

CeO₂对2A12铝合金微弧氧化膜层组织和性能的影响

郭豫鹏¹, 狄士春¹, 吕鹏翔¹, 孙术发²

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 东北林业大学, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:在硅酸盐电解液中添加稀土二氧化铈(CeO₂)颗粒,采用恒流模式在2A12铝合金表面制备陶瓷膜层。通过扫描电子显微镜、X射线衍射仪、粗糙度仪、硬度计、极化曲线等手段研究CeO₂颗粒对2A12铝合金微弧氧化陶瓷膜层微观形貌、组织、粗糙度、硬度和耐蚀性的影响。实验结果表明:添加CeO₂使膜层表面微孔直径减小,膜层粗糙度下降,厚度增加。CeO₂颗粒进入膜层中大部分以CeO₂化合物沉积形式存在,微量CeO₂参与反应以CeO、CeAl₁₁O₈化合物形式存在。CeO₂颗粒具有促进 γ -Al₂O₃向 α -Al₂O₃转变的作用,从而提高了膜层的硬度。当CeO₂浓度为3~4 g/L时膜层耐蚀性能较好。

关键词:微弧氧化; 二氧化铈; 硬度; 耐蚀性

中图分类号: TG146.2[†]

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2240-05

2A12铝合金因具有密度低、比强度高、成本低等特点被广泛应用于工业生产中,但其耐蚀性较差,常采用微弧氧化技术(MAO)提高其硬度、耐蚀性能^[1-3]。该技术是一种近年发展起来的环保型技术,对铝、镁、钛及其合金表面进行微弧氧化处理以提高其硬度、防腐等性能。通过向电解液添加TiO₂、Al₂O₃、SiC等颗粒能够大幅度提高陶瓷膜层性能^[4-10]。然而,添加稀土氧化物颗粒以改善膜层性能的研究鲜见报道。

稀土元素能够大幅度改善其它产品的性能和质量,常作为氧化剂、催化剂等提高材料性能,广泛应用于表面处理领域^[11,12]。在稀土元素对微弧氧化膜层性能改善方面,一些学者也进行了研究^[13-15],常采用将试样经稀土盐溶液浸泡后利用微弧氧化技术制备陶瓷膜层。该方法制备的膜层中并未出现稀土元素晶相,这是因为在微弧氧化剧烈的反应中,试样浸泡获得的转化膜被MAO高压击穿重新生成陶瓷膜层,此过程仅有微量稀土元素进入膜层,浸泡处理对微弧氧化膜层性能提高较小。由于二氧化铈(CeO₂)具有延展性强、耐蚀性好等优点^[16-20],因此,本实验采用添加稀土CeO₂的方法制备微弧氧化膜层,研究CeO₂颗粒对微弧氧化膜层性能的影响,以期通过添加稀土元素进一步改善微弧氧化膜层的性能。

1 实验

实验材料为2A12(LY12)铝合金,成分(质量分数,%)为0.30Si, 0.30Fe, 2.6~3.2Cu, 0.45~0.7Mn, 2.0~2.4Mg, 0.10Zn, 0.15Ti, 0.10其它,余量为Al。经线切割加工成25 mm×15 mm×3 mm试样,用800、1000、2000#3种砂纸逐级打磨并用乙醇清洗,烘干后进行实验。MAO设备由微弧氧化电源、电解槽和冷却系统组成。工作液为由Na₂SiO₃, KOH及添加剂和去离子水组成的溶液,其中Na₂SiO₃浓度5 g/L, KOH浓度4 g/L。恒流模式5 A,单极性,频率500 Hz,占空比50%,微弧氧化时间30 min,电解液温度30~35 °C。CeO₂为纯度99.9%的固体粉末,平均粒径20~50 nm。分别以未添加和添加浓度为1、2、3、4、5 g/L的CeO₂6组实验进行对比,利用搅拌泵在其悬浊液中制备微弧氧化陶瓷膜层。

