

纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加剂 对铝合金微弧氧化膜层性能的影响

黄丹, 张晓燕, 吴德凤

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: **目的** 探究微弧氧化电解液中纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的浓度对铝合金微弧氧化膜层组织和性能的影响。

方法 在硅酸盐体系电解液中加入 15 g/L 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 微弧氧化获得不同的陶瓷膜层, 对膜层的微观结构、厚度、硬度和耐腐蚀性能进行分析。**结果** 膜层的主要组成相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 。当纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 3 g/L 时, 膜层表面微裂纹少, 孔隙率小, 厚度达 70 μm , 硬度为 513HV, 耐腐蚀性能好。

结论 硅酸盐电解液中加入纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 能够改善铝合金微弧氧化膜层的综合性能。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加剂

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0043-05

Effects of Nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Additive on the Performance of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Aluminum Alloy

HUANG Dan, ZHANG Xiao-yan, WU De-feng

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: **Objective** To explore the effects of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ content on the microstructure and mechanical properties of the coating formed on aluminum alloy by the method of micro-arc oxidation with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ addition in electrolyte system. **Methods** Different ceramic coatings were obtained by adding 1 ~ 5 g/L nano- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ additive into the silicate system solution and the micro-structure, thickness, hardness and corrosion resistance were analyzed. **Results** The main phases of the coating were $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 . There were few micro-cracks and small porosity of the coating when the content of nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was 3 g/L, and the thickness reached 70 μm , the hardness was 513 HV and the corrosion resistance of the coating was good. **Conclusion** Addition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ into the silicate electrolyte system could improve the comprehensive performances of the micro-arc oxidation coating on aluminum alloy.

KEY WORDS: aluminum alloy; micro-arc oxidation; nano- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ additive

微弧氧化(MAO)^[1-6]可使材料表面原位生成陶瓷膜,且生成的陶瓷膜层致密,与基体结合力好,具有

收稿日期: 2014-04-16; 修订日期: 2014-05-12

Received: 2014-04-16; Revised: 2014-05-12

基金项目: 贵州省国际科技合作计划项目(2012-7001); 贵阳市社会发展与民生科技计划项目(2012103-70)

Fund: Supported by the International Scientific and Technological Cooperation Projects of Guizhou Province (2012-7001) and the Social Development and People's Livelihood Science and Technology Projects of Guiyang City(2012103-70)

作者简介: 黄丹(1988—),女,贵州贵阳人,硕士生,主要研究铝合金表面改性。

Biography: HUANG Dan(1988—), Female, from Guiyang, Guizhou, Graduate student, Research focus: surface modification of aluminum alloy.

良好的耐磨、耐腐蚀、耐高温冲击和电绝缘等特性,并且该技术具有对环境污染小、易操作和处理效率高的优点,因此在航空、航天和汽车等领域的应用前景广阔。目前,对 MAO 的研究主要集中在电参数和电解液中添加剂对微弧氧化膜层组织和性能的影响方面,其中对电解液中添加剂的探索是研究热点,如稀土元素钇和铈、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 等^[7-11]。刘亚萍等人的研究表明^[12],电解液中加入 Al_2O_3 粉末后,微弧氧化膜层的耐腐蚀性能有所提高。赵坚等人的研究表明^[13],电解液中 $\alpha-Al_2O_3$ 含量为 3.2 g/L 时,微弧氧化膜层的综合性能好。前人的研究都证明电解液中加入 Al_2O_3 能改善微弧氧化膜层的组织和性能,但很少就 Al_2O_3 的作用机制进行分析。 Al_2O_3 分为九种晶型^[14],其中 $\alpha-Al_2O_3$ 的硬度高(仅次于刚玉^[13]),且耐腐蚀性等性能好。文中在硅酸盐体系电解液中加入纳米 $\alpha-Al_2O_3$,探究其浓度变化对铝合金微弧氧化膜层组织和性能的影响,并分析其作用机制。

1 试验

1.1 微弧氧化

基体材料为 ZL205A 铝合金,样品尺寸为 30 mm×7 mm×6 mm。微弧氧化采用自制微弧氧化设备,在硅酸盐体系中进行。电解液组成为:硅酸钠 10 g/L, NaOH 2 g/L, Na_2WO_4 2 g/L, 纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 1~5 g/L。处理条件如下:采用恒压模式,氧化电压 600 V,频率 400 Hz,占比 30%,时间 1 h,电解液温度约 30 ℃(循环水控制)。当膜层达到一定厚度时,电流稳定在 0.6 A 左右。

