

ZrO₂ 纳米颗粒对 Al-12.5%Si 合金 PEO 陶瓷层 微观形貌及热防护性能的影响

王 萍, 韩 婧, 赵玉厚, 李建平, 郭永春, 杨 忠, 王建利

(西安工业大学, 陕西 西安 710032)

摘 要:采用外加 ZrO₂ 纳米颗粒的电解液体系在 Al-12.5%Si 合金表面制备 ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ 三相 PEO 陶瓷层。利用 SEM 和 XRD 对陶瓷层微观结构和物相进行分析, 并对其隔热及热冲击性能进行测试。结果表明: ZrO₂ 纳米颗粒显著提高了膜层的致密度和结合性, 并有效减弱了 Si 元素对 PEO 成膜的抑制作用, 提高了成膜速率; 三相 PEO 陶瓷层的主要物相为 SiO₂ 及高温稳定相 α -Al₂O₃ 和 *c*-ZrO₂, 其独特的微结构和成分致使 ZrO₂ 纳米颗粒改性的陶瓷层具有良好的热防护性能和热冲击性能。

关键词: PEO; Al-12.5%Si 合金; ZrO₂ 纳米颗粒; 热防护性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1346-07

铸造 Al-Si 合金具有质量轻、比强度高、加工性能好、热膨胀系数小以及导热性好等优点, 越来越被广泛应用于汽车发动机等领域^[1,2]。但随着汽车用发动机向着高转速, 高增压的要求发展, 使得活塞的热负荷越来越高, 要求活塞具有热膨胀系数更低, 耐热性更佳等性能。在 Al-Si 合金表面制备一层热防护层成为目前行之有效的办法。

等离子体电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, PEO) 技术是阀金属及其合金材料的一种表面处理技术^[3], 该技术通过瞬时高压电场在金属表面产生微区弧光放电^[4,5], 使得金属表面原位生长出一层陶瓷层, 以起到改善材料的耐磨、耐蚀、耐热冲击及隔热性能等作用^[6-8]。但有研究表明, 铸态 Al-Si 合金中的 Si 阻碍 PEO 过程中 Al 和 O 反应, 导致其 PEO 处理难以实现, 并且在膜层/基体界面处易形成缺陷, 严重影响陶瓷层的整体性能^[6,9,10], 这也大大限制了高 Si 含量 (>10%, 质量分数) 的铝合金在各个领域的应用范围。但目前对铝合金的 PEO 研究主要集中在 Al-Cu 合金和低硅铝合金, 而对 Si 含量较高的铝合金研究较少^[11,12], 对于如何提高 Al-Si 合金的 PEO 成膜速率, 减弱 Si 对 PEO 过程的抑制作用的研究更是鲜有报道。

近年来, 香港城市大学的 Paul K. Chu 等人^[13]和 Chia-Jung Hu 等人^[14]已经分别进行了向铝合金 PEO 过程中加入 Fe 纳米颗粒和 ZrO₂ 纳米颗粒的研究, 结果表明

Fe 纳米颗粒和 ZrO₂ 纳米颗粒均可使 PEO 陶瓷层的微孔分布均匀, 孔径减小, 致密度、显微硬度及抗磨性能提高。王文琴等人^[15]也研究了纳米 TiO₂ 颗粒对镁合金 PEO 膜层的影响, 结果显示膜层的致密性、成膜速率及耐蚀性均提高。但对于 ZrO₂ 纳米颗粒对高硅铝合金 PEO 处理过程成膜速率及热防护性能影响的文献还甚少。本实验以不同浓度 ZrO₂ 纳米颗粒的碱性硅酸盐溶液为电解液, 研究 ZrO₂ 纳米颗粒对 Al-12.5%Si 合金表面 PEO 膜层的成分、结构和组织的影响, 以期获得成膜速率高, 热防护性能好的 PEO 纳米晶陶瓷层。

1 实 验

实验基体材料选用铝硅系活塞合金, 试样尺寸为 30 mm×20 mm×10 mm。在砂纸上依次粗磨、精磨, 至 1000#砂纸。用去离子水清洗, 吹干后, 放入预先配制好的电解液中进行 PEO 处理。电解液采用 ZrO₂ 纳米颗粒浓度在 0~11 g/L 的硅酸盐体系, 使用 MAO-10C 型微弧氧化电源进行 PEO 过程 30 min, 频率为 500 Hz, 电流密度 10 A/dm²。在 PEO 过程中, 用超声波分散器使 ZrO₂ 纳米颗粒保持分散状态。

分别用 FEI quanta 400 环境扫描电镜和 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对膜层表面和截面显微形貌、元素分布及相组成进行分析。

使用 TT260 涡流测厚仪测量陶瓷层的厚度, 并用隔

收稿日期: 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51401155, 51201120); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2012CB619602-3, 2012CB619606-2); 陕西省教育厅项目 (2012JC13)

作者简介: 王 萍, 女, 1979 年生, 博士, 副教授, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, E-mail: wangping0402@sina.com

热温度测量装置评价其隔热效果。热冲击性能测试是将试样放入 350 °C 的电阻炉中保温 5 min, 然后淬入 25 °C 水中, 待水面平静后取出试样, 用 10 倍放大镜观察试样表面有无裂纹。循环 1000 次, 观察陶瓷层表面变化, 并用 SEM 扫描电镜观察表面形貌变化。

