

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2014.06.014

硝酸铈添加剂对 7075 铝合金微弧氧化陶瓷膜特性的影响*

洪尚坤, 黎清宁, 屈婧婧, 黄 炼, 赵隆滨
(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 为进一步提高 7075 铝合金的表面耐磨性, 在硅酸钠、六偏磷酸钠复合电解液中加入不同质量浓度的硝酸铈添加剂, 运用微弧氧化技术在其表面原位生长出氧化铝陶瓷膜。采用涂层测厚仪、维氏硬度计、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)等方法研究了硝酸铈添加剂对陶瓷膜厚度、显微硬度、表面形貌、相组成以及耐磨性的影响。结果表明: 陶瓷膜主要由 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 两相组成, 当硝酸铈质量浓度为 0.12 g/L, 陶瓷膜的厚度达到最大, 约为 18 μm ; 硬度达到最高, 约为 916 $\text{HV}_{0.2}$; 致密性最佳; 陶瓷膜表现出更好的耐磨性能。

关键词: 微弧氧化; 硝酸铈; 陶瓷膜

中图分类号: TG174.451 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)06-0116-06

Effects of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ Additive on the Properties of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on 7075 Aluminum Alloy

HONG Shang-kun, LI Qing-ning, QU Jing-jing, HUANG Lian, ZHAO Long-bin
(College of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi)

Abstract: In order to further improve the wear resistance of 7075 aluminum alloy, the ceramic coating was in-situ formed on 7075 aluminum alloy by applying micro-arc oxidation(MAO) technique in sodium silicate and sodium hexametaphosphate solution with different concentration $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ additive. The effects of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ additive on thickness, hardness, surface morphology, phase composition and wear resistance of ceramic coatings were investigated using the coating thickness meter, micro Vickers hardness measurer, scanning electron microscope(SEM) and X-ray diffraction(XRD). The results show that the ceramic coating primarily consists of α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 . When the $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ concentration is 0.12 g/L, the denser ceramic coating possesses better wear resistance with the thickness and hardness reaching the highest up to 18 μm and 916 $\text{HV}_{0.2}$, respectively.

Key words: micro-arc oxidation(MAO); $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; ceramic coatings

0 引 言

利用微弧氧化技术可在铝合金表面原位生长出以冶金形式与基体结合的氧化铝陶瓷膜, 从而可以极大地改善铝合金的耐磨损、耐腐蚀和耐

高温冲击等性能^[1-4]。通过稀土元素对铝合金进行改性已有诸多报道, 如稀土合金化、稀土转化膜、稀土电沉积、稀土激光表面改性等^[5-7], 在陶瓷烧结过程中, 稀土氧化物掺杂陶瓷材料可改善陶

收稿日期: 2014-05-19; 修回日期: 2014-08-13; 基金项目: * 广西自然科学基金(2013GXNSFB019260); 广西信息材料重点实验室自主研究基金(桂科能 1210908-202-z)

作者简介: 洪尚坤(1989-), 男(汉), 河南信阳人, 硕士生; 研究方向: 金属材料表面改性

网络出版日期: 2014-09-12 08:17; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20141205.1508.040.html>

引文格式: 洪尚坤, 黎清宁, 屈婧婧, 等. 硝酸铈添加剂对 7075 铝合金微弧氧化陶瓷膜特性的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 116-121.

瓷材料的显微组织和提高其力学性能,在镀铬、镀锡工艺中,稀土阳离子添加剂可改善电解液的深镀能力、分散能力、电流利用效率和镀层性能^[8]。但目前国内外对微弧氧化电解液中稀土添加剂的研究较少^[9-11],稀土离子对微弧氧化的影响机理尚未明确。

7075 铝合金 Al-Zn-Mg-Cu 系超硬铝,具有优良的综合力学性能,是重要的承受高应力构件材料,主要用于航空航天、海洋船舶领域,但其表面耐磨、耐蚀性能不佳,采用微弧氧化技术在其表面生成一层质量较好的保护层将有利于拓展其应用领域和延长其使用寿命。

