

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190213002

TiO₂ 纳米粒子对铝锂合金微弧氧化膜结构及性能的影响

于娟¹, 汪杰², 贺崇², 史浩伯², 刘建华², 于美²

(1. 北京航空材料研究院 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095; 2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 为改善微弧氧化膜层的耐蚀性及力学性能, 向电解液中添加 TiO₂ 纳米粒子后对 2297 铝锂合金进行了微弧氧化。利用 SEM、XRD、EDS、辉光放电表征技术及电化学测试技术, 分析了 TiO₂ 纳米粒子对微弧氧化膜结构、力学性能及耐蚀性的影响。结果表明: 添加 TiO₂ 纳米粒子后, 微弧氧化膜层变得平坦致密。随着 TiO₂ 纳米粒子添加量的提高, 膜层表面放电通道的孔径逐渐减小, 数量逐渐增多。TiO₂ 纳米粒子会抑制熔融 Al₂O₃ 与电解液中 SiO₃²⁻ 的接触, 所以膜层中 Si 元素的含量随 TiO₂ 纳米粒子添加量的增加而逐渐下降(原子数分数从初始的 10.27% 下降到了 3.10%)。显微硬度测试结果表明, TiO₂ 纳米粒子的引入增加了膜层的致密度及平整度, 所以膜层的硬度得到了提升(添加 1 g/L TiO₂ 纳米粒子后硬度提高了 15%)。电化学测试结果显示, 当微弧氧化的其它条件相同时, TiO₂ 纳米粒子的适量添加会提升膜层的耐蚀性, 但过量添加时, 由于膜层放电通道数量的增多等原因, 其耐蚀性下降。

关键词: 2297 铝锂合金; 微弧氧化; TiO₂ 纳米粒子; 耐蚀性

中图分类号: TG174.453

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0036-09

Effects of Nano-TiO₂ Particles on Structure and Properties of Micro-arc Oxidation Film on Al-Li Alloy

YU Juan¹, WANG Jie², HE Chong², SHI Haobo², LIU Jianhua², YU Mei²

(1. Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Applications, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: To improve the corrosion resistance and mechanical properties of micro-arc oxidation film, 2297 Al-Li alloy was treated by micro-arc oxidation after adding TiO₂ nanoparticles into electrolyte. The effects of TiO₂ nanoparticles on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of micro-arc oxidation film were studied by means of SEM, XRD, EDS, glow discharge and electrochemical test techniques. Results show that micro-arc oxidation film becomes flat and dense after addition of TiO₂ nanoparticles. With the increase of the amount of TiO₂ nanoparticles, pore size of discharge channel decreases and the number of discharge channel increases. TiO₂ nanoparticles can inhibit the contact of molten Al₂O₃ with SiO₃²⁻ in the electrolyte and therefore, the content of Si element in the film decreases (from initial 10.27 at.% to 3.10 at.%) as increasing TiO₂ nanoparticles additive amount. Results of micro-hardness test show that the hardness of the film is improved because the introduction of TiO₂ nanoparticles increases the compactness of the film. Micro-hardness increases by 15% after adding TiO₂ nanoparticles by 1 g/L. The appropriate addition of TiO₂ nanoparticles can improve the corrosion resistance of the film under the same micro-arc oxidation conditions, but the excessive addition will lead to the decrease of the corrosion resistance of the film due to the increase of the number of discharge channels.

Keywords: 2297 Al-Li alloy; micro-arc oxidation; TiO₂ nanoparticles; corrosion resistance

收稿日期: 2019-02-13; 修回日期: 2019-07-13

通信作者: 于美(1981—), 女(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 腐蚀科学与防护技术; E-mail: yumei@buaa.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(21371019); 北京自然科学基金(2172032)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (21371019) and Beijing Natural Science Foundation (2172032)

引用格式: 于娟, 汪杰, 贺崇, 等. TiO₂ 纳米粒子对铝锂合金微弧氧化膜结构及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 36-44.

YU J, WANG J, HE C, et al. Effects of TiO₂ particles on structure and properties of micro-arc oxidation film on Al-Li alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 36-44.

0 引言

铝合金由于具有比强度高和耐损伤性能优异等优势而被广泛应用于航空航天领域^[1-3]。20世纪90年代, 研究人员开发的第三代铝锂合金性能有了极大的改善, 从而成为了航空工业中首选的金属结构材料^[4-7]。为进一步提高铝锂合金的应用范围, 需要对其表面进行处理以提高其综合性能。

微弧氧化是一种能在合金表面制备出硬度高、耐蚀性好膜层的表面处理工艺, 能改善材料表面的耐蚀性及耐磨性。微弧氧化成膜过程中, 合金基体会和电解液发生复杂的化学、等离子反应, 所以电解液成分的变化对最终膜层的结构及性能有着显著的影响。因此, 调整电解液成分有望改善微弧氧化膜层的结构及性能。国内外学者在电解液添加剂对微弧氧化膜结构及性能影响方面做了大量的研究工作。其中, 董海荣等^[8]研究表明, 向 AZ91D 镁合金微弧氧化电解液中添加氟化物能提高膜层的孔隙率及厚度, 且在膜层中形成了有利于改善耐蚀性的化合物, 从而膜层的耐蚀性得到了提升。Han 等^[9]向 AZ91 镁合金微弧氧化电解液中添加了 Y₂O₃ 纳米粒子, 最终结果显示膜层的耐蚀性相对于未添加情况而言有了明显的提升。Zhang 等^[10]以 Na₂Cu-EDTA 为铜源, 在 Ti 微弧氧化膜层中并入了铜, 发现由于外电场边缘效应影响了带负电 Cu-EDTA 的电迁移, 铜在试样边缘处主要以 CuO 形式存在, 而在试样中心部位主要以 Cu₂O 形式存在。Lou 等^[11]研究了 MoS₂ 纳米颗粒的并入对镁合金微弧氧化膜耐蚀性及机械性能的影响, 发现 MoS₂ 的并入抑制了 MgAl₂O₄ 的生成且促进了 MgO 的生成; MoS₂ 的少量添加有利于提升膜层短期抗腐蚀性和耐磨性, 但过量添加后由于膜层中出现了 MoS₂ 纳米颗粒的偏析, 膜层的机械性能降低。同时, 从 Shin 等^[12]报道中可以发现, 向电解液中添加少量 Ag 纳米粒子 (0.1 g/L) 后, 纯钛微弧氧化膜层的生物响应性也能得到较好的改善。TiO₂ 纳米粒子在光催化、太阳能电池、化工及海洋工业、生物医疗等领域有着广泛的应用^[13-15]且 TiO₂ 纳米粒子能提高微弧氧化膜层在中性或酸性溶液中的稳定性^[16], 有助于低孔隙率膜层的形成^[17]; 嵌入到氧化铝膜层中后能提升膜层的硬度、磨损性能及耐蚀性能^[18],

