

# 铝合金微弧氧化膜纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂机理研究

王 平, 伍 婷, 李 杰, 贾昕昊, 龚成龙, 郭小阳

(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:** 在含有纳米 TiO<sub>2</sub> 的电解液中对铝合金进行微弧氧化处理, 用以研究掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对铝合金微弧氧化成膜机理及性能的影响。利用扫描电镜(SEM)观察微弧氧化膜形貌, 能谱仪(EDS)分析膜层 Ti、Al、O 等元素含量, X 射线衍射仪(XRD)分析相组成, 测定膜厚、硬度和氧化液中 TiO<sub>2</sub> 表面电荷, 建立了掺杂改性模型。结果表明, 加入纳米 TiO<sub>2</sub> 后, 氧化初期电压随 TiO<sub>2</sub> 添加量增加逐渐升高, 5 min 后电压逐渐降低; 氧化膜表面孔洞数量和尺寸减小, 成膜效率、膜层致密度和表面疏松层硬度提高。纳米 TiO<sub>2</sub> 在氧化膜表面均匀分布, 截面不均匀分布。氧化膜主要由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mullite 和少量 Si 组成。

**关键词:** 铝合金; 微弧氧化; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 掺杂机理

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0479-05

微弧氧化技术是一种在铝、镁、钛等有色金属表面原位生成氧化膜的电化学技术, 由于生成的氧化膜具有优良的耐磨、耐蚀等性能而获得广泛的应用。生成的膜层由疏松层(多孔层)、致密层和过渡层组成, 位于膜层表面的疏松层由于多孔导致硬度、耐蚀性等下降。因此, 在一些环境中使用必须将氧化膜表面的多孔层通过抛光去除, 造成膜层浪费和成本增加。为降低疏松层的孔隙率, 提高氧化膜的整体性能, 开始研究在氧化液中对微弧氧化膜掺杂改性来提高疏松层的性能。如在氧化液中添加 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>[1,2]</sup>、K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub><sup>[3,4]</sup> 等可溶性金属盐来提高氧化膜性能。但是这些可溶性金属盐在溶液中以金属酸根负离子参与氧化反应, 在电孤作用下转化形成金属氧化物来实现提高氧化膜性能, 容易受氧化工艺影响<sup>[2]</sup>。为克服这些不足, 开始探索在氧化液中添加陶瓷粉末对微弧氧化膜进行掺杂改性。目前已开展的研究工作有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5,6]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[7-10]</sup> 粉末对镁合金微弧氧化膜性能的影响研究。结果发现添加适量的 TiO<sub>2</sub> 可影响陶瓷膜表面孔隙率、疏松层致密度和膜层硬度及耐蚀性<sup>[7-10]</sup>。

ZL108 由于高含硅而具有优良的铸造、耐热等性能, 广泛用于铸造各种产品。通过微弧氧化处理后在 ZL108 表面形成的氧化膜也存在多孔洞的疏松层<sup>[2]</sup>, 影响了产品的使用性能。目前未见有关 ZL108 铝合金微弧氧化膜掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的研究报道, 因此本实验在氧化液中添加不同浓度的纳米 TiO<sub>2</sub> 对 ZL108 微弧氧

化膜掺杂, 研究纳米 TiO<sub>2</sub> 对成膜过程作用机理, 找出提高 ZL108 微弧氧化膜疏松层性能的新方法。

## 1 实 验

试验材料为 ZL108 铝合金, 尺寸为 5 mm×5 mm×5 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, Al 为余量。

试验采用功率为 5 kW 的恒流-脉冲微弧氧化装置, 配制 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 为 15 g/L、NaOH 为 0.3 g/L、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 为 2 mL/L 的氧化液。纳米 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿型) 粒径约为 200 nm(见图 2a), 添加浓度分别为 0, 2, 4, 6 和 8 g/L, 采用机械搅拌分散。氧化工艺为峰值电流密度 10 A/dm<sup>2</sup>、基值为零, 占空比 40%, 频率 100 Hz, 温度 (30±2) °C, 氧化时间 30 min。

采用 ZEISS EVO MA15 扫描电镜观察微弧氧化膜形貌, OXFORD 20 能谱仪测定微弧氧化膜表面和截面 Al、O、Si、Ti 元素含量及分布, Zetaprobe 型 ZETA 电位仪测量氧化液中纳米 TiO<sub>2</sub> 表面电荷, DX-1000 衍射仪测定微弧氧化膜相组成, TT230 型测厚仪测量膜厚, HVS-1000 型显微硬度仪测量膜层表面硬度, 载荷 0.98 N、加载 10 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对微弧氧化电压的影响

