

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.05.003

Er对7075铝合金微弧氧化层特性的影响

张先菊, 王宪琦, 邓为豪, 何佳静

(西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要:对含Er量为0%、0.2%、0.4%的7075铝合金在相同工艺下进行微弧氧化,利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分别研究了微弧氧化膜的相组成和表面形貌,同时也研究了氧化层的显微硬度、厚度及耐蚀性。结果表明,不同Er含量的7075铝合金微弧氧化层都由 γ - Al_2O_3 相构成,且随含Er量增加, γ - Al_2O_3 相峰值增加,Er在微弧氧化过程中形成了 $\text{Al}_{17}\text{Er}_2$ 相进入膜层;随含Er量的增加,氧化膜表面平整度先增加后下降,当Er含量为0.2%时,表面堆积物细小均匀、孔隙直径小,粗糙度最低;含Er量由0%增加到0.4%,显微硬度及厚度也随之增加,耐蚀性明显增加,自腐蚀电流密度由 $4.280 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 降至 $2.405 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。

关键词:Er; 7075 铝合金; 微弧氧化; 硬度; 耐蚀性

中图分类号:TG174.4

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2020)05-0012-05

Effect of Er on Characteristics of Oxide Coating on 7075 Aluminum Alloy by Micro-arc Oxidation

ZHANG Xianju, WANG Xianqi, DENG Weihao, HE Jiajing

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The 7075 aluminum alloys with 0%, 0.2% and 0.4% Er were subjected to micro-arc oxidation under the same parameters. The surface morphology and the phases of the oxide coating were analyzed using SEM and XRD respectively. The micro-hardness, thickness and corrosion resistance of the oxide coating were also studied simultaneously. The results show that the micro-arc oxidation coating of 7075 aluminum alloy with different Er contents is composed of γ - Al_2O_3 phase. With the increase of Er content, the peak of γ - Al_2O_3 phase is enhanced. Er enters the oxide coating with the form of $\text{Al}_{17}\text{Er}_2$, which is an unbalanced phase after micro-arc action. With the increase of Er content, the surface roughness of oxide coating decreases firstly and then increases. When Er content is 0.2%, the surface deposit is fine and uniform, the diameter of pore is small, and the roughness is the lowest. As the Er content increases from 0% to 0.4%, the micro-hardness and thickness of the oxide coating also increases, and then the corrosion resistance increases significantly. Consequently, the self-corrosion current density decreases from $4.280 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ to $2.405 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$.

Key words: Er; 7075 aluminum alloy; micro-arc oxidation; hardness; corrosion resistance

铝合金具有高强度、低密度和热加工性能好等特点,被广泛应用于航空、航天及民用工业中,但由

于其硬度低,耐腐蚀性差,又限制了其应用^[1-2]。微弧氧化(MAO)是一种新兴的环保型技术,它可以在

收稿日期:2019-10-11

基金项目:四川省高等学校油气田材料重点实验室项目(X151518KCL11)

Fund: Supported by the Open Fund of Key Laboratory of Sichuan Province for Oil and Gas Field Materials (X151518KCL11)

作者简介:张先菊(1978—),女,硕士,讲师,主要从事先进材料的制备、表面工程等方面的研究。

引用格式:张先菊,王宪琦,邓为豪,等. Er对7075铝合金微弧氧化层特性的影响[J]. 有色金属工程,2020,10(5):12-16.

ZHANG Xianju, WANG Xianqi, DENG Weihao, et al. Effect of Er on Characteristics of Oxide Coating on 7075 Aluminum Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(5): 12-16.