利用JSM-6480A型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察CeO₂浓度对膜层表面形貌的影响,用其配备的能谱分析仪(EDS)分析膜层元素组成;用日本理学电机D/max-rB型X射线衍射仪(XRD)对各浓度下膜层物相进行分析;用TR200型粗糙度测试仪测量陶瓷膜层粗糙度;用LWF-200型涂镀层测厚仪

收稿日期: 2014-09-26

作者简介: 郭豫鹏,男,1986年生,博士生,哈尔滨工业大学机电工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001,电话: 0451-86417672, E-mail: guoyupeng685918@163.com

测量膜层厚度; 用 HVS-5Z 型数显自动转塔维氏硬度计施加 4.9 N 载荷保持 5s 测量各添加量下膜层硬度; 用 CHI604C 型电化学分析仪测量 3.5%NaCl 水溶液中各组试样的动电位极化曲线并对各试样的耐蚀性能进行对比分析。

2 结果与讨论

2.1 膜层表面形貌分析

图 1 为不同 CeO₂ 浓度制备的膜层表面形貌。由图可见, CeO₂ 颗粒对膜层形貌影响较大, 与未添加 CeO₂ (图 1a) 相比, 添加 CeO₂ 后膜层孔洞直径减小(图 1b)。随着浓度由 1 g/L 向 4 g/L 增加, 膜层孔洞直径逐渐减小(图 1b~图 1e), 形成中部平滑且周围含有微小沉积颗粒的形貌(图 1e)。然而当浓度为 5 g/L 时, 膜层表面出现明显裂纹且孔洞变大, 同时在部分区域产生堆积状突起(图 1f)。因 CeO₂ 为淡黄色粉末, 含量过多造成宏观上膜层泛黄。由此表明, CeO₂ 的浓度为 4 g/L 时膜层表面质量较好。

2.2 膜层成分和物相分析

图 2 是 CeO₂ 浓度为 1 g/L 时膜层表面能谱分析结果。铈元素原子分数为 1.72 at%, 表明稀土铈元素进入到膜层中; Al 含量 51.79 at%, 为铝氧化物及其基

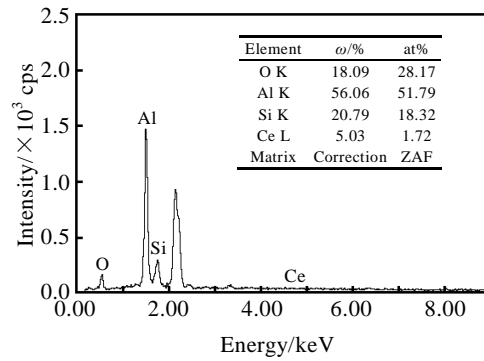


图 2 CeO₂ 浓度为 1 g/L 时膜层能谱图

Fig.2 EDS result of the coatings prepared with 1 g/L CeO₂

体成分; 硅元素含量 18.32 at%, 来源于硅酸钠中硅酸根离子, 以非晶状存在于膜层中^[21]; 氧元素含量 28.17 at%, 氧在膜层中与铝组成氧化铝, 同时组成铈的氧化物。

图 3 为 CeO₂ 添加前后膜层的 XRD 分析结果。无添加时膜层成分由 Al 基体、γ-Al₂O₃ 和少量 α-Al₂O₃ 组成。添加 CeO₂ 后试样的 XRD 图谱在 28.512°、33.043°、78.924° 处分别出现 CeO₂ 相。在 35.182° 处出现 CeO 相, 在 42.539° 处出现 CeAl₁₁O₁₈ 铝铈氧化物相, 同时膜层中 α-Al₂O₃ 相有所提高。

