

# 6061 铝合金表面新型黄色微弧氧化陶瓷层的制备与表征

武上焜, 杨巍, 高羽, 苏霖深, 刘晓鹏, 陈建

(西安工业大学 材料与化工学院, 西安 710021)

**摘要:** **目的** 研究 6061 铝合金表面新型微弧氧化黄色陶瓷层的制备工艺, 并对其微观结构、成分、硬度、耐蚀性能等进行表征。**方法** 在以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为基础的电解液中加入  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  进行微弧氧化处理, 制备出黄色微弧氧化陶瓷层, 并与传统白色、黄色、黑色微弧氧化陶瓷层作对比。采用 SEM 和 EDS 分析膜层表面形貌和元素分布, 借用 XPS 对膜层进行成分表征, 使用硬度计测试其表面硬度, 采用电化学工作站和人造海水腐蚀实验评价陶瓷层的抗腐蚀性能。**结果** 随着电解液中  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  浓度的增加, 陶瓷层中 Sn 元素含量增加, Si 元素含量减少, 陶瓷层黄色饱和度不断增强。黄色含 Sn 陶瓷层制备过程中, 电解液中的  $\text{SnO}_3^{2-}$  在高温高压下转化为  $\text{SnO}_2$ , 导致陶瓷层硬度达到 365HV, 高于白色与黑色陶瓷层。在 3.5% NaCl 溶液中进行电化学测试, 黄色含 Sn 陶瓷层的腐蚀电流密度与腐蚀电位分别为  $9.34 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  和  $-0.34 \text{ V}$ , 耐蚀性优于白色和黄色含 Mn 陶瓷层。**结论** 在电解液中添加  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  可在铝合金表面生成具有较高硬度和耐蚀性能良好的类似沙漠黄色的陶瓷层, 为铝及其合金在多领域的应用奠定了一定的实验基础。

**关键词:** 铝合金; 微弧氧化; 黄色陶瓷层; 微观结构; 力学性能; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.453 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0142-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.015

## Preparation and Characterization of New Yellow Ceramic Coating by Micro Arc Oxidation on 6061 Aluminum Alloy

WU Shang-kun, YANG Wei, GAO Yu, SU Lin-shen, LIU Xiao-peng, CHEN Jian

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the preparation process of new yellow ceramic coating on 6061 aluminum alloy by micro arc oxidation (MAO) and characterize the microstructure, composition, hardness and corrosion resistance of the coating.  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  was added into the base  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  for the MAO treatment to prepare a new yellow MAO ceramic coating which was compared with the white, yellow or black MAO ceramic coatings. The morphology and element distribution were analyzed by SEM and EDS. The composition of the coatings was characterized by XPS. The surface hardness was tested by hardness tester. The corrosion resistance of the ceramic coatings was evaluated by electrochemical workstation and artificial seawater corrosion

收稿日期: 2018-10-26; 修订日期: 2019-02-11

Received: 2018-10-26; Revised: 2019-02-11

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2018GY-127)

Fund: Supported by the Key Basic Research of Shaanxi (2018GY-127)

作者简介: 武上焜 (1992—), 男, 研究生, 主要研究方向为轻金属材料表面改性。

Biography: WU Shang-kun (1992—), Male, Master, Research focus: surface modification of light metal materials.

通讯作者: 杨巍 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为轻金属材料表面改性。邮箱: yangwei\_smx@163.com

Corresponding author: YANG Wei (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification of light metal materials.  
E-mail: yangwei\_smx@163.com

tests. With the increase of  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  concentration in the electrolyte, the content of Sn element in the yellow ceramic coating increased, the content of Si element decreased, and the yellow degree of the ceramic coatings increased continuously. During the preparation of the Sn-containing yellow ceramic coating, the  $\text{SnO}_3^{2-}$  in the electrolyte was converted into  $\text{SnO}_2$  under high temperature and high pressure, resulting in a hardness (365HV) higher than that of the white and black ceramic coatings. The corrosion current density and corrosion potential of Sn-containing yellow ceramic coating were  $9.34 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  and  $-0.34 \text{ V}$ , respectively after the electrochemical test in 3.5% NaCl solution. The corrosion resistance was better than that of the white and yellow Mn-containing ceramic coatings. The addition of  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  can produce a desert-like yellow ceramic coating with high hardness and corrosion resistance on aluminum alloy, which lays an experimental foundation for the application of aluminum and its alloys in many fields.

**KEY WORDS:** aluminum alloy; micro arc oxidation; yellow ceramic coating; microstructure; mechanical property; corrosion resistance

铝及铝合金因质量轻、塑性好、比强度高、导电(热)性优良等特点,广泛应用于航空、航天、军工、3C、机械等领域<sup>[1-2]</sup>。在追求高性能的同时,装饰性也是行业关注的重点,在铝合金表面制备不同类型的涂层,可显著改善其防护性能和美观性。采用电镀、热喷涂、涂料涂敷等传统工艺,可在一定程度上改善铝合金性能,但往往存在前期处理工艺复杂、均镀性差、结合力弱等一系列问题,严重制约了其生产应用。涂料涂敷因其原料丰富、种类多、价格低廉、耐蚀等特点,在工业生产中得到广泛应用,但与基体之间依靠物理结合和机械结合的粘接方式,容易起皮脱落<sup>[3-4]</sup>。目前,通常采用化学染色法、整体着色法和阳极氧化处理后电解着色等方法在铝合金表面直接着色<sup>[5]</sup>。其中化学染色耐蚀性良好,方法简单,但颜色的耐久性差,使用环境有限;整体着色耐蚀耐久,但能耗大,颜色种类单一;阳极氧化一般采用酸性溶液、高电流密度和低温环境,成本高,易对环境造成破坏,例如 6 系铝合金受镁元素的影响,阳极氧化后的膜层薄且容易变色、掉色<sup>[6-8]</sup>。