铝、镁、钛等轻金属及其合金表面形成微弧氧化陶瓷层,从而提高合金的硬度、耐蚀性等性能,是有效的表面处理方法之一。

稀土元素具有改善陶瓷的烧结性能、韧性和致密性的作用^[3-5],因此不少学者研究了稀土元素对微弧氧化陶瓷层性能的影响。稀土对微弧氧化层作用形式有三种,其一可以作为合金元素加入到合金中,其二可作为添加剂加入到电解液中,另外还可作为预处理溶液浸泡合金,其中作为预处理浸泡溶液或添加剂进入电解液中的研究较多^[6-10],涉及的稀土元素主要为Ce、La、Y等,结果证明一定含量的稀土能够提高氧化膜的硬度、耐磨性及耐蚀性,但关于稀土作为合金元素特别是含Er的研究不多。WANG P等^[11]研究了Mg-11Gd-1Y-0.5Zn合金微弧氧化膜结构和性能,发现稀土元素的加入只影响了氧化层相组成,提高了耐蚀性,但是并没有在氧化层中发现含稀土的晶相。蔡顺景等^[12]研究了含Ce量为0%、0.92%、1.8%的AZ91合金微弧氧化膜耐蚀性,发

现稀土Ce可以促进成膜过程,提高氧化膜耐蚀性,但是也没有在膜中发现稀土相。任晓东等^[13]研究发现镁合金中Y的质量分数对其耐磨性影响很大,当Y含量最高2%时也未在氧化层中发现含Y的物相。这些研究都发现基体中稀土对微弧氧化膜性能有影响,但是关于稀土元素有没有进入氧化层,如何影响成膜过程等问题尚未研究清楚。因此,本实验利用微弧氧化技术在添加不同Er含量的7075铝合金表面制备陶瓷膜,研究Er对氧化膜组成及性能的影响。

1 材料及实验

实验合金采用7075铝合金和Al-15%Er中间合金为原材料,在真空熔炼炉中熔炼,浇注后进行均匀化处理,再经热轧、冷轧、T6处理得到含Er7075铝合金,其化学成分如表1所示。将试样切割成20 mm×10 mm×3 mm的长方体薄片,经砂纸打磨、抛光、除油、去离子水漂洗、超声波清洗后待用。

表1 合金主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of alloys

/%

Composition	Zn	Mg	Cu	Cr	Er	Fe	Si	Mn	Al
Sample 1	5.61	2.42	1.43	0.22	0	0.08	0.06	0.05	Allowance
Sample 2	5.66	2.40	1.45	0.24	0.20	0.07	0.06	0.05	Allowance
Sample 3	5.57	2.50	1.41	0.27	0.40	0.09	0.05	0.06	Allowance

铝合金试样作阳极,不锈钢容器(装电解液)作阴极。采用功率为5 kW的WDL20-6型恒流-脉冲微弧氧化装置进行微弧氧化,电解液成分为硅酸钠10 g/L、氢氧化钠3 g/L、偏铝酸钠1 g/L。实验采用阳极脉冲电源,电流密度为6 A/dm²,占空比为20%,频率为100 Hz,氧化时间为30 min,电解液温度控制在30℃以下。对试样进行去离子水漂洗、干燥,采用HITACHI S-450型扫描电子显微镜(SEM)观察微弧氧化层形貌,XPertPRO型X射线衍射仪(XRD)测定微弧氧化层相组成,TT230型测厚仪测量膜层厚度,HVS-1000型显微硬度仪测量膜层硬度,IM6型电化学工作站测试氧化膜的极化曲线(3.5%NaCl溶液)。

2 结果与讨论

2.1 氧化层相组成

图1为不同含Er量7075铝合金微弧氧化层的XRD图谱。从图1中可以看出,微弧氧化层主要由 γ -Al₂O₃组成,其中Al来自于基体,随含Er量的增

加, γ -Al₂O₃相的峰强也随之增加,但是三种样品中均未发现含Er的物相,可能是Er含量太低,未能检测到。为了弄清Er在微弧氧化过程中对Al₂O₃相形成的影响以及是否参与反应,将Al-15%Er中间合金在相同工艺下进行微弧氧化,其结果如图2所示。由图2可以看出,试样表面几乎全部由Al₁₇Er₂相组成,Al的出现也是来自于基体,但是并没有发现Al₂O₃相,说明当Er含量一定时,Al₂O₃相的形成过程被完全抑制。根据Al-Er二元相图^[14]以及李云涛等^[15-17]的研究,铝合金中的Er主要以Al₃Er形式存在,但并没出现Al₁₇Er₂相,因此推测Al₁₇Er₂相是在微弧氧化作用下产生的一种非平衡相,可能发生如下反应:



含Er量为0.2%及0.4%的7075合金在微弧氧化过程中,Al₁₇Er₂相优先于Al₂O₃相形成,随后成为熔融Al₂O₃相的晶核,又由于其量少,故而没有在XRD图谱中发现。

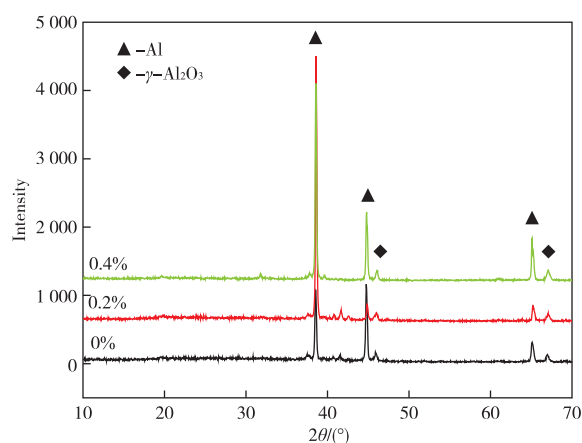


图1 不同含 Er 量 7075 合金微弧氧化层的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of micro-arc oxide coating of 7075 alloys with different Er contents

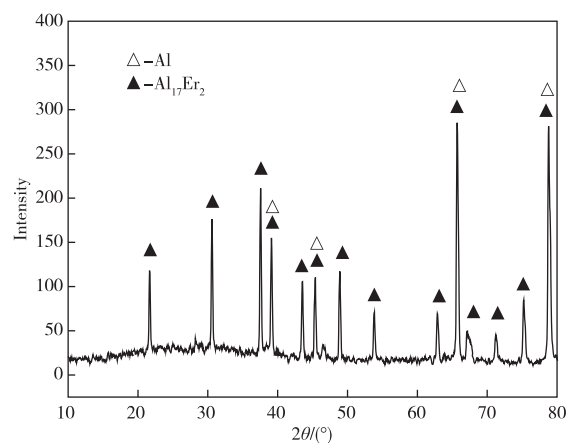


图2 Al-15%Er 合金微弧氧化层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of micro-arc oxide coating of Al-15%Er alloy

2.2 氧化层表面形貌

经相同工艺微弧氧化处理后试样表面形貌如图 3 所示,其中图 3(a)、3(b)、3(c)分别为含 Er 量为 0%、0.2%、0.4% 合金表面形貌。从图 3 中可以看出,经微弧氧化处理后,试样表面均出现类似“火山口”的孔洞,这是由于基体膜层表面被击穿氧化,形成一放电通道,高温下形成熔融的 Al_2O_3 流出,随后在其周围凝固,使膜层不断增厚,大量放电通道堆积导致膜层表面粗糙度增加。对比图 3(a)和 3(b),随着含 Er 量的增加,表面堆积物更细小均匀,孔洞直径也更小,平整度增加。但当含 Er 量增加到 0.4% 时,火山状孔洞直径增大,表面突起物增多,平整度反而下降,如图 3(c) 所示。