1.2 测试及表征

- 1) 用 TT230 覆层测厚仪测量膜层厚度。
- 2) 用 MHV-1000 显微硬度计测定膜层表面硬度。
- 3) 用 KYKY-2800B 扫描电子显微镜(SEM)观察膜层表面的微观形貌。
- 4) 用 X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD)分析膜层的物相。
- 5) 用 DDS-11A 电导率测试仪测定电解液的电导率, $D_{测} = D_{表} \times J_0$ ($D_{表}$ 为电导率仪示数; J_0 为电极常数,其值为 1.043 $\mu s/cm$)。测试采用温度补偿法进行,补偿温度为 25 ℃。

6) 用 VSP 电化学工作站测试膜层的耐腐蚀性能。以铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,微弧氧化试样为工作电极。腐蚀液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液,扫描电位为 -1.1 ~ 0.1 V,扫描速率为 2 mV/s。极化曲线用 EC-Lab 软件进行分析,用 Origin 软件作图。

2 结果与分析

2.1 微弧氧化膜层的微观形貌

图 1 为纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 含量不同的电解液中所得微弧氧化膜层的 SEM 图。可以看出:微弧氧化陶瓷膜层表面由一个个类似于“火山锥”状的微小物质构成,每个小“火山锥”的中心都有一个微小孔洞。这些孔洞是微弧氧化时电解液中各离子与试样作用的反应通道,同时也是微弧氧化弧光放电产生电火花过程中熔融状态的氧化物及反应生成气体的喷出通道^[15]。比较图 1a—d 可以发现:未加入添加剂时,微弧氧化膜层表面微裂纹多,孔隙率大,类似“火山堆积物”少且小;随着电解液中纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 含量的增加,微弧氧化膜层缺陷数量及微裂纹、孔隙率、孔洞的尺寸均是先减小后增加,“火山堆积物”变大。这是因为未添加纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 时,溶液电导率小,分配在样品上的电流较小,发生击穿瞬间的能量小,因而放电通道冷却凝固后留下的微孔孔径小;加入纳米 $\alpha-Al_2O_3$ 能增大溶液的电导率,当溶液电导率增大到一定程度时,溶液电导率过大,导致作用于试样上的电流较大,

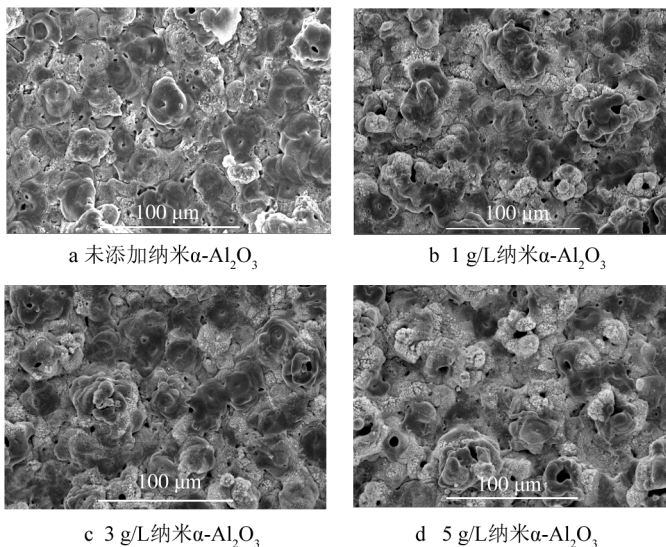


图 1 微弧氧化陶瓷层的 SEM 形貌

Fig. 1 The SEM morphology of micro-arc oxidation coatings

放电瞬间的能量较大而使微熔区小范围“飞溅”,同时击穿放电过程使得微熔区发生击穿破坏,因此冷却凝固后,击穿形成的微孔不能够完全愈合而形成较大孔洞,导致陶瓷层的缺陷数量增加^[13,16]。当电解液中加入的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为 3 g/L 时,膜层表面微裂纹少,孔隙率小。这可能是因为微弧氧化的过程中,纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在等离子体微弧区域内进行高温烧结,并与基体一起生成陶瓷层,纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分散性好,在陶瓷层微孔和表面的沉积量多,因而生成的陶瓷层较为致密。