微弧氧化(MAO)是一种在钛、镁、铝等轻合金表面原位生长陶瓷层的表面改性技术,该工艺技术简单、绿色环保,陶瓷层具有高硬度、高耐磨、耐腐蚀、绝缘性好、与基体结合牢固等特点<sup>[9-10]</sup>。微弧氧化着色工艺是在脉冲电场作用下,阳极样品表面产生微弧放电过程中,着色剂直接参与电化学反应,生成的氧化物直接决定表面陶瓷层颜色<sup>[11]</sup>。华南理工大学李文芳等<sup>[12]</sup>发现,在电解液中加入  $\text{KMnO}_4$  可在镁合金表面制得高硬度和耐腐蚀的黄色陶瓷层。西安理工大学蒋百灵等<sup>[13-15]</sup>在常规碱性电解液中分别加入  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$  等,在镁、铝合金表面制得黑、灰、黄等陶瓷层。西安工业大学杨巍等<sup>[16-18]</sup>在铝、镁合金表面制得黄、绿、黑陶瓷层。郝建民等<sup>[19]</sup>也在 1060 铝合金表面制备耐腐蚀、耐光黑色陶瓷层。王胜等<sup>[20]</sup>以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  为着色剂,在镁合金表面制得浅绿色陶瓷层。金光等<sup>[21]</sup>以  $\text{CoSO}_4$  为着色剂,在 LY12 铝合金表面制得天蓝色陶瓷层。其中,黄色微弧氧化

陶瓷层应用于铝合金表面处理系统,可满足其在沙漠、沿海等环境的应用要求,如枪支瞄准镜壳体和天线外壳,具有广泛的应用前景。

目前,黄色陶瓷层主要采用  $\text{KMnO}_4$  制备,但  $\text{KMnO}_4$  存在高温高压易分解,阻碍反应正常进行等风险。据报道称,3 g/L  $\text{KMnO}_4$  极易引起放电强度剧烈震荡,产生微裂纹等危害<sup>[22]</sup>。本文选取一种新型着色剂(锡酸钠  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ) 在铝合金表面制备类似沙漠黄的微弧氧化陶瓷层,并对其进行硬度、微结构、相组成物、耐蚀性等分析,发现可满足军方部分产品在沙漠等环境中的应用要求,丰富了铝合金表面改性技术手段,有助于进一步推动铝合金的应用与发展。

## 1 试验

### 1.1 试样制备

选取尺寸为  $\phi 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的圆柱状 6061 铝合金试样,其成分(以质量分数计)为: Cu 0.15%~0.4%, Mn 0.15%, Mg 0.8%~1.2%, Zn 0.25%, Cr 0.04%~0.35%, Ti 0.15%, Si 0.4%~0.8%, Fe 0.7%, 余量为 Al。微弧氧化处理前期经过除油→砂纸打磨至 1500#→丙酮超声波清洗→去离子水冲洗等工序后,采用 MAO 200/750 型直流脉冲微弧氧化装置处理 12 min,选择恒压模式,电压 550 V,频率 500 Hz,占空比 10%,以 10 g/L 的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液作为基础电解液,分别添加 0、5、10、15 g/L  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  溶液,溶液温度控制在 35~40 °C。在相同电参量下,以  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为着色剂,制备传统黄色陶瓷层、黑色陶瓷层作为对比。

### 1.2 性能测试及组织观察

在 K 550X 型离子溅射仪喷金后,采用 VEGA-II XMU 型扫描电子显微镜(SEM)和配套 X 射线能谱仪(EDS)观察测定各微弧氧化陶瓷层的微观形貌、元素种类及其含量。使用 AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,能量 1486.6 eV、分辨率 0.48 eV,单色化 Al K $\alpha$  射线源)对陶瓷层的表面成分

进行分析。实验前,用 Ar 离子刻蚀去除吸附物等污染物,以免对实验结果产生影响。利用 TT 260 型涡流测厚仪对微弧氧化陶瓷层的厚度进行测试。使用沃伯特 402 MVD 型显微硬度计进行硬度值测定,载荷 500 g,荷载 10 s,选取 15 个点以上不同位置,求取平均值。采用 CHI 660C 型电化学工作站,用三电极体系测极化曲线。溶液为 3.5% NaCl 溶液,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,待测试样( $1\text{ cm}^2 \times 1\text{ cm}^2$ )为工作电极,扫描速率为  $10\text{ mV/s}$ ,测试过程中初始电位为  $-2.7\text{ V}$ ,开路电位为  $-1.5\text{ V}$ ,结束电位为  $-0.1\text{ V}$ ,试验后采用 CVIEW 2 软对数据进行拟合。根据 GB/T 10834—2008 配制模拟海水,进行周期性浸泡实验<sup>[23]</sup>,检测其耐蚀性。

## 2 结果及分析

### 2.1 不同浓度 $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ 对陶瓷层的影响

图 1 为在  $10\text{ g/L}$  的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  基础电解液中分别加入 0、5、10、15  $\text{g/L}$   $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  制备的陶瓷层宏观照片。随着电解液中  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  浓度的增加,陶瓷层颜色从白色、浅黄、黄、深黄不断加深,但表面光滑程度有所下降(以表面磨砂感判断光滑程度)。其中,15  $\text{g/L}$   $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  制得的陶瓷层表面被灼烧,出现黑色的斑点,造成膜层表面明显粗糙。因此,综合选定着色剂  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  添加量为  $10\text{ g/L}$  制得的黄色陶瓷层进行检测分析。

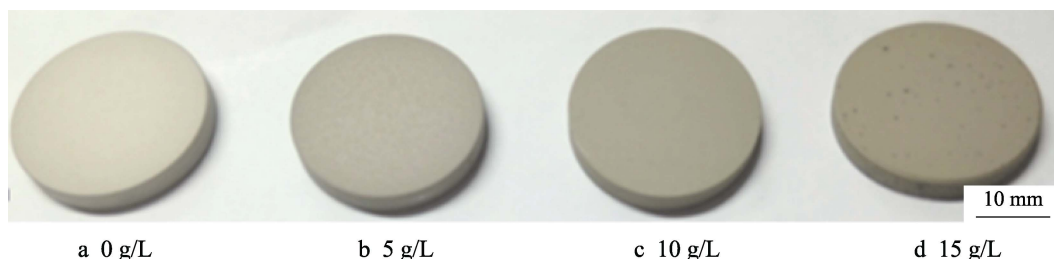


图 1 不同浓度  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  着色剂制备黄色陶瓷层宏观照片

Fig.1 Macroscopic image of yellow ceramic coatings prepared with  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  of different concentrations

### 2.2 不同颜色陶瓷层形貌及成分分析

图 2 为不同颜色陶瓷层表面的 SEM 形貌。图 2a 中白色陶瓷层表面微孔多、直径小;图 2b、c、d 中三种陶瓷层表面分布着大小不均匀的微孔,孔径大小为  $0.5\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ ,微弧氧化产生的典型“火山口”形貌显

著。着色剂的加入会引入更多的离子,使微弧放电强度加剧,导致表面凝固速率变化,氧化物增多,产生叠层。氧化物边熔化边凝固的过程,会使部分先产生的微孔被后产生的覆盖或局部覆盖,熔融特征明显,孔径不均匀。引入的离子及添加的着色剂不同,会使涂层产生的效果也不同。黄色含 Mn 陶瓷层表面微孔

