

H₂O₂对 ZAlSi12 合金微弧氧化陶瓷层表面特征的影响*

吕 凯,刘向东

(内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 在 Na₂SiO₃ 电解液体系下, 添加不同含量的 H₂O₂, 在铸造铝合金表面制得微弧氧化陶瓷层。采用 SEM、AFM 分析陶瓷层表面形貌及粗糙度, 并研究了 H₂O₂ 加入对所获陶瓷层的厚度、相组成的影响。随着电解液中 H₂O₂ 的加入量增加, 微弧氧化陶瓷层厚度减小, 致密性增加, Al₂O₃ 相随之增加。SEM 及 AFM 结果表明 H₂O₂ 的加入可以改善陶瓷层表面质量, 降低其粗糙度。

关键词: 微弧氧化; 铸造铝合金; H₂O₂; 陶瓷层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.22.006

1 引言

微弧氧化 (micro-arc oxidation, MAO) 是一种基于 Al、Mg、Ti、Zr 等轻金属及其合金表面, 通过高压放电原位生长氧化膜的新技术^[1-6], 形成的氧化膜与基体结合紧密, 耐磨、耐腐蚀及光催化等性能大幅度提高^[7-9]。随着铸造铝合金在不同领域的广泛应用, 对一些特殊性能如耐冲击或耐蚀性能的要求也越来越高。因此, 通过微弧氧化技术在铝合金, 特别是铸造铝合金表面获得一层陶瓷层来提高其使用性能, 具备广泛的研究与应用前景。

微弧氧化电解液中的组成成分直接参与陶瓷层的烧结过程, 如何使得这些成分在微弧氧化放电过程中移动到基体材料表面, 并参与氧化烧结, 以及促进氧化烧结, 是提高微弧氧化陶瓷层性能的有力措施。已有研究表明, 通过向阳极氧化溶液中加入溶胶成分的方法, 可以获得更致密、孔隙更少的氧化膜层^[10]。本课题组早期的研究发现, 采用 C₃H₈O₃ 可以细化电解液中的带电胶粒, 增加固-液界面处胶粒的吸附量, 可以促进陶瓷层的快速生长, 且可以提高膜层的致密性和硬度^[11]。而过氧化氢与很多无机或有机化合物反应时, 过氧链得以保留并转移到另一分子上, 生成新的过氧化物, 进而在电场作用下, 发生沉积, 参与陶瓷层的烧结, 进而改善和提高微弧氧化陶瓷层的性能和结构。

同时, H₂O₂ 是一种强氧化剂, 在 153 °C 分解为水和氧气, 而微弧氧化过程中试样表面温度很高, H₂O₂ 的加入可以使试样表面在此过程中集中大量的 O₂, 促

进基体材料的氧化反应^[12-13]。本文在 Na₂SiO₃ 电解液体系下, 通过添加 H₂O₂ 来调控微弧氧化陶瓷层的成膜工艺, 研究 H₂O₂ 对微弧氧化陶瓷层表面特征的影响规律, 以期获得更好的工艺处理方案, 进一步指导该技术的实践应用。

2 实验

2.1 基材及其主要前处理工序参数

将铸造 ZAlSi12 合金切割成尺寸为 40 mm × 20 mm × 5 mm 的试样, 顶端钻一 Ø3 圆孔, 用纯铝丝将试样悬挂于电解液中进行处理。

2.2 微弧氧化工艺参数

微弧氧化过程中, 电源频率为 100 Hz, 处理电压为 420 V/120 V; 电解槽通过循环水冷却, 保持电解液温度在 40 °C 以下; 处理时间为 45 min; 电解液组成如表 1 所示。

表 1 电解液体系的组成及试样编号

Table 1 Compositions of electrolyte solutions and specimen codes

Specimen codes	NaOH /g · L ⁻¹	Na ₂ SiO ₃ /g · L ⁻¹	H ₂ O ₂ /g · L ⁻¹	Na ₂ EDTA /g · L ⁻¹
S1		8.0	0	
S2		8.0	1.0	
S3		8.0	2.0	
S4	2.0	8.0	3.0	
S5		10.0	0	2.0
S6		10.0	1.0	
S7		10.0	2.0	
S8		10.0	3.0	

