

# 铜锌合金表面 $\text{CeO}_2$ 颗粒掺杂微弧氧化复合膜层的制备及性能分析

王帅柯, 孟建兵, 关庆义, 董小娟, 于浩洋, 李红梅, 李丽

(山东理工大学 机械工程学院, 山东 淄博 255000)

**摘要:** **目的** 提高铜锌合金的耐蚀性, 对黄铜表面进行颗粒掺杂微弧氧化 (MAO), 研究纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  对复合膜层性能的影响。**方法** 以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$  的混合溶液作为电解液, 对铜锌合金进行微弧氧化, 以膜层厚度和自腐蚀电流密度为评价指标, 对氧化时间、正向电压、反向电压、占空比进行正交试验和极差分析, 得到最佳微弧氧化电参数。将  $\text{CeO}_2$  添加到混合电解液中, 以制备颗粒掺杂微弧氧化复合膜层。通过 SEM、EDS、XRD、动电位极化曲线和电化学交流阻抗测试等手段, 研究  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒对膜层表面、横截面的微观形貌和成分组成及膜层表面的物相结构和耐蚀性能的影响。**结果** 以自腐蚀电流密度为主要评价指标, 兼顾膜层厚度, 通过正交试验和极差分析, 得到了铜锌合金微弧氧化最佳电参数组合, 氧化时间为 80 min, 占空比为 20%, 正向电压为 550 V, 反向电压为 5 V。未添加  $\text{CeO}_2$  的黄铜试件, 微弧氧化膜层表面存在粗糙多孔的结构; 掺杂纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  后, 复合膜层表面变得更为平整, 表面粗糙度  $R_a$  值从  $3.883 \mu\text{m}$  降至  $3.331 \mu\text{m}$ , 孔隙率也由颗粒掺杂前的 35.11% 降至 32.98%。随着  $\text{CeO}_2$  颗粒的掺杂, 膜层表面的 C、O、Si、Ce 元素增加, Cu、Zn 元素下降, 膜层表面的物相主要由  $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  组成。纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后, 膜层均与黄铜基体结合紧密, 无明显裂缝。沿着膜层表面向基体方向, Cu 和 Zn 元素含量短暂上升后保持平稳, 而 O 和 Si 元素含量变化情况为先增加、后减小至消失。颗粒掺杂前, MAO 膜层的自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  为  $8.095 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , 掺杂纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  后,  $J_{\text{corr}}$  为  $7.402 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。两者与黄铜基体的  $J_{\text{corr}}$  ( $1.236 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ) 相比, 分别下降了 2、3 个数量级。**结论** 对铜锌合金进行微弧氧化可以在合金表面制得多孔且有良好耐蚀性的陶瓷膜层。纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  的掺杂, 能够有效改善铜锌合金微弧氧化膜层的多孔结构, 降低孔隙率, 阻碍外界腐蚀离子的侵入, 增强膜层的耐腐蚀性能。

**关键词:** 铜锌合金; 微弧氧化; 二氧化铈; 颗粒掺杂; 耐蚀性能; 膜层厚度

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)01-0152-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.01.016

收稿日期: 2021-12-08; 修订日期: 2022-03-17

Received: 2021-12-08; Revised: 2022-03-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51875328); 山东省自然科学基金 (ZR2021ME159)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51875328); Shandong Natural Science Foundation (ZR2021ME159)

作者简介: 王帅柯 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 EDM/ECM 铜电极的表面改性。

Biography: WANG Shuai-ke (1998-), Male, Postgraduate, Research focus: surface modification of EDM/ECM copper electrode.

通讯作者: 孟建兵 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属或合金表面改性技术。

Corresponding author: MENG Jian-bing (1978-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification technology of metal or alloy.

引文格式: 王帅柯, 孟建兵, 关庆义, 等. 铜锌合金表面  $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化复合膜层的制备及性能分析[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 152-161.

WANG Shuai-ke, MENG Jian-bing, GUAN Qing-yi, et al. Fabrication and Performance of Micro-Arc Oxidized Composite Film Doped with  $\text{CeO}_2$  Particles[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 152-161.

## Fabrication and Performance of Micro-Arc Oxidized Composite Film Doped with $\text{CeO}_2$ Particles

WANG Shuai-ke, MENG Jian-bing, GUAN Qing-yi, DONG Xiao-juan, YU Hao-yang, LI Hong-mei, LI Li

(School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Shandong Zibo 255000, China)

**ABSTRACT:** For copper and copper alloy, because copper is a non-valve metal, such as steel, zinc, nickel, niobium and other metals, it is generally considered that it is difficult to establish a stable plasma discharge channel in the initial stage of plasma electrolytic oxidation, and it is difficult to form a dense insulating film.

The work aims to carry out particle doping micro-arc oxidation (MAO) on the surface of brass and study the effects of nanoparticle  $\text{CeO}_2$  on the properties of composite films to improve the corrosion resistance of copper-zinc alloy. The mixed solution of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaOH}$  was used as the electrolyte to conduct micro-arc oxidation on Cu-Zn alloy. The film thickness and self-corrosion current density were taken as evaluation indexes. The oxidation time, forward voltage, reverse voltage and duty cycle were analyzed by orthogonal test and range analysis, and the optimal micro-arc oxidation electrical parameters were obtained.  $\text{CeO}_2$  was added to the mixed electrolyte to prepare the micro-arc oxidation composite film. By means of SEM, EDS, XRD, potentiodynamic polarization curve and electrochemical AC impedance test, the effects of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles on the microscopic morphology and composition of the film surface and cross-section, the physical phase structure and the corrosion resistance of the film surface were studied.

With the self-corrosion current density as the main evaluation index and after considering the film thickness, the optimum combination of electrical parameters for micro-arc oxidation of Cu-Zn alloy was obtained by orthogonal test and range analysis, that was: oxidation time 80 min, duty cycle 20%, forward voltage 550 V, reverse voltage 5 V. The surface of the micro-arc oxidation film of brass specimens without  $\text{CeO}_2$  was rough and porous. The surface of the composite film became more flat, and the surface roughness Ra value decreased from  $3.883 \mu\text{m}$  to  $3.331 \mu\text{m}$  after  $\text{CeO}_2$  doping, the porosity of the doped particles also decreased from 35.11% to 32.98%. With the doping of  $\text{CeO}_2$  particles, elements C, O, Si and Ce on the film surface increased, while elements Cu and Zn decreased. The phase on the film surface was mainly composed by CuO, ZnO,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . Along the surface of the film towards the matrix, Cu and Zn elements rose briefly and remained stable after, while the changes of elements O and Si increased and then decreased to disappear, the content of carbon element was low. Furthermore, a small amount of cerium element appeared in the particle doping film. The self-corrosive current density of MAO film was  $8.095 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  before particle doping, and after the  $\text{CeO}_2$  doping, the  $J_{\text{corr}}$  was  $7.402 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . Compared with the  $J_{\text{corr}}$  of brass substrate  $1.236 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ , it was decreased by two and three orders of magnitude respectively.

