并利用扫描电子显微镜、电化学测试手段分别对膜层的显微形貌和耐蚀性能进行表征,优选出与2195铝锂合金环保型阳极氧化工艺适配的最优无铬封闭工艺,为新型铝锂合金在航天装备上的可靠应用提供技术支撑。

1 实验方法

1.1 氧化膜制备

本实验所采用基体为西南铝业提供的o态2195铝锂合金,具体成分见表1,试片尺寸为6 mm×100 mm×50 mm。首先试片在温度为50 ℃的碱液中进行腐蚀清洗1~2 min,去除膜层表面的油污和氧化物,碱洗液成分为40 g/L NaOH+30 g/L Na_2CO_3清洗后在350 g/L的硝酸水溶液进行清洗15~20 s,在去除碱洗后试片表面黑色浮灰的同时,为后续阳极氧化提供洁净活性的铝锂合金表面。阳极氧化液溶液由50 g/L浓硫酸(质量分数98%)和10 g/L己二酸配比而成,氧化温度为25 ℃,阳极化时间为20 min,采用10 V恒压阳极化。氧化时阴极材料为铅板,并连续采用压缩空气对溶液搅拌,加快氧化过程中电极表面电解质的浓差扩散。氧化后采用4种不同的封闭工艺对阳极氧化膜进行封闭,分别是重铬酸钾封闭(重铬酸钾质量浓度为50~60 g/L,封闭温度为90 ℃)、沸水封闭(95 ℃)、镍盐封闭(配制2.5%~3.0%体积分数的SY-3封闭溶液封闭温度75 ℃)和环保型的铈盐封闭(硝酸铈质量浓度为10 g/L,封闭温度为90 ℃),封闭时间均为15 min。

表 1　2195铝锂合金成分

Tab.1　Composition of 2195 Al-Li alloy　　%

元素	Cu	Li	Mg	Ag	Ti	Si	Fe	Al
质量分数	3.7～4.3	0.8～1.2	0.25～0.80	0.25～0.60	0.1	≤0.15	≤0.1	余量

1.2　氧化膜性能表征

采用 FEI Quanta200F 场发射扫描电子显微镜(SEM)及其配备的能谱仪(DS)对封闭后的阳极氧化膜层表面进行形貌观察和成分分析。采用 MiniTest600B 涡流测厚仪测量阳极氧化膜任意 8 个位置的厚度,取其算术平均值作为膜层平均厚度。

电化学测试采用产自美国的普林斯顿 P4000A 电化学工作站,测量软件为试验选用标准的三电极体系,其中铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,阳极氧化试片作为工作电极。有限的工作电极面积为 1.0 cm^2,溶液体系为质量分数 3.5%NaCl 溶液,采用恒温水浴控制温度在(25±1)℃。

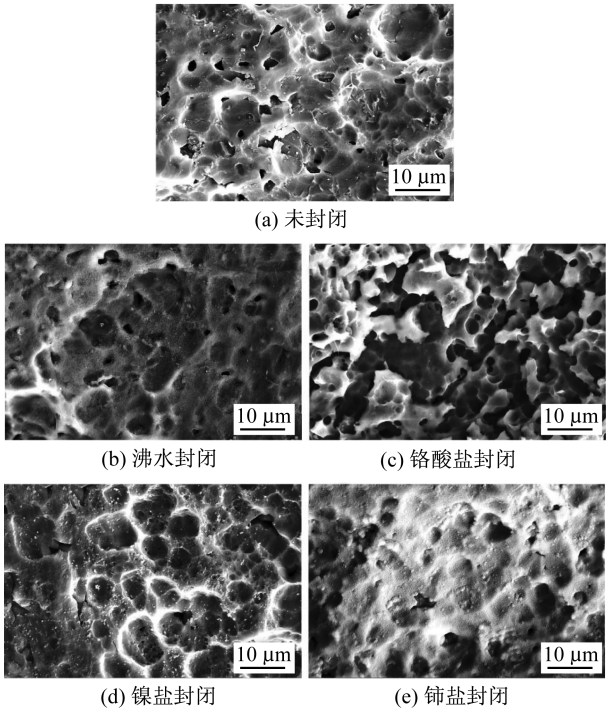
动电位极化曲线测试前,阳极氧化试片在开路电位(OCP)下需稳定 30 min。测试时阳极部分曲线到腐蚀电流达到 100 μA/cm^2即停止,这说明氧化膜已经发生不可逆的腐蚀失效,扫描速度为 0.5 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)的频率测试范围为 10^5～10^2 Hz,所施加的扰动为振幅为 10 mV 的正弦波交流信号,得到的阻抗数据应用 ZSimpwin 软件进行拟合分析。