从而也常被用作微弧氧化电解液的添加剂。Liang 等^[16]研究表明, 向 AM60B 镁合金微弧氧化电解液中添加 TiO₂ 溶胶后, 所获得的膜层表面更加均匀且耐蚀性更加优异。Li 等^[17]及 Bahramian 等^[19]对能优化膜层性能的 TiO₂ 纳米粒子含量进行了研究, 结果显示 7075 铝合金在添加量为 1~4 g/L 时膜层的耐蚀性及机械性能均显著提高; 而 6063 铝合金在添加量为 3.2 g/L 时, 膜层表面光滑致密且耐磨性能优异。

由上可知, 向电解液中添加 TiO₂ 是改善微弧氧化膜层性能的有效途径。文中向 2297 铝锂合金碱性硅酸钠电解液中添加不同浓度的 TiO₂ 纳米粒子, 随后进行微弧氧化, 研究 TiO₂ 纳米粒子的添加对 2297 铝锂合金微弧氧化膜层表面形貌及元素分布的影响; 并对微弧氧化后的试样进行动电位极化测试及显微硬度测试, 研究 TiO₂ 纳米粒子的添加对微弧氧化膜层耐蚀性及显微硬度的影响, 旨在为优化微弧氧化膜层的制备工艺, 改善微弧氧化膜层的结构及性能, 为微弧氧化技术在新型合金中的推广应用提供理论基础和数据支撑。

1 试验

1.1 试验材料

试验所用材料为西南铝业(中国)提供的 2297 铝锂合金挤压厚板, 其化学成分如表 1 所示。

表 1 2297 铝锂合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 2297 Al-Li alloy (w%)					
Element	Li	Cu	Mg	Mn	Al
Content	1.53	2.97	0.03	0.29	Bal.
Element	Zr	Fe	Si	Ti	
Content	0.11	0.028	0.024	0.012	

1.2 微弧氧化膜层的制备

利用线切割机切取微弧氧化试样, 尺寸为 50 mm×50 mm×2 mm(长×宽×厚), 采用 320、600 和 1000 号这 3 种型号的碳化硅砂纸依次打磨, 然后用去离子水冲洗并用吹风机吹干待用。微弧氧化过程在尺寸为 φ 300 mm×300 mm 的圆柱形不锈钢槽体中进行, 槽体和试样分别为阴、阳极, 所用电解液成分为 Na₂SiO₃·9H₂O (10 g/L) + NaOH (1 g/L) + TiO₂ 纳米粒子 (1、5、7.5 和 10 g/L), 体积为 10 L。试验中电流设为 50 mA·cm⁻², 占空

比设为 30%，频率设为 300 Hz，氧化时间设为 40 min。微弧氧化完成后立即取出试样，用去离子水冲洗并吹干。

1.3 微弧氧化膜层的组织表征与性能测试

微弧氧化完成后，对试样进行裁剪、喷金，使用 JSM-7500 场发射扫描电镜观察微弧氧化膜层的表面微观形貌，并用自带的能谱仪对膜层表面的化学成分进行表征。使用 GD-Profiler 2 辉光放电测试仪对膜层深度方向的化学成分进行表征，测试功率为 40 W，压力为 700 Pa。使用 Image J 软件对 1000 倍的膜层表面 SEM 图进行分析，从中选取 50 个放电通道，对其孔径进行测量后取平均值作为放电通道的平均孔径；放电通道数量的确定即对膜层表面的孔洞进行计数。

采用恒-FM800 显微维氏硬度计测量膜层的显微硬度，载荷为 200 g，加载时间为 15 s。使用 D\MAX-2500 X 射线衍射仪对膜层进行物相分析，扫描范围为 20°~80°，步长为 0.01°，扫描速度为 1°/min。动电位极化所用设备为 CHI660E 电化学工作站，电解液为质量分数 3.5% 的中性 NaCl 溶液。在开路电位稳定后进行动电位极化，扫描范围为 -0.9~0.5 V，扫描速度为 1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米粒子对微弧氧化过程电压和时间的影响

微弧氧化初始阶段为典型的阳极氧化过程，该阶段的导电方式主要为离子导电^[20]。在恒电流阳极氧化过程中，阴、阳极间电场强度为恒定值，所以阳极电压会随膜层的生长而线性增长。在阳极氧化过程中，氧化膜中的电子会迁移至氧化物的导带中并在电场的作用下积累，随后由于碰撞电离而雪崩。当雪崩电流达到某一临界值时，氧化物膜层就会被击穿。膜层被击穿后，电子导电成为微弧氧化过程中的主要导电方式，所以电压值随时间的延长基本维持恒定。