Micro-arc oxidation of copper-zinc alloy could produce a porous ceramic film layer on the surface of the alloy that is closely bonded with the matrix and has good corrosion resistance. The doping of nanoparticle  $\text{CeO}_2$  can effectively improve the porous structure of the copper-zinc alloy micro-arc oxidation film, reduce the roughness and porosity of the film, hinder the intrusion of external corrosive ions, and enhance the corrosion resistance of the film.

**KEY WORDS:** Cu-Zn alloy; micro-arc oxidation;  $\text{CeO}_2$ ; particle doping; corrosion resistance; film thickness

作为应用最早和最广的有色金属<sup>[1-2]</sup>, 铜及其合金(黄铜、青铜、白铜等)除了拥有优异的导热性、导电性、延展性和抗疲劳性之外, 还具有良好的抑菌性和可重复性, 常常被用于市政中的管接头和导线、机械工业中的轴承和齿轮、仪器仪表行业中的变压器和接触元件、交通运输中的弹簧和刹车片、航空航天中的发动机内衬和太阳翼板、舰艇船舶中的螺旋桨和电磁炮导轨、医疗器械中的抑菌器和真空装置<sup>[3-4]</sup>。由于化学活性低于铁、铝等金属, 铜及铜合金自身具有一定的抗腐蚀能力。然而, 在高温、潮湿、盐雾等环境下, 铜金属具有较强的应力腐蚀敏感性, 存在着点蚀、磨损腐蚀、电偶腐蚀等局部腐蚀形式<sup>[5]</sup>。实践

证明, 腐蚀失效大多发生于铜和铜合金的表面, 而对其内部组织结构不会产生直接影响。因此, 寻求高效合理的表面处理技术, 使铜及铜合金在保留基体力学性能的同时, 提高表面硬度和耐蚀性, 从而增强铜及铜合金抗蚀能力具有重要意义。

Grieseler 等<sup>[6]</sup>借助直流电沉积, 使微米级粒子成功掺入并均匀地分布在 Cu-MAX 复合涂层中, 研究发现, 除硬度增加和颗粒掺入引起的结构轻微变化外, 复合镀层的接触电阻与在相同条件下沉积的纯铜膜的接触电阻相似。Cao 等<sup>[7]</sup>采用激光熔覆技术在铜合金表面成功制备了  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  增强 Ni60A-Ag 自润滑复合涂层, 由于  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  陶瓷相的加入以及  $\text{Ni}_3\text{B}$  和  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$

细化组织的分散分布,复合涂层的显微硬度和塑性变形抗力分别提高了10倍和106倍,随着载荷的增加,复合涂层的平均摩擦系数低于0.25,与基体相比,磨损率降低了2个数量级。Zeng等<sup>[8]</sup>,以硬脂酸为改性剂,采用自组装结合化学腐蚀和热处理的方法,在铜基底上成功制备出微纳双重复合结构的超疏水膜,该薄膜在 $-\text{CH}_3$ —、 $-\text{CH}_2$ —等疏水基团的作用下,能够有效阻止 $\text{Cl}^-$ 对金属基体的侵蚀损伤。Ge等<sup>[9]</sup>把含氟二氧化硅和含氟聚合物的混合物喷涂到铜基底上,制备出了超疏水表面,并通过改变含氟二氧化硅和含氟聚合物的比例,实现了可调的表面润湿性。动电位极化试验表明,与铜基底相比,该涂层比表现出更正的腐蚀电位和更负的腐蚀电流密度。Ke等<sup>[10]</sup>采用超音速火焰喷涂在铜合金基体上制备了 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 金属陶瓷涂层,并分析了其显微硬度、耐磨性和结合强度等力学性能。

在上述铜及铜合金表面改性过程中,化学镀、电镀、电刷镀等离子沉积的工艺简单、操作方便、成本较低,可以在复杂结构零件表面得到合金或复合镀层<sup>[11]</sup>,然而镀层与基体的结合强度较低,内部存在疏松气孔,镀液容易引起环境污染,越来越不利于绿色可持续发展。激光熔覆通过在基体表面添加熔覆材料<sup>[12]</sup>,利用高能量密度的激光束使之与基体材料表面一起熔凝,从而形成冶金结合的添料熔覆层,具有稀释度小、结合强度高、组织致密性好等特点,然而铜和铜合金较高的热传导系数和激光反射率,导致在其表面直接进行激光熔覆较为困难。作为一种表面强化技术,喷涂(电弧喷涂、等离子喷涂、火焰喷涂等)利用高速气流<sup>[13]</sup>,将雾化的熔滴或颗粒高速喷射至工件表面,形成功能涂层。该方法虽然生产效率高,工件应力变形小,工艺比较灵活,适用范围广,但是存在涂层致密度差、与基体结合强度低等缺陷。

与上述方法相比,微弧氧化(MAO, Micro-Arc Oxidation)通过环保型电解液与电参数的匹配调节,借助火花放电产生的瞬时高温高压作用,在阀金属及其合金表面生长出以基体金属氧化物为主,并辅以电解液组分的耐磨、耐蚀性能更加优越的陶瓷涂层<sup>[14]</sup>。然而,传统理论认为,与Al、Mg、Ti、Zr等阀金属不同,Cu、Fe、Zn等非阀金属表面难以生成微弧氧化所需的均匀介电层,不能构建稳定的等离子体放电通道,通常需要进行热浸镀铝<sup>[15-17]</sup>、磁控溅射<sup>[18-20]</sup>等预处理,否则无法直接进行微弧氧化加工。

近年来,对Zn、Fe、Cu及其合金进行等离子体电解氧化的研究却与上述观点不符。Joseph等<sup>[21]</sup>在 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和CTAB为主要成分的碱性电解液中,对锌基板进行了30 s的微弧氧化和1 h的碳酸氢钠溶液转化,结果表明,缺陷的密封与氧化锌保护层的转化,增强了MAO膜层的耐蚀性。Yang等<sup>[22]</sup>采用铝酸盐电解液在低碳钢表面制备了微弧氧化膜层,并分析了

MAO涂层的结构、组成、硬度、耐磨和耐蚀性。研究发现,氧化膜层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 组成,腐蚀电位向正方向移动380 mV,腐蚀电流密度降低2个数量级。Cheng等<sup>[23]</sup>把黄铜基板浸入碱性电解液中,成功进行了微弧氧化处理,MAO膜层表面由金属氧化物和非晶态二氧化硅组成,耐磨性提高了16倍。然而,由于剧烈的放电冷却和气体析出,黄铜在微弧氧化过程中不可避免地会产生孔隙和缺陷,进而形成多孔结构,容易导致MAO膜层腐蚀防护能力的下降<sup>[24]</sup>。