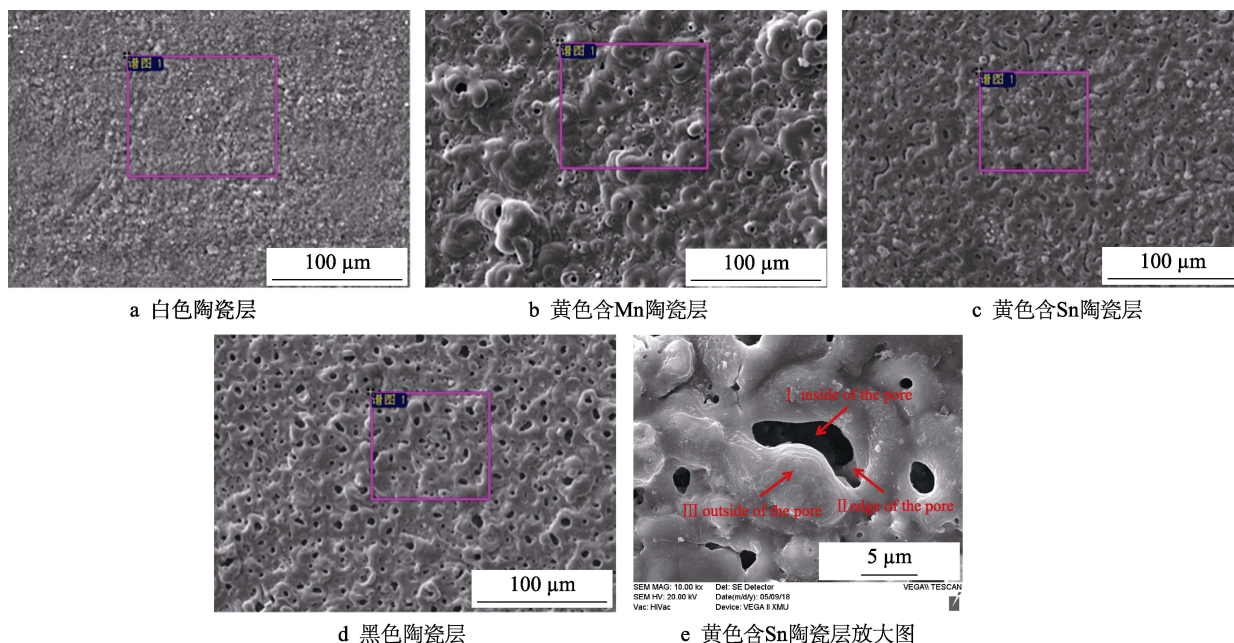


图 2 不同颜色陶瓷层表面 SEM 形貌

Fig.2 SEM of ceramic coatings in different colors: a) white ceramic coating; b) Mn-containing yellow ceramic coating; c) Sn-containing yellow ceramic coating; d) black ceramic coating; e) Sn-containing yellow ceramic coating in high magnification

均匀度不如黄色含 Sn 陶瓷层和黑色陶瓷层。图 1 中不同颜色陶瓷层 EDS 成分如表 1 所示。发现四种陶瓷层中 Al 元素和 O 元素占大多数，符合微弧氧化膜的生长规律；Si、P、Sn、Mn、V、Na、W 等元素来自电解液中的  $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SnO}_3^{2-}$ 、 $\text{MnO}_4^{4-}$ 、 $\text{VO}_3^{3-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ ，这进一步证明电解液中的溶质离子参与成膜。

图 2c 为黄色含 Sn 陶瓷层表面微观形貌及对应点不同区域的扫描能谱图。从中看出，该微弧氧化陶瓷层表面存在一些大小不一、形状不规则的微孔；膜层

表面起伏较大，存在明显的划痕和微裂纹，起伏是熔融的氧化物堆积在一起产生的，而微裂纹是高压放电产生的熔融物快速冷却时热应力过大引起的。表 2 为点扫描表面不同区域的原子百分含量结果，发现陶瓷层中 Al 和 O 之和占 90%，Si 含量随 Sn 的变化而变化，Si 在微孔外部、边缘、内部向内逐渐减小，而 Sn 含量逐渐增多，O 在微孔外部的原子百分含量分别为 60.46%，相比于在微孔内部的 44.87%有所增加，认为 Sn 在微孔内部可能会有其他的存在形式。

表 1 不同颜色陶瓷层 EDS 结果  
Tab.1 EDS results of ceramic coatings in different colors

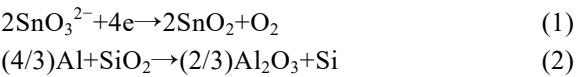
Coatings	at%									
	Al	O	Na	C	Si	P	Sn	Mn	V	W
White ceramic coating	42.65	48.45	—	5.41	3.04	—	—	—	—	—
Mn-containing yellow ceramic coating	39.75	57.03	—	—	—	—	—	3.22	—	—
Sn-containing yellow ceramic coating	26.26	60.49	1.61	1.92	8.24	—	1.49	—	—	—
Black ceramic coating	31.36	54.10	1.11	2.12	—	2.59	—	—	7.64	0.88

表 2 黄色含 Sn 陶瓷层表面不同区域 EDS 结果  
Tab.2 EDS results of different regions on Sn-containing yellow ceramic coating

Test area	at%					
	C	O	Al	Si	Na	Sn
I	—	44.87	46.83	2.84	—	5.46
II	—	46.91	45.69	4.58	—	2.81
III	1.38	60.46	31.42	5.19	0.84	0.71