2 结果及分析

2.1 ZrO_2 纳米颗粒对 PEO 陶瓷层微观形貌的影响

陶瓷层表面形貌的 SEM 结果如图 1a、1c、1e、1g 和 1i 所示, 从中可看出, PEO 陶瓷层均是由许多熔融物质经烧结后互相叠加、熔合分布在很多尺寸不一、分布较均匀的孔周围构成。研究表明, 这些小孔是微弧氧化过程中, 阳极表面微区出现弧光放电时, 熔融态的氧化物喷发的通道^[16-18]。这些放电通道周围不仅有熔融烧结的沉积物, 还分布着很多微小颗粒, 这些微小颗粒是 PEO 过程中电解液离子注入膜层的同时, 从放电通道喷发的高温熔融氧化物遇到电解液后迅速冷却凝结而成的^[15]。与传统硅酸盐体系膜层 (如图 1a 示) 相比较而言, 外加 ZrO_2 纳米颗粒体系的膜层表面 (见图 1c、1e、1g、1i) 放电通道尺寸小而且数目少, 熔融物间的连接较好, 这说明 ZrO_2 纳米颗粒可使得膜层的致密性明显提高。并且随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增加, 微小氧化物颗粒

逐渐减少, 放电通道数量也减少, 致密度也随之越好。

外加 ZrO_2 纳米颗粒体系的陶瓷层截面形貌见图 1d、1f、1h 和 1j, 可观察到膜层与基体之间厚 1~2 μm 的界面处较致密, 呈交错咬合状, 说明涂层与基体结合紧密; 整个涂层则均匀分布着尺寸不一的孔, 并存在少量由于快速冷却产生的微小裂纹^[19]。而传统硅酸盐体系膜层 (如图 1b 示) 与基体的结合面处则存在大量凹陷, 结合显然不及前者; 并且膜层存在较多放电通道, 有明显的微裂纹, 这进一步又说明了外加 ZrO_2 纳米颗粒可以提高膜层的致密性和结合性。

2.2 ZrO_2 纳米颗粒改性陶瓷层的元素分布

2.2.1 ZrO_2 纳米颗粒改性陶瓷层的表面元素分布

图 2 显示了不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的各元素原子含量变化情况。从陶瓷膜层中 Zr 元素和 Si 元素分别相对 Al 元素的原子百分比变化曲线 (见图 2b) 可知, 随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增大, 膜层中 Zr 元素占 Al 元素的原子百分比呈递增趋势, 而 Si 元素则基本呈递减趋势, 这说明在 PEO 过程中 ZrO_2 纳米颗粒参与了成膜过程, 并且具有一定阻碍 Si 参与成膜的作用, 这样就可减弱 Si 元素对 Al-Si 合金成膜过程的抑制作用, 提高成