XRD 实验结果与 EDS 分析膜层存在铈元素一致, 表明 CeO₂ 颗粒进入了膜层, 大部分以沉积的形式存在于膜层中, 少量 CeO₂ 参与微弧氧化反应, 高温下分解, 不完全氧化生成 CeO, 与 Al 反应生成 CeAl₁₁O₁₈。CeAl₁₁O₁₈ 衍射峰峰值较弱是由于其本身含量少所致。α-Al₂O₃ 相峰值提高, 表明其含量增多。CeO₂ 和 CeO、CeAl₁₁O₁₈ 进入膜层中掺杂 MAO 膜层。由固体能带理论^[22]可知, 材料愈完整, 击穿电场愈高, α-Al₂O₃ 禁带宽度为 6.2 eV, γ-Al₂O₃ 禁带宽度为 5.8 eV, CeO₂ 禁带

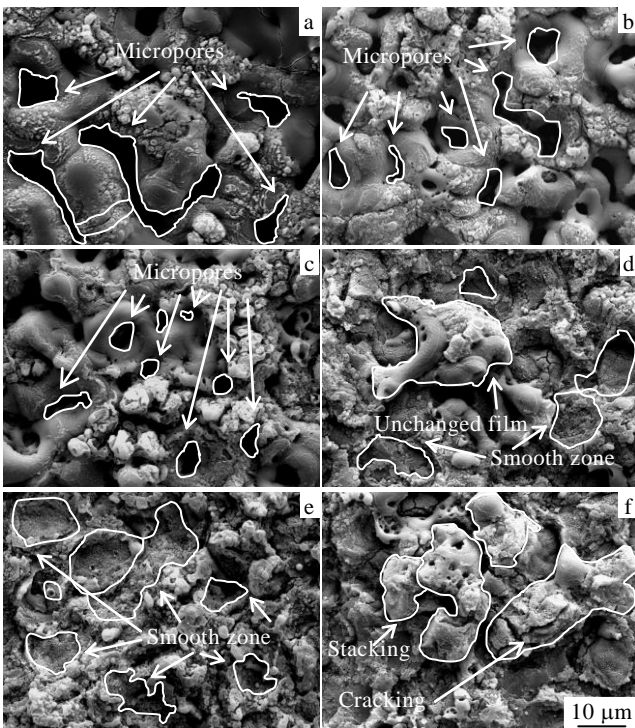


图 1 不同 CeO₂ 浓度的 MAO 膜层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of MAO coatings with different concentrations of CeO₂: (a) no additive, (b) 1 g/L, (c) 2 g/L, (d) 3 g/L, (e) 4 g/L, and (f) 5 g/L

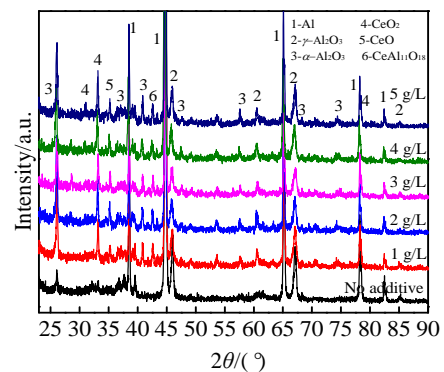


图 3 不同 CeO₂ 浓度的 MAO 膜层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the coatings prepared with different CeO₂ concentrations

宽度为 2.94 eV, 铈的氧化物掺杂膜层使禁带宽度降低, 膜层击穿电压下降, 促进了 Al₂O₃ 陶瓷膜层的击穿, 加剧了微弧氧化反应, 使 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变, 进而提高了膜层的陶瓷化程度。另外掺杂后“杂质放电”^[23]也促进了微弧氧化反应进行。

由图 3 可知, 随着 CeO₂ 浓度增加, α -Al₂O₃ 相峰值逐渐增强, CeO₂ 进入膜层中比重增加, “杂质放电”程度加剧, 促使 γ -Al₂O₃ 逐步向 α -Al₂O₃ 转变。