2.2 微弧氧化膜层的物相

图 2 为未添加和添加 3 g/L $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后所得微弧氧化膜层的 XRD 图谱。未加添加剂时,膜层的主要相为 Al, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2Cu 。加入添加剂后,膜层的主要相为 Al, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 , 且 Al 峰的强度降低, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰的强度增强,说明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量增加,即添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能促进微弧氧化反应。此外膜层中还增加了 SiO_2 相,这可能是因为当电解液达到一定温度后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并且加入的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加剂增加了电解液的导电性,促进了电解液中 SiO_3^{2-} 反应,使膜层表面沉积 SiO_2 相。 Al_2Cu 相消失说明电解液中加入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加剂能促进微弧氧化反应进行,使微弧氧化膜层厚度增加。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 耐热性强,成形性好,晶相稳定且硬度高,是优质的陶瓷材料; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积大,耐压性好,具有较强的吸附能力和催化活性; SiO_2 化学性质稳定;这三相的存在使微弧氧化膜层的性能得以改善。

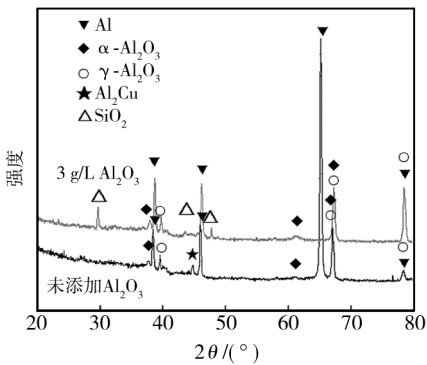


图 2 微弧氧化膜层的 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of micro-arc oxidation coating

2.3 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对电解液电导率的影响

如图 3 所示,电解液的电导率随着 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量

的增加而逐渐增大。这是因为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量增加时,电解液中离子浓度增加,离子间运动加剧,从而使溶液的电导率增强。溶液电导率过大会导致作用于试样的电流增大,分配在试样上的电压过高,从而使试样表面的熔融物增多且膜层表面的孔径增大。从溶液电导率角度可以解释随着电解液中纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加,微弧氧化膜层表面熔融物逐渐增多和孔径增大。

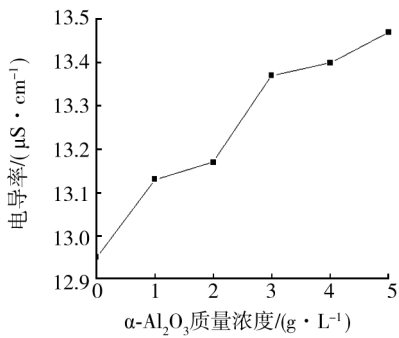


图 3 电解液电导率随 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的变化

Fig. 3 The conductivity of solution with the adding content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.4 微弧氧化膜层的厚度和硬度

如图 4 所示,随电解液中纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的增加,微弧氧化膜的厚度先增加,达到最大值后,再减小;硬度的变化趋势与厚度变化相一致。分析原因如下:膜层厚度增大到一定程度时,硬度的决定因素就不再是厚度,而是膜层的组成和结构等^[17]。纳米添加剂的比表面积小,界面能高,能增加溶液的电导率,但溶液的电导率过大会使膜层疏松、多孔,因此膜层硬度达到最大值后会降低。当纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加量为 3 g/L 时,膜层的厚度和硬度均为最大值,其值分别为 70 μm , 513HV。因为该条件下获得的微弧氧

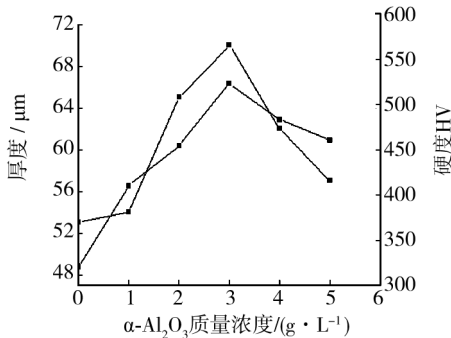


图 4 微弧氧化膜厚度和硬度随 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的变化

Fig. 4 The change of thickness and hardness of micro-arc oxidation coating with the adding content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