由 EDS 分析结果可知，电解液中的溶质离子均参与成膜，故初步推断四种陶瓷层呈现不同的颜色，是由陶瓷层内部的元素组成物发生变化导致。为确定各种陶瓷层所含元素及存在形式，对试样进行 XPS 测试。已有大量文献报道，黑色陶瓷层是因 V 以  $\text{V}_2\text{O}_3$  的形式存在所致<sup>[24]</sup>，故在此不进行分析。图 3a 为白色、黄色含 Sn 和含 Mn 陶瓷层的 XPS 全谱图。从中可以看出，铝合金表面微弧氧化陶瓷层中 Al 和 O 为主要元素；白色陶瓷层中 Si 原子百分含量为 7.41%；黄色含 Sn 陶瓷层中 Sn 和 Si 原子百分含量分别为 1.54%和 6.88%；黄色含 Mn 陶瓷层中 Mn 原子百分含量为 1.22%。证明微弧氧化过程中电解液的溶质离子参与成膜，且对陶瓷层的颜色起着重要作用。图 3b 为 Al 的高分辨图谱，对 Al 进行原始峰分峰拟合，得出主峰位置位于 71.9 eV 和 74.2 eV，对应 Al 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征谱峰。图 3c、d 是采用 10 g/L  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  为着色剂制备的黄色陶瓷层 Si 和 Sn 的高分辨图谱，对 Sn 原始峰进行解谱，可以得到 Sn 存在 484.9 eV 和 493.6 eV 两种峰形，对应  $\text{SnO}_2$  特征谱峰。查阅文献发现 Sn 有  $\text{SnO}_2$  和 SnO 两种氧化物晶型， $\text{SnO}_2$  为高温稳定相，SnO 为低温稳定相<sup>[25]</sup>。微弧氧化过程中， $\text{SnO}_3^{2-}$ 在强电场作用下通过迁移移动并吸附在阳极样品表面，受瞬时高温（1600~2000 K）的作用，Sn 元素只能以高

温  $\text{SnO}_2$  相的形式存在陶瓷层中，这种高温  $\text{SnO}_2$  相呈现黄色，反应过程如式（1）所示<sup>[18]</sup>。对 Si 原始峰进行分峰拟合，可以得到它的三个峰形，分别位于 99.7 eV、101.4 eV 和 104.3 eV，对应 Si 和  $\text{SiO}_2$  的特征谱峰。Si 以单质的形式存在可能是因为氧化物自由能不同，基体中的部分 Al 与  $\text{SiO}_2$  反应， $\text{SiO}_2$  被还原为 Si，反应过程如式（2）所示。图 3e 为 Mn 元素高分辨图谱，对 Mn 的原始峰进行分峰拟合，可得到 Mn 位于 638.7 eV 和 650.2 eV 的两种峰型，均为典型的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  特征谱峰。



2.3 不同颜色陶瓷层厚度和硬度测试

为了分析黄色微弧氧化陶瓷层的力学性能，采用涡流测厚仪和显微硬度计测试四种不同颜色陶瓷层的厚度和硬度，见表 3。发现以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  为着色剂制备的微弧氧化陶瓷层，其表面硬度值比未添加着色剂时分别提升了 43%、111%和 58%。着色剂的添加可以大幅度提升微弧氧化陶瓷层

表 3 不同颜色陶瓷层厚度和显微硬度  
Tab.3 Thickness and microhardness of ceramic coatings in different colors

Coatings	Thicknes / $\mu\text{m}$	Hardness ( $\text{HV}_{0.5}$ )	Standard deviation
White ceramic coating	8.9	231	9
Mn-containing yellow ceramic coating	11.2	487	14
Sn-containing yellow ceramic coating	10.3	365	13
Black ceramic coating	11.5	332	11

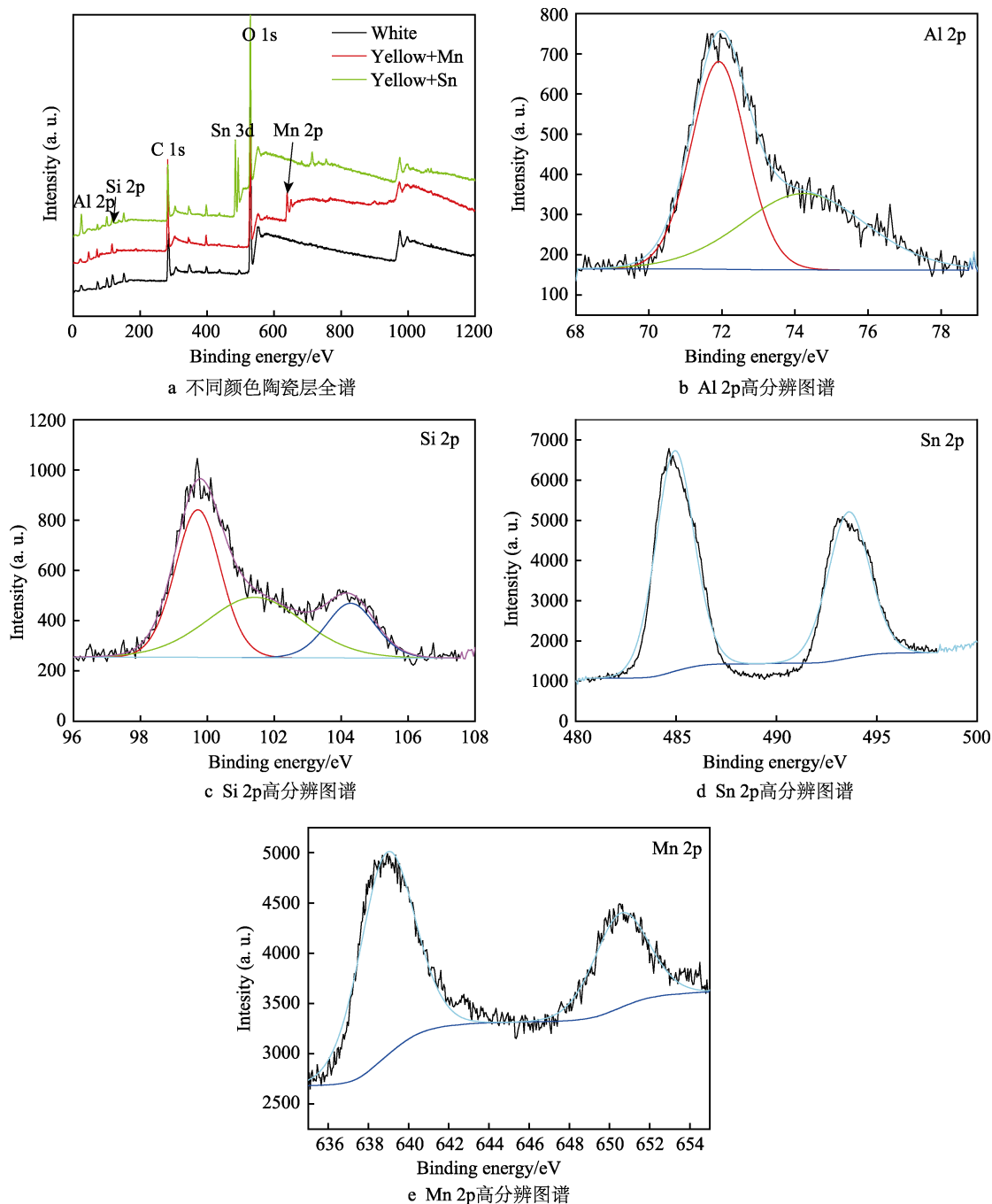


图3 不同颜色陶瓷层表面XPS全谱及Al、Si、Sn、Mn的高分辨图谱

Fig.3 XPS spectrum of ceramic coatings in different colors and high-resolution spectrum of Al, Si, Sn and Mn:  
 a) spectrum of ceramic coatings in different colors; b) high-resolution spectrum of Al 2p; c) high-resolution spectrum of Si 2p; d) high-resolution spectrum of Sn 2p; e) high-resolution spectrum of Mn 2p