鉴于此,本工作首先针对铜和铜合金初期难以形成稳定放电通道的特点,建立由 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、NaOH组成的混合电解液体系, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 中阴离子 $\text{SiO}_3^{2-}$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应,沉积为二氧化硅层,二氧化硅层有助于建立等离子体放电和黄铜的MAO处理<sup>[23]</sup>。NaOH提高电解液的导电性,使微弧氧化过程更容易进行。其次,以膜层厚度和自腐蚀电流密度为评价指标,通过正交试验和极差分析,对正向电压、负向电压、占空比和氧化时间4个电参数进行优化。然后,向混合电解液中添加延展性强、耐蚀性高的 $\text{CeO}_2$ 纳米颗粒<sup>[25]</sup>,制备 $\text{CeO}_2$ 微粒掺杂微弧氧化复合膜层。最后,对比分析了 $\text{CeO}_2$ 纳米颗粒添加前后,微弧氧化膜层的表面和横截面形貌、化学组分、物相结构和电化学腐蚀性能。

## 1 试验

### 1.1 试样预处理

采用东莞光丰金属材料有限公司的黄铜板,即Cu、Zn质量分数分别为60%、40%的铜锌合金,将其切割成长、宽、高分别为30、20、2 mm的试样。微弧氧化前,对切割后的黄铜试样进行预处理:使用不同粒度的碳化硅砂纸(400、600、800、1200目)依次对试样表面进行打磨抛光;使用丙酮、无水乙醇和去离子水依次对打磨后的黄铜试样进行不少于15 min的超声清洗;在室温环境下,使用吹风机吹干试样表面,备用。

### 1.2 膜层的制备

使用上海翼昇电子有限公司的YS9000DDB—70020型脉冲直流电源作为微弧氧化电源,电源采用稳流模式。预处理后的黄铜试样接电源正极,100 mm×100 mm的304板接电源负极,并浸入如图1所示的电解槽中。电解液采用8 g/L的偏硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )和1 g/L的氢氧化钠(NaOH)组成的混合溶液。此外,采用循环水冷系统确保电解液温度稳定,温度控制在20~40℃,并借助搅拌器使电解液浓度分布相对均匀。

采用正交试验进行铜锌合金的微弧氧化,把氧化时间、占空比、正向电压、反向电压作为试验参数,各选择3个水平进行正交,见表1。以微弧氧化膜层

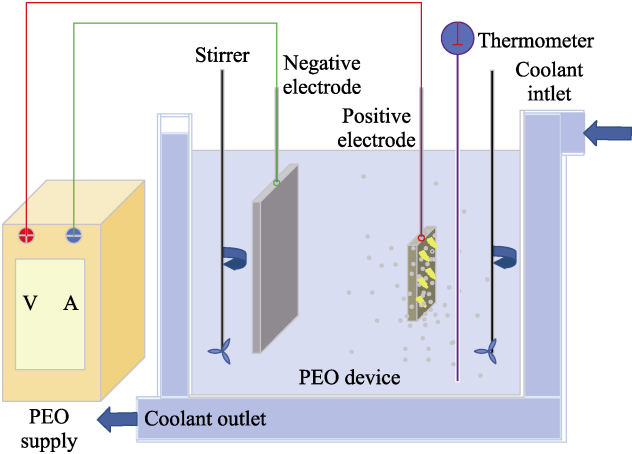


图 1 铜锌合金微弧氧化示意图  
Fig.1 Schematic diagram for micro arc oxidation of Cu-Zn alloy

表 1 正交试验因素水平  
Tab.1 Orthogonal test factor level

Level	Oxidation time/min	Duty cycle/%	Forward voltage/V	Reverse voltage/V
1	80	10	450	5
2	85	20	500	25
3	90	30	550	45

的厚度和耐蚀性能（自腐蚀电流密度）作为评价标准，通过极差分析，得到氧化时间、占空比、正向电压、反向电压最佳电参数组合。向混合电解液中添加粒径 300 nm 的 CeO<sub>2</sub> 颗粒，基于前期的单因素试验，选择质量浓度为 2 g/L 的 CeO<sub>2</sub>，对铜锌合金试样进行最佳电参数组合下的微弧氧化处理，从而制备 CeO<sub>2</sub> 颗粒掺杂复合膜层。

1.3 测量与表征

利用 I-MP0D 型涡流测厚仪对膜层厚度进行测量，取算术平均值作为 MAO 膜层的厚度。采用自带能谱仪的场发射扫描电子显微镜分析膜层的微观形

貌（SEM）和元素成分（EDS）。借助 ZSX-100e 型号的 X 射线衍射仪（XRD）对膜层表面的物相组成进行分析。采用 CHI660E 型电化学工作站，进行室温条件下的耐腐蚀性能测试和电化学交流阻抗测试，获得试样的动电位极化曲线和阻抗模随频率变化的 Bode 模图。其中电极体系为标准三电极体系：铜锌合金试样、饱和甘汞电极和铂电极分别作为工作电极、参考电极和辅助电极；腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液，动电位极化扫描速率为 1 mV/s，电位范围为 -0.75 ~ 0.5 V，频率范围设置为 0.01 Hz~10 kHz，扰动信号振幅为 5 mV。样品在进行电化学腐蚀实验之前需要在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 2 h。

2 结果与讨论

2.1 电参数选择

正交试验和极差分析结果见表 2—4。从表 3 中可以看出，表 2 中的 4 个因素对膜层厚度的影响程度依次为：A>D>B>C，最优电参数组合为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>。以自腐蚀电流密度为评价指标，由表 4 的极差分析结果表明，影响程度由大到小的排列为 C>A>B>D，最优电参数组合为 A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>。对比表 3 和表 4 可以发现，在相同占空比、正向电压和反向电压水平取值情况下，微弧氧化膜层的厚度和自腐蚀电流密度分别达到各自的最优值。此外，由表 3 和表 4 中还可以看出，氧化时间对膜层厚度和自腐蚀电流密度的作用并不相同，呈相反的趋势。通常 MAO 膜层由致密的内层和疏松的外层组成，虽然膜层厚度随氧化时间的延长而增大，但具有更强腐蚀抗性的内层，与外层相比，其厚度变化并不是特别明显。综合以上分析，最终确定以自腐蚀电流密度的降低为主要目标，兼顾膜层厚度，优选出可用于 CeO<sub>2</sub> 颗粒掺杂微弧氧化复合膜层制备的电参数组合，即氧化时间 80 min、占空比 20%、正向电压 550 V、反向电压 5 V。

表 2 正交试验结果  
Tab.2 Result of orthogonal test

Sample	Electrical parameters of micro arc oxidation				Film thickness/ $\mu\text{m}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
	Oxidation time A/min	Duty cycle B/%	Forward voltage C/V	Reverse voltage D/V		
1	80	10	450	5	39.06	$2.088\times10^{-3}$
2	80	20	500	25	40.26	$2.323\times10^{-5}$
3	80	30	550	45	43.66	$8.464\times10^{-4}$
4	85	10	500	45	44.88	$1.837\times10^{-3}$
5	85	20	550	5	49.12	$8.095\times10^{-4}$
6	85	30	450	25	43.02	$1.044\times10^{-2}$
7	90	10	550	25	46.68	$4.768\times10^{-5}$
8	90	20	450	45	50.17	$2.243\times10^{-3}$
9	90	30	500	5	52.62	$1.046\times10^{-3}$