2.3 测试表征

采用 HCC-25 型电涡流测厚仪测量陶瓷层厚度; 用荷兰 QUANTA400 型扫描电子显微镜对微弧氧化陶瓷膜表面的微观形貌进行观察; CSPM4000 型扫描探针显微镜 (本原纳米仪器有限公司) 分析陶瓷层立体形貌 (扫描范围: 12.807 nm × 12.807 nm), 并测量粗糙度。荷兰飞利浦 APD-10 型全自动粉末衍射仪测试陶瓷层中相的组成 (Cu 靶, 电流 35 mA, 电压 40 kV, 步进扫描 0.02°)。

* 基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (2014MS0543)

收到初稿日期: 2014-11-29

收到修改稿日期: 2015-06-18

通讯作者: 刘向东, E-mail: liuxd66@126.com

作者简介: 吕 凯 (1983-), 男, 内蒙古包头人, 博士, 师承刘向东教授, 从事轻金属表面微弧氧化研究。

3 结果与讨论

3.1 H_2O_2 对陶瓷层厚度的影响

本文采用两种电解液体系, 电解液主要组分 Na_2SiO_3 的加入量分别为 8.0 和 10.0 g/L。图 1 所示为两种电解液体系中 H_2O_2 加入量的变化对陶瓷层厚度的影响。

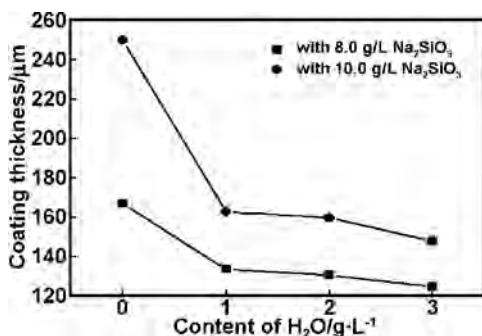


图 1 H_2O_2 加入量对陶瓷层厚度的影响

Fig 1 Effect of content of H_2O_2 on thickness of ceramic coating

由图 1 可见, 在 Na_2SiO_3 加入量为 8.0 和 10.0 g/L 的电解液体系下, 陶瓷层的厚度随 H_2O_2 加入量从 0 ~ 1.0 g/L 增加, 陶瓷层的厚度分别减少了 33 和 87 μm 。由此可见, 在增加了 Na_2SiO_3 的加入量之后, 微弧氧化过程中放电的强度较大, 电解液温度升高, 而由于 Na_2SiO_3 在电解液温度较高时易于分解, 形成硅胶, 吸附在微弧氧化陶瓷层表面, 形成较厚的沉积层, 因此 S5 的陶瓷层厚度明显的大于 S1。

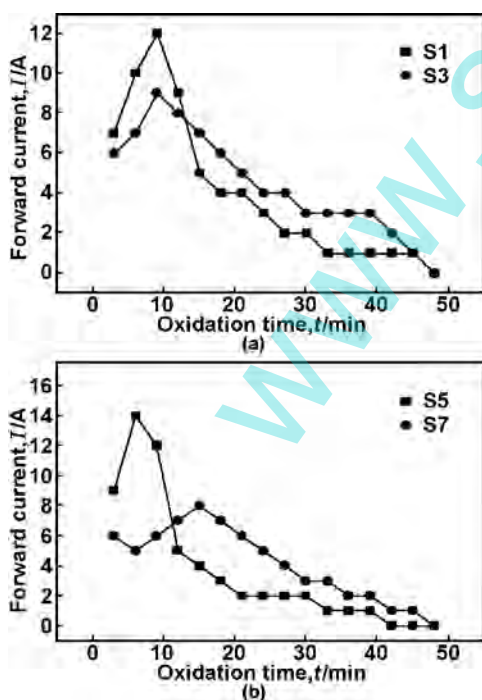


图 2 H_2O_2 的加入对正向电流的影响

Fig 2 Effect of content of H_2O_2 in the electrolyte on forward current of ceramic coating