的表面硬度。结合图2不同颜色微弧氧化陶瓷层表面形貌发现,陶瓷层的硬度可能与孔隙率有关:黄色含Mn陶瓷层表面微孔分布稀疏、孔隙率低;黑色陶瓷层和黄色含Sn陶瓷层表面微孔多且直径更大,孔隙率较低;白色陶瓷层结构不致密,故其硬度较差。硬度的提升是因为,着色剂的加入导致微弧氧化过程中放电强度加剧,烧结更充分,陶瓷层内部更加紧实,生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 占 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的总含量增加,具有更高的硬度值<sup>[15]</sup>。

## 2.4 不同颜色陶瓷层耐蚀性能测试

图4为不同颜色微弧氧化陶瓷层极化曲线图。对应的腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ )在表4中给出。黄色含Sn陶瓷层和黑色陶瓷层与黄色含Mn陶瓷层和白色陶瓷层相比较, $E_{\text{corr}}$ 高出约0.5 V, $J_{\text{corr}}$ 减小一个数量级。其中黄色含Sn陶瓷层 $E_{\text{corr}}$ 最高,为-0.34 V,白色陶瓷层 $E_{\text{corr}}$ 最低,为-0.84 V;白色陶瓷层 $J_{\text{corr}}$ 最大,为 $2.89 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,黑色陶瓷层 $J_{\text{corr}}$ 最小,为 $1.48 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。 $E_{\text{corr}}$ 越大,腐蚀倾向



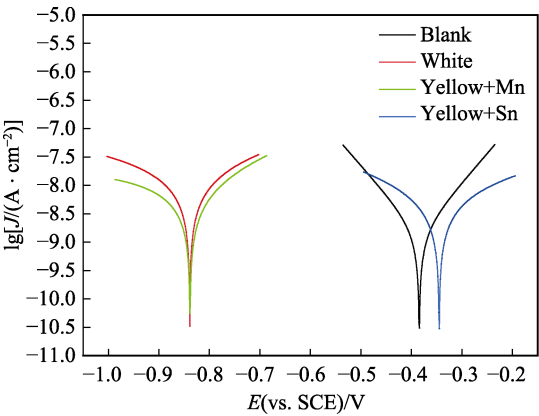


图 4 不同颜色陶瓷层的极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of ceramic coatings in different colors

表 4 图 4 对应腐蚀电位和腐蚀电流密度  
Tab.4 Corrosion potential and corrosion current density in Fig.4

Coatings	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
White ceramic coating	-0.84	$2.89 \times 10^{-8}$
Mn-containing yellow ceramic coating	-0.84	$2.00 \times 10^{-8}$
Sn-containing yellow ceramic coating	-0.34	$9.34 \times 10^{-9}$
Black ceramic coating	-0.38	$1.48 \times 10^{-9}$

性越小； $J_{\text{corr}}$  越小，试样耐腐蚀越好，被腐蚀的速率越慢。将黄色含 Sn 陶瓷层与黄色含 Mn 陶瓷层进行对比，发现着色剂的添加致使新型陶瓷层电流密度减小，腐蚀电位显著增加，说明 Sn 的引入使新型黄色陶瓷层比传统黄色含 Mn 陶瓷层更加致密，防腐能力更强。

图 5 为电化学腐蚀后涂层的表面形貌图。白色陶瓷层表面粗糙疏松，有白色颗粒状物质存在（图 5a），电解液中的腐蚀性离子极易透过膜层迁移到内部，对样品造成腐蚀；黄色含 Mn 陶瓷层表面本身起伏较大，膜层表面有裂纹出现；黄色含 Sn 陶瓷层表面发现白色腐蚀产物，但表面形貌并未发生改变，耐蚀性较好，结合腐蚀电位发现其腐蚀倾向小；黑色陶瓷层表面形貌腐蚀前后变化很小，耐蚀性最好。

图 6 为人造海水浸泡 7 天和 14 天的表面宏观形貌。由图可知，浸泡 7 天时，黑色陶瓷层表面无明显变化，黄色含 Sn 陶瓷层表面有少量白色斑点出现，其余两个样品表面腐蚀相对严重，其中黄色含 Mn 陶瓷层表面腐蚀斑点小而密集，白色陶瓷层腐蚀斑点面积大、分布稀疏。浸泡 14 天后取出，可发现黄色含 Mn 陶瓷层表面产生大量的白色颗粒状腐蚀产物，白色陶瓷层腐蚀形貌与之前相比未发生区域性明显变化，但程度明显加深，而黄色含 Sn 陶瓷层表面腐蚀产物增多，黑色陶瓷层样品表面出现非常细小的颗粒。