化膜层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量多,所以膜层的硬度达最大值。

2.5 微弧氧化膜层的耐腐蚀性能

图 5 为未添加和添加不同量纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所得微弧氧化膜层的极化曲线,经拟合分析,电化学参数见表 1。由图 5 可见,加入添加剂使膜层的自腐蚀电位向正方向移动,自腐蚀电流向负方向移动。从表 1 数据可知,随着电解液中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量从 0 增加至 4 g/L,膜层的自腐蚀电流先减小后增大,自腐蚀电位则先增大后减小。当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量为 3 g/L 时,膜层的自腐蚀电位最大,自腐蚀电流最小, R_p 约是未添加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的膜层的 16 倍,耐腐蚀性能好。这是因为该条件下获得的膜层表面孔隙率小,微裂纹少,膜层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量多且新增的 SiO_2 相化学性质稳定,膜层表面致密且有稳定相存在,从而形成了一层良好的保护屏障,有效隔离了腐蚀介质。随着电解液中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量高于 3 g/L,膜层的缺陷数量显著增加,孔径增大,孔洞为腐蚀介质提供了通道,导致膜层腐蚀速率增加,耐腐蚀性能降低。

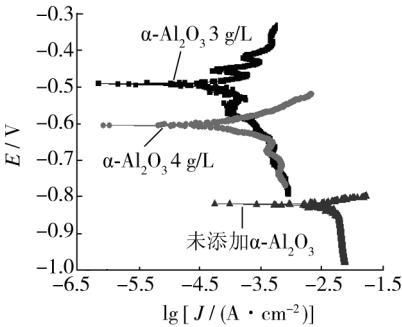


图 5 微弧氧化膜层的极化曲线

Fig. 5 The polarization curves of micro-arc oxidation coating

表 1 极化曲线的电化学参数

Tab.1 The electrochemical parameters of micro-arc oxidation coating

| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | E_{corr}/V | $I_{\text{corr}}/\mu\text{A}$ | R_p/Ω |
|---|----------------------------|-------------------------------|--------------|
| 0 | -0.8508 | 2.6558 | 9 823 |
| 3 | -0.4962 | 0.1620 | 161 002 |
| 4 | -0.6039 | 0.2188 | 119 230 |

3 结论

电解液中加入纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加剂可以改善膜

层的微观形貌和组织,提高膜层的综合性能。膜层中的主要组成相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 。当纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量为 3 g/L 时,膜层微裂纹少,孔隙率小,厚度达到 70 μm ,硬度为 513HV,耐腐蚀性能好。

参考文献

[1] 杨钊,周隆先. 铝合金微弧氧化技术应用研究[J]. 装备环境工程,2013,10(6):131—135.
YANG Tian,ZHOU Long-xian. Study on Application of Aluminum Alloy with Micro Arc Oxidation[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013,10(6):131—135.

[2] 韩东锐,张波,欧家才,等. 微弧氧化 6061 铝合金的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2010,7(2):29—31.
HAN Dong-rui,ZHANG Bo,OU Jia-cai, et al. Study of Corrosion Behavior of 6061 Aluminum Alloy with Microarc Oxidation Film [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010,7(2):29—31.

[3] 薛文斌,蒋兴莉,杨卓,等. 6061 铝合金微弧氧化陶瓷膜的生长动力学及性能分析[J]. 功能材料,2008,39(4):603—606.
XUE Wen-bin,JIANG Xing-li,YANG Zhuo, et al. The Growth Kinetics and Properties of Ceramic Films Fabricated by Microarc Oxidation on 6061 Aluminum Alloy [J]. Journal of Functional Materials,2008,39(4):603—606.

[4] 郝建民,魏小旂,陈永楠,等. 1060 铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜显色特性及着色机理[J]. 表面技术,2014,43(1):44—49.
HAO Jian-min,WEI Xiao-yi,CHEN Yong-nan, et al. Color Characteristic and Formation Mechanism of Black Ceramic Coating by Micro Arc Oxidation on 1060 Aluminum Alloy [J]. Surface Technology,2014,43(1):44—49.

[5] 邵忠财,康凤娣,郝清伟,等. LF4 铝合金微弧氧化膜层的性能[J]. 材料研究学报,2009,20(5):528—532.
SHAO Zhong-cai,KANG Feng-di,HAO Qing-wei, et al. Effect of the Technological Parameters on the Properties of Microarc Oxidation Coating of LF4 Al-alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research,2009,20(5):528—532.