图 1 所示为不同 TiO₂ 纳米粒子添加量下微弧氧化过程中电压随时间的变化曲线，由图 1 可见，未添加与添加 TiO₂ 纳米粒子后电压随时间的变化曲线均可分为阳极氧化及微弧放电两个阶段。氧化后期的电压值在添加 TiO₂ 纳米粒子后出现了轻微的变化，这可能是因为 TiO₂ 纳米粒子的

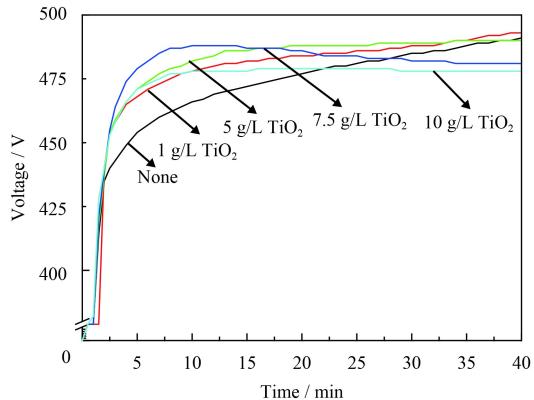


图 1 不同 TiO₂ 纳米粒子添加量下的电压-时间曲线

Fig.1 Voltage-time curves with different amounts of TiO₂ nanoparticles

添加改变了电解液的电导率，从而影响了微弧放电过程。这一现象与 BAHRAMIAN 等^[19]及 Arrabal 等^[21]的试验结果相一致。

2.2 微弧氧化膜层的物相分析

对合金基体、TiO₂ 纳米粒子、含 TiO₂ 纳米粒子 (10 g/L) 及不含 TiO₂ 纳米粒子的微弧氧化膜层进行 X 射线衍射分析，结果如图 2 所示。微弧放电过程中，通过放电通道向外迁移的 Al³⁺与向内迁移的 O²⁻或 OH⁻发生等离子热化学反应生成了熔融 Al₂O₃，随后在高压气体作用下向外喷射并与电解液接触后快速冷却形成固态 γ-Al₂O₃，在随后的高温氧化过程中，γ-Al₂O₃ 也会转变为 α-Al₂O₃。然而在 X 射线衍射谱中未出现 α-Al₂O₃ 衍射峰，其原因可能在于所用 2297 铝锂合金基体中含有较高含量的 Cu(2.97%)。

文献 [22] 中表明，合金基体中的 Cu、Zn、

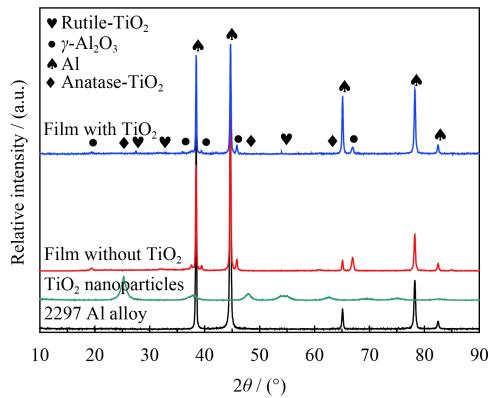


图 2 微弧氧化膜层、铝合金基体和 TiO₂ 纳米粒子的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of micro-arc oxidation film, Al₂O₃ alloy matrix and TiO₂ nanoparticles

Mg 等元素的含量会显著影响微弧氧化时 Al₂O₃ 的相转变过程; 当合金基体中 Cu、Zn、Mg 等元素含量较高时, α -Al₂O₃ 的含量较低。因此, 由于文中所用基体材料中含有较多能抑制 α -Al₂O₃ 生成的 Cu 元素, 导致最终膜层中 α -Al₂O₃ 的含量较低, 低于 X 射线的检测限, 所以未被检测到。TiO₂ 纳米粒子本身为锐钛矿相, 而添加了 TiO₂ 纳米粒子的膜层中出现了金红石相 TiO₂, 这表明在微弧放电过程中, TiO₂ 纳米粒子不仅成功进入到膜层中而且发生了相转变, 由锐钛矿相 TiO₂ 转变为了高温时更稳定的金红石相 TiO₂^[23]。

2.3 TiO₂ 纳米粒子对微弧氧化膜层表面形貌的影响

图 3(a) 所示为未添加 TiO₂ 纳米粒子时微弧氧化膜层的表面形貌, 从图 3 中可以看出, 膜层表面存在许多类似“火山口”的孔洞, 孔洞周围为圆饼状烧结区域, 在距孔洞较远处存在较多的粗糙区域。微弧氧化过程中电压超过膜层的击穿电压

后, 膜层被击穿, 内部形成放电通道, 膜层表面处形成的 O²⁻ 以及电解液中的 OH⁻ 会通过放电通道扩散至基体处并和基体处的 Al³⁺ 反应最终形成熔融 Al₂O₃。在放电通道中高压气体的作用下, 熔融 Al₂O₃ 会从放电通道中喷出, 在膜层表面留下类似“火山口”的孔洞。从放电通道中喷出的熔融 Al₂O₃ 在与电解液接触后快速凝固形成圆饼状区域, 或与电解液中的 SiO₃²⁻ 发生反应, 随后快速冷却形成富硅粗糙区域(如 3Al₂O₃·2SiO₂ 相等), 分布在距放电通道孔洞较远处。所形成的富硅相可能由于含量较少(低于 X 射线的检测限)或为非晶态的原因, 在上述 X 射线衍射谱中未出现相应的衍射峰。富硅粗糙区域与氧化铝之间存在一定的间隙, 需要更高的电压/电场强度才能够击穿, 所以在硅富集的区域不易产生新的放电通道。

