

# 纯铝表面 $ZrO_2$ 复合微弧氧化膜层制备及性能研究

欧阳小琴<sup>1</sup>, 周琳燕<sup>1</sup>, 余斌<sup>2</sup>, 万莹<sup>2</sup>, 张斌斌<sup>2</sup>, 胡水莲<sup>3</sup>, 冯长杰<sup>3</sup>

1. 中航工业江西洪都航空工业股份有限公司理化测试中心, 南昌 330024
2. 中航工业江西洪都航空工业股份有限公司科技部, 南昌 330024
3. 南昌航空大学材料学院, 南昌 330063

**摘要** 以纯铝为基材, 在微弧氧化电解液中添加不同含量的纳米  $ZrO_2$  颗粒进行微弧氧化, 制备了  $ZrO_2$  复合微弧氧化膜层。采用 SEM 和 EDS 观察并分析微弧氧化复合膜层表面形貌和膜层成分, 研究不同含量纳米  $ZrO_2$  颗粒的添加对微弧氧化复合膜层硬度和耐蚀性的影响。结果表明, 微弧氧化膜及其复合膜层表面粗糙不平, 纳米  $ZrO_2$  颗粒的添加使得微弧氧化复合膜层裂纹减少, 孔径减小, 硬度和耐蚀性提高。

**关键词** 微弧氧化复合膜层; 二氧化锆; 硬度; 耐蚀性

**中图分类号** TG174.4

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.22.012

## Preparation and Performance of Composite MAO Film with Nano- $ZrO_2$ Particles on Pure Aluminum Alloy

OUYANG Xiaoqin<sup>1</sup>, ZHOU Linyan<sup>1</sup>, YU Bin<sup>2</sup>, WAN Ying<sup>2</sup>, ZHANG Binbin<sup>2</sup>, HU Shuilian<sup>3</sup>, FENG Changjie<sup>3</sup>

1. Physical & Chemical Test Center, AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Co. Ltd., Nanchang 330024, China
2. Department of Science and Technology, AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Co. Ltd., Nanchang 330024, China
3. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

**Abstract** In this paper, aluminum is used as substrate and micro-arc oxidation (MAO) films are prepared on pure aluminium in the electrolyte with  $ZrO_2$  particles. The surface morphologies and composition of micro-arc oxidation composite film are investigated by means of SEM and EDS. This paper studies the effects of nano-particle  $ZrO_2$  added in micro-arc oxidation composite film on the microhardness and corrosion resistance of the film. The results show that the surface of micro-arc oxidation film and its composite membrane are rough, and that the  $ZrO_2$  nano-particles which are added in the film can reduce crack, decrease pore size, and improve the microhardness and corrosion resistance of the micro-arc oxide film.

**Keywords** micro-arc oxidation composite film;  $ZrO_2$  particles; hardness; corrosion resistance

铝的微弧氧化(MAO)是近几年发展起来的一种表面改性技术。铝的微弧氧化膜是指在电解液中通过高压放电作用, 在铝表面生成的一层与基体牢固结合的氧化铝陶瓷膜。它具有良好的耐压绝缘、耐磨、耐高温等优异性能, 在工业领域中具有广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>。

加入纳米颗粒能够得到具有不同优异性能的纳米复合

镀层, 如化学复合膜层、电镀复合膜层、阳极氧化膜层<sup>[6-8]</sup>。由于微弧氧化膜层是多孔性膜层, 为得到性能更加优越的膜层, 可综合应用这2种表面技术, 制备出比单一性膜层耐蚀性、耐磨性等更高的膜层。索相波等<sup>[6]</sup>向电解液中添加纳米  $SiO_2$  颗粒, 在7A52铝合金表面微弧氧化之后制备了  $n-SiO_2$  复合陶瓷层, 结果表明经  $n-SiO_2$  复合处理后, 膜层的尺寸减少,

收稿日期: 2014-05-16; 修回日期: 2014-06-19

基金项目: 中航工业江西洪都航空工业股份有限公司科研项目(2014-01-27)

作者简介: 欧阳小琴, 高级工程师, 研究方向为金属材料表面技术, 电子信箱: oyxq123@sohu.com

引用格式: 欧阳小琴, 周琳燕, 余斌, 等. 纯铝表面  $ZrO_2$  复合微弧氧化膜层制备及性能研究[J]. 科技导报, 2014, 32(22): 73-76.