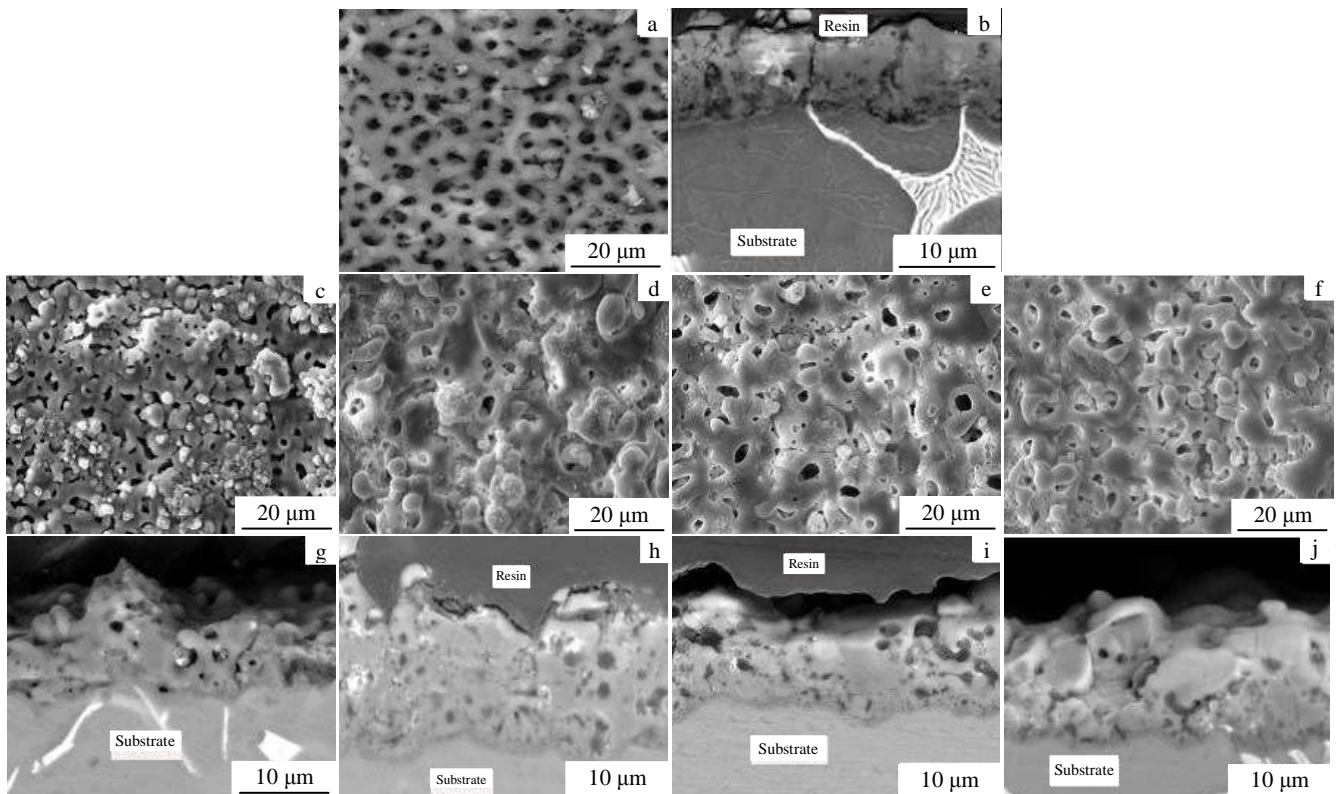


图 1 不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的表面微观形貌及截面形貌

Fig.1 Surface and cross-section morphologies of PEO coatings formed in silicate electrolyte solutions containing different amounts

of ZrO₂ nano-particles: (a, b) 0 g/L, (c, d) 1.5 g/L, (e, f) 5 g/L, (g, h) 8 g/L, and (i, j) 11 g/L of ZrO₂

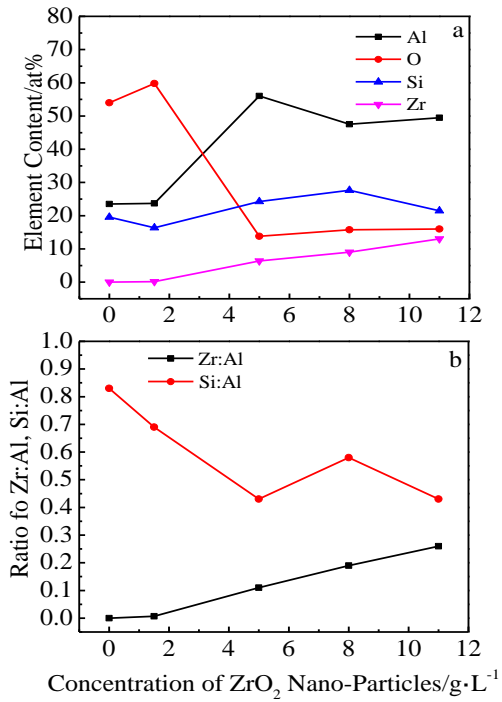


图 2 不同浓度 ZrO₂ 纳米颗粒体系膜层的各元素原子含量变化及 Zr 和 Si 元素相对 Al 元素的原子百分比

Fig.2 Relative content (at%) of elements in PEO coatings formed in the electrolyte solutions with different amounts of ZrO₂ nano-particles (a), and ratios of Zr:Al and Si:Al (b)

膜速率和膜层质量。由图 2a 可见,膜层中均存在 Al、O 和 Si 元素,其中 Al 元素来源于基体, Si 元素部分来源于基体,极少部分来自电解液中的 SiO₃²⁻ (室温下只有 0.05%^[6]), O 元素则来源于电解液。

2.2.2 ZrO₂ 纳米颗粒改性陶瓷层的截面元素分布

传统硅酸盐体系膜层和外加 ZrO₂ 纳米颗粒膜层的截面元素线扫描结果分别如图 3 和图 4 所示。对比各元素分布发现传统硅酸盐体系陶瓷层在膜层/基体的界面处及表层都明显存在 Si 元素的较高峰,且表层峰更强 (见图 3c),表明表层的 Si 来自电解液中 SiO₃²⁻^[6];而外加 ZrO₂ 纳米颗粒膜层中 Si 元素分布却相对较均匀 (见图 4d),这进一步验证了 ZrO₂ 纳米颗粒能有效减少 Si 元素参与 PEO 过程的电化学反应,尤其是来自电解液 SiO₃²⁻的那部分 Si,此结论与图 2b 的结论一致。

外加 ZrO₂ 纳米颗粒体系膜层中 Zr 元素主要分布在膜层接近表层区域,到内侧越靠近基体部分含量越少(见图 4b 示),而 Al 含量则主要分布在涂层内侧 (见图 4e 示)。这样的元素分布是由于 PEO 放电过程中,来自基体的 Al 元素的高温熔融氧化物在高压放电作用下从放电通道中射出,遇到电解液后迅速冷凝成“火山锥”微观形貌,并且伴随着 ZrO₂ 纳米颗粒的电解液进入到放电通道中,同时参与反应的过程中形成的。同时,在微弧放电高温作用下,含有 Si 元素和 Zr 元素的絮状物在“火