文中借鉴稀土在陶瓷烧结、电镀等方面应用的思路,通过向微弧氧化电解液中添加不同质量浓度的硝酸铈来调整电解液组成,主要探究了稀土阳离子对微弧氧化陶瓷膜的微观结构、相组成以及耐磨性能的影响规律,以期达到改善 7075 铝合金表面微弧氧化膜层性能的目的。

1 材料与方 法

试验材料为 7075 铝合金,其化学成分(质量分数)如表 1 所示。试样尺寸为 30 mm×30 mm×5 mm,表面经 400、600 和 800 号砂纸预磨后,再

经丙酮除油、去等离子水清洗、烘干。添加不同质量浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 添加剂配制不同质量浓度的电解液。电解液组成为 12 g/L Na_2SiO_3 、10 g/L $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ 、2 g/L NaOH 、2 g/L EDTA(乙二胺四乙酸),加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 添加剂的质量浓度分别为 0.04、0.08、0.12、0.16 和 0.2 g/L。

以试样为阳极,不锈钢电解槽为阴极,在 65 kW 双极性脉冲微弧氧化设备上 进行微弧氧化,采用恒流工作模式,工艺参数如下:脉冲频率 500 Hz,占空比 20%,氧化时间 20 min,阴、阳极电流密度之比 J_c/J_a 为 0.2,阳极电流密度 10 A/dm²。微弧氧化过程中,槽液温度由温控制冷机控制在 (30±5) °C。

微弧氧化处理后,用 TT260 型涂层测厚仪在试样两侧各取 5 个测试点分别测定厚度取平均值;采用 HV-1000 型显微硬度计测陶瓷层的显微硬度,加载力 1.96 N(0.2 kg),保压时间 10 s;通过 JSM-5610 型扫描电子显微镜对微弧氧化膜的形貌进行观察;借助 D8ADVANC 型 X 射线衍射仪测定相组成;采用 HSR-ZM 型高速往复摩擦磨损机测试膜层的干摩擦磨损性能, Φ 5 mm GCr15 对磨钢球,硬度为 (62±2) HRC,载荷 5 N,往复频率 10 Hz,往复距离 5 mm。

表 1 7075 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the 7075 aluminum alloy

(wt/%)

Element	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Cr	Al
Content	5.1-6.1	2.1-2.9	1.2-2.0	0.5	0.4	0.3	0.18-0.28	Bal.

2 结果与讨论

2.1 陶瓷膜的厚度

图 1 为硝酸铈添加剂质量浓度对微弧氧化陶瓷膜厚度的影响曲线。由图 1 可知,随着电解液中硝酸铈质量浓度的增加,陶瓷膜的厚度呈现先增大后减小的趋势,当硝酸铈的质量浓度为 0.12 g/L 时,制备的陶瓷膜的厚度达到最大值,约为 18 μm ,比未加入稀土盐时制备的陶瓷膜厚度增长了约 1.4 倍。陶瓷膜的厚度受添加剂质量浓度的变化影响很大,这是由于随着稀土盐的加入,一方面, Ce^{3+} 、 NO_3^- 提高了电解液的导电率,进而提高了电流的利用效率,放电火花更为密集;另一方面, Ce^{3+} 的化学活性很强,促进了电解液

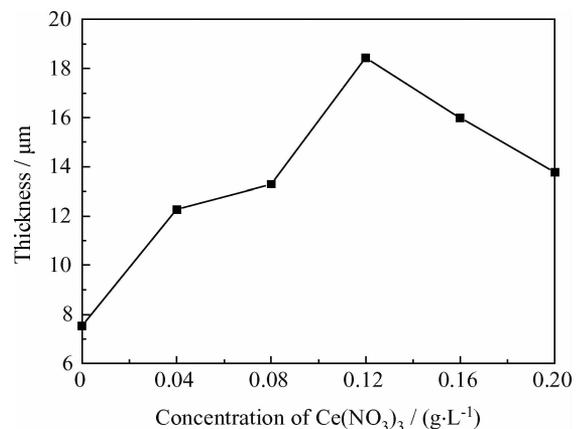


图 1 硝酸铈质量浓度对微弧氧化陶瓷膜厚度的影响
Fig. 1 Effects of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ concentration on the thickness of the ceramic coatings