图 3(b)~图 3(d) 所示为电解液中添加 TiO₂ 纳米粒子后形成的微弧氧化膜层的表面形貌。可以看出, 在添加 1 g/L 的 TiO₂ 纳米粒子后, 微弧氧化膜层的表面形貌未发生明显的改变, 这可能是

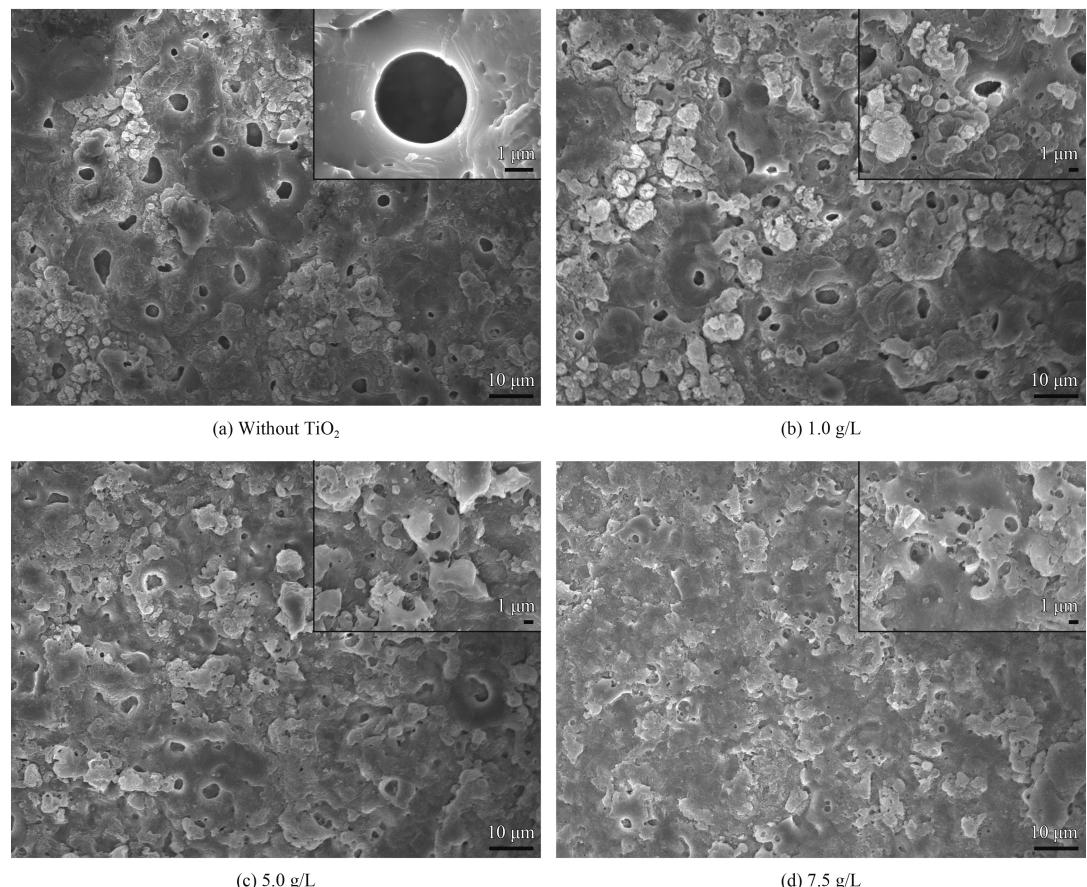


图 3 不同 TiO₂ 纳米粒子添加量下微弧氧化膜层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of micro-arc oxidation film with different amount of TiO₂ nanoparticles

由于 TiO_2 纳米粒子的添加量较少，不足以引起膜层表面形貌的显著改变；当添加量为 5 g/L 时，膜层表面孔洞孔径有所下降，同时出现了部分平坦区域，膜层变得致密；当添加量较高时 ($\geq 7.5 \text{ g/L}$)，膜层表面的孔洞孔径显著减小，粗糙区域也变得较为平滑，膜层的致密度显著提高。在微弧氧化过程中，分散在电解液中表面带负电的 TiO_2 纳米粒子在电场力和机械搅拌力的作用下首先吸附在阳极表面，并与阳极试样间形成了强烈的电场^[19]。随后在微弧放电过程中， TiO_2 纳米粒子参与了反应并填充了部分放电孔洞，所以膜层表面孔洞尺寸随 TiO_2 纳米粒子添加量的升高而减小。然而，虽然 TiO_2 在常温下是不导电的，但在高温时，由于失去部分氧原子，形成缺陷中心，从而在内部产生导电空位，使得其导电性能大为提高^[24]，导致微弧氧化膜层中的电场分布发生了很大变化。此时，富硅的粗糙区域在电场的作用下也会被击穿，所以随着 TiO_2 纳米粒子添加量的提高，膜层

表面的粗糙区域逐渐消失，膜层变得光滑平整。

图 4 所示为不同 TiO_2 纳米粒子添加量下膜层表面放电通道的孔径及数量统计图(统计区域的样品面积为 0.011 mm^2)。由图 4 可见，相比于未添加情况而言，添加 1 g/L TiO_2 纳米粒子后，膜层表面放电通道的平均孔径略微降低，数量略微升高。其原因为，吸附在阳极表面的 TiO_2 纳米粒子能改变吸附在膜层表面上气泡的表面张力，减小其与阳极表面的接触角^[25-26]，使得气泡中气体等离子放电弧尺寸减小，从而减小了放电通道的孔径。另一方面，微弧放电过程中一部分 TiO_2 纳米粒子会进入到放电通道中并覆盖在放电通道孔壁上，导致放电通道的孔径进一步减小。同时，一部分 TiO_2 纳米粒子会随熔融的 Al_2O_3 堆积在孔洞周围^[27]，随后冷却形成膜层。由于 TiO_2 纳米粒子在微弧放电过程中为导电粒子，所以含有 TiO_2 纳米粒子的位置容易被击穿，膜层表面放电通道的数量相比于未添加情况而言有所增多。