表 3 膜层厚度极差分析结果  
Tab.3 Range analysis of film thickness

Factor	A	B	C	D
$K_1$	40.99	43.54	44.08	46.93
$K_2$	45.67	46.52	45.92	43.32
$K_3$	49.82	46.43	46.49	46.24
$R$	8.83	2.98	2.41	3.61

表 4 自腐蚀电流密度极差分析结果  
Tab.4 Range analysis of self-corrosion current density  
 $\times 10^{-4}$

Factor	A	B	C	D
$K_1$	9.86	13.24	49.24	13.14
$K_2$	43.62	10.25	9.69	35.04
$K_3$	11.12	41.11	5.68	16.42
$R$	33.76	30.86	43.56	21.89

## 2.2 表面形貌

无纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂的黄铜表面微弧氧化膜层的表面形貌如图 2 所示。颗粒掺杂前,微弧氧化膜层表面呈现典型火山喷口状多孔结构(见图 2a),微坑均匀分布在 MAO 膜层表面(见图 2b),并组成网状结构。其原因在于:电解液中具有较强吸附性的硅酸根离子,沉积在非阀铜金属合金表面形成较为均匀的介电层,在高压脉冲直流电源的作用下,局部被击穿,形成等离子体放电通道,通道内的产物在极短时间内熔融氧化,并被高温高压气体喷出,类似于火山喷发,从而在氧化膜层表面形成火山口状的多孔结构。

此外,尺寸较大的外孔里面又包含若干小尺寸内孔,且存在孔与孔之间相互连接的现象(见图 2c)。

这是因为黄铜表面微弧氧化时,放电击穿总是优先发生在介电层较薄或缺陷部位,当等离子体放电从前一击穿部位转移至介电层阻抗较低处的过程中,放电通道也随之不断转移,导致部分孔洞与孔洞之间勾连在一起,甚至形成外孔包含内孔的网状结构。从图 2d 中可以看出,在  $10\ 000\times$  的放大倍数下,一些凸起分布在微孔通道周围。这是由于等离子体放电时间短、能量集中,从放电通道喷出的熔融物被温度较低的电解液快速冷却,凝固成氧化膜层,并覆盖在火山喷口状孔洞周围。

纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂微弧氧化复合膜层的表面 SEM 形貌如图 3 所示。从图 3a 中可以看出,在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CeO}_2$  电解液中制备的复合氧化膜层,呈现与  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  电解液微弧氧化膜层相似的多孔结构。图 3a 复合膜层表面的孔隙率 32.98%,与图 2a 中的孔隙率 35.11%相比,孔隙率更低,具有更高的致密性。掺杂纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  后,表面粗糙度  $R_a$  从  $3.883\ \mu\text{m}$  降至  $3.331\ \mu\text{m}$ ,复合膜层表面变得相对平整(见图 3b)。与图 2c 相比,复合膜层表面孔洞直径小,如图 3c 所示。其原因在于,由于纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  的添加,电解液的阻抗增加、电导率减小、介电层击穿放电强度下降,导致通道内熔融、喷射并快速冷凝的材料体积变小,从而细化、减小了孔径和孔隙率。

此外,在  $100\ 000\times$  放大倍数下(见图 3d),复合膜层表面孔洞的底部平滑,内孔数量少,周围包含大量微小沉积状颗粒。这些  $\text{CeO}_2$  颗粒之所以能够嵌入膜层,是由于其表面带有负电荷,在外加电势产生的强电场影响下,从接触界面周围的电解液中向阳极迁移,经过微弧氧化的短距离扩散作用,到达微孔或

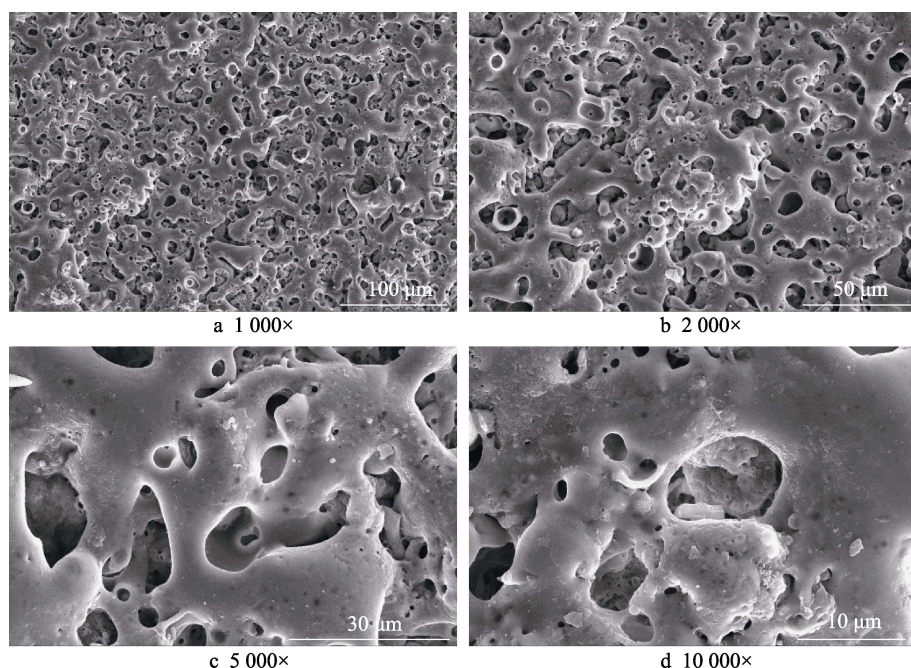


图 2 无  $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of MAO film without  $\text{CeO}_2$  particles



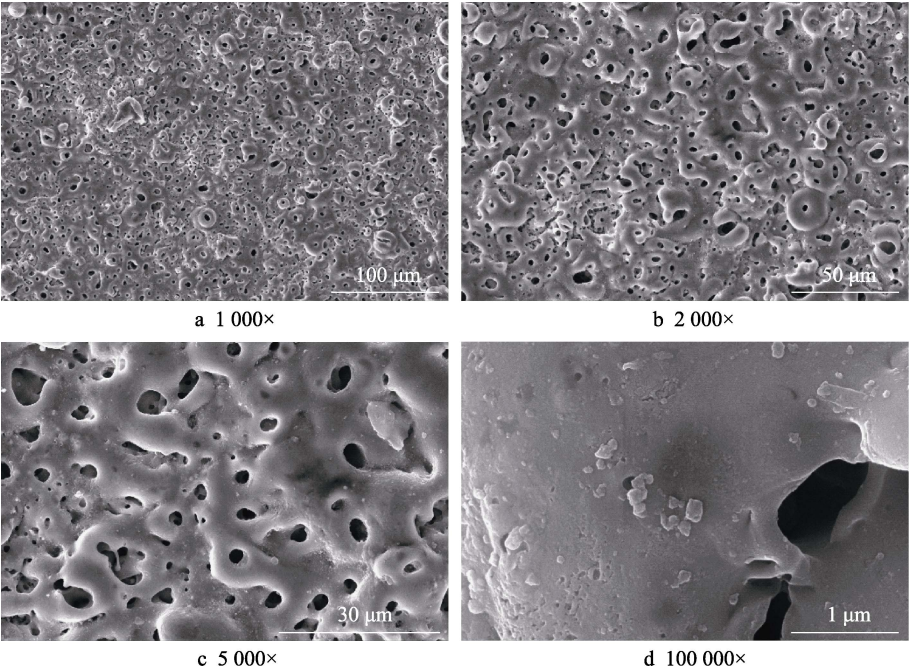


图 3  $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化复合膜层的表面形貌  
Fig.3 Surface morphology of MAO film with  $\text{CeO}_2$  particles