收稿日期: 2016-02-01

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); 国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201410615021); 四川省高等学校油气田材料重点实验室资助项目(X151514KCL05)

作者简介: 王 平, 男, 1981 年生, 博士, 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 为纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化电压的影响曲线。由图 1 可见，氧化初期电压随 TiO<sub>2</sub> 添加量增加而增加，氧化 5 min 后电压随添加量增加而降低。氧化初期，加入到氧化液中的纳米 TiO<sub>2</sub> 在机械搅拌力的作用下附着在氧化面，增加了氧化面的电阻，因此初期电压增加。随添加量增加，到达氧化面的纳米 TiO<sub>2</sub> 数量增加，氧化电压增幅随之加大，添加量为 8 g/L 时电压最高。氧化 5 min 左右进入微弧氧化阶段后，氧化面气泡急剧长大形成低真空产生等离子放电而出现微弧，气泡破裂后微弧消失，气泡的不断产生和消失产生了微弧不断移动。氧化液中的纳米 TiO<sub>2</sub> 在机械搅拌力的作用下不断的轰击氧化面产生的气泡而使气泡破裂，使氧化面产生的气泡更加细小、在氧化面停留时间缩短，使气泡产生的电阻降低，随添加量增加氧化面气泡破裂的更多，所以进入微弧氧化阶段后，氧化电压随纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量增加而下降。

2.2 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对微弧氧化膜表面形貌影响

由图 2a 的 TiO<sub>2</sub> 形貌图可以看出纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒均匀、粒径约为 200 nm。据图 2b 可知，未掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 时，氧化膜表面疏松层出现大量微孔。纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量由 2 g/L 增加到 8 g/L 的过程中(图 2c~2f)，氧化膜表面疏松层孔洞数量和尺寸逐渐减小，膜层表面致密度增加。在微弧的高温作用下，膜层发生微区熔融，未掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 时膜层在氧化液的急冷作用下形成大量放电微孔。掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 后，微区熔融的氧化膜在冷却凝固过程中受到纳米 TiO<sub>2</sub> 的冲击，附着到氧化膜表面疏松层的缝隙中，对熔融的氧化膜起到杂质形核的作用，导致表面疏松层微孔尺寸减小。随着纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量的增加，氧化过程中纳米 TiO<sub>2</sub> 对微区熔融氧化膜冲击的几率增大，导致氧化膜表面疏松层孔洞数量逐渐减小，膜层表面孔隙率降低、致密度增加。

