ZL108 铝合金微弧氧化膜的 Na₂MoO₄ 改性机理

王 平,郭小阳,梁 奇

(西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘 要:为了研究 ZL108 铝合金微弧氧化膜的 Na₂MoO₄ 改性机理,在添加 5 种不同浓度的 Na₂MoO₄ 溶液中对其进行微 弧氧化处理。利用扫描电镜(SEM)观察微弧氧化膜表面形貌,用能谱仪(EDS)分析截面 Mo、O 元素含量,用 XPS 测定 Mo、O 元素的价态,用 X 射线衍射仪(XRD)分析相组成,采用极化曲线评定耐蚀性。结果表明,微弧氧化电压随着 Na₂MoO₄浓度的增加而下降。微弧放电区温度高于 1823.84 K 时,MoO₄²⁻开始转变形成 MoO₂,抑制了微弧氧化膜表面 多孔层的形成,提高了膜层的致密性、厚度和耐蚀性。浓度的改变对相组成影响较小。

关键词:微弧氧化;ZL108 铝合金; Na₂MoO₄; 改性机理

中图法分类号: TG174.451

文献标识码: A 文

文章编号: 1002-185X(2015)05-1191-06

微弧氧化技术自 20 世纪 70 年代成为研究热点以 来,基本技术发展已非常成熟。目前的一个研究方向是 研究添加剂对微弧氧化膜特性的影响机制,实现对微弧 氧化膜掺杂改性,提高微弧氧化膜的性能^[1-3]。

ZL108 铝合金由于具有良好的性能而广泛用于铸造泵体、阀门等。但由于其耐蚀性等性能较差而影响使用寿命。通过微弧氧化处理在表面生成的微弧氧化膜能大幅度提高零件使用寿命。在氧化液中掺杂添加剂以进一步提高微弧氧化膜性能的研究已经展开。

添加剂分为可溶和不可溶两大类,目前主要集中在研究可溶性添加剂。可溶性添加剂中的 Na₂WO₄^[4-8]、NH₄VO₃^[9,10]、NaAlO₂^[11]、Li₂CO₃^[12]等对铝合金微弧氧化膜性能的影响已有大量研究。但是有关 ZL108 铝合金微弧氧化膜的 Na₂MoO₄ 改性研究尚未见报道。为研究 Na₂MoO₄ 对 ZL108 铝合金微弧氧化膜的改性机理,本实验研究了添加 5 种浓度的 Na₂MoO₄ 对 ZL108 铝合金微弧氧化膜特性的影响。

1 实 验

实验材料为 ZL108 铝合金,尺寸为 8 mm×8 mm×4 mm,其化学成分为(质量分数,%):11.0%~13.0%Si, 1.0%~2.0%Cu,0.4%~1.0%Mg,0.3%~0.9% Mn,余量为 Al。

实验采用功率为 5 kW 的脉冲-恒流微弧氧化装置, 配制硅酸钠为 15 g/L,氢氧化钠为 3 g/L,甘油为 2 mL/L

的基础氧化液。添加 Na₂MoO₄ 的浓度分别为 0、1、5、 10、12 g/L。选用脉冲电流,氧化工艺为峰值电流密度 10 A/dm²、基值为零,占空比 40%,频率 100 Hz,温 度 30±2 ℃,氧化时间 30 min。

采用 Hitachi S-3400N 扫描电镜观察微弧氧化膜表 面、截面形貌。用 EMAXGENESIS 能谱仪测定 Mo、O 元素分布。用 XSAM-800 型 XPS 测定 Mo、O 元素的 价态(起飞角 20°,能量源是 Al Kα,分辨率为 0.9)。 用 IM6 电化学工作站测试膜层极化曲线(溶液为 3.5%NaCl 溶液)。用 DX-1000 X 射线衍射仪测定微弧 氧化膜相组成。用 TT230 型测厚仪测量膜层厚度。用 HVS-1000 型显微硬度仪测量膜层硬度。