裂缝等张力缺陷处, 介入等离子体放电通道并填充在孔道内部, 使得孔洞尺寸减小, 甚至从膜层表面消失。

2.3 表面组分

图 4 和图 5 分别为纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后黄铜

表面微弧氧化膜层 EDS 面扫描图。从图 4 中可以发现, 颗粒掺杂前, 微弧氧化膜层主要由 Cu、Zn、O、Si、C 等元素组成, 各元素均匀分布在 MAO 膜层表面, 这些元素的存在意味着基体和电解质元素均参与了氧化膜层的生成。其中, Cu、Zn 元素来源于试件

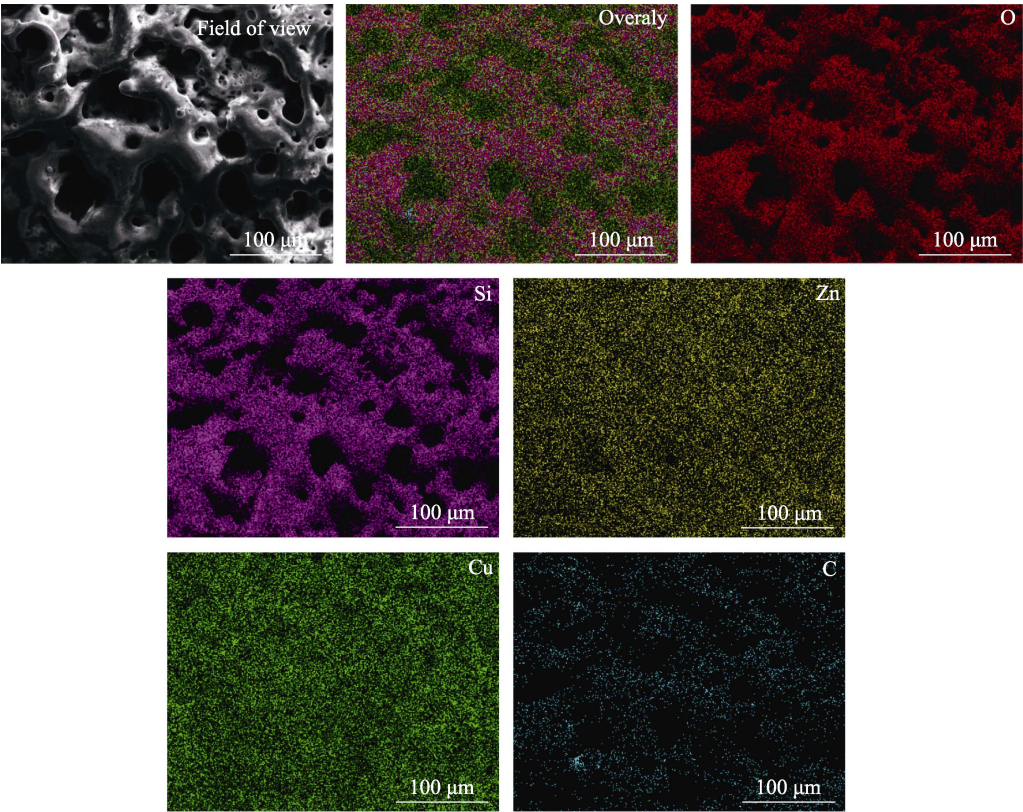


图 4 无  $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化膜层的表面组分  
Fig.4 Surface components of MAO film without  $\text{CeO}_2$  particles



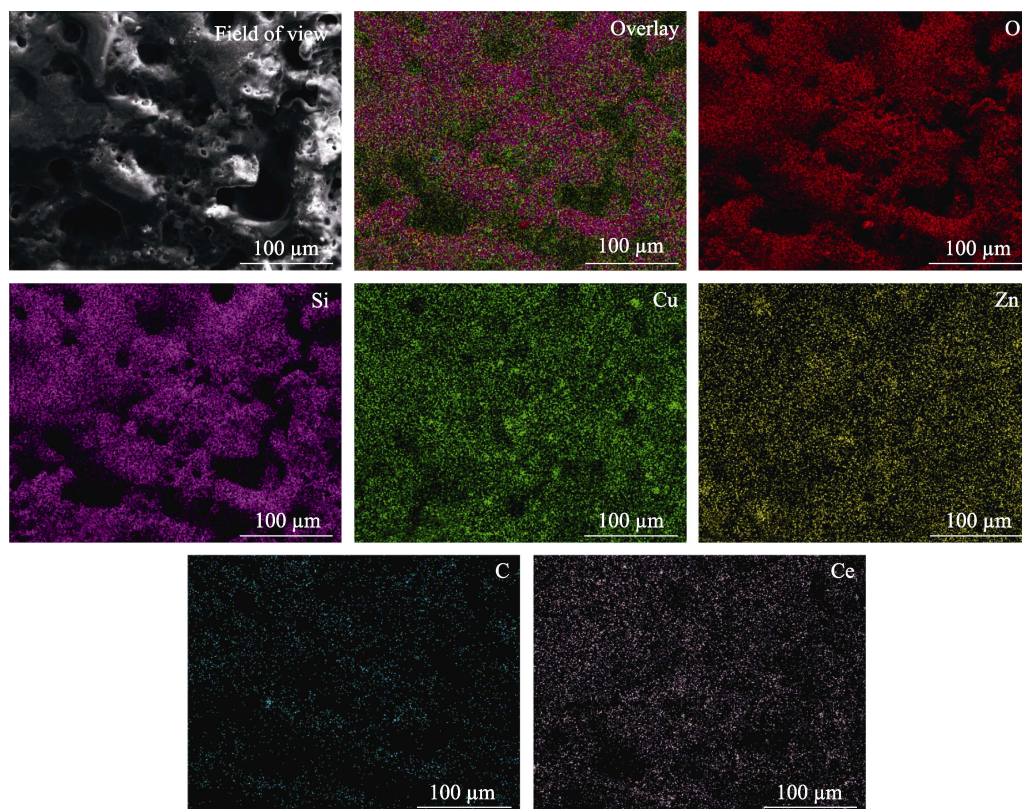


图5  $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化复合膜层的表面组分  
Fig.5 Surface components of MAO film with  $\text{CeO}_2$  particles