2.3 CeO₂ 浓度对膜层粗糙度和厚度的影响

图 4 为 CeO₂ 浓度对膜层粗糙度和厚度的影响。随着 CeO₂ 浓度的增加膜层粗糙度逐渐下降。当 CeO₂ 浓度为 4 g/L 时粗糙度较小, 5 g/L 时膜层粗糙度上升。SEM 表面形貌分析表明, CeO₂ 使膜层大孔逐步减少, 反映到宏观上粗糙度逐步下降。5 g/L 时, “杂质放电”现象增多, 在膜层表面形成不均匀的堆积状突起, 导致粗糙度增加, 表面质量下降。

添加 CeO₂ 后, 膜层厚度由 39 μ m 增至 42 μ m, 随添加量的增加, 膜层厚度增加, 添加 5 g/L 时厚度为 53 μ m。一方面表明 CeO₂ 具有促进微弧氧化反应的作用, 另一方面原因是 CeO₂ 自身进入膜层, 使膜层厚度增加。

2.4 CeO₂ 浓度对膜层硬度的影响

图 5 为 CeO₂ 浓度对膜层硬度的影响。相比铝基体 1.20 GPa 的硬度, 经微弧氧化后膜层硬度提升至 5.96 GPa。随着添加量增加, 膜层硬度有所提高。CeO₂ 浓度为 3 g/L 时膜层硬度较高, 4 g/L 时硬度下降。由 SEM 和 XRD 分析可知: 在添加少量 CeO₂ 后, 膜层表面微孔孔径减小, α -Al₂O₃ 含量逐渐增加。因此膜层硬度得到提高。CeO₂ 浓度过高硬度下降是因为膜层中 CeO₂ 含量增多, 由于 α -Al₂O₃ (刚玉) 硬度为 9 级, 而 CeO₂ 硬度为 7 级, 膜层中 CeO₂ 含量增多导致硬度下降。

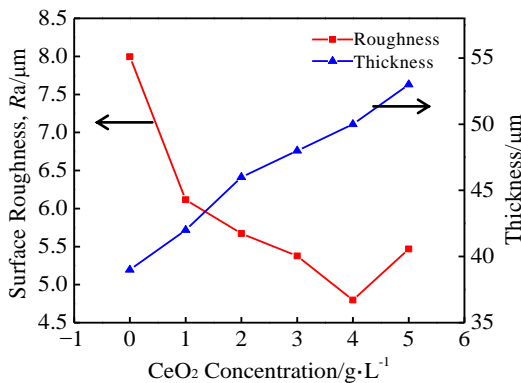


图 4 CeO₂ 浓度对 MAO 膜层粗糙度和厚度的影响
Fig.4 Effect of CeO₂ concentration on roughness and thickness of MAO coatings