2 结果与讨论

2.1 Na₂MoO₄浓度对微弧氧化电压的影响

图1为Na₂MoO₄不同浓度时微弧氧化电压随时间 的变化曲线。由图1可见, Na₂MoO₄浓度对阳极氧化 阶段电压影响较小,氧化快速进入火花氧化阶段。进 入火花氧化阶段后,浓度对氧化电压影响十分明显。 未添加Na₂MoO₄时,火花氧化阶段电压快速上升进入 微弧氧化阶段。添加Na₂MoO₄后,电压变化在150V 处出现拐点。随浓度增加,电压增幅逐渐减小,浓度 达到12g/L时电压增幅最小,曲线近似水平。分析认 为,氧化时 MoO²⁻引入有利于在铝合金表面迅速形成 一层胶体膜层,降低起弧电压。随 MoO²⁻浓度增加,

收稿日期: 2014-05-13

基金项目:油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学)资助项目(PLN1307);四川省教育厅重点资助项目(12ZA293); 西南石油大学校级基金资助项目(2012XJZ015)

作者简介: 王 平, 男, 1981 年生, 博士生, 讲师, 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500, 电话: 028-83037405, E-mail: 818wp@163.com



图 1 在不同 Na₂MoO₄ 浓度下微弧氧化电压随时间的变化曲线 Fig.1 Curves of voltage vs time at different concentrations of

Na₂MoO₄

在电场作用下, MoO² 在铝合金表面吸附增多, 大量 的参与放电, 部分 MoO² 进入到氧化膜中形成氧化物, 增强氧化膜的导电性, 有利于 Al³⁺与 OH 络合的负电 胶体离子形成, 使微弧放电击穿变得困难, 导致火花 阶段氧化电压增加缓慢, 进入微弧氧化阶段时间延长。 当浓度达到 10 和 12 g/L 时, 由火花氧化阶段到微弧 氧化阶段需要 8 min 左右, 是未添加时的 4 倍。这表 明可通过调整 Na₂MoO₄浓度来控制铝合金火花氧化阶 段时间。同样进入微弧氧化阶段和电弧氧化阶段的时 间随浓度增加而延长。进入电弧氧化阶段后电压增加 缓慢, 最终电压随浓度增加呈现出下降趋势。

2.2 Na₂MoO₄浓度对微弧氧化膜表面形貌的影响

图 2 为 Na₂MoO₄不同浓度时微弧氧化膜的表面形 貌。从图 2 可以看出,随 Na₂MoO₄添加量增加,微弧 氧化膜表面放电微孔数量逐渐减少,微孔直径由 5 µm 左右逐渐减小到 1 µm 左右。表面膜层在电弧作用下出 现大面积的熔融,在氧化液的冷却作用下快速凝固形 成均匀分布的光滑区。氧化时 MoO²₄以吸附的方式进 入放电通道,在电弧热作用下在氧化面部分形成 MoO₂ (见图 4)。由于 MoO₂熔点低于氧化铝熔点,在电 弧作用下优先熔化,同时引起氧化铝膜层的熔化,抑 制微弧氧化膜表面多孔层的形成。随 MoO²₄浓度增加, 微弧氧化膜中转化形成的 MoO₂增多,Mo 元素含量增 加(如表 1 所示),导致微弧氧化膜表面熔化逐步加剧, 形成的微弧氧化膜表面孔洞数量减少、孔径变小。通 过在膜层中引入低熔点氧化物 MoO₂实现对膜层形貌 的改性。

2.3 Na₂MoO₄浓度对微弧氧化膜截面形貌及 Mo、O 元素分布的影响

图 3 为 Na₂MoO₄ 浓度对微弧氧化膜截面形貌及 Mo、O 元素分布的影响。据图 3 可知,随着 Na₂MoO₄



图 2 不同 Na₂MoO₄浓度的微弧氧化膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of micro-arc oxidation coatings with different Na₂MoO₄ concentrations: (a) 0 g/L, (b) 1 g/L, (c) 5 g/L, (d) 10 g/L, and (e) 12 g/L