孔隙率降低,显微硬度和耐蚀性显著提高。赵坚等<sup>[9]</sup>研究了添加TiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粉末对6063铝合金微弧氧化陶瓷涂层性能的影响,结果表明,纳米粉末的添加使得微弧氧化陶瓷涂层的表面更加致密,显微硬度明显提高。本实验通过在铝微弧氧化液中加入纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒,制备含有ZrO<sub>2</sub>的微弧氧化复合膜,研究纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒对微弧氧化膜层表面性能、耐蚀性和硬度的影响。

## 1 实验

### 1.1 ZrO<sub>2</sub>复合微弧氧化膜层制备

实验基材为30 mm × 20 mm × 1 mm的纯铝板材。为提高膜层与基材的结合力,氧化前用600<sup>#</sup>、1200<sup>#</sup>、2000<sup>#</sup>水磨砂纸逐级打磨,然后置于丙酮中超声波除油5 min。实验过程中采用不锈钢槽作为阴极,基材作阳极,铝丝为夹具。微弧氧化的配方及工艺参数如下:NaSiO<sub>3</sub> 6 g/L、Na<sub>6</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 5 g/L、NaOH 0.5 g/L、C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NaO<sub>5</sub>S 1 g/L,电流密度为4.2 A/dm<sup>2</sup>,制备温度为室温,制备时间为60 min。在微弧氧化液分别加入0、1、10 g/L纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒,采用机械搅拌来制备微弧氧化复合膜。

### 1.2 ZrO<sub>2</sub>复合微弧氧化膜层性能表征

采用Quant 200型扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的表面微观形貌;用INCA型能谱仪(EDS)分析膜层表面成分。由

于微弧氧化膜层不导电,观察前对试样进行溅射Cu处理。采用HV-1000Z显微硬度计对膜层的横截面硬度进行测定,载荷选用50 g,加载时间为10 s,每个样品测量7个点,去掉最大值和最小值,求算数平均值。利用点滴试验测试膜层的耐蚀性,试验溶液成分为浓盐酸 25 mL、重铬酸钾 3 g、蒸馏水 75 mL,待液滴由开始的黄色变成终点绿色时记录变色时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌

图1表示含量不同的纳米ZrO<sub>2</sub>电解液制备的微弧氧化膜的表面形貌,从图1中可知,膜层的表面粗糙不平。从图1(a)可知,微弧氧化膜呈多孔结构,表面分布着大小不同的“火山口”状的微孔,且分布不均匀,在微孔的周围有明显的熔融烧结痕迹和少量的裂纹;膜层主要成分的质量分数为,O 63.52%、Al 29.9%、Si 4.56%、P 2.0%,Si元素和P元素主要来源于电解液中。图1(a)与图1(b)、(c)相比,添加了ZrO<sub>2</sub>微粒的膜层相对致密,膜层的孔径相对较小,裂纹较少。对比图1(b)和图1(c)可知,随着电解液中ZrO<sub>2</sub>颗粒含量增加,微弧氧化复合膜层的微孔越少孔径越小。由图2可知,含1 g/L ZrO<sub>2</sub>颗粒和10 g/L ZrO<sub>2</sub>颗粒电解液所制备出的微弧氧化复合膜的成分的质量分数分别为,O 63.95%、Al 31.45%、Si 1.37%、Zr 3.22%和O 65.23%、Al 12.53%、Si 3.38%、Zr 18.86%。