基体, O、Si 来源于电解液, 是 MAO 过程中的氧化结果, 少量的 C 元素可能来自于电解液或者环境的污染。Cu、Zn、C 元素原子分数分别从原来的 58.71%、37.36%、3.15% 下降到 21.22%、17.08%、1.94%, 见表 5。O、Si 元素的含量显著增至 40.12% 和 19.64%, O 元素在 MAO 膜层中与 Cu、Zn 元素组成金属氧化物, 而 Si 元素则来自  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  电解液中的硅酸根离子, 并以二氧化硅形式存在。

表 5 黄铜与微弧氧化膜层表面的元素组成  
Tab.5 Elementary composition of brass and MAO film at. %

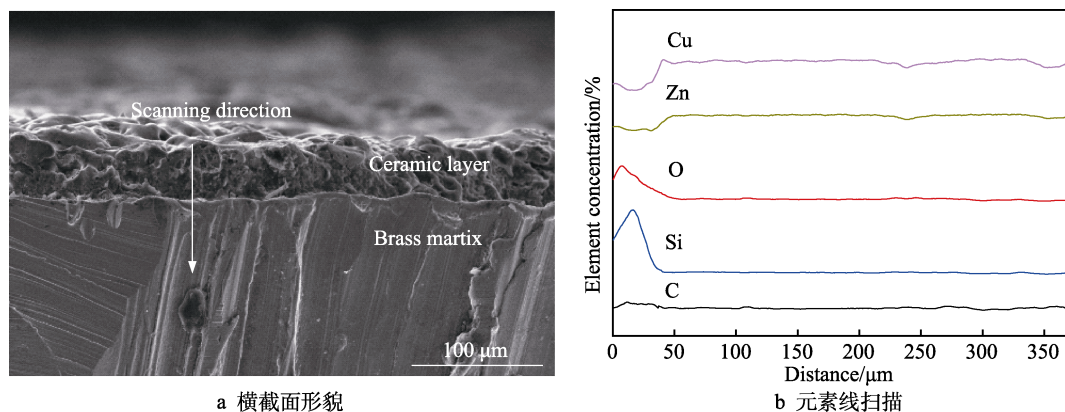
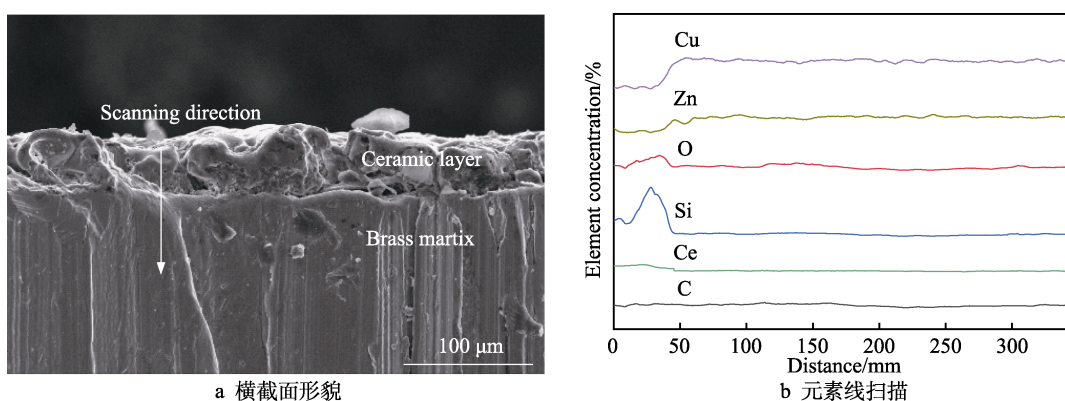
Sample	Cu	Zn	C	O	Si	Ce
Brass	58.71	37.36	3.15	0.78		
MAO	21.22	17.08	1.94	40.12	19.64	
MAO- $\text{CeO}_2$	20.17	12.37	2.31	41.57	20.72	2.86

从图 5 可以看出, 复合膜层表面主要由 Cu、Zn、O、Si、C、Ce 等元素组成。与图 4 相比, Cu、Zn 元素的含量分别下降到 20.17%、12.37%, 而 O、Si、C 元素的含量则升高到 41.57%、20.72%、2.31%, 见表 5。此外, Ce 元素原子分数为 2.86%, 表明纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  参与了微弧氧化过程。Ce 元素进入到复合膜层中, 其原因在于, 微弧氧化初始阶段, 硅酸根离子吸附在阳极表面形成薄介电层, 电解液中带负电荷的

$\text{CeO}_2$  颗粒被捕获; 当介电击穿和火花放电开始后,  $\text{CeO}_2$  颗粒在电泳力的作用下, 进入具有较高表面能的放电通道中, 被氧化膜层吸附; 在等离子体放电期间, 熔融氧化物喷发导致部分累积的  $\text{CeO}_2$  颗粒被困在通道附近, 在高温高压的作用下熔融并沉积在通道及周围, 形成类似封孔的作用。

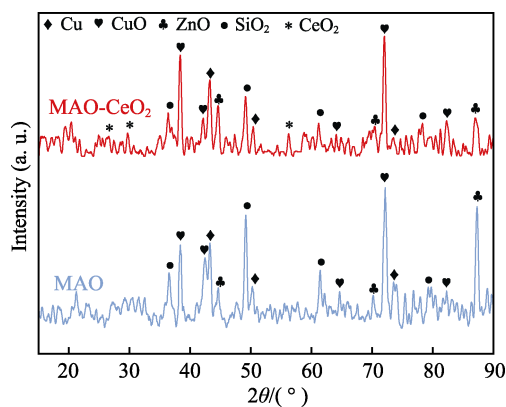
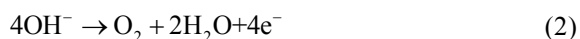
## 2.4 横截面形貌

图 6 和图 7 为纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后微弧氧化膜层横截面形貌与元素线扫描图, 由膜层最外层向基体方向扫描。通过观察横截面图 6a 和图 7a 可以看出, MAO 膜层与基体之间无明显缝隙, 两者结合情况较好, 并且膜层内部为多孔结构。经测量, 无颗粒掺杂膜层的平均厚度为  $45.325\ \mu\text{m}$ , 颗粒掺杂后, 膜层的平均厚度降低至  $40.405\ \mu\text{m}$ 。原因在于纳米颗粒掺杂增大了电解液的阻抗, 微弧氧化反应剧烈程度降低。从元素线扫描图中可以看出, 颗粒掺杂前后的膜层, Cu 和 Zn 元素含量沿着扫描方向先是短暂的上升, 而后保持相对平缓, 而 O 和 Si 元素含量经历了增加和减小, 直至消失的过程。由以上情况猜测, MAO 膜层中含有铜、锌和硅的氧化物。2 组中碳元素含量较少, 几乎可以忽略, 可能来源于电解液或者环境污染。颗粒掺杂后, 扫描方向初段出现了少量的 Ce 元素, 说明  $\text{CeO}_2$  颗粒成功进入到膜层内部。