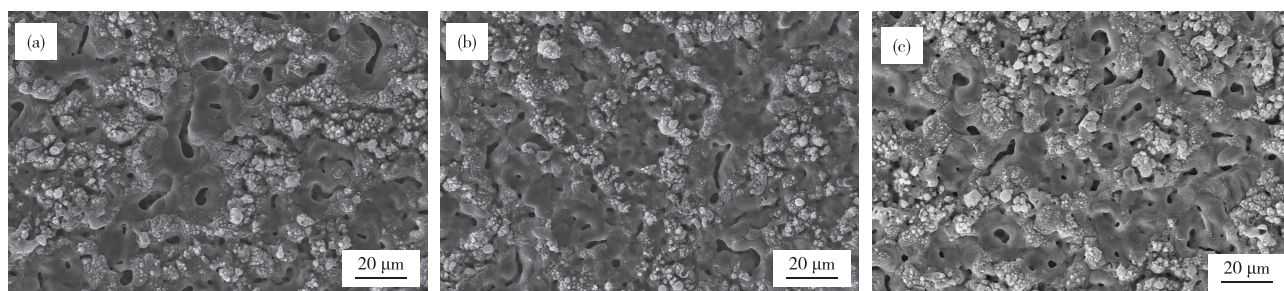


图3 氧化层表面形貌
Fig. 3 Morphology of oxide coating via SEM (a)0%Er (b)0.2%Er (c)0.4%Er

2.3 氧化层硬度及厚度

测试了试样表面陶瓷层的显微硬度及厚度,其结果如图 4 所示。含 Er 量由 0% 增加到 0.4%,显微硬度由 170.58 HV 增加到 180.5 HV,厚度由 $5.20\ \mu\text{m}$ 增加到 $8.98\ \mu\text{m}$ 。因此,在本实验范围内随着基体中含 Er 量的增加,显微硬度和厚度都增加。这是由于稀

土 Er 的加入,一方面改善了合金中 Si、Fe 等有害元素的分布规律^[19],使之从固溶态转变为析出态,降低电阻率,提高导电率^[20-21],增加放电通道,界面温度高,有利于形成更多的 Al_2O_3 ,从而提高厚度;另一方面 Er 增加陶瓷层 Al_2O_3 的形核率,形成更为细小的晶粒,使得陶瓷层致密性增加,硬度提高。

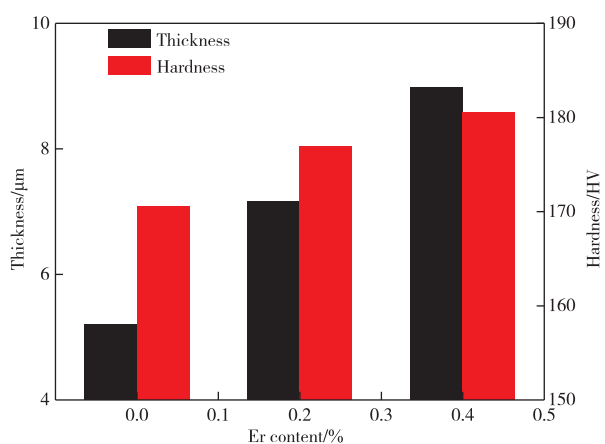


图4 氧化层硬度及厚度

Fig. 4 The hardness and thickness of oxide coating

2.4 氧化层耐蚀性

利用电化学方法评价陶瓷膜的耐蚀性,试样的极化曲线测试结果如图5所示,对数据进行拟合,得到表2中的腐蚀电位和电流密度。由表2可知,随着含Er量的增加,试样表面微弧氧层腐蚀电位正移,腐蚀电流密度下降,由 $4.280 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 降至 $2.405 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$,即含Er量为0%到0.4%,微弧氧化膜耐蚀性提高了约2000倍。这是由于基体中Er的加入能够增加陶瓷层的厚度,细化陶瓷晶粒从而增加致密性,大大地降低了陶瓷层中的腐蚀通道,因此耐蚀性得到提高。