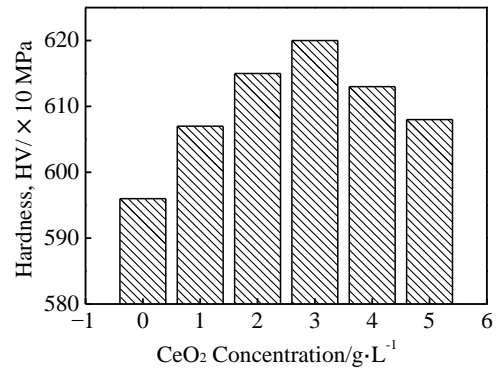


图 5 CeO₂ 浓度对 MAO 膜层硬度的影响

Fig.5 Effect of CeO₂ concentration on hardness of MAO coatings

2.5 CeO₂ 浓度对膜层耐蚀性的影响

图 6 为不同 CeO₂ 浓度下陶瓷膜层的动电位极化曲线。腐蚀电压和电流密度值见表 1。腐蚀电流密度随 CeO₂ 浓度的增加而减小, 耐蚀性能逐步提高。腐蚀电流密度由未添加 CeO₂ 时的 1.656×10^{-6} A/cm² 下降至浓度为 1 g/L 时的 1.178×10^{-6} A/cm², 4 g/L 时腐蚀电流密度下降至 2.648×10^{-7} A/cm²。实验表明, 浓度为 3~4 g/L 时膜层腐蚀电流密度较小, 耐蚀性能较好。CeO₂ 的加入改善了膜层耐蚀性能, 这与 α -Al₂O₃ 含量的增加、稀土氧化物的强耐蚀性能有关。CeO₂ 浓度增加使膜层表面形貌得到改善, 小孔孔径减小, 同时 α -Al₂O₃ 含量增加, 膜层陶瓷化程度增加, 因此耐蚀性能得到提高。此外, 具有强耐蚀性的 CeO₂ 进入膜层中使膜层耐蚀性能得到改善。添加 5 g/L 时膜层腐蚀电流密度较 4 g/L 时增大, 耐蚀性能下降。分析其原因: CeO₂ 浓度为 5 g/L 时, 膜层表面出现堆积状凸起并且出现裂纹, 表面质量下降, 腐蚀性介质相对较易进入膜层, 造成耐蚀性能较 4 g/L 时略差, 但耐蚀性能仍高于未添加 CeO₂ 和基体的试样。

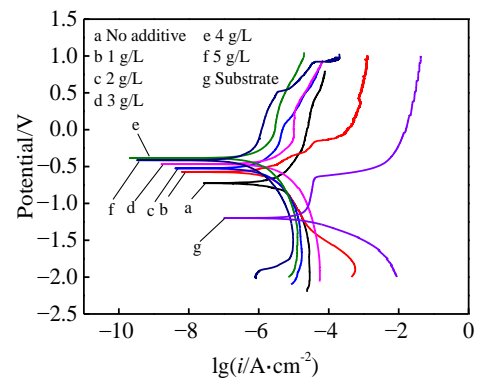


图 6 不同 CeO₂ 浓度的 MAO 膜层的动电位极化曲线
Fig.6 Polarization curves of MAO coatings with different CeO₂ concentrations

表1 CeO₂浓度对腐蚀电压和腐蚀电流密度的影响
Table 1 Effect of CeO₂ concentration on the corrosion voltage and current density

Concentration of CeO ₂ /g L ⁻¹	Potential/V	Current density/A cm ⁻²
No additive	-0.682	1.656×10 ⁻⁶
1	-0.573	1.178×10 ⁻⁶
2	-0.525	1.131×10 ⁻⁶
3	-0.425	7.926×10 ⁻⁷
4	-0.385	2.648×10 ⁻⁷
5	-0.394	5.520×10 ⁻⁷
Substrate	-1.199	1.885×10 ⁻⁵

3 结 论

1) 添加 CeO₂ 颗粒改善了膜层表面形貌, 随着 CeO₂ 浓度增加, 膜层表面微孔直径逐渐变小。

2) 随着 CeO₂ 浓度增加, 膜层厚度逐渐增加, 粗糙度降低。5 g/L 时膜层表面产生堆积状突起, 粗糙度增加, 且宏观上膜层泛黄。

3) CeO₂ 颗粒进入膜层以 CeO₂ 沉积和微量 CeO、CeAl₁₁O₁₈ 化合物形式存在于陶瓷膜层中, 促进 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变, 提高了膜层的硬度。