在加入 H_2O_2 之后, 厚度的变化与氧化过程中正向

电流的减小相关, 如图 2 所示。由图 2 可见, 随着 H_2O_2 的加入, 正向峰值电流降低, 微弧氧化过程中电流的变化幅度减小, 使得反应剧烈程度减弱, 电解液温度相应降低, 同时使得正向电流在 2~6 A 范围的停留时间增加, 这有利于反应的充分并且平稳地进行, 同时, H_2O_2 可以使得电解液中更多的溶质沉积到反应界面, 参与陶瓷层的烧结, 进而使得陶瓷层致密, 厚度减小。对比图 2(a) 和 (b) 中 S1 和 S5 的正向电流变化曲线可见, 硅酸钠的浓度增加到 10.0 g/L 后, 由于电解液导电能力的增强, 正向电流的最大值为 14 A, 高于硅酸钠的浓度为 8.0 g/L 时的正向电流 12 A, 这也是图 1 中所显示陶瓷层厚度更大的原因, 但此时的膜层质量较差, 粗糙且颗粒易于剥落。

3.2 H_2O_2 对陶瓷层表面形貌的影响

微弧氧化处理后所获陶瓷层的 SEM 照片如图 3 所示。 Na_2SiO_3 加入量为 8.0 g/L 时, 未加入 H_2O_2 的电解液所获陶瓷层表面分布有直径大于 50 μm 、数量较少的陶瓷颗粒, 如图 3(a) 所示; 随着 H_2O_2 的加入量从 1.0~3.0 g/L 增加, 颗粒状陶瓷先减少, 转为平面状生长, 如图 3(b) 及 (c) 所示; H_2O_2 的加入量最大时, 颗粒状陶瓷又出现, 但直径明显减小, 数量增多, 如图 3(d); Na_2SiO_3 加入量增加至 10.0 g/L 后, 由于电解液中导电粒子的数目增加, 参与放电的能量增加, 所获陶瓷层的表面可以观察到大量反应过程中所产生的熔融物, 如图 3(e) 所示, 而非光滑的球状陶瓷颗粒和平面状陶瓷层; 加入 H_2O_2 后, 膜层表面又出现颗粒状陶瓷, 如图 3(f)~(h) 所示。

综上所述, H_2O_2 可稳定微弧氧化过程, 在通过增加电解液中 Na_2SiO_3 的含量以期得到更厚的陶瓷层的同时, 使得膜层变得更加致密, 表面质量提高。

3.3 陶瓷层的 AFM 分析

图 4 为微弧氧化处理后试样 S1、S4、S5、S8 的 AFM 形貌。由图 4(a)、(b) 可见, Na_2SiO_3 加入量为 8 g/L 时, 陶瓷层表面在不同的区域存在高低起伏的现象, S1、S4 在扫描区域下的粗糙度分别为 340、165 nm; 由图 4(c)、(d) 可见, Na_2SiO_3 的加入量增加至 10 g/L 时, 溶液电导率升高, 陶瓷层表面起伏增大, S5 和 S8 所获膜层在该扫描区域的粗糙度为 356 和 129 nm。

对试样 S1 和 S4 进行微区的线扫描, 结果如图 5 所示。试样 S1 表面存在直径约 10 μm 的突起物, 如图 5(a) 所示, 这是在高温熔融物瞬间冷却时在陶瓷层表面形成, 与 SEM 照片中的陶瓷颗粒相对应。由图 5(b) 可见, S4 氧化膜表面存在面积约为 60 μm^2 的孔穴, 证实了 SEM 中所观察到的放电通道确实存在, 且深为 1 μm 左右。结合表 1 和图 5, 可以发现, 在加入 H_2O_2 之后陶瓷层变得更加光滑, 陶瓷层分布有孔穴。这种特殊的结构, 承受摩擦力作用时, 孔穴可吸附、储藏有润滑介质, 有望改善材料的耐磨性能。