表 1 不同 Na₂MoO₄浓度下氧化膜表面 EDS 结果 Table 1 EDS analysis of surfaces of oxidation coatings at different Na₂MoO₄ concentrations (ω/%)

Element	0 g/L	1 g/L	5 g/L	10 g/L	12 g/L
Мо	_	2.40	6.33	6.55	5.24
Ο	44.06	55.32	52.59	51.10	53.68
Al	35.14	26.75	25.03	26.73	28.08
Si	19.71	15.04	15.67	14.99	12.58
Na	1.10	0.49	0.38	0.64	0.42

浓度增加,微弧氧化膜的厚度和致密度先增加(图 3a~ 3c)后降低(图 3d~3e)。厚度和致密度的增加提高了 微弧氧化膜表面硬度(表 2)。

根据 Pilling 和 Bedworth 提出的 PBR 作为判断氧 化膜完整性和致密性的判别依据^[13],当氧化物的 PBR 为 1.3~2.0 时,金属表面生成的氧化物膜是较致密的而 且具有良好的保护性,如果 PBR>>1,金属表面生成 的氧化物膜应力较大,容易产生微裂纹而失去保护作 用。研究表明,γ-Al₂O₃ 的 PBR 值是 1.38, Mo 氧化物 的 PBR 值大于 3^[14]。因此微弧氧化过程中形成适量的 MoO₂(<6.55%)进入膜层,有利于提高微弧氧化膜致密 性(图 3b~3c),过量时(≥6.55%)反而会导致膜层疏松 多孔(图 3d)。

同时,由于 MoO₄⁻进入到氧化膜中,增强氧化膜



图 3 Na₂MoO₄浓度对微弧氧化膜截面及 Mo、O 元素分布 的影响

Fig.3 Effect of Na₂MoO₄ concentration on cross-section of microarc oxidation coatings and element distribution of Mo and O: (a) 0 g/L, (b) 1 g/L, (c) 5 g/L, (d) 10 g/L, and (e) 12 g/L

	表 2	微弧氧化胆	莫厚度和	硬度测词	忧结果	
Table 2 Hardness and thickness test result of micro-arc						
	oxid	ation coatii	ngs			
NaMoO ₄	conten	t 0 g/L	1 g/L	5 g/L	10 g/L	12 g/L

	* 8 -	- 8 -	- 8 -	- 0 -	8
Thickness/µm	4.6	15.1	22.7	39.8	25.4
Hardness/MPa	5604	8419	8984	9658	9775

的导电性和 MoO₂ 对氧化膜的加速熔化作用,有利于 Al³⁺与 OH 络合的负电胶体离子形成,提高氧化膜的 成膜速度,使氧化膜厚度随 Na₂MoO₄浓度增加而快速 增厚。但是 Na₂MoO₄浓度过高时(12 g/L),膜层的加 速熔融使膜层表面微孔急剧减少,使铝合金基体和氧 化液的放电通道减少,反而使成膜速度有所降低,膜 层厚度下降(图 3e)。

由图3中Mo、O元素的EDS线扫描结果可知,Mo 元素分布强度也随着 Na₂MoO₄ 浓度增加先增加后降 低,浓度为10g/L时达到最高;O元素分布强度随着 Na₂MoO₄浓度增加没有明显变化,但是O强度峰面积 随浓度的增加而增大。Mo、O 元素在截面分布情况相 近,微弧氧化膜表面和过渡层含量较少,中间层含量 较高。造成 Mo、O 元素分布中间高,两侧较低的原因 是氧化初期电压不高, MoO₄²⁻仅吸附在氧化膜表面, 在 电弧热作用下形成的 MoO2 较少;随着微弧氧化电压 升高,吸附在氧化膜表面的 MoO₄-在电弧作用下向 MoO₂转化增多。同时在电弧热的作用下微弧氧化膜不 断发生熔融,使表面的 MoO₂ 向膜层中间扩散,导致 膜层中间含量增加;最后形成的氧化膜表面由于氧化 时间短而导致 MoO2 含量略有降低。图 3d 中膜层中间 Mo、O元素含量出现突然下降的原因是陶瓷膜的截面 存在孔洞使扫描信号强度降低导致的。