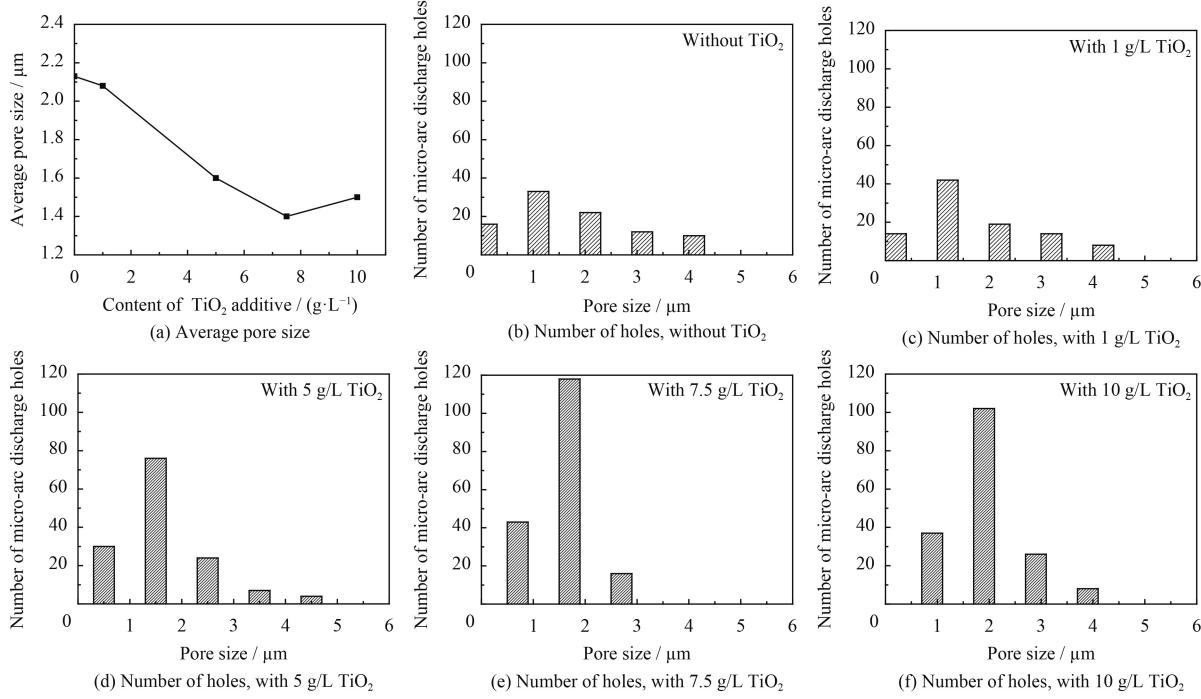


图 4 放电通道的尺寸及数量随 TiO_2 纳米粒子添加量的变化

Fig.4 Average pore size and number of discharge channels varied with the content of TiO_2 nanoparticles

随着添加量的提高 (5 g/L \rightarrow 7.5 g/L)，覆盖在放电通道孔壁上的及并入到膜层中的 TiO_2 纳米粒子的含量均增多，所以膜层表面放电通道的孔径逐渐下降，数量逐渐增多。然而，当添加量达到 10 g/L 时，膜层表面一些放电通道由于尺寸过小而无法统计，故进行了忽略，所以相比于添加量

为 7.5 g/L 的情况而言，膜层表面放电通道的平均孔径略微升高，数量略微降低。

2.4 TiO_2 纳米粒子对微弧氧化膜层中元素分布影响

表 2 所示为不同 TiO_2 纳米粒子添加量下膜层中 Ti、Si、O、Al 元素的含量。从表 2 中可以看

出, 随着添加量的提高, 膜层中 Ti 元素的含量(体积分数, 下同)逐渐升高, 原子数分数从 0.03% (1 g/L TiO₂) 升高到了 0.33%(10 g/L TiO₂); Si 元素的含量逐渐下降, 原子数分数从 9.20%(1 g/L TiO₂) 下降到了 3.10% (10 g/L TiO₂)。图 5 所示为 10 g/L 的 TiO₂ 纳米粒子添加量下微弧氧化膜层的局部元素分布图, 从图 5 中可以看出, Si、Ti 元素在膜层表面分布较为均匀, 未出现明显的偏聚现象。这表明在微弧氧化过程中, SiO₃²⁻ 和 TiO₂ 都均匀地并入到了微弧氧化膜中。

微弧氧化过程中, 阳极局部瞬时温度能达到 10⁴ K, 远高于 SiO₃²⁻ 和 Al₂O₃ 发生化学反应及锐钛矿相 TiO₂ 发生相转变所需要的温度(分别约为 1300 °C^[28] 和 1200~1900 °C^[29]), 所以 SiO₃²⁻ 和 Al₂O₃、锐钛矿相 TiO₂ 均会发生化学反应或相转