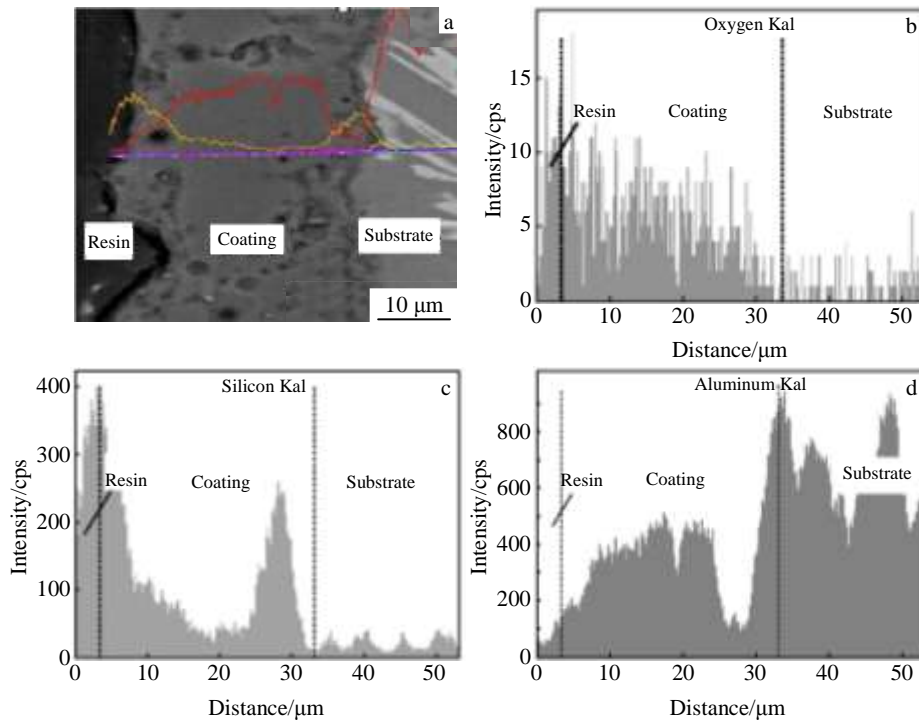


图 3 硅酸盐体系膜层的截面 SEM 像及 EDS 元素线扫描结果

Fig.3 Cross-sectional SEM image (a) and EDS line scanning results (b-d) of PEO coating treated in silicate system:

(b) oxygen, (c) silicon, and (d) aluminum

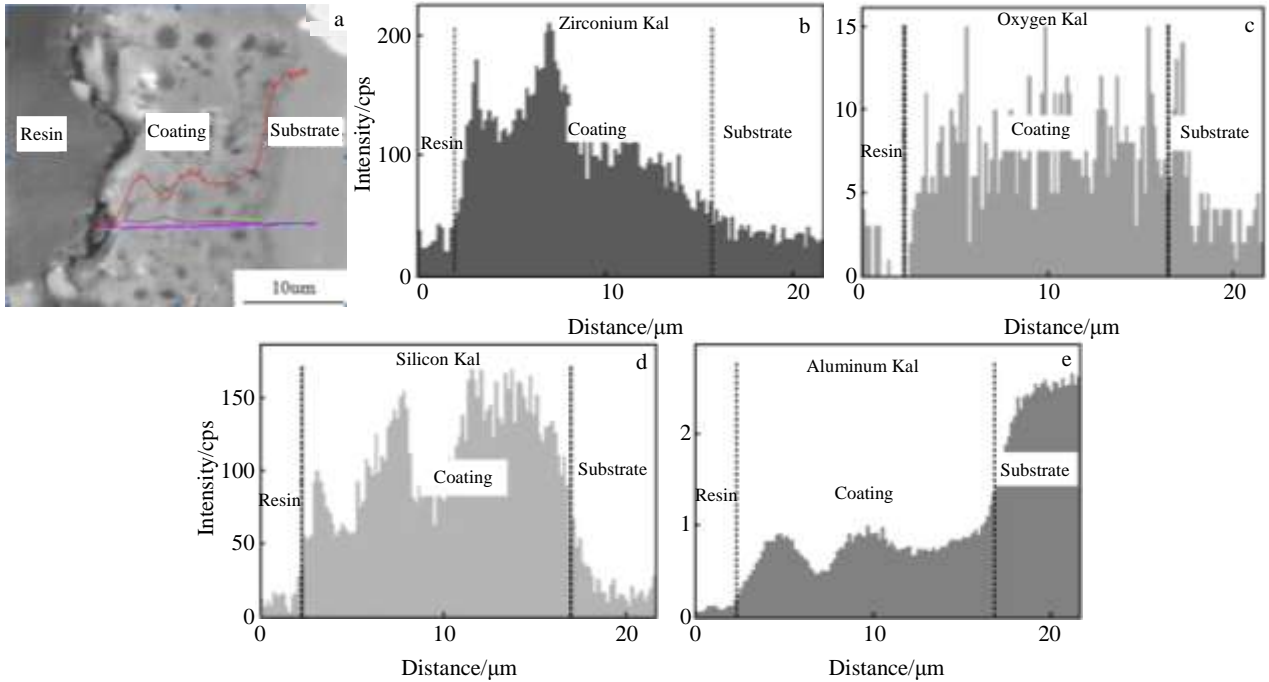


图 4 外加 5 g/L ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的截面 SEM 像及 EDS 元素线扫描