中各组分的电离速率,加快其传质过程,使放电微区等离子体化学反应加剧,陶瓷膜的生长速率增大。当电解液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的含量超过一定的质量浓度时,生成相同厚度膜层的时间缩短,后续电击穿变得困难,已生成陶瓷膜的溶解作用增强,表现为随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的含量增加,膜层厚度减小。

2.2 陶瓷膜的表面形貌及元素组成

图2为电解液中加入不同质量浓度的硝酸铈添加剂后所制备的陶瓷膜的表面形貌。由图2可知,微弧氧化陶瓷膜的表面由大量熔融凝固的“火山口”状突起,位于突起中心的微孔和碎状颗粒组成。硝酸铈的加入对陶瓷膜的表面形貌影响很大,对比图2(a)~2(d),随着硝酸铈质量浓度的增加,陶瓷膜表面粗糙度略有降低,颗粒尺

寸和微孔尺寸减小,孔隙率下降。当硝酸铈的质量浓度为 0.12 g/L 时,陶瓷膜表面形貌的质量最好,随着硝酸铈质量浓度的继续增加,虽然膜层表面弥散分布着尺寸更细小的熔融陶瓷颗粒,但膜层的孔隙率有所回升,且表面产生了明显的微裂纹(如图2(d)中箭头所示)。对比图2(a)(d),陶瓷膜表面显微裂纹的形成可能是陶瓷膜生长过程中的热应力导致的^[12]。当电解液中加入硝酸铈的质量浓度过高时,局部微区火花放电的激烈程度增强,放电微区形成的瞬时高温($10^3 \sim 10^4 \text{ K}$)、高压($10^2 \sim 10^3 \text{ MPa}$)条件使基体的熔融铝和来自电解液中的 $[\text{O}]$ 发生等离子体热化学反应,形成的熔融态氧化铝从放电通道喷射出,遇电解液激冷凝固收缩而产生较大的热应力。