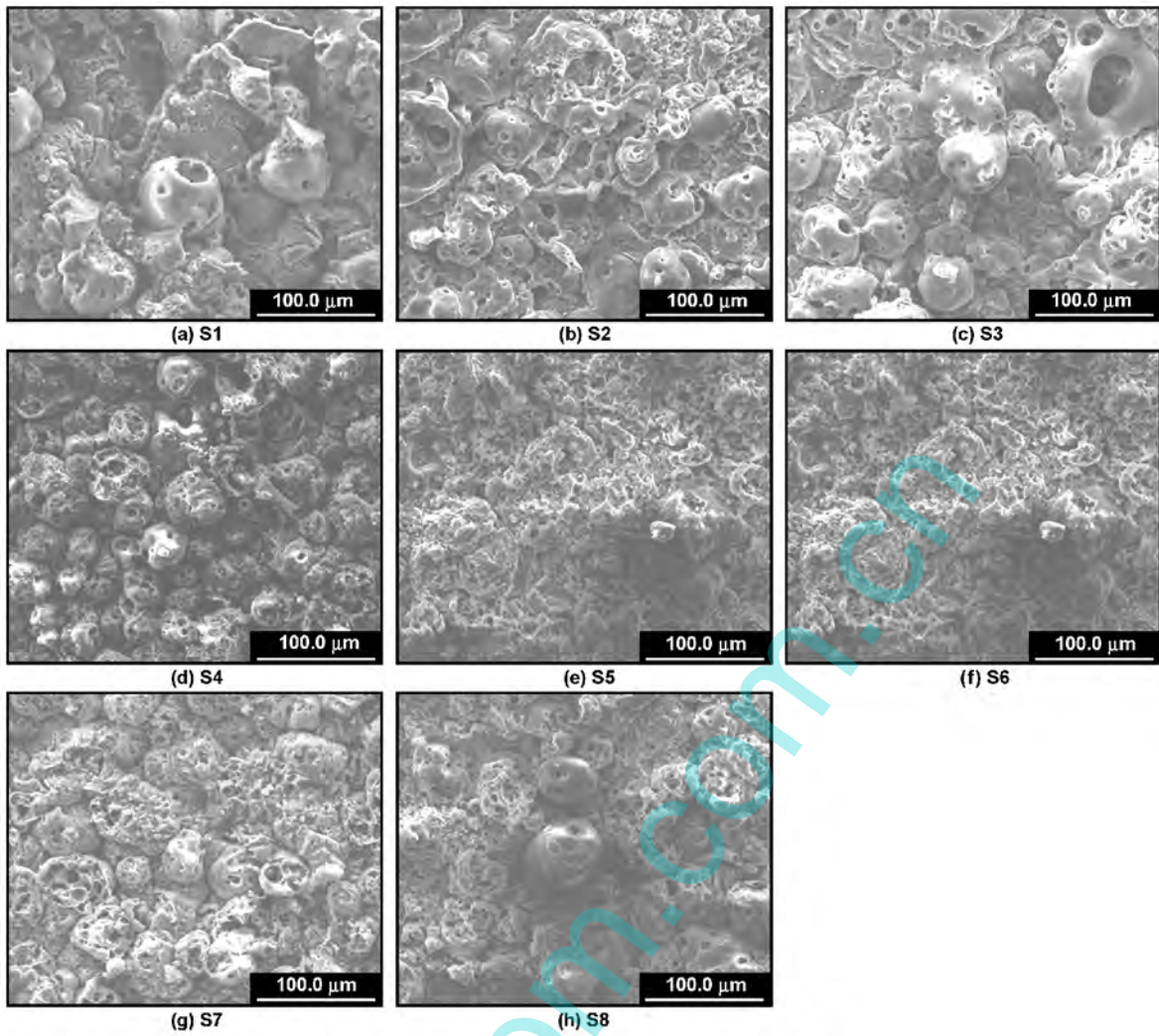


图 3 陶瓷层的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of ceramic coating

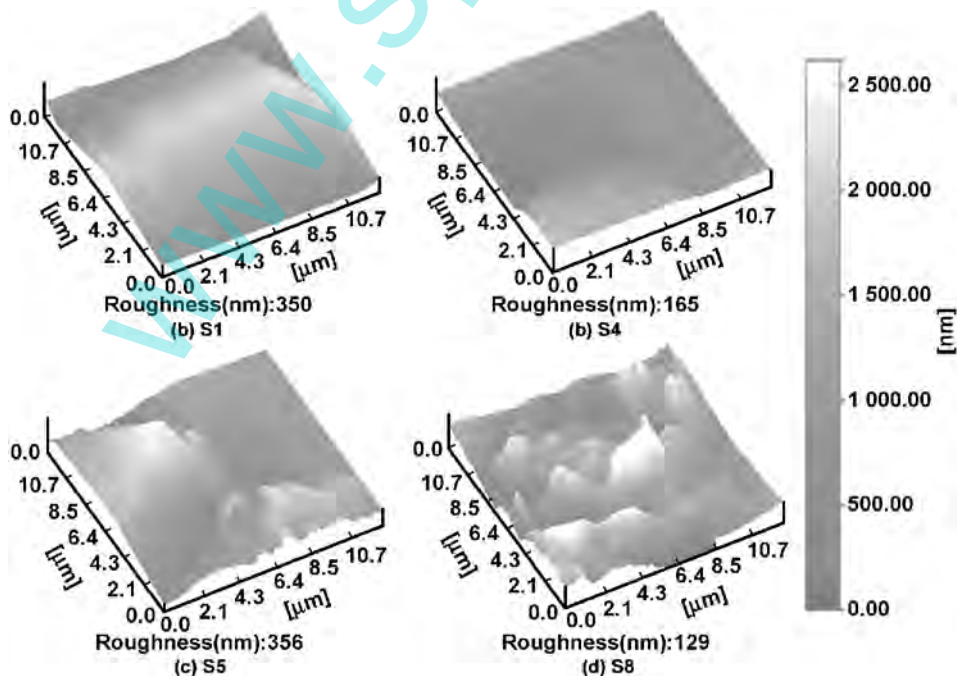


图 4 试样表面微弧氧化膜的 AFM 像

Fig 4 AFM images of coatings of specimens

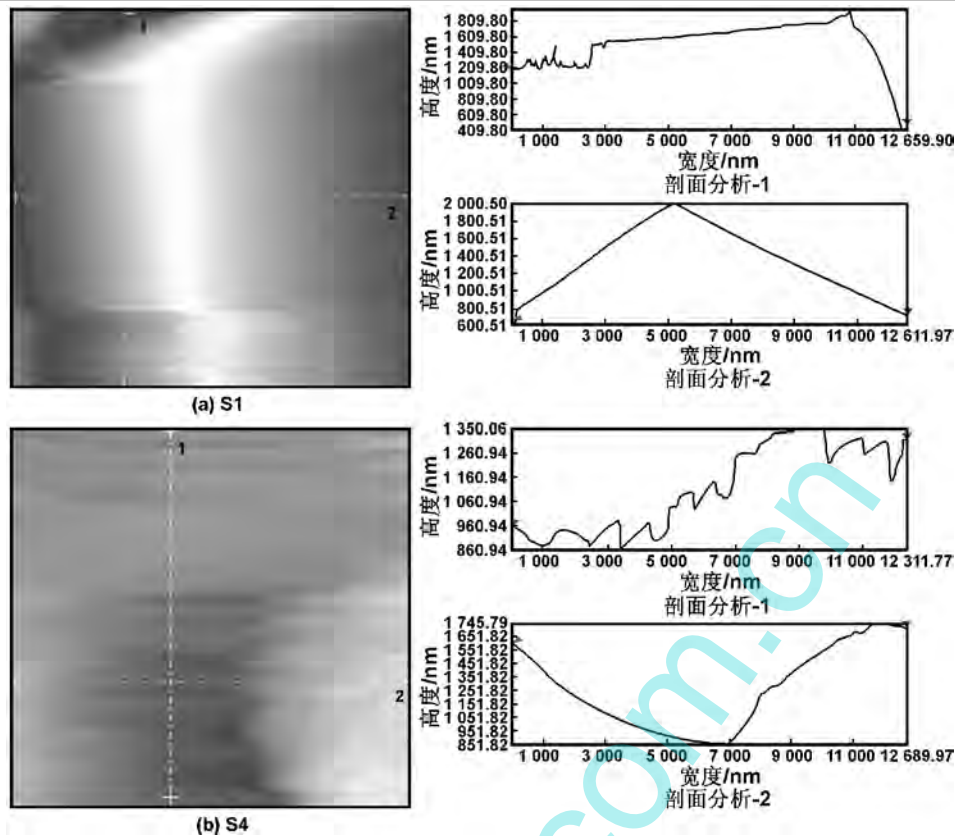


图 5 陶瓷层线扫描结果

Fig 5 Line scanning of the ceramic coating

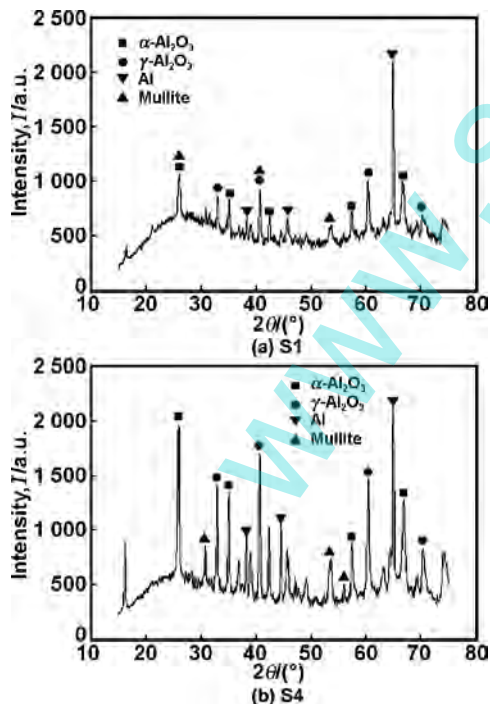
3.4 H_2O_2 对微弧氧化陶瓷层相组成的影响图 6 为 H_2O_2 的加入对陶瓷层相组成的影响。

图 6 S1、S4 的 XRD 图谱

Fig 6 XRD patterns of S1, S4

由图 6 可见,陶瓷层主要由 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 相、莫来石相以及少量的 Al 组成。