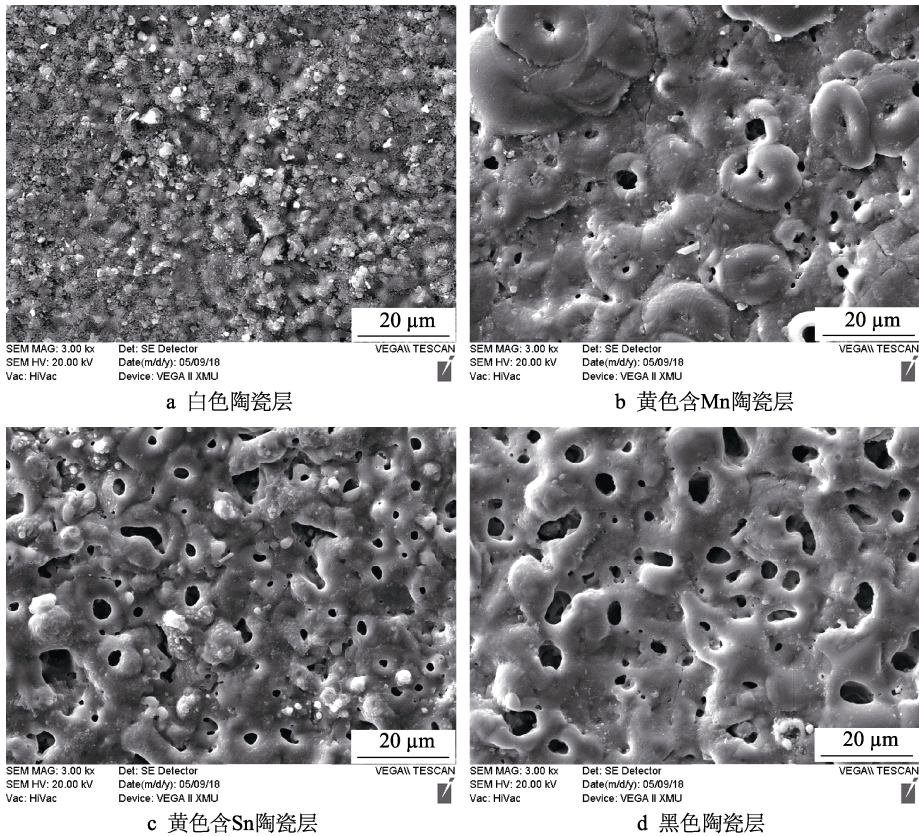


图 5 不同颜色陶瓷层电化学腐蚀后表面形貌  
Fig.5 SEM morphology of ceramic coatings in different colors after electrochemical corrosion: a) white ceramic coating; b) Mn-containing yellow ceramic coating; c) Sn-containing yellow ceramic coating; d) black ceramic coating



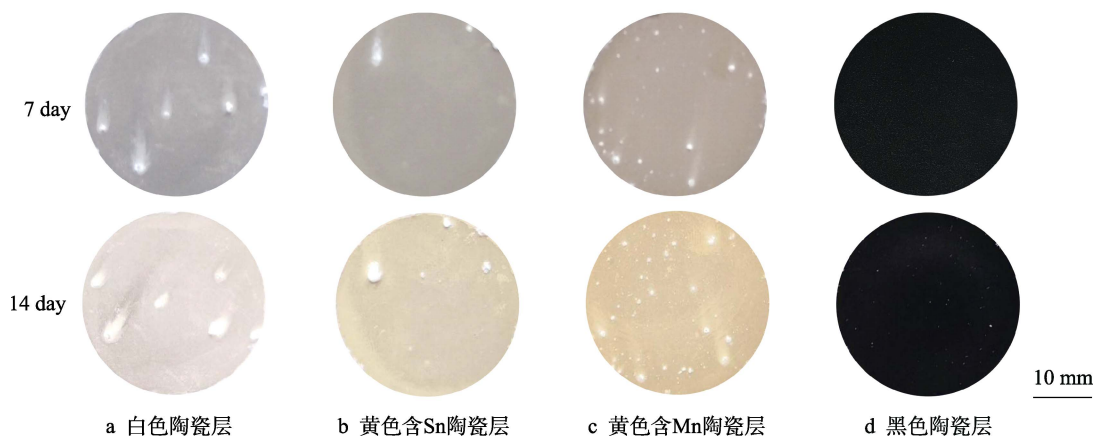


图6 不同颜色陶瓷层海水浸泡7天和14天宏观腐蚀形貌

Fig.6 Macroscopic corrosion morphology of ceramic coatings in different colors immersed in seawater for 7 days and 14 days: a) white ceramic layer; b) Sn-containing yellow ceramic coating; c) Mn-containing yellow ceramic coating; d) black ceramic layer