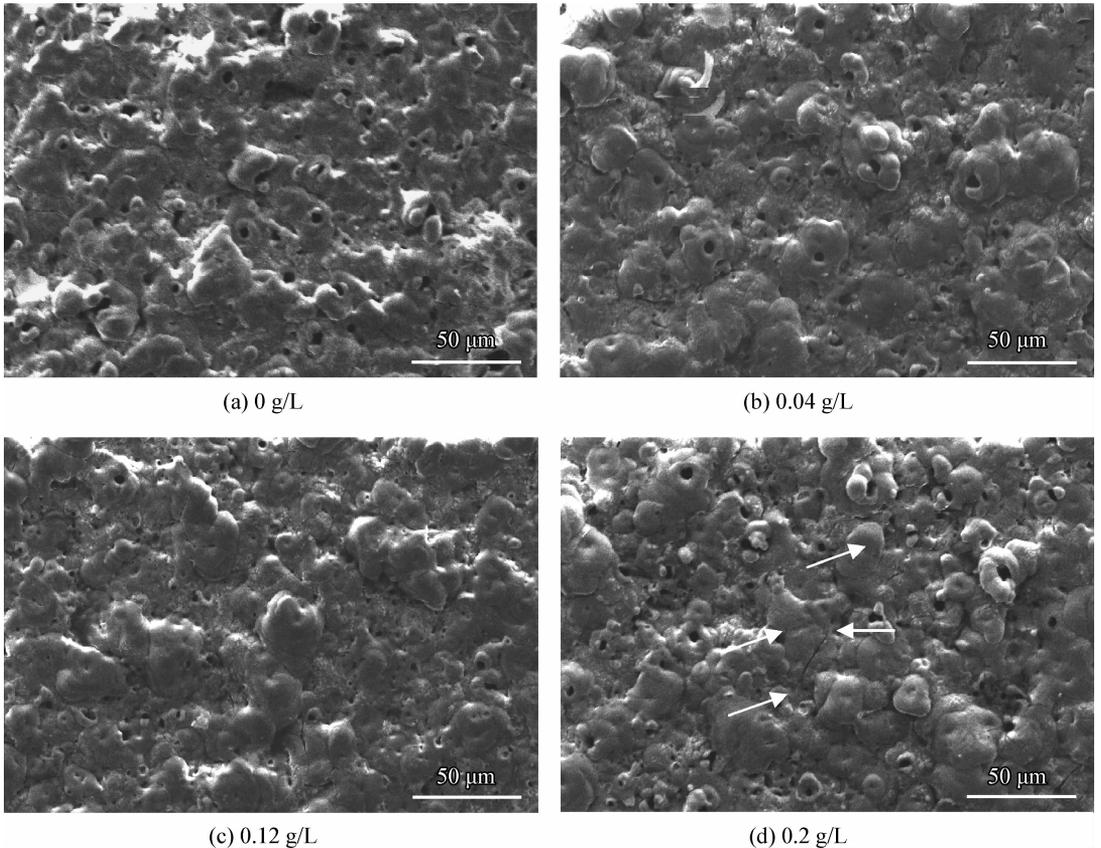


图2 加入不同质量浓度 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 所制备的陶瓷膜表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the ceramic coatings with different $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ additive concentration

表2为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 质量浓度为 0.12 g/L 时所制备膜层的面扫描EDS结果,表明氧化膜中主要元素为Al和O,还含有少量的来自电解液组分中的元素Na、Ce、Si和P。其中,Si含量比P含量多,这是因为 SiO_3^{2-} 、 PO_3^- 的电吸附特性和

水解特性不同, SiO_3^{2-} 在阳极表面的吸附能力强于 PO_3^- , SiO_3^{2-} 较多的参与了微等离子体热化学氧化反应。

2.3 陶瓷膜的相组成

图3为电解液中加入不同质量浓度的硝酸

表 2 $Ce(NO_3)_3$ 质量浓度为 0.12 g/L 时所制备陶瓷膜的元素组成

Table 2 Chemical composition of the ceramic coatings prepared when the $Ce(NO_3)_3$ concentration is 0.12 g/L ($w/\%$)

Element	Al	O	Na	Si	P	Ce
Content	47.85	45.59	0.44	5.24	0.22	0.55

铈后,制备的微弧氧化陶瓷膜的相组成。由图 3 可知,电解液中加入不同质量浓度的硝酸铈后所制备的微弧氧化陶瓷膜的相组成相同,主要由 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 组成,而 $\alpha-Al_2O_3$ 含量较少,基体 Al 的衍射峰较强。在微弧氧化过程中,陶瓷膜表面由于

击穿放电及其表面有气体析出而形成较多的微孔,加之微弧氧化时间较短,所制备的陶瓷膜较薄,因此,当膜层较薄或膜层较疏松时,X 射线易穿透氧化膜层而测得基体的晶体峰^[13],表现为存在较强的 Al 衍射峰。对比图 3(a)~图 3(d),随着硝酸铈质量浓度的提高,陶瓷膜层的 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 衍射峰略有增强,两相的含量略有增加,但基体 Al 的衍射峰强度明显降低,氧化膜的致密性得到明显提高,表明 Ce^{3+} 在一定程度上促进相转变的发生,提高了膜层的致密性。当硝酸铈的质量浓度为 0.2 g/L 时,由图 2(d)可知,氧化膜表面缺陷较多,陶瓷膜的致密性下降,表现为基体 Al 的衍射峰强度明显回升,这也与陶瓷膜厚度减小有关。