Fig.4 Cross-sectional SEM image (a) and EDS line scanning results (b~e) of PEO coating treated in the solution with 5 g/L of ZrO_2 nano-particles: (b) zirconium, (c) oxygen, (d) silicon, and (e) aluminum

山锥”状的结构周围烧结。膜层内侧的 Si 元素比外侧较多,也说明了 Si 元素主要来自基体,少部分来自电解液中 SiO_3^{2-} 。源自电解液中的 O 元素主要用来和 Si、Al、Zr 结合形成氧化物。

2.3 ZrO_2 纳米颗粒对 PEO 陶瓷层相组成的影响

图 5 是 ZrO_2 纳米颗粒的 XRD 图谱,其与标准 PDF#86-1450 卡片相符,可证实 ZrO_2 纳米颗粒为单斜相 ($m-ZrO_2$)。不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系 PEO 陶瓷层的 XRD 图谱见图 6,从中可看出,不添加 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的主要物相组成为 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 和 SiO_2 ,而外加 ZrO_2 纳米颗粒体系的膜层主要由高温稳定相 $c-ZrO_2$ 和 $\alpha-Al_2O_3$ 以及少量 SiO_2 组成。在不添加 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层中检测到大量低温稳定相 $\gamma-Al_2O_3$,可说明其反应温度大约在 $\gamma-Al_2O_3$ 与 $\alpha-Al_2O_3$ 的晶型转变温度(1370 °C)左右。从外加 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层中可发现,随 ZrO_2 纳米颗粒的浓度越高, $c-ZrO_2$ 含量越高,尤其是约 30°和 50°处 $c-ZrO_2$ 的峰值明显随 ZrO_2 颗粒浓度的增加逐渐增强(见图 6b、6c、6d、6e 所示)。由于 $m-ZrO_2$ 向 $t-ZrO_2$ 的相转变发生在 1050~1200 °C, $t-ZrO_2$ 和 $c-ZrO_2$ 的相转变温度在 2370 °C^[14],通常 $c-ZrO_2$ 在高温形成稳定相后冷却到室温不会发生相转变而保留下来,而涂层中的 $m-ZrO_2$ 颗粒则可能来源于高温相 $t-ZrO_2$ 在电解液的急冷作用下的相转变,也可能来自于原始

ZrO_2 纳米颗粒,所以可推知 ZrO_2 纳米颗粒体系的 PEO

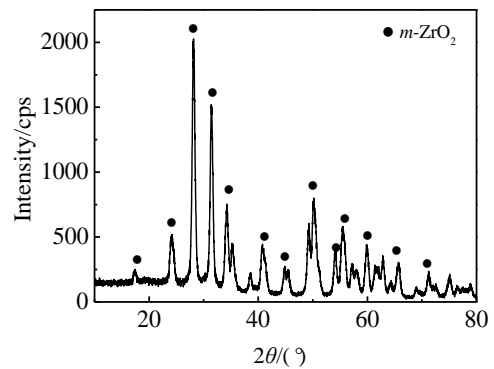


图 5 ZrO_2 纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of ZrO_2 nano-particles

成膜过程中阳极表面微区瞬时温度可达到 2300 °C 以上,并且随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增大,微区瞬时温度进一步升高。从 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层 XRD 图谱中约 31°和 27°处可观察到, $m-ZrO_2$ 同 $c-ZrO_2$ 一样,衍射峰也随 ZrO_2 纳米颗粒浓度增大逐渐增强(见图 6b、6c、6d、6e 示),这与陶瓷层元素分布(见 2.1)得出的结论相吻合,即 Zr 元素含量随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增大而增加,那么其氧化物 ZrO_2 的含量也随之增加。另外,通过对各相

晶面的标注可看出, $c\text{-ZrO}_2$ 主要沿 (101)、(112) 等晶面生长, $m\text{-ZrO}_2$ 则主要沿 (011)、(111) 等晶面生长。

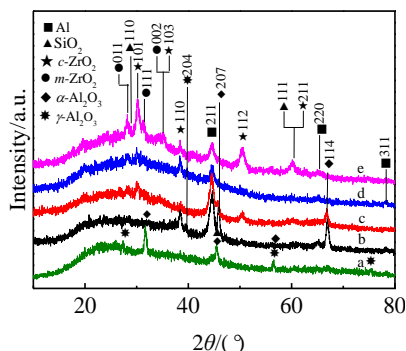


图 6 不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of PEO coating in solutions with different amounts of ZrO_2 nano-particles: (a) 0 g/L, (b) 1.5 g/L, (c) 5 g/L, (d) 8 g/L, and (e) 11 g/L of ZrO_2

不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的 XRD 图谱在约 $17^\circ\sim 50^\circ$ 范围均出现宽峰, 说明膜层含有一定量的非晶成分, 比如亚稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相^[20], 导致能被检测出的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相极少, 主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在 46° 和 67° 处 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的峰值随 ZrO_2 纳米颗粒浓度增高呈减弱趋势, 这说明在 PEO 过程中 ZrO_2 纳米颗粒具有促进亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的作用。而不添加 ZrO_2 纳米颗粒体系的膜层虽也存在杂质等非晶成分, 但相对而言晶化程度更好。各相晶面的标注显示, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主要生长晶面为 (207) 和 (114), 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则为 (204) 晶面。