图7为人造海水浸泡14天后放大3000和8000倍的表面微观SEM形貌图。白色陶瓷层样品表面分

布着大量白色颗粒状物质,说明腐蚀电解液已进入膜层表面;采取高倍观察,发现陶瓷层表面微孔有塞积

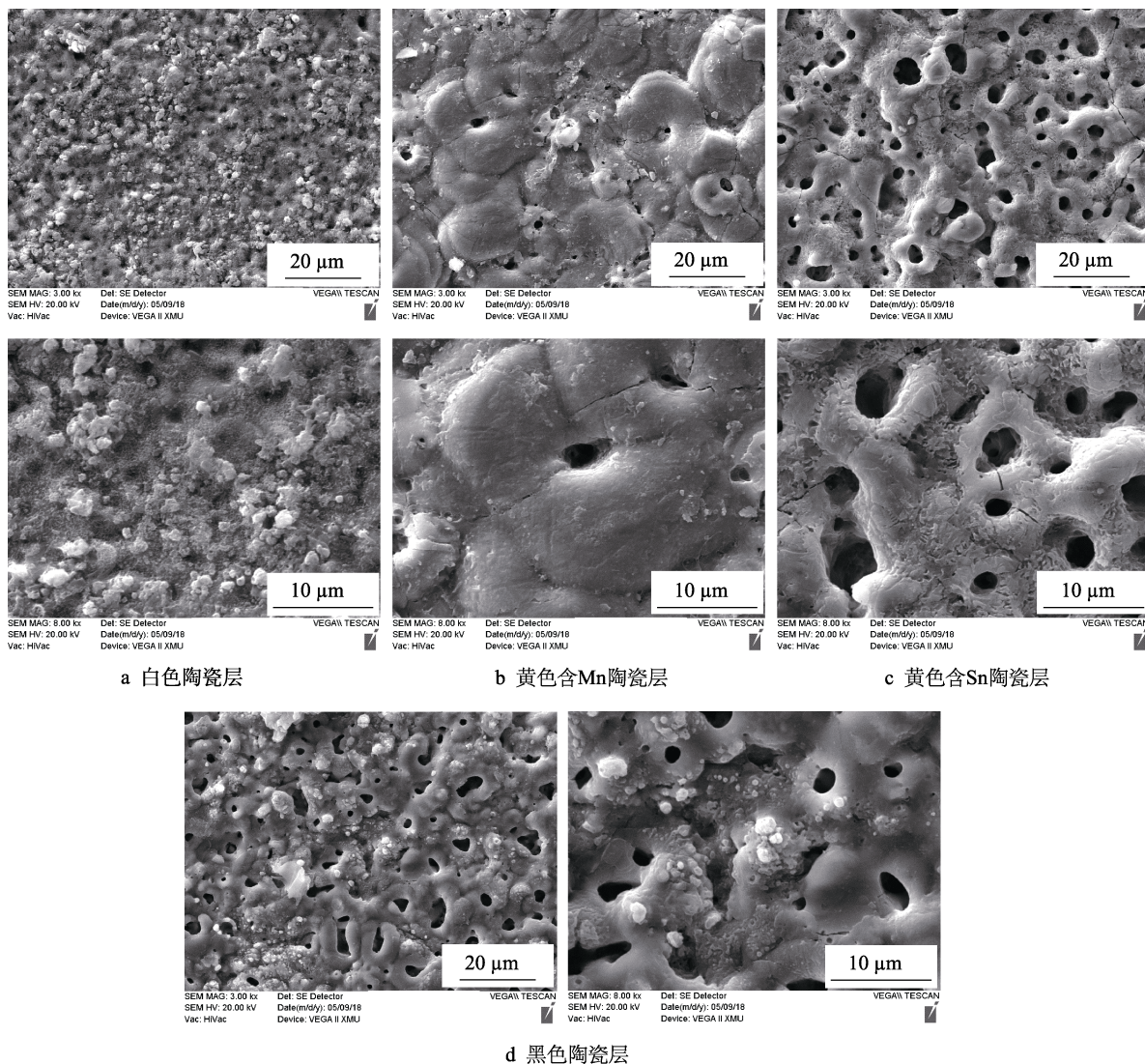


图7 不同陶瓷层海水浸泡14天后表面SEM形貌

Fig.7 SEM morphologies of ceramic coatings in different colors after immersion in seawater for 14 days: a) white ceramic coating; b) Mn-containing yellow ceramic coating; c) Sn-containing yellow ceramic coating; d) black ceramic coating

现象, 结合宏观腐蚀形貌图, 白色陶瓷层在腐蚀 7 天和 14 天后的腐蚀区域并未发生改变, 说明腐蚀产物的封孔现象使膜层表现出了更好的耐海水腐蚀性能。黄色含 Mn 陶瓷层也出现封孔现象, 高倍放大后可以看见, 孔洞四周产生大量裂纹, 并有许多絮状物出现, 说明腐蚀程度比较深。黄色含 Sn 陶瓷层和黑色陶瓷层表面均有白色颗粒物, 且出现明显裂纹, 高倍放大观察, 发现微孔处腐蚀强度较弱, 是由于微孔处具有耐蚀效果更好的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 不易被腐蚀<sup>[26-27]</sup>; 孔与孔之间的连接处是熔融氧化物向四周“喷射”堆积形成的, 结构不紧密, 容易遭到腐蚀。

### 3 结论

1)  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  着色剂的添加可以在铝合金表面制备黄色微弧氧化陶瓷层, 且随着着色剂浓度的增加, 黄色加深。10 g/L  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  制备的黄色微弧氧化陶瓷层颜色最佳。

2)  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  的引入导致陶瓷层孔洞变大, 呈不规则形状, 通过对黄色含 Sn 陶瓷层微孔的不同位置进行微观组织分析, 发现 Sn 在成膜过程中以高温  $\text{SnO}_2$  的形式存在, 且在膜层微孔内部的含量最高。

3) 黄色含 Sn 陶瓷层具有较高的硬度, 比白色陶瓷层硬度值提升了 58%, 但低于传统黄色含 Mn 陶瓷层, 硬度的大小与膜层的孔隙率以及成分有关。

4) 通过电化学和人造海水浸泡实验, 发现黑色陶瓷层耐蚀性最好, 试样表面无明显腐蚀现象, 黄色含 Sn 陶瓷层次之, 但优于传统黄色含 Mn 陶瓷层。陶瓷层的耐蚀性与其微观结构致密程度以及陶瓷层的成分组成有关。腐蚀产物对陶瓷层的孔洞有阻塞作用, 能够使其表现出更好的耐蚀性。

### 参考文献:

- [1] NAZARIAN H, KROL M, PAWLYTA M, et al. Effect of sub-zero treatment on fatigue strength of aluminum 2024[J]. Materials science and engineering A, 2017, 65: 38-46.
- [2] SHAO L L, LI H T, JIANG B L, et al. A Comparative study of corrosion behavior of hard anodized and micro-arc oxidation coatings on 7050 aluminum alloy[J]. Metals-Open access metallurgy journal, 2018, 8(3): 165.
- [3] KASEEM M, YONG H L, KO Y G. Incorporation of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  particles into the oxide film formed on 7075 Al alloy via micro-arc oxidation[J]. Materials letters, 2016, 182: 260-263.
- [4] LOTO R T, ADELEKE A. Corrosion of aluminum alloy metal matrix composites in neutral chloride solutions[J]. Journal of failure analysis and prevention, 2016, 16(5): 1-12.
- [5] 杨天恩, 熊计, 姚春明, 等. 微量稀土 La 改性 6063 铝合金及其氧化着色膜的研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(2): 199-203, 207.
- [6] YANG Tian-en, XIONG Ji, YAO Chun-ming, et al. Study on modification of rare-earth La to 6063 aluminum alloys and its anodized coloured membrane[J]. Hot working technology, 2018, 47(2): 199-203, 207.
- [7] 崔联合, 张军, 曹红卫. 6061 铝合金微弧氧化着色工艺研究[J]. 表面技术, 2011, 40(1): 93-95.
- [8] CUI Lian-he, ZHANG Jun, CAO Hong-wei. Study on coloring of micro-arc oxidation of 6061 aluminum alloy[J]. Surface technology, 2011, 40(1): 93-95.
- [9] HAKIMIZAD A, RAEISSI K, ASHRAFIZADEH F. Characterization of aluminum anodized layers modified in sulfuric and phosphoric acid baths and their effect on conventional electrolytic coloring[J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(8): 2438-2445.
- [10] AHMADI A, NOROUZI P, GANJALI M R. Study of corrosion resistance of colored anodized aluminum with quinizarin using cyclic voltammetry and impedance measurement methods[J]. Progress in organic coatings, 2006, 56(2): 227-233.
- [11] WU H H, WANG J B, LONG B Y, et al. Ultra-hard ceramic coatings fabricated through microarc oxidation on aluminium alloy[J]. Applied surface science, 2005, 252(5): 1545-1552.
- [12] YE H S C, TSAI D S, WANG J M, et al. Coloration of the aluminum alloy surface with dye emulsions while growing a plasma electrolytic oxide layer[J]. Surface and coatings technology, 2016, 287: 61-66.
- [13] 袁烁, 林乃明, 邹娟娟, 等. 镁合金和钛合金表面着色工艺研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 185-193.
- [14] YUAN Shuo, LIN Nai-ming, ZOU Jiao-juan, et al. Surface coloring process for magnesium alloy and titanium alloy surfaces[J]. Surface technology, 2017, 46(10): 185-193.
- [15] 高引慧, 李文芳, 杜军, 等. 镁合金微弧氧化黄色陶瓷膜的制备和结构研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(4): 542-545.
- [16] GAO Yin-hui, LI Wen-fang, DU Jun, et al. Preparation and micro-structures of yellow ceramic coating by micro-arc oxidation[J]. Journal of materials science and engineering, 2005, 23(4): 542-545.
- [17] 张苏雅, 蒋百灵, 房爱存. 草酸钛钾在铝合金微弧氧化过程中的着色机制[J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 90-95.
- [18] ZHANG Su-ya, JIANG Bai-ling, FANG Ai-cun. Colouring mechanism of  $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  in micro-arc oxidation of aluminum alloy[J]. China surface engineering, 2015, 28(1): 90-95.
- [19] YANG W, JIANG B L, SHI H Y, et al. Effects of  $\text{KMnO}_4$  on microstructure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on 2024 aluminum alloy[J]. Journal of Central South University, 2010, 17(2): 223-227.
- [20] 王静. 铝合金微弧氧化陶瓷层整体着色与表面染色研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2016.
- [21] WANG Jing. Study of whole coloring and surface dyeing of micro arc oxidation ceramic layers on aluminum alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2016.