2.4 微弧氧化膜表面 Mo、O 元素的 XPS 分析

图 4 为微弧氧化膜表面 Mo、O 元素的 XPS 图谱。 分析图 4 认为, O 主要以与 Al、Mo 结合的晶格氧(O²⁻, 532.01 eV)为主,同时还有部分吸附氧(O⁻或 O₂²⁻, 530.85 eV)^[15,16]。Mo 主要以 MoO₂的形式存在于微弧 氧化膜中(231.85、234.11 eV)^[17,18],残留少量 MoO₄²⁻ (232.85 eV)^[16,19]。







为从理论上论证 MoO₄²⁻在电弧高温作用下转变为 MoO₂的可行性,对转变开始温度进行理论计算,假 设 MoO₄²⁻在电弧高温作用下反应如下:

$$\Delta H_{\rm m}^{\Theta} (298.15 \text{ K}) = \Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\Theta} (\text{MoO}_2, \text{ s}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\Theta} (\text{MoO}_4^{-2}, \text{ aq}, 298.15 \text{ K}) = -588.9 - (-997.9) = 409 (\text{kJ/mol}) \qquad (2)$$
$$\Delta S_{\rm m}^{\Theta} (298.15 \text{ K}) = \Delta S_{\rm m}^{\Theta} (\text{MoO}_2, \text{ s}, 298.15 \text{ K}) + \Delta S_{\rm m}^{\Theta} (\text{O}_2, \text{ g}, 298.15 \text{ K}) - \Delta S_{\rm m}^{\Theta} (\text{MoO}_4^{-2}, \text{ aq}, 298.15 \text{ K}) = 46.3 + 205.152 - 27.2$$

=224.252 (J/K mol)

$$=0.224\ 252\ (kJ/K\ mol)$$
 (3)

$$\Delta G_{\rm m}^{\Theta}(T) \approx \Delta H_{\rm m}^{\Theta}(298.15 \text{ K}) - T\Delta S_{\rm m}^{\Theta}(298.15 \text{ K})$$
(4)

根据热力学定律,如要式(1)的反应自发进行,则反应的 $\Delta G_{m}^{\Theta}(T)<0$,即:

 $\Delta G_{\rm m}^{\ \Theta}(T) \approx 409 - 0.224252 \ T < 0 \tag{5}$

T>1823.84 K

结果表明, MoO₄²在电弧作用温度高于 1823.84 K 时开始转变为 MoO₂, 而微弧氧化反应时放电区域温 度达 2000 ℃^[20], 因此 MoO₄²⁻向 MoO₂转变是能够进 行的。

2.5 Na₂MoO₄浓度对微弧氧化膜相组成的影响

由图 5 不同 Na₂MoO₄浓度下微弧氧化膜的 XRD 图谱可以看出,微弧氧化膜主要由 γ-Al₂O₃和少量 Si、 MoO₂等相组成。添加 Na₂MoO₄后膜层中出现了新相 MoO₂。浓度改变对微弧氧化膜相组成影响较小,但是 特征峰的强度随添加量变化有所改变。当添加量达到







10 g/L 时出现了明显的 MoO₂峰, Si、Al 特征峰强度 明显下降, 与表 1 的 EDS 面扫结果一致。

2.6 Na₂MoO₄浓度对微弧氧化膜耐蚀性的影响

图 6 为不同 Na₂MoO₄浓度下微弧氧化膜的极化曲 线。表 3 为极化曲线的分析结果。从图 6 和表 3 看出, 随着 Na₂MoO₄浓度增加,微弧氧化膜的自腐蚀电位逐 渐降低,自腐蚀电流呈现出先降低后升高的趋势,腐 蚀速率增大。采用 Na₂MoO₄改性后的微弧氧化膜与未 添加 Na₂MoO₄的微弧氧化膜相比耐蚀性显著提高。原 因在于未采用 Na₂MoO₄ 改性的微弧氧化膜表面存在 大量微孔(图 1a),溶液的氯离子很容易通过这些微 孔进入基体造成腐蚀。采用 Na₂MoO₄改性后的微弧氧 化膜表面微孔数量减少、孔径变小,膜层厚度增加, 因此耐蚀性得到大幅度提高。