[6] 薛文斌,邓志威,陈如意,等. LY12 铝合金微弧氧化陶瓷膜的纳米压入研究[J]. 稀有金属材料与工程,2001,30(4):281—285.
XUE Wen-bin,DENG Zhi-wei,CHEN Ru-yi, et al. Study of Nanoindentation of Ceramic Coatings Formed on LY12 Aluminum Alloy by Microarc Oxidation[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2001,30(4):281—285.

[7] 刘瑞霞,郭锋,李鹏飞,等. 稀土元素对镁合金微弧氧化陶瓷层表面形貌和结构的影响[J]. 金属热处理,2008,

- 33(11):70—73.
- LIU Rui-xia, GUO Feng, LI Peng-fei, et al. Effect of RE Elements in Magnesium Alloy on Surface Morphology and Structure of Ceramic Coating by Micro-arc Oxidation[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(11):70—73.
- [8] 钱超时, 李鹏飞, 郭锋, 等. 微弧氧化 TiO_2 膜层相结构及其对光催化性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(6):7—9.
- QIAN Chao-shi, LI Peng-fei, GUO Feng, et al. Phase Structure of TiO_2 Film by Micro-arc Oxidation and Its Effect on Photocatalysis[J]. Surface Technology, 2012, 41(6):7—9.
- [9] LALEH M, SABOUR ROUHAGHDA A, SHAHRABI T. Effect of Alumina Sol Addition to Micro-arc Oxidation Electrolyte on the Properties of MAO Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ91D[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1/2):548—552.
- [10] BAYATI M R, GOLESTANI-FARD F, MOSHFEGH A Z. The Effect of Growth Parameters on Photo-catalytic Performance of the MAO-synthesized TiO_2 Nano-porous Layers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 20:582—589.
- [11] 吴德凤, 雷源源, 张晓燕, 等. 纳米 SiO_2 添加剂对铸造铝铜合金微弧氧化陶瓷层耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(5):42—44.
- WU De-feng, LEI Yuan-yuan, ZHANG Xiao-yan, et al. Effect of Nano- SiO_2 Additive on the Microstructure and Wear Resistance of Micro-arc Oxidation Ceramic Coating on Casting Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(5):42—44.
- [12] 刘亚萍, 段良辉, 马淑仙, 等. Al_2O_3 粉末对镁合金微弧氧化陶瓷膜的显微结构及其耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4):202—205.
- LIU Ya-ping, DUAN Liang-hui, MA Shu-xian, et al. Influence of Additions of Al_2O_3 Powders in Electrolytic Solution on Micro-structure and Corrosion Protection of Ceramic Coating Formed on Magnesium Alloy During Micro-arc Oxidation[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(4):202—205.
- [13] 李波, 邵玲玲. 氧化铝、氢氧化铝的 XRD 鉴定[J]. 无机盐工业, 2008, 40(2):54—57.
- LI Bo, SHAO Ling-ling. Appraisal of Alumina and Aluminum Hydroxide by XRD[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(2):54—57.
- [14] 龚建飞. 铸造 AlSi 合金微等离子体氧化陶瓷膜的获得及其特性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- GONG Jian-fei. Acquisition and Research on Property of Micro-arc Oxidation on the Surface of Aluminum and Silicon Alloy[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.
- [15] 赵坚, 宋仁国, 李红霞, 等. 纳米添加剂对 6063 铝合金微弧氧化层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(4):125—128.
- ZHAO Jian, SONG Ren-guo, LI Hong-xia, et al. Effect of Nano-additive on Microstructure and Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on 6063 Aluminum Alloy[J]. Journal of Material Heat Treatment, 2010, 31(4):125—128.
- [16] 蒋百灵, 张先锋. 不同电导率溶液中镁合金微弧氧化陶瓷层的生长规律及耐蚀性[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3):393—396.
- JIANG Bai-ling, ZHANG Xian-feng. Growth Rhythm and Corrosion Resistance of Ceramic Coatings Formed by Micro-arc Oxidation on Magnesium Alloys in Different Conductivity Solutions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3):393—396.
- [17] 阎峰云, 林华, 马颖, 等. 镁合金微弧氧化电解液电导率的研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(5):28—31.
- YAN Feng-yun, LIN Hua, MA Ying, et al. Study on Electrolyte Conductivity of Magnesium Alloy Micro-arc Oxidation[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, 35(5):28—31.