- surf B biointerfaces, 2013, 105(4): 51-57.
- [71] NAN L, CHENG J, YANG K. Antibacterial behavior of a Cu-bearing type 200 stainless steel[J]. Journal of materials science & technology, 2012, 28(11): 1067-1070.
- [72] 杨柯, 董加胜, 陈四红, 等. 含 Cu 抗菌不锈钢的工艺与耐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2006(5): 523-527.
- YANG K, DONG Jia-sheng, CHEN Si-hong, et al. The craftwork performance and resistance to corrosion of the Cu-containing antibacterial stainless steels[J]. Chinese journal of materials research, 2006(5): 523-527.
- [73] XIA J, YANG C, XU D, et al. Laboratory investigation of the microbiologically influenced corrosion (MIC) resistance of a novel Cu-bearing 2205 duplex stainless steel in the presence of an aerobic marine *pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Biofouling, 2015, 31(6): 481-492.
- [74] XU D, LI Y, GU T. D-methionine as a biofilm dispersal signaling molecule enhanced tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate mitigation of *Desulfovibrio vulgaris* biofilm and biocorrosion pitting: D-methionine enhanced biofilm mitigation[J]. Materials and corrosion, 2014, 65(8): 837-845.
- [75] ZILM P S, BUTNEJSKI V, ROSSI-FEDELE G, et al. D-amino acids reduce *enterococcus faecalis* biofilms in vitro and in the presence of antimicrobials used for root canal treatment[J]. Plos one, 2017, 12(2): 1-14.
- [76] JIA R, YANG D, XU D, et al. Mitigation of a nitrate reducing *pseudomonas aeruginosa* biofilm and anaerobic biocorrosion using ciprofloxacin enhanced by D-tyrosine[J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 1-11.
- [77] 王聪, 马丹竹, 屈洋, 等. 腐蚀现状与解决理论研究进展[J]. 当代化工, 2015(11): 2645-2647.
- WANG Cong, MA Dan-zhu, QU Yang, et al. Research progress of pipe corrosion situation and corresponding solutions[J]. Contemporary chemical industry, 2015(11): 2645-2647.
- [78] HUANG Y, ZHOU E, JIANG C, et al. Endogenous phenazine-1-carboxamide encoding gene PhzH regulated the extracellular electron transfer in biocorrosion of stainless steel by marine *pseudomonas aeruginosa*[J]. Electrochemistry communications, 2018, 94: 9-13.
- (上接第 149 页)
- [16] YANG W, XU D P, CHEN J, et al. Characterization of self-sealing MAO ceramic coatings with green or black color on an Al alloy[J]. RSC advances, 2017, 7(3): 1597-1605.
- [17] YANG W, WANG J L, XU D P, et al. Characterization and formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2015, 283: 281-285.
- [18] YANG W, XU D P, YAO X F, et al. Stable preparation and characterization of yellow micro arc oxidation coating on magnesium alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 745: 609-616.
- [19] 郝建民, 魏小漪, 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.
- [20] 王胜, 阎峰云. 镁合金微弧氧化制备浅绿色陶瓷膜[J]. 有色金属工程, 2014, 4(3): 36-38.
- WANG Sheng, YAN Feng-yun. Light green ceramic film prepared by micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. Nonferrous metals engineering, 2014, 4(3): 36-38.
- [21] 金光, 李玉海, 张罡, 等. LY12 铝合金天蓝色微弧氧化膜层的制备及其耐磨性能[J]. 金属热处理, 2009, 34(5): 61-63.
- JIN Guang, LI Yu-hai, ZHANG Gang, et al. Preparation and wear resistance of sky-blue film on LY12 aluminum alloy by micro-arc oxidation[J]. Heat treatment of metals, 2009, 34(5): 61-63.
- [22] YANG X W, MA A, LIU H, et al. Microstructure and corrosion resistance of yellow MAO coatings[J]. Surface engineering, 2018, 35(4): 1-9.
- [23] GB/T 10834—2008, 船舶漆-耐盐水性测定-盐水和热盐水浸泡法[S].
- GB/T 10834—2008, Ship coatings-determination of resistance to salt water-saltwater and hot salt water immersion method[S].
- [24] LI J M, CAI H, JIANG B L. Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(21): 8702-8708.
- [25] BECERIK D A, AYDAY A, KUMRUOGLU L C, et al. The Effects of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> concentration on the properties of plasma electrolytic oxidation coatings on 6060 aluminum alloy[J]. Journal of materials engineering and performance, 2012, 21(7): 1426-1430.
- [26] 王晓波, 全凤美, 姜云波, 等. LF6 铝合金表面微弧氧化膜层表征及耐腐蚀性研究[J]. 热加工工艺, 2017(8): 185-188.
- WANG Xiao-bo, QUAN Feng-mei, JIANG Yun-bo, et al. Characterization and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on LF6 aluminum alloy[J]. Hot working technology, 2017(8): 185-188.
- [27] 赵晴, 周永峰, 周海飞, 等.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒对铸造 Al-Si 合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 120-126.
- ZHAO Qing, ZHOU Yong-feng, ZHOU Hai-fei, et al. Effect of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microparticles on corrosion resistance of microarc oxidation coating formed on Al-Si cast alloy in electrolyte[J]. Surface technology, 2016, 45(3): 120-126.