在加入 3 g/L 的 H_2O_2 之后,如图 6(b) 所示,陶瓷层中 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 相相对量增加,莫来石相减少,这与反应过程中的 O^{-2} 含量

增加有关^[14],而 Al 的衍射峰基本不变。这说明,随着 H_2O_2 的加入,有一部分的莫来石相转变为 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 。这是由于 H_2O_2 的加入使得氧化过程得以充分进行,反应物更多的向稳定相 Al_2O_3 转变造成的。有研究表明,低温 1 000 $^{\circ}C$ 形成的莫来石是一种含有大量 SiO_2 非晶态的富铝假四方结构莫来石,只有在 1 400 $^{\circ}C$ 以上时,才转化成稳定结构组成为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的正交晶系莫来石^[15]。

从 $Al_2O_3-SiO_2$ 系相图可知, Al_2O_3 含量 $< 71.8\%$ 时,在 1 595~1 850 $^{\circ}C$ 的温度范围内,均可形成莫来石相;但当 Al_2O_3 含量 $> 71.8\%$ 时,莫来石相的形成温度在 1 840~1 850 $^{\circ}C$ 之间,也就是说, $Al_2O_3-SiO_2$ 系陶瓷中,随着 Al_2O_3 含量的增加,莫来石相形成温度升高^[16]。由于莫来石烧结温度低,所以其耐热性要低于 Al_2O_3 。但莫来石耐热震性能、抗高温蠕变性能要高于氧化铝。从陶瓷涂层的形成及综合性能等方面考虑,微弧氧化膜中形成含有一定比例的莫来石相时,既有利于在较低温度性氧化膜向陶瓷转变;同时,有利于陶瓷层耐热震性能、抗高温蠕变性能的提高。微弧氧化过程中,电解液中 H_2O_2 分解产生大量的氧原子,在微弧放电区高温作用下,试样表面氧化速率增大,即单位时间内试样表面形成的 Al_2O_3 的量增多,远高于试样表面吸附的 SiO_2 (来自于电解液中的 Na_2SiO_3 水解) 的量,由于微弧放电区的温度很难长时间维持 1 840 $^{\circ}C$ 以上的高温(电解液的冷却作用所致),因此,二者很

难反应形成大量莫来石,而更多的微弧氧化反应产物为 Al_2O_3 。这与试样表面膜层的XRD分析结果相吻合。

4 结 论

(1) 在含8.0和10.0 g/L Na_2SiO_3 的电解液体系中分别加入0~3.0 g/L H_2O_2 ,陶瓷层厚度分别由167和250 μm 下降到125和148 μm 。