2　结果与讨论

2.1　不同封闭工艺对氧化膜显微形貌的影响

如图 1 所示,从膜层的显微形貌可以看出,未封闭的阳极氧化膜表面孔隙较多,不同封闭工艺后膜层表面形貌差异较大。氧化膜层的凹坑是由于在前处理的碱蚀过程中原始表面的氧化皮和含铜第二相颗粒脱落导致,而氧化膜的厚度较薄,仅有几微米,不足以遮住凹坑处。

沸水封闭和铈盐封闭后的膜层表面较平整,可以观察到类似于“晶须”状的表面覆盖物;铬酸盐封闭后膜层表面存在较多微米级凸起,膜层表面起伏不平,粗糙度较大;镍盐封闭后基本填充了氧化膜的孔隙,但存在少量微裂纹。从封闭机理上分析,沸水封闭和铈盐封闭时的高温(90 ℃)左右,水分子与氧



(a) 未封闭　(b) 沸水封闭　(c) 铬酸盐封闭　(d) 镍盐封闭　(e) 铈盐封闭

图 1　不同封闭工艺处理后阳极氧化膜的表面形貌

Fig.1　Surface morphology of anodic oxidation films treated by different sealing processes

化铝会通过化学反应 $Al_2O_3+H_2O=2AlO(OH)$ 生成勃姆石结构 AlO(OH),通过体积膨胀后将氧化膜的孔洞进行机械封堵。另外,铈盐封闭时的氢氧化铈会起到双重封闭的作用,一定情况下,可进一步提高氧化膜的耐蚀性。铬酸盐封闭时,氧化铝在高温下与铬酸盐反应生成的碱式铬酸铝、碱式重铬酸铝沉淀和水热反应生成的勃姆石起到协同封闭氧化膜多孔层的作用,不仅有着优异的耐腐蚀性能,孔内的六价铬水合物有自修复的作用。

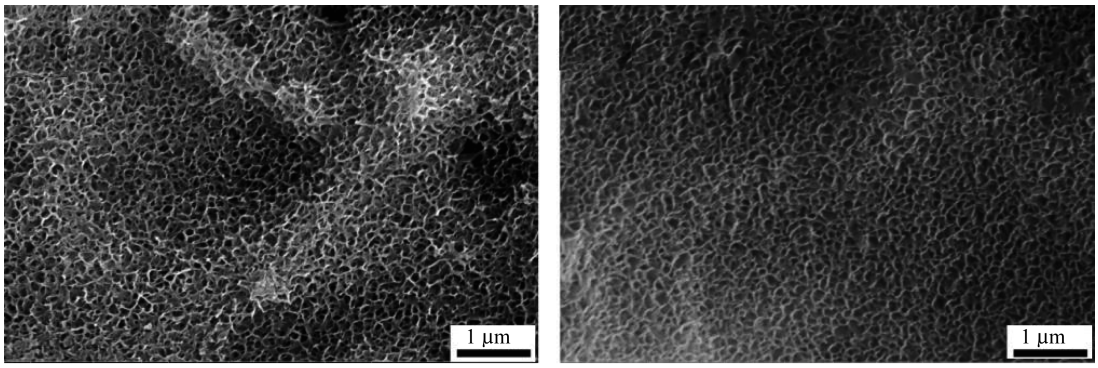
反应方程式如下:

$$2Al_2O_3+3K_2Cr_2O_7+5H_2O=2Al(OH)CrO_4\downarrow+2Al(OH)Cr_2O_7+6KOH$$

镍盐封闭时,镍离子与氢氧根离子形成 $Ni(OH)_2$ 和 AlO(OH)共同沉积在微孔内部,实现对铝锂合金表面氧化膜纳米级孔的封闭效果。

为进一步观察沸水封闭和铈盐封闭后氧化膜表层的覆盖物,通过高倍电子显微镜对这两种膜层

表面进行分析,如图2所示。在沸水封闭和铈盐封闭的膜层表面十分类似,均可以观察到较厚一层“花瓣”状的封闭产物均匀地分布在整个表面,可以在一定程度上阻挡侵蚀性离子入侵。