变生成相应的稳定相。反应的热、动力学参数如表 3 所示^[29-30], 由表 3 可知, TiO₂ 相变所需要的活化能较小, 所以相变的速率较快, 在短时间内进入到膜层中的大量 TiO₂ 发生相变。随着 TiO₂ 纳米粒子添加量的提高, 进入到膜层中 TiO₂ 的含量增加, 所以膜层中 Ti 元素的含量逐渐增多。由于 TiO₂ 纳米粒子会抑制熔融 Al₂O₃ 与 SiO₃²⁻ 的接触^[19], 即抑制了 SiO₃²⁻ 进入膜层, 所以添加 TiO₂ 纳米粒子后膜层中 Si 元素的含量降低, 且随着添加量的提高, 抑制效果增加, 膜层中 Si 元素的含量逐渐降低。由于所添加的 TiO₂ 纳米粒子的尺寸较小(5~10 nm), 经过搅拌后能均匀分布在电解液中, 所以最终膜层中 Ti 元素的分布较为均匀。并且由于 TiO₂ 纳米粒子的并入, 膜层表面未大量形成由 SiO₃²⁻ 和熔融 Al₂O₃ 反应形成的粗糙区域, 所

表 2 微弧氧化膜层中各元素含量

Table 2 Contents of elements in micro-arc oxidation film

TiO ₂ additive content / (g·L ⁻¹)	Ti (w%/ a%)	Si (w%/ a%)	O (w%/ a%)	Al (w%/ a%)
0	0/0	14.34/10.27	50.65/63.65	35.01/26.09
1	0.07/0.03	12.98/9.20	52.50/65.35	34.45/25.42
5	0.16/0.07	7.90/5.66	50.21/63.15	41.74/31.12
7.5	0.48/0.20	4.45/3.18	50.82/63.72	44.25/32.90
10	0.78/0.33	4.33/3.10	50.32/63.31	44.58/33.26

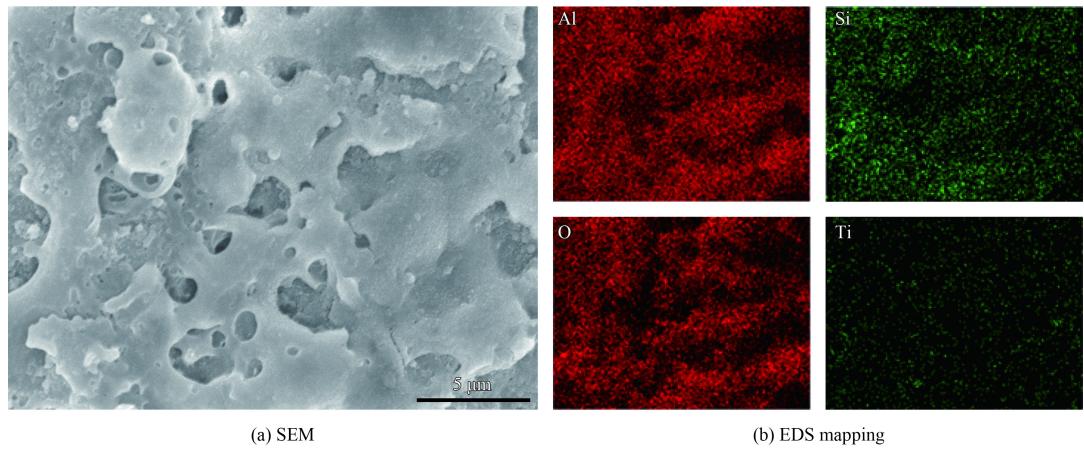
图 5 10 g/L 的 TiO₂ 纳米粒子添加量下微弧氧化膜层表面的元素分布Fig.5 Surface element distribution of micro-arc oxidation film after adding 10 g/L TiO₂ nanoparticles

表 3 化学反应的热、动力学参数

Table 3 Thermal and kinetic parameters of chemical reaction

Chemical reaction	Reaction activation energy / (kJ·mol ⁻¹)	Gibbs free energy / (kJ·mol ⁻¹)
2SiO ₂ +3Al ₂ O ₃ →3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	500~1200 ^[30]	20688~29.32T ^[30]
Anatase-TiO ₂ →Rutile-TiO ₂	63.444±0.391 ^[29]	Spontaneous occurrence at high temperature

以也不存在 Si 元素的偏聚区域。

图 6 所示为未添加与添加 1 g/L TiO₂ 纳米粒子后微弧氧化膜层的辉光放电测试结果。可以看出, 靠近膜层表面的区域 O 的含量显著高于 Al, 沿膜层向内, Al 含量逐渐增加, O 含量逐渐减小, 直至基本为 Al 元素, O 含量变为零。其原因在于微弧氧化过程中铝元素的氧化, 导致 O 含量升高, 生成氧化膜。沿膜层向内, Si 元素的含量逐渐减小, 近膜层表面含量约为 10.1%, 这进一步说明, 微弧氧化过程中电解液中的 SiO₃²⁻ 成功进入到了膜层中。相比之下, 膜层中 Ti 的含量最少, 仅有 0.2% 左右。微弧氧化膜又可分为两个区域(图中标识为 I、II), 靠近表面的区域 I 为疏松多孔层, Al、O 元素含量产生波动可能是由于该处孔洞所致。区域 II 相对于区域 I 更加致密, Al 和 O 的含量保持相对稳定。未添加 TiO₂ 纳米粒子时, 膜厚约为 7 μm, 添加 1 g/L TiO₂ 纳米粒子后膜厚增加至 10 μm 左右。