2.4 ZrO_2 纳米颗粒对 PEO 陶瓷层成膜速率的影响

不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系 PEO 陶瓷层厚度变化曲线如图 7 所示。由图 7 可见, 电解液中 ZrO_2 纳米颗粒的浓度越大, 陶瓷层厚度也越厚。由于在 PEO 过程中, 阳极与阴极之间形成的高强电场, 使电解液中的带电粒子产生定向移动, 阳极试样表面产生的 Al^{3+} 向膜层或电解液中移动, 电解液中的带正电的离子向阳极试样表面

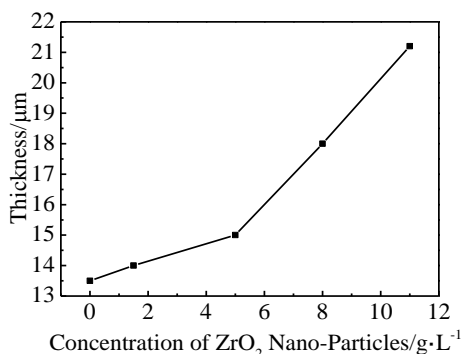


图 7 不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的厚度变化

Fig.7 Thickness of PEO coatings formed in the electrolyte solutions containing different amounts of ZrO_2 nano-particles

移动, 在微弧放电形成的瞬时高温和电解液的“冷淬”作用下, 在试样表面成膜, 并不断增厚。而当电解液中的 ZrO_2 纳米颗粒含量逐渐增多时, 电解液中均匀分散的 ZrO_2 纳米颗粒浓度增大, 当涂层在击穿电压下产生放电火花, 使得来自基体表面的熔融氧化物喷出时, 电解液伴随 ZrO_2 纳米颗粒流入放电通道, 在放电高温作用下, 部分 ZrO_2 纳米颗粒被瞬间融化, 便有更多的 Zr^{4+} 参与反应, 因此, 陶瓷层的厚度呈现增长趋势; 另外, 陶瓷层厚度增加还有可能因为 ZrO_2 纳米颗粒减弱了 Si 对 PEO 成膜过程的抑制作用, 从而提高了膜层的生长速率所致, 这与陶瓷层元素分析结果 (见 2.2) 一致。

2.5 ZrO_2 纳米颗粒对 PEO 陶瓷层热防护性能的影响

图 8 为不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的隔热测试结果。图 8e 表明 PEO 膜层的隔热效果随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增加而提高。一般认为这与膜层的微观结构和形貌有着直接的关系, 有研究表明, 铝合金表面制备的 PEO 膜层的显微形貌的孔隙率水平低于 5%, 如此低的孔隙率还要均匀分布在膜层表面, 并不会成为影响膜层热导率的主导因素; 并且膜层厚度也并非其主要影响因素, 最终得出结论 PEO 过程中由于遇到电解液快冷在膜层中形成的细小晶粒及非晶成分是影响膜层热导率的主要因素^[20] (单晶的热导率为 35 W/m K , 非晶的热导率为 0.1 W/m K)。从 SEM 照片中可以看到, 在此实验中外加 ZrO_2 纳米颗粒的陶瓷层均有细小颗粒存在, 尤其是浓度为 5, 8 及 11 g/LZrO_2 纳米颗粒的陶瓷层; XRD 图谱证明了非晶成分的存在, 并说明了 ZrO_2 纳米颗粒有促进亚稳态 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的作用, 由此可推断膜层中形成的细小颗粒及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等的非晶成分便是提高其隔热效果的关键。同时, 随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增大, 陶瓷层厚度的增加也会大量增加涂层晶界和孔隙的数量, 限制了声子的平均自由程, 增加对声子的散射作用, 从而进一步提高了陶瓷层整体的隔热性能^[21]。

2.6 ZrO_2 纳米颗粒对 PEO 陶瓷层抗热冲击性能的影响

外加 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层进行抗热冲击 1000 次前后的表面形貌如图 9 所示。肉眼初步观察陶瓷层没有出现微小裂纹和脱落现象, 通过 SEM 观察其表面, 依然未发现抗热冲击实验后的陶瓷层有微裂纹(图 9b), 这进一步说明了外加 ZrO_2 纳米颗粒体系制备的陶瓷层与基体结合性能良好。并且 XRD 结果 (图 6) 已表明随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增大, 膜层中发生 $m\text{-ZrO}_2$ 向 $c\text{-ZrO}_2$ 的转变越多, 这样就将部分 ZrO_2 稳定成高温稳定相, 有效减少了四方相与单斜相之间的相转变, 这样就避免了