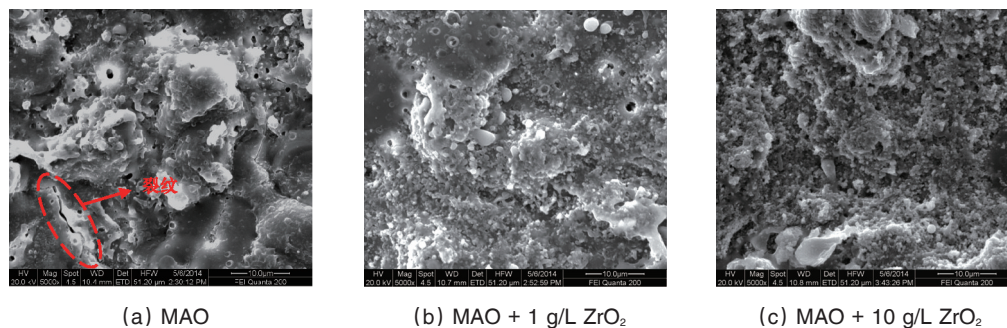


图1 添加不同含量纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒电解液制备的微弧氧化涂层的表面形貌

Fig.1 SEM micrographs of composite coatings prepared in the electrolytes with different ZrO<sub>2</sub> concentrations

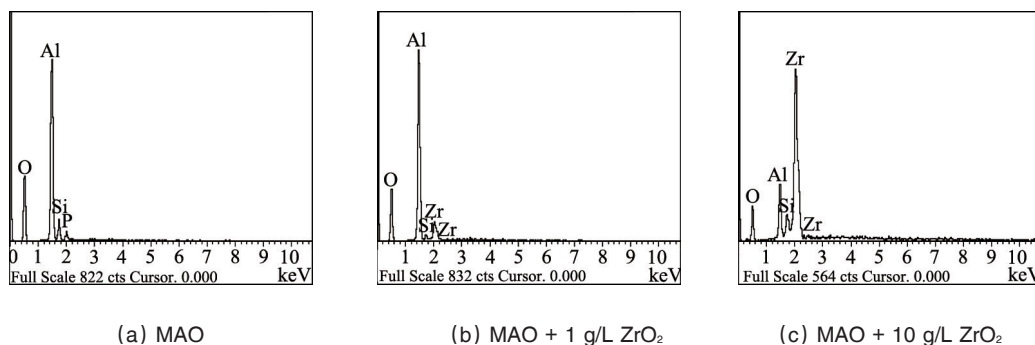


图2 添加不同含量纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒制备的微弧氧化涂层的能谱

Fig. 2 EDX patterns of composite coatings prepared in the electrolytes with different ZrO<sub>2</sub> concentrations

## 2.2 微弧氧化复合膜的生长特性曲线

电解液中铝表面氧化复合膜的生长规律,可以通过一定电流密度条件下,电压与时间曲线进行说明。图3表示电流密度为 $4.2\text{ A/dm}^2$ 恒流方式下,在不同含量的纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒电解液中测得的电压-时间变化关系曲线。从图3可以看出,微弧氧化复合膜与微弧氧化膜的电压-时间曲线图趋势具有相似性。电压-时间曲线大致可以分为3个阶段,第1阶段,电压从 $0\text{ V}$ 迅速地上升到 $400\text{ V}$ ,由于氧化膜的生长较快,膜层电阻不断增大;第2阶段,电压由 $400\text{ V}$ 相对缓慢地上升到 $500\text{ V}$ ,随着氧化时间的增长,氧化膜的厚度增加,生长速率下降,由于电压的升高使得膜层局部高温,氧化膜发生相变,膜层的抗压和抗击穿能力提高,氧化膜击穿变得困难;第3阶段,电压基本趋于平稳,随氧化时间的变化不显著,主要是由于氧化膜生长到一定的厚度,电压很难击穿,电解液对膜层的溶解速率与膜层的生长速率达到平衡,导致膜层的厚度变化很小,电压趋于稳定<sup>[10,11]</sup>。从图3可知,在第1和第2阶段过程中,在相同氧化时间内添加了粒子的电解液槽压相对较高,添加 $1\text{ g/L}$ 颗粒的槽压上升速率最快,这是因为溶液中添加了不导电的 $\text{ZrO}_2$ 颗粒,添加 $1\text{ g/L}$   $\text{ZrO}_2$ 颗粒膜的生长速率比 $10\text{ g/L}$ 微弧氧化膜的生长速率更快。在第3阶段中,添加了 $10\text{ g/L}$   $\text{ZrO}_2$ 的槽压高于 $1\text{ g/L}$ 的膜层,可能是由于微弧氧化复合膜层中 $\text{ZrO}_2$ 的含量不同,溶液的电阻不同造成。