(2) H_2O_2 可以降低熔融物的粘度,进而改善陶瓷层表面质量,降低其表面粗糙程度。

(3) 随着 H_2O_2 的加入量增加,陶瓷层中莫来石相减少, Al_2O_3 相含量增加。

参考文献:

- [1] Wang X B, Tian X B, Gong C Z, et al. Effect of Na_2CO_3 on energy consumption of micro-arc oxidation of magnesium alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering [J], 2012, 41(S1): 187-189.
- [2] Lu L H, Shen D J, Zhang J W, et al. Evolution of micro-arc oxidation behaviors of the hot-dipping aluminum coatings on Q235 steel substrate [J]. Applied Surface Science, 2011, (257): 4144-4150.
- [3] Da Forno A, Bestetti M. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, (205): 1783-1788.
- [4] Li H X, Song R G, Ji Z G. Effects of nano-additive TiO_2 on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2013, (23): 406-411.
- [5] Rama Krishna L, Poshal G, Sundararajan G. Influence of electrolyte chemistry on morphology and corrosion resistance of micro arc oxidation coatings deposited on magnesium [J]. Metal Mater Trans A, 2010, (41): 3499-3508.
- [6] Zhao B H, Zhang W, Wang D N, et al. Effect of Zn content on cytotoxicity and bacteriostasis of micro-arc oxidation coatings on pure titanium [J]. Surface & Coatings Technology.
- [7] Wu X Q, Xie F Q, Hu Z C, et al. Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, (20): 1032-1036.
- [8] Wang Ping, Li Jianping, Guo Yongchun, et al. Growth process and corrosion resistance of ceramic coatings of micro-arc oxidation on Mg-Gd-Y magnesium alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(5): 798-802.
- [9] Zhu M H, Cai Z B, Lin X Z, et al. Fretting wear behaviour of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Al-Si alloy [J]. Wear, 2007, (263): 472-480.
- [10] Zhu L Q, Liu H C. The effect of sol ingredient to anodic oxidation film on magnesium alloys [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(6): 923-926.
- [11] Liu C W, Liu X D. Study on the function mechanism of $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ceramic coating formed of ZrAlSi12Cu2Mg1 by MAO [J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(19): 2705-2709.
- [12] Quan Wei, Hu Zhengqian, Chernega S M, et al. Aluminum alloy surface of micro-arc oxidation coating preparation process design [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2009, 37(12): 45-48.
- [13] Wang J H, Fang D R, Yang J. Electrolyte components of microarc oxidation for magnesium alloy [J]. Journal of Tianjin University, 2005, 3(11): 1026-1030.
- [14] Li Y H, Zhao Y, Li B Y, et al. Wear resistance of microarc oxidation coatings on 2A12 alloy in different electrolyte [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(S2): 354-357.
- [15] Khatim O, Nguyen T H N, Amamra M, et al. Synthesis and photoluminescence properties of nanostructured mullite/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Acta Materialia, 2014, 71: 108-116.
- [16] Kleebe H J, Siegelin F, Straubinger T, et al. Conversion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(14): 2521-2533.

Influence on surface characteristics of micro-arc oxidation ceramic coating by H_2O_2 on casting aluminium alloy

LV Kai, LIU Xiangdong

(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The ceramic coatings were obtained on casting aluminum alloy surface in Na_2SiO_3 electrolyte system containing H_2O_2 by micro-arc oxidation. Microstructure and roughness analyses in combination with microscopic examinations have been performed in detail through atomic force microscope (AFM) and scanning electric microscopy (SEM). Characteristics of the coating such as thickness and phase composition which were influenced by H_2O_2 were investigated. The results showed that with increasing the H_2O_2 concentration in the Na_2SiO_3 electrolyte, the thickness decreased, the compactness and Al_2O_3 increased. It is found by AFM and SEM that the coating surface quality was improved and the roughness was decreased which were due to addition of H_2O_2 .

Key words: micro-arc oxidation; casting aluminium alloy; H_2O_2 ; ceramic coating