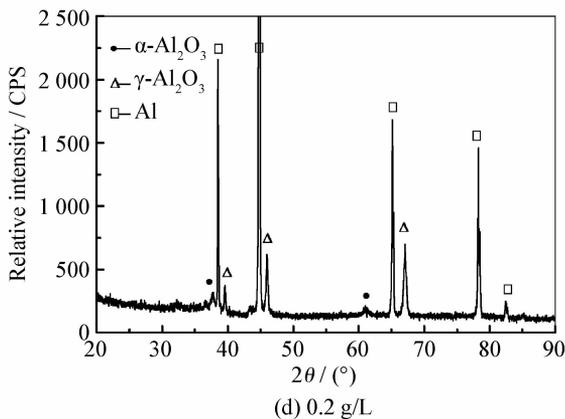
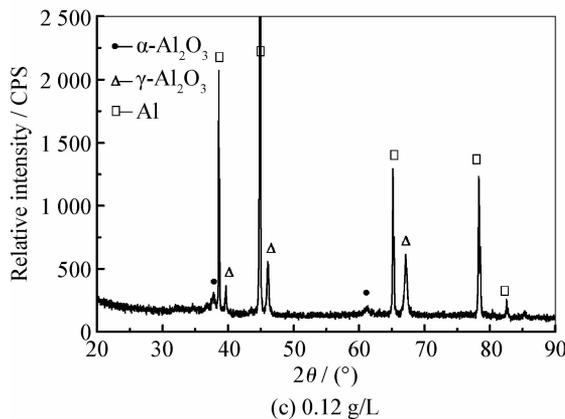
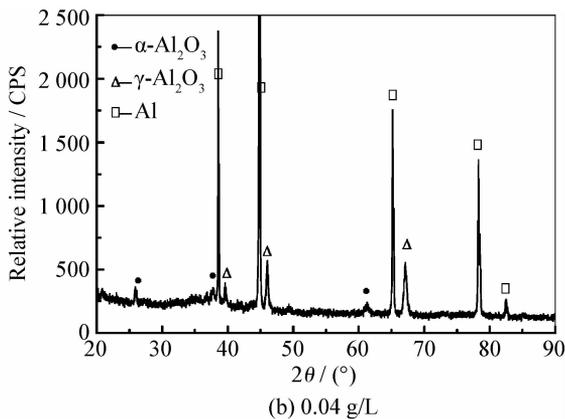
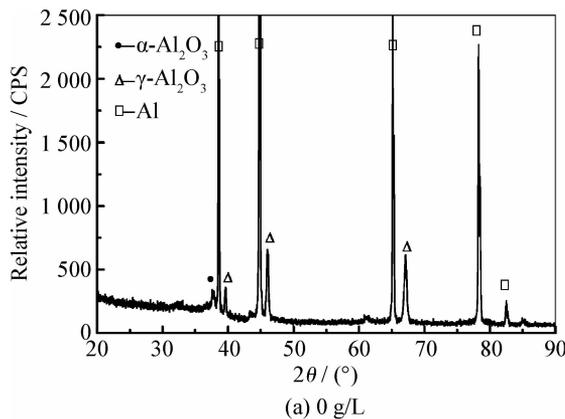


图 3 加入不同质量浓度 $Ce(NO_3)_3$ 所制备的陶瓷膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the ceramic coatings prepared with different $Ce(NO_3)_3$ concentration

2.4 陶瓷膜的硬度

图 4 为硝酸铈添加剂质量浓度对微弧氧化陶瓷膜硬度的影响曲线。由图 4 可知,微弧氧化陶瓷膜硬度随添加剂质量浓度的变化整体呈先增加后减小的趋势。在硝酸铈质量浓度为 0~0.2 g/L 范围内,陶瓷膜硬度的最大值在硝酸铈质量浓度为

0.12 g/L 时取得,达到 916 $HV_{0.2}$,比未加入硝酸铈添加剂制备的陶瓷膜硬度提高了近 40%。

膜层的孔隙率和相组成是影响陶瓷膜硬度的两个主要因素^[14],陶瓷膜主要由 $\alpha-Al_2O_3$ (刚玉)、 $\gamma-Al_2O_3$ 两相组成, $\alpha-Al_2O_3$ 具有较高的硬度值,有利于膜层硬度的提高。电解液中加入 $Ce(NO_3)_3$