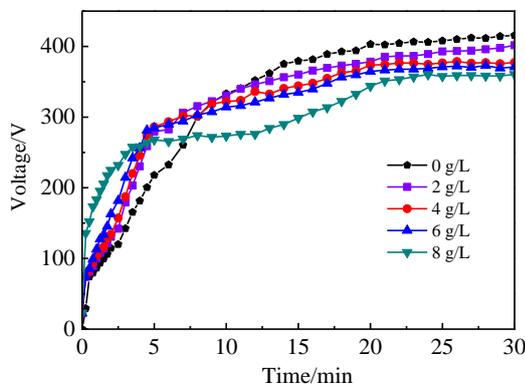


图 1 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化电压的影响

Fig.1 Effect of TiO<sub>2</sub> additive amount on micro-arc oxidation voltage

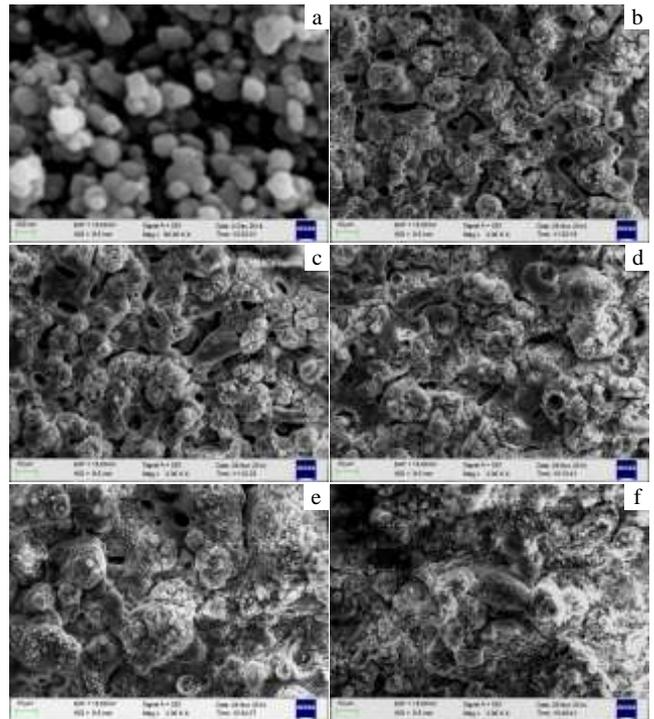


图 2 不同 TiO<sub>2</sub> 添加量的微弧氧化膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of micro-arc oxidation coating with different TiO<sub>2</sub> additive amounts: (a) TiO<sub>2</sub>, (b) 0 g/L, (c) 2 g/L, (d) 4 g/L, (e) 6 g/L, and (f) 8 g/L

2.3 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对微弧氧化膜 Ti、Al、O 等元素分布影响

图 3 为纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化膜表面 Ti 元素分布影响的 EDS 面扫图谱。据图可知，添加纳米 TiO<sub>2</sub> 后在膜层表面出现了 Ti 元素的分布，膜层表面掺杂的 Ti 元素分布均匀，表明添加量的多少对氧化膜表面 Ti 元素分布均匀性没有影响。主要是纳米 TiO<sub>2</sub> 在机械搅拌的作用下随机的到达氧化面，同时氧化产生的电弧在整个氧化面上不断的移动使 TiO<sub>2</sub> 均匀的掺杂到氧化膜中。

根据表 1 可知，膜层表面 Ti 含量随纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量增加而增加，但是增加幅度逐渐减小。8 g/L 时膜层表面 Ti 元素达到最大值 16.39%。添加量对氧化膜表面 O 元素影响较小，含量呈现出小幅增加；Al 元素含量总体呈现下降趋势。其中膜层表面 Si 元素含量整体高于基体含量，随添加量增加呈现出明显的下降趋势。分析认为基体含有 10%左右的 Si，在氧化膜形成的过程中，出现了 Al 元素向外迁移、O 元素向内迁移形成多孔的膜层。基体中共晶 Si 的尺寸达到数十微米，原来大部分被铝基体包围，但在成膜过程中只能被局部氧化，不能够移动，膜层的生长造成氧化后的

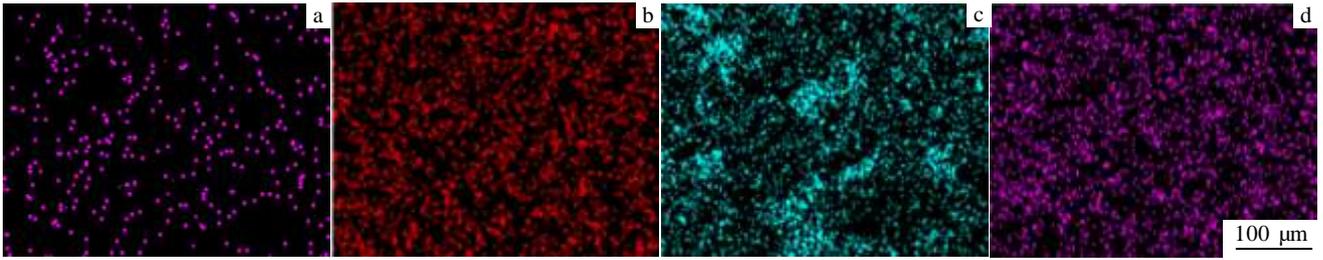


图3 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化膜表面 Ti 元素分布影响

Fig.3 Effect of TiO<sub>2</sub> additive amount on distribution of Ti element on micro-arc oxidation coating surface: (a) 2 g/L, (b) 4 g/L, (c) 6 g/L, and (d) 8 g/L

表 1 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化膜层元素含量的影响

Table 1 Effect of TiO<sub>2</sub> additive amount on micro-arc oxidation coating element content (at%)

TiO <sub>2</sub> additive/g L <sup>-1</sup>	Ti	O	Al	Si
0	0	49.47	13.40	37.13
2	1.34	50.08	11.84	36.73
4	6.00	50.02	7.91	36.07
6	14.02	50.47	6.01	29.50
8	16.39	52.15	8.91	22.55