升温 and 冷却过程中发生相转变引起的体积效应而产生的组织应力, 从而减少微裂纹的生成^[22]。

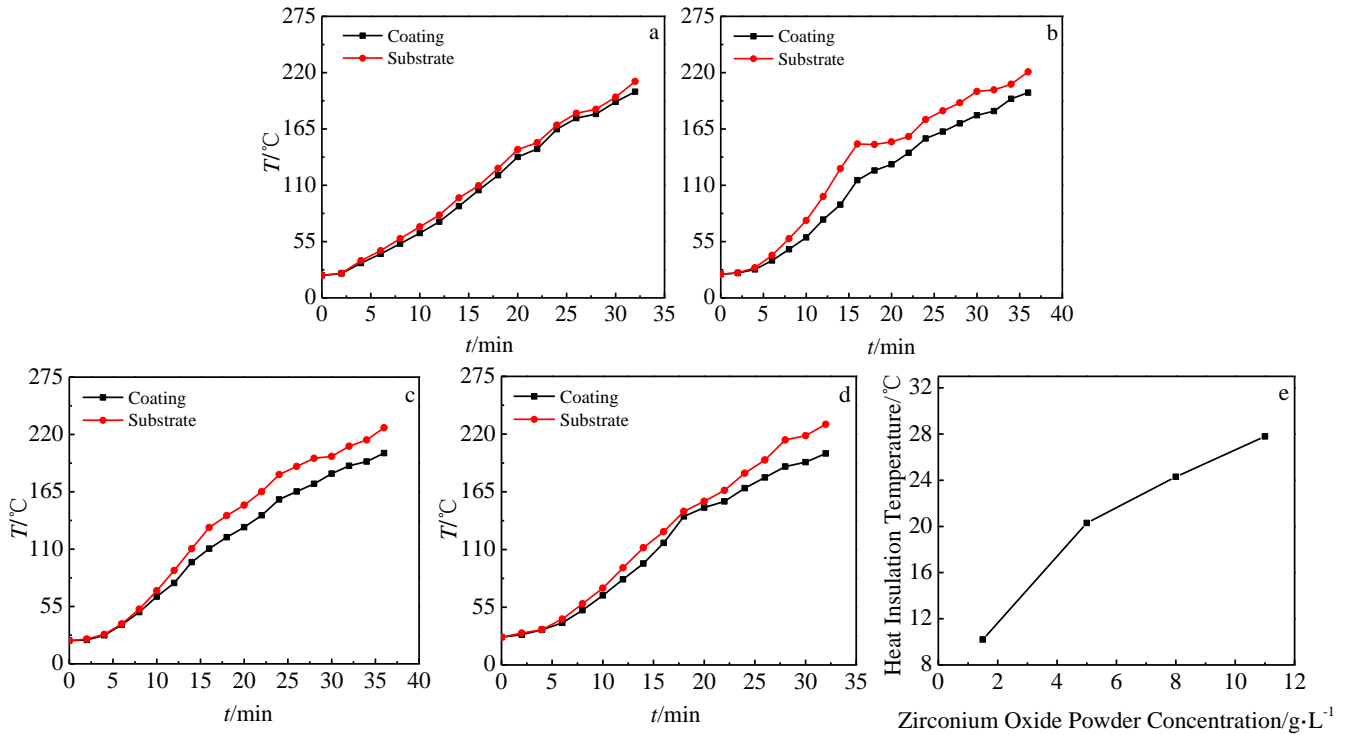


图 8 不同浓度 ZrO_2 纳米颗粒体系膜层的隔热性能测试结果

Fig.8 Heat insulation performance test results of PEO coatings formed in the solutions containing ZrO_2 nano-particles of 1.5 g/L (a), 5 g/L (b), 8 g/L (c), 11 g/L (d), and the effect of the concentration of ZrO_2 nano-particles on heat insulation temperature (e)

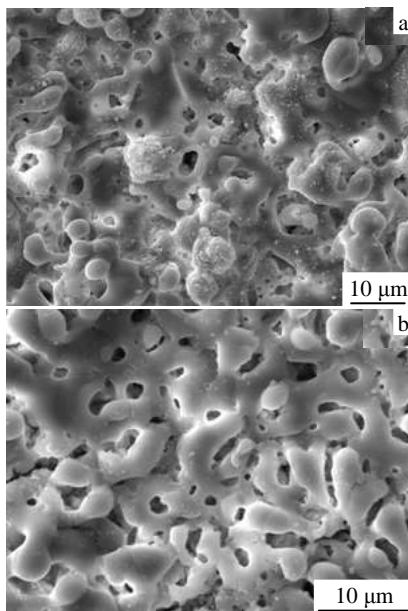


图 9 热冲击性能测试前后的表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of the PEO coatings formed in the solutions with ZrO_2 nano-particles before (a) and after (b) thermal shock resistance test

3 结 论

1) 电解液中一定量的 ZrO_2 纳米颗粒可以提高 PEO 陶瓷层的致密度及结合性, 并随着 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增加, 陶瓷层中微孔数量减少, 尺寸也减小, 致密度进而提高; 膜层中主要存在的相为高温稳定相 ($c-ZrO_2$ 和 $\alpha-Al_2O_3$) 和少量 SiO_2 , 并且 ZrO_2 纳米颗粒浓度越大, $c-ZrO_2$ 含量越高, 但 $\alpha-Al_2O_3$ 含量越低, 说明 ZrO_2 纳米颗粒提高了 PEO 过程中阳极微区的瞬时温度, 并对亚稳相 $\gamma-Al_2O_3$ 的形成有促进作用。