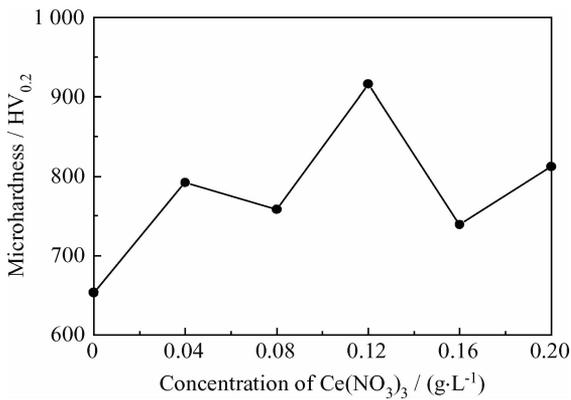
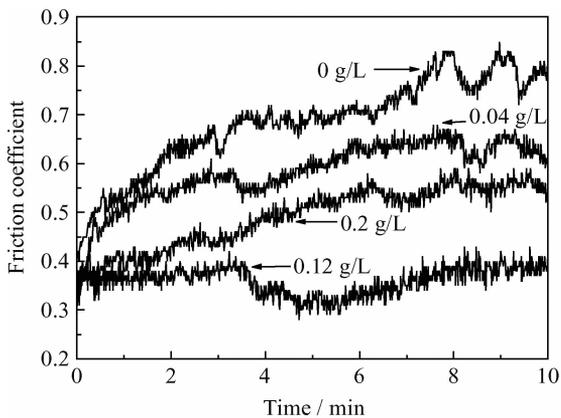
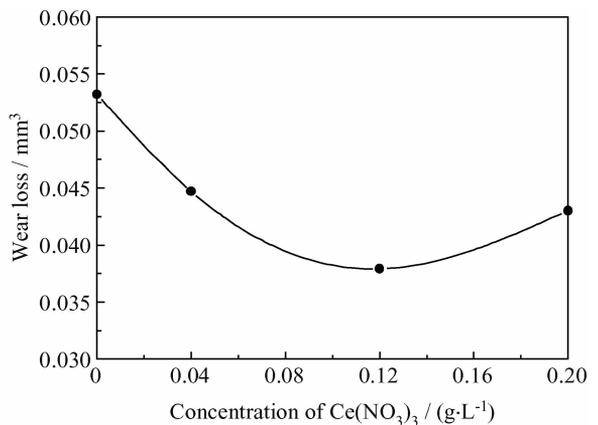


图4 硝酸铈质量浓度对微弧氧化陶瓷膜硬度的影响
Fig. 4 Effects of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ concentration on the hardness of ceramic coatings

后, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的含量有所增加, 陶瓷膜的硬度均高于未加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 所制备膜层硬度。由图2可知, 加入不同质量浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 对所制备膜层的孔隙率影响很大, 当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 质量浓度为 0.12 g/L 时, 膜层表面更加平整致密, 因此, 该质



(a) Friction coefficient



(b) Wear loss

图5 硝酸铈质量浓度对陶瓷膜摩擦特性的影响

Fig. 5 Effects of the $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ concentration on wear resistance of the ceramic coatings

3 结论

(1) 在 7075 铝合金微弧氧化过程中, 随着电解液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 质量浓度在 0~0.2 g/L 的逐渐增加, 所制备陶瓷膜的厚度呈现先增大后减小的趋势。当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 质量浓度为 0.12 g/L 时, 陶瓷膜的厚度达到最大, 比未加入稀土盐时制备的陶瓷膜厚度增长了约 1.4 倍。