2.7 微弧氧化膜的 Na₂MoO₄ 改性机理

Na₂MoO₄对 ZL108 铝合金微弧氧化膜的改性机理 如图 7 所示。刚通电微弧氧化时,MoO₄²在电场作用 下吸附在作为阳极的 ZL108 基体上(图 7a);随着氧化 的进行,多孔的微弧氧化膜层形成,氧化电压急剧升 高,吸附在表面的 MoO₄²在电弧作用下部分转变为 MoO₂ 进入氧化膜,在电弧作用下熔融并与氧化膜形 成膜层,抑制微弧氧化膜表面多孔层的形成,使膜层 致密性等得到提高,膜厚增加(图 7b)。当 Na₂MoO₄添 加量继续提高时,MoO₄²在氧化面吸附量增加,转化



图 6 不同 Na₂MoO₄浓度下微弧氧化膜的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of MAO coatings at different concentrations of Na₂MoO₄

	表 3	极化曲线分析结果
Table 3	Result	of polarization curve analysis

Table 5 Result of polarization curve analysis					
Concentration/g L ⁻¹	E/V	$I/A \text{ cm}^{-2}$	Corrosion rate/mm a ⁻¹		
0	-0.7122	2.243×10^{-4}	18.9		
1	-0.218	1.215×10^{-8}	0.0012		
5	-0.335	5.052×10^{-9}	0.0042		
10	-0.356	5.237×10^{-8}	0.0044		
12	-0.482	3.618×10 ⁻⁷	0.0302		

---Electric field lines &--MoQ₄²⁻ Consultate

图 7 Na₂MoO₄改性模型 Fig.7 Model of Na₂MoO₄ modification

的 MoO₂ 增多,使微弧氧化膜表面微孔数量减少,大 部分微弧氧化放电通道消失,微弧氧化膜表面变得平 整光滑(图 7c)。微弧氧化膜中形成适量的 MoO₂ (<6.55%)有利于提高微弧氧化膜致密性、厚度和耐蚀 性,过量时(≥6.55%)反而会导致膜层内部疏松多孔, 耐蚀性有所下降。

3 结 论

 MoO²⁻在电场作用下到达氧化膜表面而增强氧 化膜的导电性,有利于 Al³⁺与 OH 络合的负电胶体离 子形成,使氧化电压下降。

2) 在氧化面微弧放电区温度高于 1823.84 K 时, MoO₄²开始转变成 MoO₂,低熔点的 MoO₂在电弧作用 下先于氧化铝膜层熔化,抑制了微弧氧化膜表面多孔 层的形成。

3) Mo 元素在膜层中部含量较高、两侧较低, Na₂MoO₄浓度对微弧氧化膜相组成改变不大,但是特征峰的强度随添加量变化有所改变。

4) 微弧氧化膜中形成适量的 MoO₂(Mo<6.55%) 有利于提高微弧氧化膜致密性、厚度和耐蚀性,过量 时(Mo≥6.55%)反而会导致膜层内部疏松多孔,厚度 和耐蚀性有所下降。

致 谢:感谢西南石油大学材料科学与工程学院庄稼教授对论 文的指导。

参考文献 References

- [1] Zhang Xinmeng(张欣盟), Chen Dongfang(陈东方), Gong Chunzhi(巩春志) et al. Journal of Inorganic Materials(无机材 料学报)[J], 2010, 25(8): 865
- [2] Liu Feng, Shan Dayong, Song Yingwei et al. Surface & Coatings Technology[J], 2011, 206: 455
- [3] Aytekin Polat, Murat Makaraci, Metin Usta. Journal of Alloys