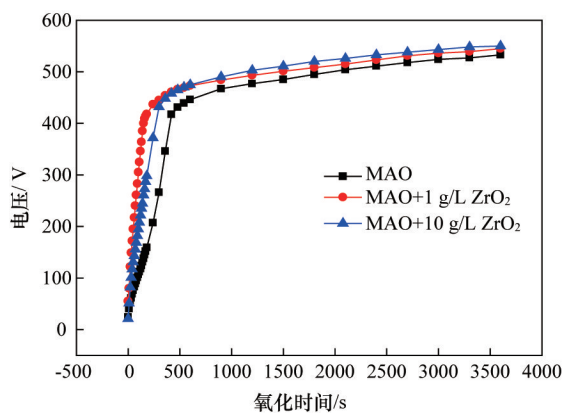


图3 不同含量的纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒电解液中制备微弧氧化复合膜的电压-时间曲线

Fig. 3 Voltage-time curves of composite coatings prepared in the electrolytes with different  $\text{ZrO}_2$  concentrations

图4描述了微弧氧化复合膜的生长过程,微弧氧化复合膜生长初期时,电压的迅速增长主要发生在第1阶段,铝氧化生成多孔性氧化膜。氧化膜由多孔层和致密层构成。多孔层主要是由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 构成,致密层主要是由无定型结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 构成,而薄弱区主要是在无定型结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 区域<sup>[12]</sup>, $\text{ZrO}_2$ 颗粒通过扩散吸附于氧化铝膜孔内和孔外。氧化膜的增厚,使得电压逐渐地增高,当电压到达第2阶段时,薄弱区域发生等离子放电,膜层被击穿,在薄弱区域形成放电

通道,铝离子和氧离子在通道中结合形成熔融的氧化铝,由于添加剂为阴离子表面活性剂使得 $\text{ZrO}_2$ 颗粒带负电,在电场的作用下 $\text{ZrO}_2$ 也会在放电通道中游动与熔融氧化铝相结合,单位时间内熔融物的体积增大, $\text{ZrO}_2$ 颗粒来不及充分烧结,堵塞陶瓷氧化膜表面的火山状放电通道,使得膜层孔洞减少且变小。 $\text{ZrO}_2$ 颗粒发生相变吸热量较大,因此相对于纯铝微弧氧化,较少的熔融物会从放电通道中喷射出来,到达与电解液相接触的膜层表面,将吸附于该处的颗粒覆盖。当此位置耐压能力高于表面其他位置时,外加电压必然会引起其它薄弱部位的击穿放电。当复合膜层生长后期时,厚度增到一定值,表面溶解速度与生长速度达到平衡。