共晶硅在膜层中逐渐显露出来, 使得膜层中原本大部分被铝基体包围的共晶硅变成了裸露的氧化硅, 因此出现了氧化膜表面 Si 含量大幅度高于基体的现象。但是随 TiO<sub>2</sub> 添加量的增加, 氧化膜表面的微孔逐渐减少, 原来裸露的氧化硅部分被膜层覆盖, 使 Si 含量又逐渐下降。

由图 4 和表 2 所示 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化膜截面 Ti 分布 EDS 线扫描结果影响可以看出, 添加纳米 TiO<sub>2</sub> 后膜层截面也出现了 Ti 元素, 相对含量较低, 由膜层表面到过渡层含量逐渐降低, 总含量仍然是随添加量增加而升高。膜层中 Al、O 元素含量最高, Si 元素含量与基体相近。氧化时氧化表面电解产生的氧离子与在电场作用下与基体铝结合形成氧化膜, O 自表面疏松层向膜层内部扩散迁移使膜层不断的增厚。氧化初期电压较低, 在氧化成膜的过程中, 不能使膜层熔融, 因此在搅拌力作用下到达氧化面的纳米 TiO<sub>2</sub> 进入膜层的较少, 靠近基体的过渡层 Ti 含量较少。随着氧化电压升高, 在微弧作用下膜层发生微区熔融, 到达氧化面疏松层的纳米 TiO<sub>2</sub> 进入到膜层的量增加, 因此由表面疏松层到过渡层 Ti 含量逐渐降低。

同时由图 4 可以看出, 添加纳米 TiO<sub>2</sub> 有利于提高膜层的厚度和致密性。但是添加量达到 8 g/L 时, 膜层增厚导致膜层局部应力集中出现了裂纹, 一定程度上影响了膜层的表面硬度。

### 2.4 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对微弧氧化膜厚度和硬度的影响

从图 5 的 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化膜厚度和表面硬度影响曲线图可以看出, 添加量由 0 g/L 增加到 8 g/L 时, 膜厚呈线性增加, 表明掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 后提高了氧化膜成膜效率。同时由于掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 后逐渐降低了氧化膜表层孔洞数量和尺寸, 膜层致密度逐渐增加(图 2、图 4), 导致膜层表面疏松层硬度逐渐增加, 添加

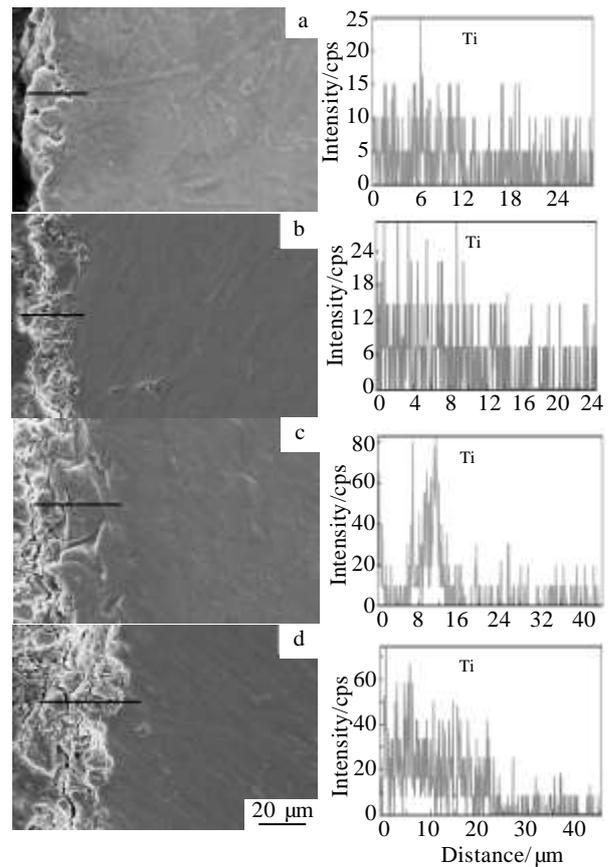


图 4 TiO<sub>2</sub> 掺杂微弧氧化膜截面 Ti 元素分布

Fig.4 Elements Ti distribution on cross section of TiO<sub>2</sub> doping micro-arc oxidation coating: (a) 2 g/L, (b) 4 g/L, (c) 6 g/L, and (d) 8 g/L

表 2 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化膜层截面元素含量的影响

Table 2 Effect of TiO<sub>2</sub> additive amount on cross-section element content of micro-arc oxidation coating (at%)