图 6 无  $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化膜层的横截面形貌和元素线扫描Fig.6 Morphology of cross-section (a) and elemental line scan (b) of MAO film without  $\text{CeO}_2$  particles图 7  $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化膜层的横截面形貌和元素线扫描Fig.7 Morphology of cross-section (a) of and elemental line scanning (b) of MAO film with  $\text{CeO}_2$  particles

## 2.5 物相组成

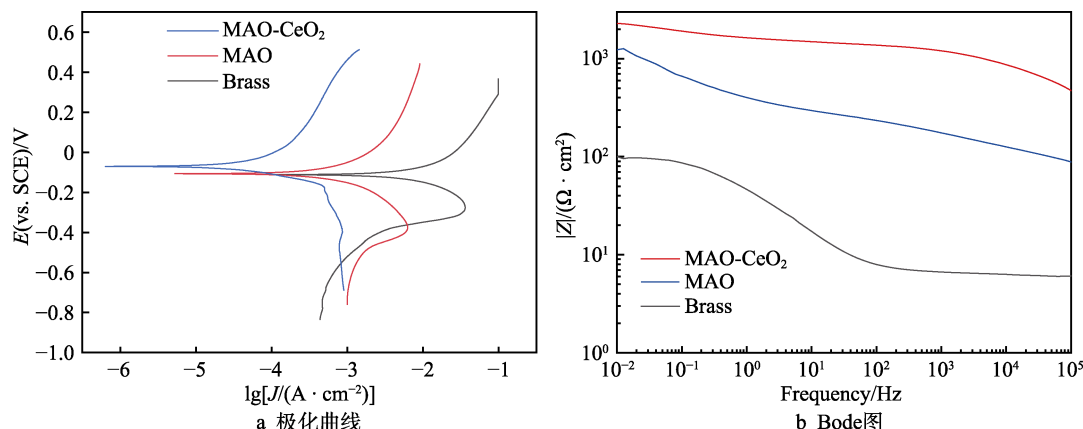
图 8 为纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后微弧氧化膜层 XRD 图谱。从图 8 中可知, 未添加  $\text{CeO}_2$  颗粒时, MAO 膜层的物相主要由  $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$  等金属氧化物以及少量的  $\text{SiO}_2$  组成。掺杂纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  后, 复合膜层 XRD 图谱中的  $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$  物相衍射峰变弱, 而且出现了  $\text{CeO}_2$  衍射峰, 从而表明  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒成功融入到微弧氧化复合膜层中。这是因为在微弧氧化初始阶段, 具有强吸附性的硅酸根离子通过电化学反应在试件表面生成  $\text{SiO}_2$ , 并沉积在试件表面, 形成介电层, 以触发电解等离子体放电。随后, 电解液中的阴离子  $\text{SiO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  在脉冲直流电源强电场作用下, 进入高温高压的等离子体放电通道内, 与熔融金属基体材料接触, 产生电化学、热化学、等离子化学等一系列复杂的微弧氧化反应, 从而在膜层生成  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$  等元素的陶瓷氧化物, 如反应式 (1) — (4) 所示。在此过程中,  $\text{CeO}_2$  颗粒并不参与反应, 仅仅在高温作用下, 熔融沉积在陶瓷层表面。

图 8 纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后微弧氧化膜层 XRD 图谱Fig.8 XRD patterns of MAO film with and without  $\text{CeO}_2$  particles

## 2.6 耐蚀性能

纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后微弧氧化膜层的极化曲线如图 9a 所示, 借助 Tafel 外推法对极化曲线进行拟合和计算, 得到试件表面的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  与自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$ 。其中, 颗粒掺杂前 MAO 膜层的  $E_{\text{corr}}$ 、



图9 纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后微弧氧化膜层的极化曲线和 Bode 图Fig.9 (a) Potentiodynamic polarization curve and (b) Bode diagram of MAO film with and without  $\text{CeO}_2$  particles

$J_{\text{corr}}$  分别为  $-0.097 \text{ V}$ 、 $8.095 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ，与黄铜基体的自腐蚀电位  $-0.109 \text{ V}$ 、自腐蚀电流密度  $1.236 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  相比，电位更高，电流密度急剧下降，相差 2 个数量级。纳米颗粒掺杂后，微弧氧化复合膜层 ( $\text{MAO-CeO}_2$ ) 的极化曲线与 MAO 膜层相比，也呈现出明显的向左偏移的趋势。 $\text{MAO-CeO}_2$  复合膜层的自腐蚀电位  $-0.043 \text{ V}$ ，较 MAO 膜层的  $E_{\text{corr}}$  提高了 55.1%，其自腐蚀电流密度为  $7.402 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ，较 MAO 膜层的  $J_{\text{corr}}$  降低了 1 个数量级。

图 9b 为纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂前后微弧氧化膜层和基体的 Bode 图。由图 9b 可知，无论是低频区还是高频区，黄铜基体的阻抗模值都较低，说明耐腐蚀性能较差。相反，MAO 膜层和  $\text{MAO-CeO}_2$  复合膜层在整个频段，特别是低频区，都表现出较大的阻抗模值。其中，纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂后的微弧氧化膜层，在相同的频率范围内，阻抗更为突出。由此表明， $\text{CeO}_2$  颗粒掺杂微弧氧化试样在模拟体液的腐蚀过程中，形成的保护膜更加稳定，耐腐蚀性能明显提高。

由图 9a、b 可知，纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  的掺杂，能够有效增强黄铜表面微弧氧化膜层的耐腐蚀能力。其原因在于，颗粒掺杂微弧氧化过程中，接触界面处的  $\text{CeO}_2$  颗粒通过短距离扩散，可以填充至阳极介电层等离子体放电通道内部，使得 MAO 膜层表面的孔隙率和孔径变小，氧化膜层结构更加致密，更能有效阻止外界腐蚀介质通过孔隙进入膜层内部。

### 3 结论

1) 以自腐蚀电流密度为主要评价指标，兼顾膜层厚度，通过正交试验和极差分析，得到了铜锌合金微弧氧化最佳电参数组合：氧化时间 80 min、占空比 20%、正向电压 550 V、反向电压 5 V。

2) 未添加  $\text{CeO}_2$  的黄铜试件微弧氧化膜层表面存在粗糙多孔的结构；纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂后，复合膜层表面变得更为平整，原来的类火山喷发状孔洞数量

明显变少，孔隙率下降，微孔直径也较小。

3) 纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂后，微弧氧化膜层表面的 O、Si、Ce、C 元素增加、Cu、Zn 元素下降，膜层表面的物相主要由  $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CeO}_2$  等金属氧化物和  $\text{SiO}_2$  组成。Cu、Zn 元素来源于试件基体，O、Si 元素来源于电解液，C 元素来自于电解液或环境污染， $\text{CeO}_2$  颗粒不参与微弧氧化反应，仅以熔融沉积形式存在。