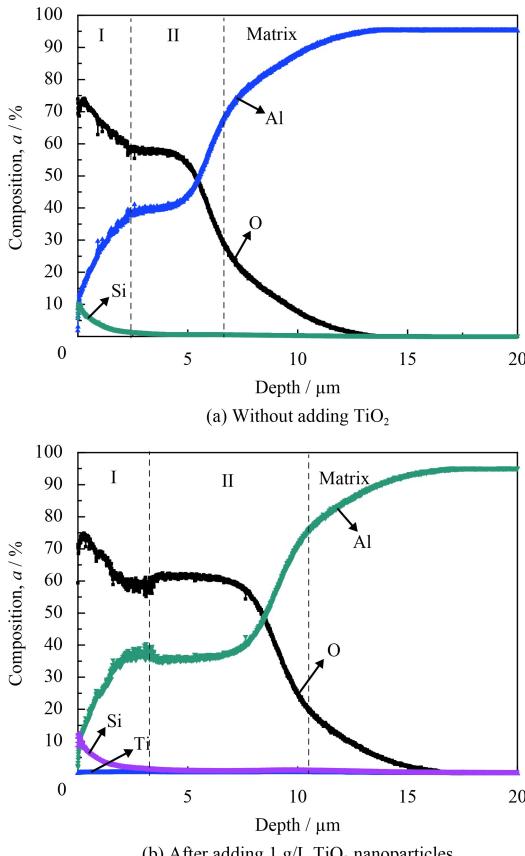


图 6 微弧氧化膜层辉光放电结果

Fig.6 Glow discharge results of micro-arc oxidation film

2.5 TiO₂ 纳米粒子对微弧氧化膜层耐蚀性的影响

图 7 所示为不同 TiO₂ 纳米粒子添加量下微弧氧化膜层的动电位极化曲线, 通过 Tafel 拟合可知, 添加量为 1、5、7.5 和 10 g/L 时, 腐蚀电流密度分别为 5.2×10^{-7} 、 3.0×10^{-6} 、 1.3×10^{-5} 和 $2.2 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而无添加时膜层的腐蚀电流密度为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由此可见, 在试验所选添加量情况下, 添加量为 1 g/L 时, 微弧氧化膜层的耐蚀性得到了显著的改善。这主要是因为此时微弧氧化膜层表面放电通道的孔径相比于未添加的膜层而言有所减小, 膜层的致密度提高, 所以膜层的耐蚀性提升。但随着添加量的升高(5、7.5 和 10 g/L), 放电通道的数量增多, 侵蚀性粒子渗透通道变多, 对膜层的耐蚀性起到了不利的影响^[27, 31]。

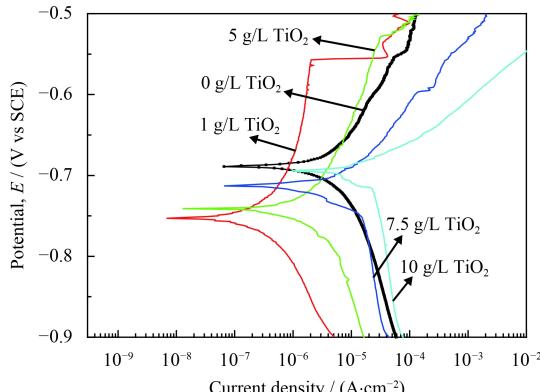


图 7 不同 TiO₂ 纳米粒子添加量下微弧氧化膜层的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of micro-arc oxidation film with different amounts of TiO₂ nanoparticles

2.6 TiO₂ 纳米粒子对微弧氧化膜层硬度的影响

在微弧氧化过程中添加 TiO₂ 纳米粒子, 研究 TiO₂ 纳米粒子的添加量(1 g/L)对最终膜层显微硬度的影响。由硬度测试结果可知, 添加 TiO₂ 纳米粒子后膜层的显微硬度为 348.25 HV, 相比于未添加情况(302.71 HV)而言有所提高, 提高幅度约为 15%。在微弧氧化过程中, TiO₂ 不仅减小了吸附在膜层表面气体的接触角, 而且进入到了放电通道中并覆盖在放电通道内壁, 使得放电通道的孔径减小, 膜层的致密度提高; 并且, 膜层中 TiO₂ 的加入减小了富硅粗糙区域的面积, 膜层变得光滑平整, 所以在添加 TiO₂ 纳米粒子后微弧氧化膜层的显微硬度得到了提升。

3 结 论

对添加 TiO₂ 纳米粒子 (1、5、7.5 和 10 g/L) 后的 2297 铝锂合金微弧氧化膜层的结构、硬度及耐蚀性进行了分析, 研究了 TiO₂ 纳米粒子的添加对微弧氧化膜层结构、硬度及耐蚀性的影响。主要结论如下:

(1) TiO₂ 纳米粒子的添加增加了电解液的导电性, 影响了微弧放电过程, 所以微弧氧化后期的电压值在添加 TiO₂ 纳米粒子后发生了轻微的变化。

(2) 在低添加量下 (1 g/L), 膜层的表面形貌与未添加时的膜层类似, 但随着添加量的继续提高 (5 g/L→7.5 g/L→10 g/L), 膜层的表面形貌发生了变化, “火山口”形貌逐渐消失, 粗糙区域变得平滑, 膜层逐渐致密。由于膜层中含 TiO₂ 的位置易于被击穿, 所以膜层表面放电通道的数量有所提高。

(3) TiO₂ 纳米粒子的添加使得膜层变得光滑, 膜层更加致密, 所以膜层的硬度得到了提升, 添加 1 g/L TiO₂ 后硬度提高了 15%。

(4) 适量添加 TiO₂ 纳米粒子后, 膜层表面放电通道的孔径减小, 膜层的致密度提高, 所以膜层的耐蚀性得到了改善。但随着添加量的提高, 对膜层耐蚀性不利的放电通道的数量显著增加, 膜层的耐蚀性有所降低。