TiO <sub>2</sub> additive/g L <sup>-1</sup>	Ti	O	Al	Si
0	0	36.83	50.41	12.77
2	0.39	35.59	52.56	11.45
4	1.10	24.82	71.12	2.96
6	2.26	14.28	71.90	11.55
8	5.96	29.41	54.99	9.64

量为 6 g/L 达到最大, 8 g/L 时膜层中局部出现了裂纹, 虽然膜层厚度最大, 综合作用下膜层表面硬度略有降低。

### 2.5 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对微弧氧化膜相组成影响

图 6 是 TiO<sub>2</sub> 掺杂微弧氧化膜的 XRD 图谱。从图中可以看出, 氧化膜主要由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) 和 Si 组成。Si 特征峰强度随添加量增加变化较小, 分析认为基体的 Si 氧化困难, 同时由于膜层较薄, 检测的 Si 也可能来自基体, 因此随氧化膜厚度增加, 膜层中 Si 的特征峰强度几乎不变。纳米 TiO<sub>2</sub> 粒径极小, 在膜层中呈星罗棋布的均匀分布, 导致 TiO<sub>2</sub> 相的特征信号较弱, 未检测到 TiO<sub>2</sub> 相的存在。掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对微弧氧化膜相组成影响较小。

### 2.6 微弧氧化膜的纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂模型

通过 ZETA 电位仪测量氧化液中纳米 TiO<sub>2</sub> 表面电荷为 +0.14 mV, 不会在氧化电场的作用下到达氧化膜表面, 只能在机械搅拌形成的紊流作用下到达氧化膜表面, 由此建立如图 7 所示的微弧氧化膜纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂模型。

氧化液中的纳米 TiO<sub>2</sub> 在机械搅拌作用下形成悬浊液, 在液体旋转形成的动能作用下克服氧化电场的排斥力到达氧化面, 区别于金属酸根负离子在阳极电场吸引作用下到达氧化面的改性机理<sup>[2]</sup>。大量的 TiO<sub>2</sub>

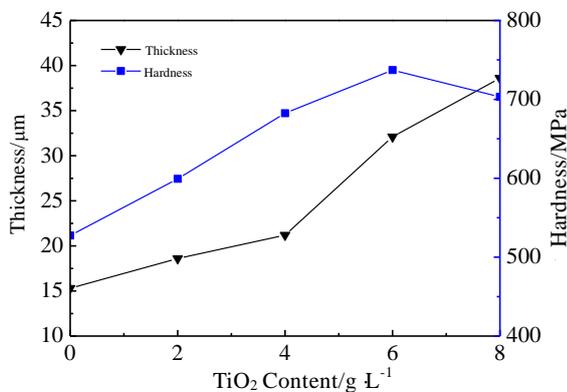


图 5 TiO<sub>2</sub> 添加量对微弧氧化膜厚度和硬度影响

Fig.5 Effect of TiO<sub>2</sub> additive amount on thickness and hardness of micro-arc oxidation coating

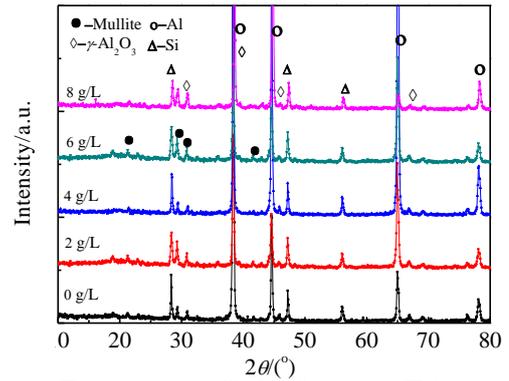


图 6 TiO<sub>2</sub> 掺杂微弧氧化膜 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> doping micro-arc oxidation coating

微粒不断碰撞阳极铝基体表面(图7a), 氧化初期电压较低, 膜层不发生熔融, 纳米TiO<sub>2</sub>不能进入氧化膜; 随着氧化电压急剧升高, 形成的多孔氧化膜在电弧作用下发生微区熔融, 纳米TiO<sub>2</sub>撞击熔融区后嵌入到氧化膜表面疏松层的微孔中, 表面微孔数量减少, 膜层致密性提高; 镶嵌纳米TiO<sub>2</sub>的疏松层在电弧作用下不断的发生熔融和凝固而进入到氧化膜中, 电弧在氧化面上不断的移动, 使其在整个氧化膜上均匀分布。微弧氧化成膜方式转变为氧化成膜与掺杂成膜的复合, 改变了传统微弧氧化单一的氧化成膜方式。