4) 纳米颗粒  $\text{CeO}_2$  掺杂后，微弧氧化膜层动电位极化曲线明显向左偏移，自腐蚀电位和电流密度分别为  $-0.043 \text{ V}$ 、 $7.402 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。与颗粒添加前相比，电位上升了 55.1%，而电流密度下降了 1 个数量级，表明颗粒掺杂微弧氧化复合膜层具有更好的耐蚀性能。

### 参考文献：

- [1] 赵莹, 冯爱新, 杨海华, 等. 激光织构工艺对铜表面红外激光吸收率的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 57-64. ZHAO Ying, FENG Ai-xin, YANG Hai-hua, et al. Effects of Laser Texture Process on Infrared Laser Absorptivity of Copper Surface[J]. Surface Technology, 2018, 47(9): 57-64.
- [2] REN Zhi-hao, ZHANG D Z, FU Guang, et al. High-Fidelity Modelling of Selective Laser Melting Copper Alloy: Laser Reflection Behavior and Thermal-Fluid Dynamics[J]. Materials & Design, 2021, 207: 109857.
- [3] HUANG Ding-jun, LEU T S. Condensation Heat Transfer Enhancement by Surface Modification on a Monolithic Copper Heat Sink[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 75: 908-917.
- [4] WAN Yun-xiao, CHEN Mo-jing, LIU Wei, et al. The Research on Preparation of Superhydrophobic Surfaces of Pure Copper by Hydrothermal Method and Its Corrosion Resistance[J]. Electrochimica Acta, 2018, 270: 310-318.
- [5] HAMIDAH I, SOLEHUDIN A, HAMDANI A, et al. Corrosion of Copper Alloys in KOH, NaOH, NaCl, and

- HCl Electrolyte Solutions and Its Impact to the Mechanical Properties[J]. Alexandria Engineering Journal, 2021, 60(2): 2235-2243.
- [6] GRIESELER R, CAMARGO M K, HOPFELD M, et al. Copper-MAX-Phase Composite Coatings Obtained by Electro-Co-Deposition: A Promising Material for Electrical Contacts[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 321: 219-228.
- [7] CAO Si-long, LIANG Jun, WANG Ling-qian, et al. Effects of NiCr Intermediate Layer on Microstructure and Tribological Property of Laser Cladding  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  Reinforced Ni60A-Ag Composite Coating on Copper Alloy[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 142: 106963.
- [8] ZENG Yan-wei, QIN Zhen-lan, HUA Qian-hui, et al. Sheet-Like Superhydrophobic Surfaces Fabricated on Copper as a Barrier to Corrosion in a Simulated Marine System[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 362: 62-71.
- [9] GE Bo, ZHANG Zhao-zhu, MEN Xue-hu, et al. Sprayed Superamphiphobic Coatings on Copper Substrate with Enhanced Corrosive Resistance[J]. Applied Surface Science, 2014, 293: 271-274.
- [10] KE Peng, CAI Fei, CHEN Wang-lin, et al. Influence of Bond Coat on HVOF-Sprayed Gradient Cermets Coating on Copper Alloy[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(5): 857-867.
- [11] XU Wei, RAJAN K, CHEN X G, et al. Facile Electrodeposition of Superhydrophobic Aluminum Stearate Thin Films on Copper Substrates for Active Corrosion Protection[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 364: 406-415.
- [12] 赵健, 刘光, 马冰, 等. 铜材表面激光合金化和激光熔覆制备 Ni/Cu- $\text{Cr}_3\text{C}_2$ /Co 梯度涂层[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 162-169.
- ZHAO Jian, LIU Guang, MA Bing, et al. Preparation of Ni/Cu- $\text{Cr}_3\text{C}_2$ /Co Gradient Coating in the Combination of Laser Alloying and Laser Cladding Technologies on Copper Products[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 162-169.
- [13] ISTRATE B, RAU J V, MUNTEANU C, et al. Properties and *in Vitro* Assessment of  $\text{ZrO}_2$ -Based Coatings Obtained by Atmospheric Plasma Jet Spraying on Biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zr Alloys[J]. Ceramics International, 2020, 46(10): 15897-15906.
- [14] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与服役性能研究进展[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 20-45.
- WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, WANG Shu-qi, et al. Design, Fabrication and Performance of Multifunctional Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Metals: A Critical Review[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 20-45.
- [15] WANG Shao-peng, ZHOU Lian, LI Chang-jiu, et al. Morphology of Composite Coatings Formed on Mo1 Substrate Using Hot-Dip Aluminizing and Micro-Arc Oxidation Techniques[J]. Applied Surface Science, 2020, 508: 144761.
- [16] HUNG J C, LIU Yi-ren, TSUI H P, et al. Electrode Insulation Layer for Electrochemical Machining Fabricated through Hot-Dip Aluminizing and Microarc Oxidation on a Stainless-Steel Substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 378: 124995.
- [17] BAREKATAIN H, MOUSAVI KHOEI S M. High-Temperature Oxidation Behaviors of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Hot-Dip Aluminized HP40Nb Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 384: 125339.
- [18] 王晓波, 全风美, 朱生发, 等. 镁合金表面磁控溅射-微弧氧化制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜层的组织结构及性能[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(9): 99-104.
- WANG Xiao-bo, QUAN Feng-mei, ZHU Sheng-fa, et al. Microstructure and Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coatings Prepared by Magnetron Sputtering and Micro-Arc Oxidation on Magnesium Alloy Surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2018, 39(9): 99-104.
- [19] SHANG Yi, TANG Ke, CHEN Zhuo-rui, et al. Growth and Characterization of Ta-Doped  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  Films Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 134: 106040.
- [20] 邹利华, 周晓燕, 李梦奇, 等. 车用 AZ80 合金表面磁控溅射 MAO- $\text{ZrO}_2$  涂层组织和划痕测试分析[J]. 真空科学与技术学报, 2019, 39(9): 796-800.
- ZOU Li-hua, ZHOU Xiao-yan, LI Meng-qi, et al. Surface Modification of AZ80 Mg-Alloy with  $\text{ZrO}_2$  Coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2019, 39(9): 796-800.
- [21] JOSEPH J, GALLO S C, CATUBIG R, et al. Formation of a Corrosion-Resistant Coating on Zinc by a Duplex Plasma Electrolytic Oxidation and Conversion Surface Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 395: 125918.
- [22] YANG Wen-bin, LI Qing-biao, LIU Wei-min, et al. Characterization and Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Low Carbon Steel Fabricated from Aluminate Electrolyte[J]. Vacuum, 2017, 144: 207-216.
- [23] CHENG Yu-lin, ZHU Zhun-da, ZHANG Qing-he, et al. Plasma Electrolytic Oxidation of Brass[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125366.
- [24] LIU Chang, LU Xiao-peng, LI Yan, et al. Influence of Post-Treatment Process on Corrosion and Wear Properties of PEO Coatings on AM50 Mg Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159462.
- [25] GONG Yue, GENG Ji-wei, HUANG Jie, et al. Self-Healing Performance and Corrosion Resistance of Novel  $\text{CeO}_2$ -Sealed MAO Film on Aluminum Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 417: 127208.

责任编辑: 刘世忠