(a) 沸水封闭 (b) 铈盐封闭

图2 不同封闭工艺处理后阳极氧化膜的表面形貌的放大图

Fig.2 Enlarged images of the surface morphology of anodic oxidation films treated by different sealing processes

2.2 不同封闭工艺对氧化膜耐蚀性能的影响

本小节对不同封闭工艺下制备的2195铝锂合金阳极氧化膜层在质量分数3.5%NaCl溶液中的动电位极化行为进行了研究,并对每条极化曲线的塔菲尔区作了线性外推,得出各个氧化膜层的腐蚀电位E_{corr}和腐蚀电流i_{corr}的数值,同时对腐蚀电流数值与膜层显微形貌的相关性进行了分析。

不同封闭工艺处理后阳极氧化膜层的动电位极化曲线如图3所示。

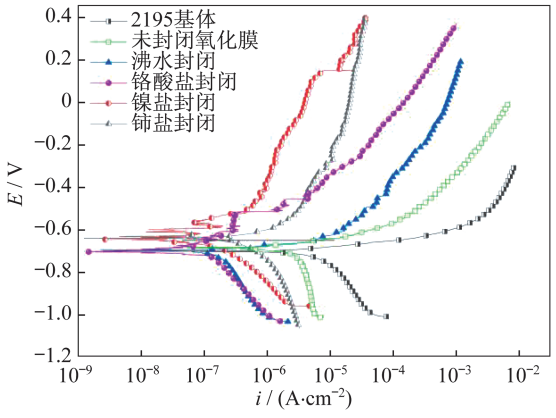


图3 不同封闭工艺处理后阳极氧化膜层的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of anodic oxidation films treated by different sealing processes

由图3可以看出:2195基体的动电位极化曲线上不存在钝化区间,阳极溶解电流密度和阴极析氢电流密度均大于氧化后的膜层。这说明在质量分数3.5%NaCl溶液中,2195铝锂合金基体无法形成耐蚀且稳定的钝化膜,而氧化处理后膜层的存在显著抑制了阴极和阳极反应过程,大大改善膜层的耐蚀性,尤其是其耐点蚀性能。

表2中给出了根据塔菲尔直线外推法计算所得的2195铝锂合金基体和不同封闭工艺下所得的阳极氧化膜的E_{corr}和i_{corr}数值(在±100 mV范围内拟合得出)。由表2可知:2195基体的E_{corr}相对较低,氧化封闭处理后E_{corr}均有不同程度的升高,其中,镍盐和铈酸盐封闭后E_{corr}最高。但单一自腐蚀电位数据并不能决定膜层耐蚀性能的高低,而腐蚀电流i_{corr}是评价材料耐蚀性能的重要参数之一,一般地,i_{corr}越小,金属或涂层的耐蚀性能越好[15-16]。在阳极氧化后,未封闭的氧化膜层的i_{corr}相较于基体降低了一个数量级。铝锂合金表面的氧化膜对侵蚀性氯离子起到一定的阻挡效果,但是由于此时氧化膜未经过封闭处理,多孔层的孔未得到封闭,氯离子很容易通过多孔层到达内层的阻挡层。封闭后的阳极氧化膜的i_{corr}则大大降低(两个数量级),说明了几种封闭方式均有良好的封闭效果。4种封闭工艺中,铬酸盐封闭后的i_{corr}最低,与文献中一致,这是由于六价铬离子对膜层的修复作用所致。镍盐封闭和铈盐封闭后膜层的极化曲线阳极段出现了明显的钝化行为,这与图1中膜层的显微形貌也相对应。镍盐封闭后的i_{corr}虽与沸水封闭后相近,但镍盐封闭后对膜层的钝化效果良好,其维钝

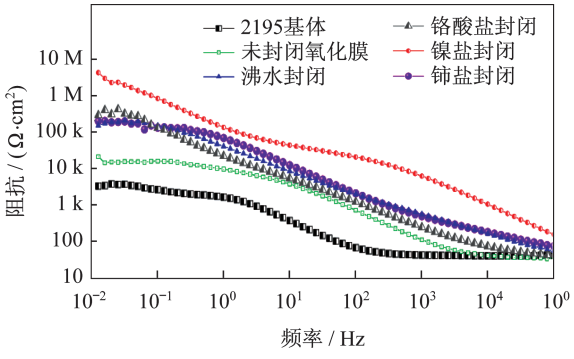
电流密度低，约在 8.0×10^{-7} A·cm^{-2}；铈盐封闭后的维钝电流密度较镍盐封闭后略有上升，在 7.0×10^{-6} A·cm^{-2}左右。因此，从腐蚀电流和维钝电流两方面综合考虑，镍盐封闭后的钝化效果最好，铬酸盐封闭次之，铈盐封闭和沸水封闭对膜层防腐性能提升较为有限。