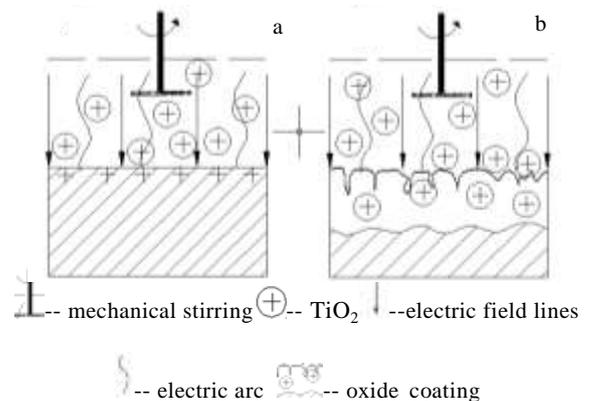


图 7 纳米 TiO<sub>2</sub> 掺杂微弧氧化膜模型

Fig.7 Model of nano TiO<sub>2</sub> doping micro-arc oxidation coating

## 3 结 论

1) 在氧化液中添加纳米 TiO<sub>2</sub> 后, 机械搅拌产生的动能使纳米 TiO<sub>2</sub> 克服氧化电场形成的排斥力, 嵌入到膜层表面疏松层的微孔中, 在电弧作用下不断的发生熔融和凝固而掺杂到膜层中, 将微弧氧化成膜方式

由单一的氧化成膜变为氧化成膜与掺杂成膜的复合成膜方式, 导致氧化电压随纳米 TiO<sub>2</sub> 添加量增加先升高后逐渐降低, 膜层厚度和硬度逐渐增加。

2) 纳米 TiO<sub>2</sub> 在形成的氧化膜表面均匀分布, 氧化膜主要由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mullite 和少量 Si 组成, 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 对微弧氧化膜相组成影响较小。

#### 参考文献 References

- [1] Tseng Chun-chieh, Lee Jeou-Long, Kuo Tzu-Hsuan *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206: 3437
- [2] Wang Ping(王 平), Guo Xiaoyang(郭小阳), Huang Youwei(黄有为). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 545
- [3] Zhang Ximeng(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
- [4] Liu Feng, Shan Dayong, Song Yingwei *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206: 455
- [5] Li Xijin, Luan Ben Li. *Materials Letters*[J], 2012, 86: 88
- [6] Liu Yaping (刘亚萍), Duan Lianghui(段良辉), Ma Shuxian(马淑仙) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报) [J], 2007, 27(4): 202
- [7] Song Y L, Sun X Y, Liu Y H. *Materials and Corrosion*[J], 2012, 63(9): 813
- [8] Liang Jun, Hu Litian, Hao Jingcheng. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52: 4836
- [9] Zhang Xuan(张 璇), Shao Zhongcai(邵忠财), Qi Dan(齐 丹). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 495
- [10] Li Hongxia, Song Renguo, Ji Zhenguo. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23: 406

## Doping Mechanism of Nano TiO<sub>2</sub> in Micro-arc Oxidation Coating on Aluminum Alloy

Wang Ping, Wu Ting, Li Jie, Jia Xinhao, Gong Chenglong, Guo Xiaoyang

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

**Abstract:** Aluminum alloy was micro-arc oxidized in nano TiO<sub>2</sub> electrolyte and then the effect of nano TiO<sub>2</sub> doping on properties and forming mechanism of micro-arc oxidation coating was investigated. Surface morphologies of the coating were observed by SEM, the content of Ti, Al and O was analyzed by EDS, and phase composition was identified by XRD. Thickness and hardness of the micro-arc oxidation coating and surface charge of nano TiO<sub>2</sub> in electrolyte were measured. Then the doping modification model was established. The results show that the oxidation voltage increases initially with increasing TiO<sub>2</sub> amount, and then declines after 5 min. The holes on the oxidation coating surface are decreased in number and size. The formation efficiency and compactness of the coating increase, as well as the hardness of surface porosity coating. The nano TiO<sub>2</sub> is distributed homogeneously on the oxidation coating surface, while inhomogeneously on cross-section. The oxidation coating is composed of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mullite and a little Si phase.

**Key words:** aluminum alloy; micro-arc oxidation; nano TiO<sub>2</sub>; doping 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, E-mail: guoxiaoyangswpi@126.com