(2) 7075 铝合金微弧氧化膜层主要是由

量浓度下制备的膜层硬度达到最高。

2.5 陶瓷膜的耐磨性

在电解液中加入添加剂是改善微弧氧化陶瓷膜耐磨性的有效途径之一, 稀土盐硝酸铈质量浓度对微弧氧化膜耐磨性的影响如图5所示。

由图5可知, 陶瓷膜的摩擦因数受电解液中加入硝酸铈质量浓度的影响较大, 加入硝酸铈后制备的陶瓷膜的摩擦因数均小于未加入硝酸铈所制备膜层的摩擦因数, 当硝酸铈的质量浓度为 0.12 g/L 时, 所得膜层的摩擦因数最小, 在 0.3~0.4 之间浮动。在相同的摩擦条件下, 陶瓷膜的磨损量随着硝酸铈质量浓度的增加呈现先减小后增加的趋势, 且加入硝酸铈所制备膜层的磨损量均小于未添加硝酸铈时的磨损量, 稀土盐添加剂的加入明显提高了陶瓷膜的耐磨性, 这可能是因为硝酸铈的加入改善了基体表面放电火花状态, 膜层表面粗糙度降低, 基体 Al 元素的微等离子体热化学氧化反应更加均匀充分, 膜层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对含量有所增加, 膜层更加致密, 硬度提高。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成的, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量较少, 加入稀土盐添加剂并不会改变氧化膜的相组成, 但各相的相对含量不同。

(3) 电解液中加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 添加剂可显著促进膜层增厚, 改善膜层的致密性, 提高其硬度和耐磨性, 从而提高 7075 铝合金的耐磨性。

参考文献

- [1] 刘耀辉, 李颂. 微弧氧化技术国内外研究进展 [J]. 材料保护, 2005, 38(6): 36-40.

- Liu Y H, Li S. Progress on micro-arc oxidation technology at home and abroad [J]. *Materials Protection*, 2005, 38 (6): 36-40 (in Chinese).
- [2] 黄伯云. 我国有色金属材料现状及发展战略 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(S1): 122-127.
Huang B Y. The status and development strategy of China's non-ferrous materials [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous*, 2004, 14(S1): 122-127 (in Chinese).
- [3] Erarslan Y. Wear performance of in-situ aluminum matrix composite after micro-arc oxidation [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(2): 347-352.
- [4] Liu W H, Liu W B, Bao A. Microstructure and properties of ceramic coatings on 7N01 aluminum alloy by micro-arc oxidation [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 27: 828-832.
- [5] Harvey T G. Cerium-based conversion coatings on aluminum alloys: a process review [J]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2013, 48(4): 248-269.
- [6] Dhakar B M, Dwivedi D K, Sharma S P. Studies on remelting of tungsten carbide and rare earth modified nickel base alloy composite coating [J]. 2012, 28(1): 73-80.
- [7] Dabala M, Brunelli K, Napolitani E, et al. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 172(2/3): 227-232.
- [8] 成旦红. 稀土元素在金属电沉积中的应用 [J]. *电镀与涂饰*, 1995, 14(1): 40-47.
Cheng D H. Application of rare earth elements in metal electrodeposition [J]. *Electroplating & Finishing*, 1995, 14(1): 40-47 (in Chinese).
- [9] Rudnev V S, Yarovaya T P, Boguta D L, et al. Effect of the polyphosphate/Me molar ratio in an aqueous electrolyte on the composition of anodic-spark layers at aluminum alloys [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2000, 36 (12): 1291-5.
- [10] Rudnev V S, Yarovaya T P, Boguta D L, et al. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coatings on aluminum and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 497(1/2): 150-158.
- [11] 蔡景顺, 曹发和, 常林荣, 等. Ce改性AZ91的微弧氧化膜制备及其耐蚀性能 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2011, 45(11): 2055-62.
Cai J S, Cao F H, Chang L R. The study of microarc oxidation coating on AZ91 modified by cerium and its corrosion resistance [J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2011, 45(11): 2055-62 (in Chinese).
- [12] Li H X, Rudnev V S, Zheng X H, et al. Characterization of Al_2O_3 ceramic coatings on 6063 aluminum alloy prepared in borate electrolytes by micro-arc oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 462: 99-102.
- [13] Bai A, Chen Z J. Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(14): 1956-63.
- [14] Wu H H, Wang J B, Long B Y, et al. Ultra-hard ceramic coatings fabricated through micro-arc oxidation on aluminum alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(5): 1545-52.

作者地址: 广西桂林市七星区金鸡路1号 541004
桂林电子科技大学花江校区材料科学与工程学院
Tel: (0773) 2293 665
E-mail: hskphil@163.com

(责任编辑: 黄艳斐)