表 2　不同封闭工艺处理后阳极氧化膜层的电化学参数

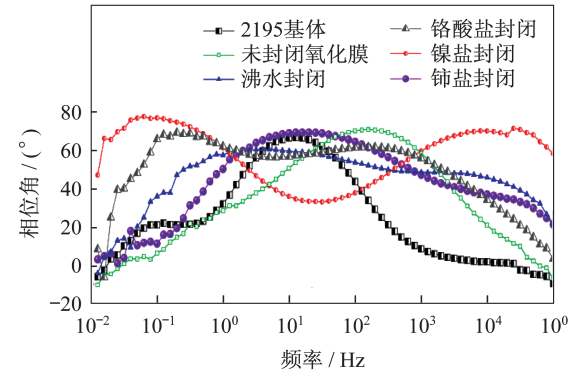
Tab. 2　Electrochemical parameters of anodic oxidation films treated by different sealing processes

封闭工艺	2195 基体	未封闭氧化膜	沸水封闭	铬酸盐封闭	镍盐封闭	铈酸盐封闭
E_{corr}/V	−0.712	−0.690	−0.705	−0.705	−0.640	−0.644
i_{corr}/(A•cm^{-2})	4.1×10^{-5}	6.5×10^{-6}	2.0×10^{-7}	1.1×10^{-7}	2.5×10^{-7}	8.5×10^{-7}

为进一步研究铝锂合金阳极氧化膜在腐蚀性介质中的失效机理，对不同封闭工艺处理后阳极氧化膜的电化学阻抗谱进行了测试，测试结果如图 4 所示。



(a) 波特图(阻抗-频率)



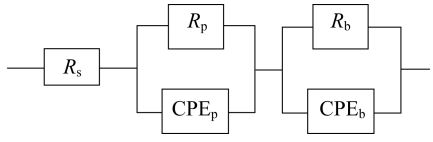
(b) 波特图(相位角-频率)

图 4　不同封闭工艺处理后阳极氧化膜电化学阻抗谱

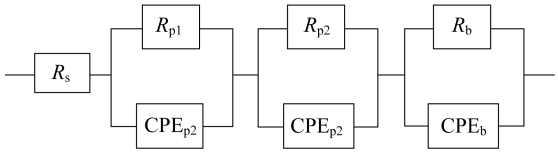
Fig.4　EIS of anodic oxidation film treated by different sealing processes

电化学阻抗谱是一种快速评价膜层耐蚀性能的无损检测手段，可有利于研究铝锂合金阳极氧化膜的封闭机制和腐蚀机制等电化学行为。前人在解析封闭后氧化膜的电化学阻抗谱时，提出了从氧化膜的显微结构出发的不同等效电路，包括：HITZIG 等[17]提出的将封闭后的多孔层和内部阻挡层分为两个分支串联的模型，每个分支是由该层电阻和电容/常相位角元件并联而成；BAUTISTA 等[18-19]考虑了多孔层封闭过程的变化，将多孔层进一步区分为多孔层靠近外部的电阻和电容，以及多孔层靠近阻挡层的电阻和电容，该模型根据多孔层的细分结构建立，能更好地模拟实际封闭后氧化膜在溶液中的腐蚀过程；GONZALEZ 等[20]则将多孔层外可能形成的转化膜或沉积膜这一因素加入到等效电路中，引入代表侵蚀性离子通过该层的阻力 R_f。上述各种等效电路均是建立在铝合金表面氧化膜层分为阻挡层和多孔层这个理论基础上的，实际应用时可根据氧化膜具体结构增加或减少一些电性元件对模型进行修正。

采用两种不同的等效电路对未封闭氧化膜和封闭后氧化膜的电化学阻抗谱进行拟合，如图 5 所示。



(a) 未封闭阳极氧化膜等效电路



(b) 封闭处理后阳极氧化膜等效电路

图 5　电化学阻抗谱拟合电路

Fig.5　Fitting circuits of EIS results

在图 5(a)中，R_s为溶液电阻，R_p和 CRE$_p$分别为未封闭氧化膜中多孔层的电阻、电容；在图 5(b)中，R_{p1}和 CRE$_{p1}$分别为封闭后多孔层靠近外部的电阻、