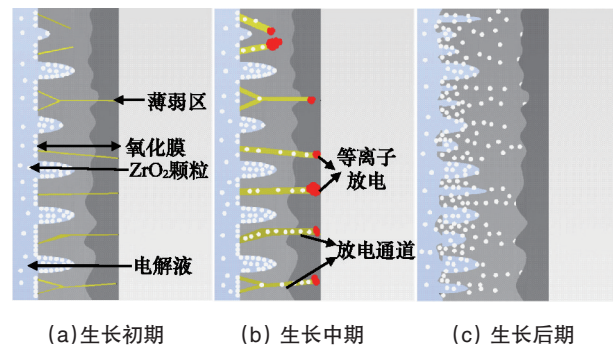


图4 微弧氧化复合膜的生长过程

Fig.4 Process of micro-arc oxidation composite coatings plating growth

## 2.3 纳米 $\text{ZrO}_2$ 对膜层硬度的影响

对试样截面进行硬度测试(图5),结果表明,纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒的加入能够提高微弧氧化膜的硬度,添加 $1\text{ g/L}$ 纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒电解液制备的微弧氧化复合膜的硬度,高于添加 $10\text{ g/L}$ 纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒电解液制备的微弧氧化复合膜的硬度。可能的原因是 $10\text{ g/L}$ 的纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒电解液中含 $\text{ZrO}_2$ 颗粒较多,颗粒容易发生团聚,吸附于膜层表面;由图2的能谱图可知,添加 $10\text{ g/L}$ 纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒电解液制备的微弧氧化复合膜层中含 $\text{ZrO}_2$ 的量较多,使复合膜层的致密性下降,硬度略有下降。

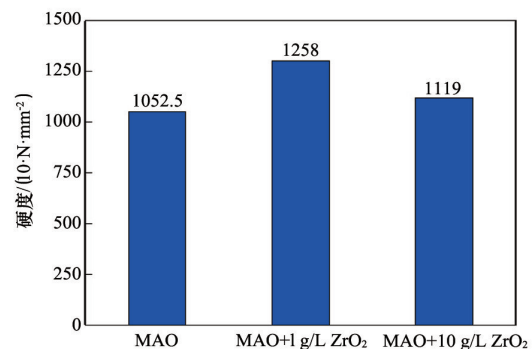


图5 不同含量纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒的电解液制备微弧氧化复合膜层显微硬度

Fig. 5 Microhardnesses of composite coatings prepared in the electrolytes with different  $\text{ZrO}_2$  concentrations



## 2.4 纳米 ZrO<sub>2</sub>对膜层耐蚀性的影响

采用点滴测试法测量了添加不同含量纳米 ZrO<sub>2</sub>颗粒的电解液制备微弧氧化复合膜层的耐蚀性,表 1 表示不同微弧氧化复合膜的变色时间。从表 1 可知,添加粒子的电解液制备出的膜层耐蚀性大于铝微弧氧化膜层,添加 10 g/L ZrO<sub>2</sub>的电解液制备出的微弧氧化复合膜耐蚀性低于添加 1 g/L ZrO<sub>2</sub>的电解液制备出的微弧氧化复合膜。微弧氧化膜层的耐蚀性与膜层本身的致密性及微孔的大小密切相关。纯铝的微弧氧化膜层腐蚀的原因主要是微弧氧化膜层表面裂纹和孔隙的存在引起的,由图 1 可知,加入纳米 ZrO<sub>2</sub>微弧氧化后膜层的致密性好、微孔数减少、裂纹减少以及孔径较小,加入的 ZrO<sub>2</sub>还起到一定的封孔作用,因此,微弧氧化复合膜的耐蚀性优于微弧氧化膜层。

表 1 不同含量 ZrO<sub>2</sub>颗粒的电解液制备微弧氧化膜的耐蚀性

Table 1 Corrosion resistances of composite coatings prepared in the electrolytes with different ZrO<sub>2</sub> concentrations

试样	变色时间/min
MAO	48
MAO+1 g/L ZrO <sub>2</sub>	77
MAO+10 g/L ZrO <sub>2</sub>	57

## 3 结论

1) 随着电解液中 ZrO<sub>2</sub>量的增加,微弧氧化膜层的孔数减少、孔径减小,膜层的表面粗糙度较高;