参考文献

- [1] WANG Y M, JIANG B L, LEI T Q, et al. Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(1): 82-89.
- [2] SUNDARARAJAN G, RAMA K L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 167(2-3): 269-277.
- [3] DUNLEAVY C S, GOLOSNOY I O, Curran J A, et al. Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(22): 3410-3419.
- [4] YANG W B, LI Q B, XIAO Q, et al. Improvement of corrosion protective performance of organic coating on low carbon steel by PEO pretreatment[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 260-266.
- [5] WANG Y L, WANG M, ZHOU M, et al. Characterization of graphite containing ceramic coating prepared on carbon steel by plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 271-272: 46-49.
- [6] LU X, MOHEDANO M, BLAWERT C, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions-A review[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 1165-1182.
- [7] FLORJANCZYK Z, MARCINEK M, WIECZOREK W, et al. Review of PEO based composite polymer electrolytes[J]. Polish Journal of Chemistry, 2004, 78(9): 1279-1304.
- [8] 董海荣, 马颖, 王晟, 等. 氟化钾对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的生长及微观结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(1): 249-254.
- DONG H R, MA Y, WANG S, et al. Effect of potassium fluoride on growth and microstructure of micro-arc oxidation film on AZ91D magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(1): 249-254 (in Chinese).
- [9] HAN B. Plasma-electrolytic-oxidation coating containing Y₂O₃ nanoparticles on AZ91 magnesium alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13: 5681-5697.
- [10] ZHANG X X, ZHUO P, LU X Q, et al. Microstructural evolution and biological performance of Cu-incorporated TiO₂ coating fabricated through one-step micro-arc oxidation[J]. Applied Surface Science, 2019: 144766.
- [11] LOU S, LEE W, TSENG, et al. Mechanical property and corrosion resistance evaluation of AZ31 magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation treatment: Effect of MoS₂, particle addition[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 350: 13-822.
- [12] SHIN K R, KIM Y S, KIM G W, et al. Effects of concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Surface Science, 2015, 347: 574-582.
- [13] DODD A, MCKINLEY A, TSUZUKI T, et al. Optical and photocatalytic properties of nanoparticulate (TiO₂)_x(ZnO)_{1-x} powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(2): L17-L21.
- [14] ZHANG L, XIE A J, SHEN Y H, et al. Preparation of TiO₂ films by layer-by-layer assembly and their application in solar cell[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(2): 579-583.
- [15] ALHAZAA A N, KHAN T I. Diffusion bonding of Al7075 to Ti6Al4V using Cu coatings and Sn-3.6Ag-1Cu interlayers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494(1-2): 351-358.
- [16] LIANG J, HU L T, HAO J C. Preparation and characteriza-

- tion of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. *China Surface Engineering*, 2007, 52(14): 4836-4840.
- [17] LI H X, SONG R G, JI Z G. Effects of nano-additive TiO₂ on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(2): 406-411.
- [18] BIAN H, YANG Y, WANG Y, et al. Preparation of nanostructured alumina-titania composite powders by spray drying, heat treatment and plasma treatment[J]. *Powder Technology*, 2012, 219: 257-263.
- [19] BAHRAMIAN A, RAEISSI K, HAKIMIZAD A. An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 13-26.
- [20] BAJAT J B, VASILIĆ R, STOJADINOVIĆ S, et al. Corrosion stability of oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation of aluminum: optimization of process time[J]. *Corrosion*, 2013, 69(7): 693-702.
- [21] ARRABAL R, MATYKINA E, VIEJO F, et al. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(21): 6937-6942.
- [22] OH Y J, MUN J I, KIM J H. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al₂O₃ coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204(1): 141-148.
- [23] LEROY P, TOURNASSAT C, BIZI M. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, 356(2): 442-453.
- [24] 李泽全, 白晨光, 陈小亮, 等. FFC 工艺中阴极 TiO₂ 的导电性及影响因素分析[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(11): 1323-1326.
- LI Z Q, BAI C G, CHEN X L, et al. Analysis of conductivity and influencing factors of cathode titanium dioxide in FFC process[J]. *Journal of Chongqing University*, 2008,
- 31(11): 1323-1326.
- [25] FAZIO S, GUZMÁN J, COLOMER M T, et al. Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(11): 2171-2176.
- [26] 王平, 伍婷, 李杰, 等. 铝合金微弧氧化膜纳米 TiO₂ 摹杂机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 2: 195-199.
- WANG P, WU T, LI J, et al. Study on doping mechanism of nano-TiO₂ in micro-arc oxidation film of aluminium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 2: 195-199 (in Chinese).
- [27] 王丹丹. TiO₂/ZnO 微纳米材料及核壳结构的制备与光催化性能研究[D]. 辽宁: 长春光学精密机械与物理研究所, 2018.
- WANG D D. Preparation and photocatalytic properties of TiO₂/ZnO micro-nanomaterials and core-shell structures[D]. *Journal of Changchun Institute of Optical Precision Machinery and Physics*, 2018 (in Chinese).
- [28] ANTONIJEVIC M M, PETROVIC M B. Copper corrosion inhibitors[J]. *International Ternational Journal of Electrochemical Science*, 2008, 3: 1-28.
- [29] MEHDIPOUR M, NADERI R, MARKHALI B P. Electrochemical study of effect of the concentration of azole derivatives on corrosion behavior of stainless steel in H₂SO₄[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(11): 1761-1767.
- [30] 张宇, 范伟, 杜海清, 等. 纳米 TiO₂ 添加剂对 ZL101A 铝合金微弧氧化膜耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2017, 4: 77-80.
- ZHANG Y, FAN W, DU H Q, et al. Effect of nano-TiO₂ additive on corrosion resistance of micro-arc oxidation film on ZL101A aluminum alloy[J]. *Materials Protection*, 2017, 4: 77-80 (in Chinese).
- [31] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 低温固相反应合成莫来石的研究[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(sl): 118-122.
- ZHU X W, JIANG D L, TAN S H. Study on synthesis of mullite by solid state reaction at low temperature[J]. *China Powder Science and Technology*, 2000, 6(sl): 118-122 (in Chinese).