常相位角电容元件，R_{p2}和CRE_{p2}分别为封闭后多孔层靠近阻挡层的内部的电阻、电容，R_b和CRE_b则分别为阻挡层的电阻、电容。这是由于针对未封闭氧化膜，外层多孔层和致密阻挡层可视作明显的双层结构，且硫酸已二酸阳极氧化法制备的膜层孔隙率低，电解质通过多孔层有一定的阻力，电化学阻抗谱中能检测到多孔层的属性，故采用图5(a)的等效电路来表示；而封闭后的膜层，如沸水封闭后，多孔层由靠近阻挡层被填充的部分和外层疏松部分共同组成，故采用图5(b)所示模型拟合。另外，由于电化学阻抗谱测试前仅浸泡30 min，认为电解质离子没有足够的时间破坏阻挡层而到达铝锂合金基体，故在上述两个等效电路模型中均未引入代表铝锂合金基体电化学反应的参量。

拟合后相应电化学元件的拟合数值结果见表3。由表3可知：4种封闭工艺处理后的阳极氧化膜阻挡层的电阻在同一个数量级上($10^5\ \Omega\cdot cm^2$)，这是因为4种氧化膜均由同批次的2195铝锂合金基体上采用同种工艺制备获得，铝锂合金表面的阻挡层的结构、厚度、成分应相同，故耐蚀性能也类似。而未封闭的阳极氧化膜阻挡层的电阻相较于封闭后的氧化膜下降了一个数量级，这是由于其多孔层内未被水合物阻塞，侵蚀性离子可以很容易穿过多孔层到达阻挡层界面，从而降低阻挡层的耐蚀性能。

以柱状图的模式直观对比了不同封闭处理后阳极氧化膜多孔层和阻挡层的电阻数值差异，如图6所示。

表3 电化学阻抗谱拟合结果

Tab.3 Fitting results of EIS data

封闭工艺		未封闭氧化膜	沸水封闭	铬酸盐封闭	镍盐封闭	铈盐封闭
$R_p(\Omega\cdot cm^2)$	R_{p1}	0.60×10^4	4.65×10^3	1.42×10^4	2.47×10^4	4.25×10^2
	R_{p2}		2.40×10^4	2.36×10^5	8.94×10^6	3.61×10^4
$R_b/(\Omega\cdot cm^2)$		0.99×10^4	1.71×10^5	2.43×10^5	3.36×10^5	1.50×10^5

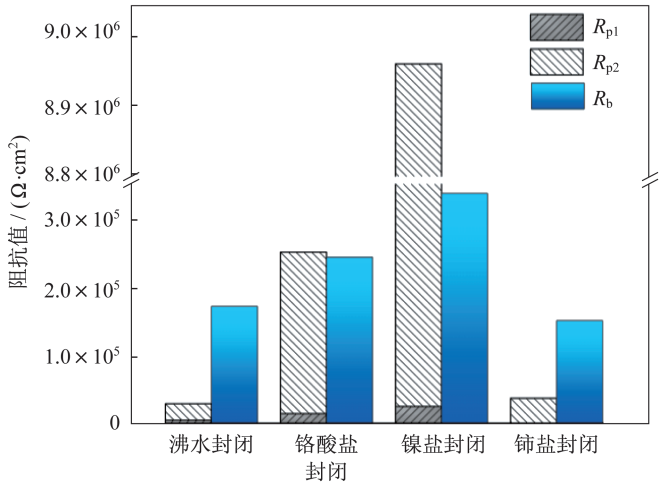


图6 4种封闭工艺处理后阳极氧化膜层R_{p1}、R_{p2}和R_b对比

Fig.6 Comparison of R_{p1}, R_{p2}, and R_b of anodic oxidation films treated by four sealing processes

由图6可知：膜层耐蚀能力主要来自于被水合及沉淀物充分填充的多孔层内部，镍盐封闭后膜层靠近阻挡层的多孔层内部电阻R_{p2}数值最高，接近$10^7\ \Omega\cdot cm^2$，说明封闭过程中水合反应生成的勃姆体和金属镍离子沉淀反应生成的氢氧化镍对膜层的双重机械封堵效果优异，隔绝侵蚀性离子进入；重铬酸钾封闭后膜层的R_{p2}数值高于沸水封闭和铈盐封闭约1个数量级，这可能是由于前者封闭后除了机械封堵效果还有充满多孔层的六价铬离子带来的自修复作用。