2) 微弧氧化 ZrO<sub>2</sub>复合膜层的硬度、耐蚀性均大于微弧氧化膜层的硬度和耐蚀性,在含有 1 g/L 纳米 ZrO<sub>2</sub>微粒的电解液中制备的微弧氧化复合膜层的硬度耐蚀性,大于含有 10 g/L 纳米 ZrO<sub>2</sub>微粒电解液中制备的微弧氧化复合膜层的硬度、耐蚀性。

### 参考文献(References)

[1] 杨巍,汪爱英,蒋百灵,等. MAO层厚度对MAO/DLC复合膜层力学性能与摩擦学特性的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(10): 878-883.  
Yang Wei, Wang Aiying, Jiang Bailing, et al. Growth and mechanical property characterization of microwave oxidized MgO/diamond-like carbon composite coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science And Technology, 2012, 32(10): 878-883.

[2] 陈妍君,冯长杰,邵志松,等. 铝合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(5): 132-137.  
Chen Yanjun, Feng Changjie, Shao Zhisong, et al. Research progress of micro-arc oxidation on aluminum alloys[J]. Materials Review, 2010, 24(5): 132-137.

[3] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面技术处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 5.  
Zhu Zufang. Anodic oxidation of aluminum alloy and surface treatment

technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 5.

[4] Tang H, Sun Q, Xin T, et al. Influence of Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(1): 284-290.

[5] Wang Y M, Tian H, Shen X E, et al. An elevated temperature infrared emissivity ceramic coating formed on 2024 aluminium alloy by microarc oxidation[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2869-2875.

[6] 索相波,马世宁,邱骥,等. 纳米 SiO<sub>2</sub>复合处理对 7A52 铝合金微弧氧化陶瓷层孔隙率及性能的影响[J]. 航空材料学报, 2009, 29(6): 66-69  
Suo Xiangbo, Ma Shining, Qiu Ji, et al. Improvement of surface porosity and properties of mao ceramic coatings by incorporation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(6): 66-69.

[7] 邵志松,赵晴,张淑娟. 铝合金表面微弧氧化 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合膜层的制备及表征[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 65-68.  
Shao Zhisong, Zhao Qing, Zhang Shujuan. Preparation and characterization of mao film on aluminium surface with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 65-68.

[8] 张丽伟,陈际达,夏柯,等. 耐温性铝合金阳极氧化复合膜制备及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(2): 132-134  
Zhang Liwei, Chen Jida, Xia Ke, et al. Formation of antithermal shock composite membrane on aluminum alloy through anodic oxidation and characterization[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 132-134.

[9] 赵坚,宋仁国,李红霞,等. 纳米添加剂对 6063 铝合金微弧氧化层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(4): 125-128.  
Zhao Jian, Song Renguo, Li Hongxia, et al. Effects of nano-additive on microstructure and properties of micro-arc oxidation coatings on 6063 aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(4): 125-128.

[10] 李均明. 铝合金微弧氧化陶瓷层的形成机制及其磨损性能[D]. 西安: 西安理工大学, 2008.  
Li Junming. Formation mechanism and abrasion tests of micro-arc oxidation ceramic layers on aluminum alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2008.

[11] 杨双燕. 铝合金微弧氧化厚膜工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.  
Yang Shuangyan. General survey of the research on micro-arc oxidation process of aluminum alloys[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.

[12] Al Bosta M, Ma K J. Suggested mechanism for the MAO ceramic coating on aluminium substrates using bipolar current mode in the alkaline silicate electrolytes[J]. Applied Surface Science, 2014, 308: 121-138.

(编辑 田恬)

### 《科技导报》“综述文章”栏目征稿

“综述文章”栏目发表对当前自然科学有关学科领域的研究热点、前沿分支发展现状及动向的评述性文章。要求在所属学科领域从事比较深入研究的一线科研人员在研读相当数量文献资料的基础上,全面、深入、系统地论述该领域的问题,并对所综述的内容进行归纳、分析、评价,以反映作者的观点和见解。在线投稿:www.kjdb.org。