2) 膜层表面元素分析结果表明 Zr 元素占 Al 的原子百分比逐渐增多, 而 Si 元素逐渐减少; 元素线扫描结果也显示 ZrO_2 纳米颗粒有效减少了参与 PEO 反应的 Si 含量, 尤其是来自电解液中 SiO_3^{2-} 的那部分 Si, 二者均说明 ZrO_2 纳米颗粒在 PEO 陶瓷层生长过程中削弱了 Si 对 PEO 成膜的抑制作用, 从而提高了成膜速率, 致使 ZrO_2 纳米颗粒改性陶瓷膜层厚度随 ZrO_2 纳米颗粒浓度的增加逐渐增大。

3) ZrO_2 纳米颗粒改性陶瓷层中存在的细小颗粒和 $\gamma-Al_2O_3$ 等的非晶成分为隔热性能做出了显著贡献, 并且电解液中 ZrO_2 纳米颗粒浓度越大, 陶瓷层的热防护性能越佳; ZrO_2 纳米颗粒提高了 PEO 过程阳极微区的瞬时

温度, 将部分 $m\text{-ZrO}_2$ 稳定为高温稳定相 $c\text{-ZrO}_2$, 从而减少了单斜相与四方相之间的相转变引起的体积效应产生的组织应力, 提高了涂层的热冲击性能。

参考文献 References

- [1] Cho K T, Yoo S, Lim K M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509S: S265
- [2] Kong Fanxiao(孔凡校), Li Huaji(李华基). *Thesis for Master Degree*[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007
- [3] Luo Shenglian(罗胜联), Zhou Hanhui(周海晖), Chen Jinhua(陈金华) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(3): 491
- [4] Moon S, Jeong Y. *Corrosion Science*[J], 2009, 51: 1506
- [5] Mohannad M S, Al Bosta, Keng-Jeng Ma *et al.* *Infrared Physics and Technology*[J], 2013, 60: 323
- [6] He J, Cai Q Z, Luo H H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 471: 395
- [7] Jiang Bailing(蒋百灵), Zhang Xianfeng(张先锋). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2005, 25(2): 97
- [8] Chang Ying(常鹰), Li Xibin(李溪滨), Chen Yanlin(陈艳林). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2007, 32(6): 50
- [9] Fangtao Xu, Yuan Xia, Guang Li. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255: 9531
- [10] Hwang In Jun, Hwang Duck Young, Yong Min Kim *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 504S: S527
- [11] Hwang I J, Hwang D Y, Yong M K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 504S: S527
- [12] Yerokhin A L, Shatrov A, Samsonov V *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 199: 150
- [13] Jin Fanya, Chu Paul K, Tong Honghui *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2006, 253(1): 194
- [14] Hu Chia-Jung, Hsieh Ming-Han. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258: 275
- [15] Wang Wenqin(王文琴), Liu Yaohui(刘耀辉). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Jilin: Jilin University, 2010
- [16] Zhao Hui(赵晖), Liu Zheng(刘正), Ma Rongfeng(马荣峰). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 8: 12
- [17] Li Qingbiao, Liang Jun, Liu Baixing *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 297: 176
- [18] Vahid Dehnavi, Xing Yang Liu, Ben Li Luan *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 251: 106
- [19] Li Q B, Liang J, Wang Q. *Modern Surface Engineering Treatments*[M]. Rijeka: Intech, 2013: 75
- [20] Curran J A, Clyne T W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 199: 177
- [21] Mou Rende(牟仁德), Tao Chunhu(陶春虎), Lu Feng(陆峰). *Investigation of Thermal Insulation Effect on Thermal Barrier Coatings*(热障涂层隔热性能研究)[D]. Beijing: AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2007
- [22] Lv Yanhong(吕艳红), Wang Quansheng(王全胜), Wu Zijian(吴子健). *Journal of Materials Protection*(材料保护)[J], 2006, 39(7): 9

Effects of ZrO_2 Nano-particles on Properties of PEO Ceramic Coating on Al-12.5%Si Alloy

Wang Ping, Han Jing, Zhao Yuhou, Li Jianping, Guo Yongchun, Yang Zhong, Wang Jianli

(Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

Abstract: The PEO ceramic coatings containing $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ three phases were prepared on Al-12.5%Si alloy in the electrolyte solutions with ZrO_2 nano-particles. The microstructures and phases of the coatings were analyzed by SEM and XRD, respectively. The heat insulation performances and the thermal shock resistances were also investigated. The results show that the ZrO_2 nano-particles can increase the density and binding performance of the coatings significantly, and effectively weaken the inhibition of Si element on PEO process and then improve the growth rate of PEO coatings; the PEO ceramic coatings containing three phases are mainly composed of SiO_2 and steady phases such as $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $c\text{-ZrO}_2$, whose special microstructure and composition leads to good heat insulation performances and thermal shock resistances of the ceramic coatings formed in solutions with ZrO_2 nano-particles.

Key words: PEO; Al-12.5%Si alloy; ZrO_2 nano-particles; thermal protective performance

Corresponding author: Wang Ping, Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, P. R. China, E-mail: 112448480@qq.com