综上，电化学阻抗谱的分析结果表明：4 种封闭工艺处理后阳极氧化膜的耐蚀效果由高至低为镍盐封闭＞铬酸盐封闭＞沸水封闭≈铈盐封闭。

3　结束语

本文研究了不同封闭工艺对环保型硫酸己二酸阳极氧化膜显微形貌和耐蚀性能的影响，结论如下：

1）沸水封闭和铈盐封闭后的膜层表面较平整，有“花瓣状”状覆盖物；铬酸盐封闭后膜层表面存在较多微米级凸起，膜层粗糙度较大；镍盐封闭后基本填充了氧化膜的孔隙，但存在少量微裂纹。

2）相较于未封闭的阳极氧化膜，4 种封闭工艺均在一定程度上提高了膜层的耐蚀性能，其中镍盐封闭后对基体的钝化效果最好，铬酸盐封闭次之，沸水封闭和铈酸盐封闭对膜层防腐性能提升有限。

3）对膜层电化学阻抗谱解析结果表明，膜层耐蚀能力主要来自于被水合及沉淀物充分填充的多孔层内部，相应的电阻 R_{p2} 的数值大小依次为镍盐封闭＞铬酸盐封闭＞沸水封闭≈铈盐封闭。

参考文献

[1] 杨富强，熊慧，任柏峰，等. 先进铝锂合金的发展及应用[J]. 世界有色金属，2018(11)：1-5.

[2] 徐进军，康唯，都昌兵. 航空航天铝锂合金及其成形技术的研究现状和发展趋势[J]. 兵器材料科学与工程，2017(3)：132-137.

[3] 吴秀亮，刘铭，臧金鑫，等. 铝锂合金研究进展和航空航天应用[J]. 材料导报，2016(增刊2)：571-578.

[4] SUN Z, HUANG M. Review of surface treatment for aluminum alloy [J]. Materials Reports, 2011, 25(23): 146-151.

[5] RIOJA J, LIU J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(9): 3325-3337.

[6] 王喜琴，张贵一，乐斌，等. 固溶处理工艺对 2219 铝合金力学性能的影响[J]. 上海航天，2019，36(5)：133-138.

[7] 李明祥，邹玉洁，孙宝龙，等. 铝合金阳极氧化技术发展[J]. 电镀与精饰，2014，36(8)：41-46.

[8] NAN D, WANG S, QING Z, et al. Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1655-1660.

[9] KOCK E, BENEK M, GERLACH C. Method for anodizing aluminum materials: US Patent Application 11/021, 722 [P]. 2004-12-22.

[10] 华磊. 铝合金表面己二酸一硫酸阳极氧化技术及石墨烯涂层技术研究[D]. 北京：北京航空航天大学，2015.

[11] 赵旭辉，左禹，赵景茂. 几种封闭方法处理后铝阳极氧化膜的耐蚀性比较[J]. 腐蚀与防护，2006，27(8)：400-403.

[12] 刘建华，李永星，于美，等. 三种无铬封闭方法对铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报，2011，32(10)：129-133.

[13] 赵鹏辉，左禹. 硬脂酸封闭工艺参数对铝阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 材料保护，2002，35(5)：30-31.

[14] 李利. 铝及铝合金阳极氧化膜的绿色封闭工艺研究进展[J]. 材料开发与应用，2012，27(1)：75-83.

[15] GOEBEL J, GHIDINIT , GRAHAM A. Stress-corrosion cracking characterisation of the advanced aerospace Al-Li 2099-T86 alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 63: 16-23.

[16] 虞思琦，杨夏炜，李文亚，等. 镁合金表面冷喷涂铝合金与铝基复合涂层组织和耐蚀性研究[J]. 上海航天，2018，35(4)：101-107.

[17] HITZIG J, JUNTTNER K, LORENTZ W. AC-impedance measurements on corroded porous aluminum oxide films [J]. Journal of Electrochemistry Society, 1986, 133(5): 887-892.

[18] BAUTISTA A, OTERO E, LOPEZ V, et al. Effect of temperature triethanolamine addition on the kinetics of sealing anodized aluminum [J]. Plating and Surface Finishing, 1998, 85(5): 110-113.

[19] ZHAO X. Study of electrochemical impedance spectroscopy on anodized aluminum alloys [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.

[20] GONZALEZ J, LOPEZ V, BAUTISTA A. Characterization of porous aluminum oxide films from a.c. impedance measurements [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(2): 229-238.