4) CeO₂ 的添加改善了膜层的耐蚀性能, 当浓度为 3~4 g/L 时膜层耐蚀性能较好。

参考文献 References

- [1] Mu Weiyi, Han Yong. *Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(17): 4278
- [2] Ding Hongyan, Dai Zhendong, Skuiry Sureshc *et al. Tribology International*[J], 2010, 43: 868
- [3] Sun Guan hong, He Xiaodong, Jiang Jiuxing *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2012, 22(1): 27
- [4] Yu Mingchao, Liang Wei. *Rare Metals*[J], 2013, 32(3): 290
- [5] Shoaie-Rad V, Bayati M R, Zargar H R *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(6): 1494
- [6] Zhao Jian(赵 坚), Song Renguo(宋仁国), Li Hongxia(李红霞) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2010, 31(4): 125
- [7] Liu Yajuan, Xu Jinyong, Gao Ying *et al. Physics Procedia*[J], 2012, 32: 107
- [8] Xue Wenbin(薛文斌). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2006, 42(4): 350
- [9] Mahadik D B, Gujjar Sharath, Gouda Girish M. *Applied Surface Science*[J], 2014, 299(30): 6
- [10] Zhou Rui, Wei Daqing, Yang Haoyue *et al. Journal of Materials Science-Materials in Medicine*[J], 2014, 25(5): 1307
- [11] Li Gaolin(李高林), Wen Jiuba(文九巴), He Junguang(贺俊光) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2013, 34(12): 53
- [12] Liu Yujiu(刘余九). *Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*[J], 2007, 25(3): 257
- [13] Shi Jingwei(史敬伟), Shao Zhongcai(邵忠财), Tian Yanwen(田彦文) *et al. Journal of Materials Protection(材料保护)*[J], 2007, 40(5): 7
- [14] Liu Ruixia(刘瑞霞), Guo Feng(郭 锋), Li Pengfei(李鹏飞) *et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2008, 33(11): 70
- [15] Li Chongyang(李重阳), Liu Daoxin(刘道新), Ye Zuoyan(叶作彦) *et al. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering(机械科学与技术)*[J], 2014, 33(1): 69
- [16] Yan Yonggen(颜永根), Li Mingxi(李明喜), Zhang Shihong(张世宏) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*[J], 2007, 25(5): 620
- [17] Yan Bing, Zhu Hongxia. *Journal of Nanoparticle Research* [J], 2008, 10(8): 1279
- [18] Xia Y S, Liu J, Zeng L *et al. Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*[J], 2014, 44(9): 1312
- [19] Ya Ya(娅 娅), Guo Feng(郭 锋), Li Pengfei(李鹏飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(8): 1443
- [20] Xu Xiangrong(徐向荣), Huang Nacan(黄拿灿), Yang Shaomin(杨少敏). *Journal of Materials Protection(材料保护)*[J], 2005, 38(8): 35
- [21] Lü Pengxiang(吕鹏翔), Wei Dongbo(韦东波), Guo Chengbo(郭成波) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2013, 28(4): 381
- [22] Li Hongxia, Song Renguo, Ji Zhenguo *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 406
- [23] Ma Shining(马世宁), Suo Xiangbo(索相波), Qiu Ji(邱 驥) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2012, 32(2): 68

Effects of CeO₂ on Microstructure and Properties of Micro Arc Oxidation Coatings on 2A12 Aluminum Alloy

Guo Yupeng¹, Di Shichun¹, Lü Pengxiang¹, Sun Shufa²

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Ceramic coatings were prepared by a constant current mode on the surface of 2A12 aluminum alloy, which employed the rare earth cerium dioxide (CeO₂) adding to silicate electrolyte. Effects of CeO₂ concentration on the morphology, organization, roughness, hardness and corrosion resistance of the micro-arc oxidation ceramic coatings were analyzed using scanning electron microscope, X-ray diffraction, roughness tester, hardness tester and polarization curve, respectively. The results illustrate that surface roughness and pore diameter of the coatings decrease after adding CeO₂, while the thickness increases. Most of the CeO₂ deposit on coatings in the form of CeO₂ compound. A few of CeO₂ participate in reaction and generate CeO and CeAl₁₁O₈. CeO₂ promotes phase transformation from γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃; furthermore, the hardness of coatings is improved. When the concentration of CeO₂ is in the range of 3 g/L~4 g/L, the corrosion resistance of the coatings is optimal.

Key words: MAO; CeO₂; hardness; corrosion resistance

Corresponding author: Di Shichun, Ph. D., Professor, School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86417672, E-mail: dishichun@126.com