and Compounds[J], 2010, 504: 519

- [4] Tseng C C, Lee J L, Kuo T H et al. Surface & Coatings Technology[J], 2012, 206: 3437
- [5] Wang Ping(王平), Guo Xiaoyang(郭小阳), Huang Youwei (黃有为). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材 料与工程)[J], 2012, 41(S2): 545
- [6] Zheng H Y, Wang Y K, Li B S et al. Materials Letter[J], 2005, 59(2-3): 139
- [7] Jiang Bailing(蒋百灵), Zhao Renbing(赵仁兵), Liang Ge(梁 戈) et al. Materials Review(材料导报)[J], 2006, 20(9): 155
- [8] Zheng Hongye(郑宏晔), Wang Yongkang(王永康), Cao Li(曹立) et al. Journal of Zhejiang University, Engineering Science (浙江大学学报,工学版))[J], 2005, 39(5): 742
- [9] Zhang Yongjun(张永君), Meng Jilong(蒙继龙). Material Science & Technology(材料科学与工艺)[J], 2007, 15(5): 705
- [10] Liang Ge(梁 戈), Zhao Renbing(赵仁兵), Jiang Bailing(蒋百灵). Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)[J], 2006, 27(5): 91
- [11] Wang Ping(王平), Guo Xiaoyang(郭小阳), Wang Bin(王斌) et al. Materials Protection(材料保护)[J], 2012, 45(9): 21
- [12] Wang Yinghui(王颖辉), Liu Xiangdong(刘向东), Zhang Yaping(张雅萍) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 305
- [13] Sun Qiuxia(孙秋霞). Materials Corrosion and Corrosion Resistance(材料腐蚀与防护)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 8
- [14] Li Meishuan(李美栓), Qian Yuhai(钱余海), Xin Li(辛 丽). Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与 防护技术)[J], 1999, 11(5): 284
- [15] Xu Aiju(徐爱菊), Lin Qin(林 勤), Zhao Rigetu(照日格图) et al. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)
 [J], 2009, 29(2): 349
- [16] Yu Kai(于 凯), Xu Chunchun(许淳淳). Journal of Beijing University of Chemical Technology, Natural Science Edition (北京化工大学学报,自然科学版)[J], 2004, 31(4): 41
- [17] Wang Cheng(王成), Jiang Feng(江峰), Lin Haichao(林海潮). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2003, 32(2): 131
- [18] Mo Shaobo(莫少波), Yang Yezhi(杨业智), Shi Jing(石 兢). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报)[J], 1997, 10(3): 260
- [19] Fang Jingli(方景礼), Liu Qin(刘琴). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 1995, 11(3): 253
- [20] Van T B, Brown S D, Wirtz G P et al. Am Ceram Soc Bull[J], 1977, 56(6): 563

Na₂MoO₄ Modifying Mechanism of Micro-arc Oxidation Coating on ZL108 Aluminum Alloy

Wang Ping, Guo Xiaoyang, Liang Qi

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: In order to research the Na₂MoO₄ modifying mechanism of micro-arc oxidation (MAO) coating on ZL108 aluminum alloy, the alloy was treated by MAO in an electrolyte with Na₂MoO₄ addition of 5 kinds of concentration. Surface morphologies, Mo and O elements content on cross-section of MAO coating, valence state of Mo and O element, phase composition and corrosion resistance of MAO coating were analyzed by SEM, EDS, XPS, XRD and polarization curve, respectively. The results show that the oxidation voltage declines with the Na₂MoO₄ concentration increasing. The MoO₄²⁻ begins to transform to MoO₂ when the temperature of micro-arc discharges area is above 1823.84 K, and MoO₂ strains the formation of porous coating on the surface of MAO coating. Therefore, the compactness, thickness and corrosion resistance of MAO coating are improved. In addition, the effect of Na₂MoO₄ concentration on the phase composition of MAO coating is not obvious.

Key words: micro-arc oxidation; ZL108 aluminum alloy; Na2MoO4; modifying mechanism

Corresponding author: Guo Xiaoyang, Professor, State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China, Tel: 0086-28-83037405, E-mail: guoxiaoyangswpi@126.com