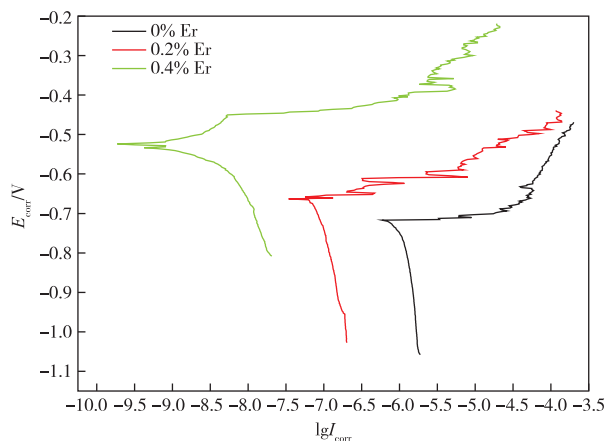


图5 氧化层极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of oxide coating

表2 Tafel拟合数据

Table 2 Tafel fitting data

Er content/%	Corrosion potential E/V	Corrosion current density $I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-0.717 21	4.280×10^{-6}
0.2	-0.674 33	1.152×10^{-8}
0.4	-0.529 21	2.405×10^{-9}

3 结论

1)含Er量为0%、0.2%、0.4%的7075铝合金,相同工艺下的微弧氧化层均由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成,随含Er量增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相峰值变强,Er在微弧氧化过程中形成了 $\text{Al}_{17}\text{Er}_2$ 相。

2)随含Er量的增加,氧化膜表面平整度先增加后下降,当Er含量为0.2%时,表面堆积物细小均匀、孔隙直径小,粗糙度最低。

3)含Er量由0%增加到0.4%,氧化膜的硬度、厚度和耐蚀性均得到提高。

参考文献:

- [1] DUARTE L T, CLAUDEMIRO B, BIAGGIO S R, et al. Growth of aluminum-free porous oxide layers on titanium and its alloys Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb by micro-arc oxidation [J]. Materials Science and Engineering C, 2014, 41(4): 343-348.
- [2] 曹志强, 刘吉东, 张红亮, 等. 7050 铝合金均匀化热处理后的组织转变[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(4): 297-299.
CAO Zhiqiang, LIU Jidong, ZHANG Hongliang, et al. Microstructure evolution in DC (Direct Casting) 7050 alloy during homogenization [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2010, 30(4): 297-299.
- [3] 穆柏春, 孙旭东. 稀土对 Al_2O_3 陶瓷烧结温度、显微组织和力学性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 22(增刊1): 104-107.
MU Baichun, SUN Xudong. Effect of rare earths on sintering temperature, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ceramics [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 22(S1): 104-107.
- [4] 黄晓巍. 液相烧结 $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ 复相材料的致密化与力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4): 479-482.
HUANG Xiaowei. Densification and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ composites prepared by liquid phase sintering [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(4): 479-482.
- [5] 何科杉, 程西云, 李志华. 稀土对金属陶瓷涂层微观组织改性作用研究现状和应用进展[J]. 润滑与密封, 2009, 34(3): 100.
HE Keshan, CHENG Xiyun, LI Zhihua. Surface modification on cermet coating microstructure by rare earths and its application development [J]. Lubrication Engineering, 2009, 34(3): 100.
- [6] 郭豫鹏, 狄士春, 吕鹏翔, 等. CeO_2 对 2A12 铝合金微弧氧化膜层组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工

- 程,2015,44(9):2240-2244.
- GUO Yupeng, DI Shichun, Lyu Pengxiang, et al. Effects of CeO_2 on microstructure and properties of micro arc oxidation coatings on 2A12 aluminum alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(9):2240-2244.
- [7] 孙鹏,牛宗伟,徐山,等. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 对 6061 铝合金微弧氧化陶瓷层的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(5):27-31.
- SUN Peng, NIU Zongwei, XU Shan, et al. Effects of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ on ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on 6061 aluminum alloy [J]. Plating and Finishing, 2015, 37(5):27-31.
- [8] 陈宁宇,强新发,沈佳杰,等. 电解液中稀土 Ce 对镁合金微弧氧化膜的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(18):134-140
- CHEN Ningyu, QIANG Xinfa, SHEN Jiajie, et al. Effects of rare earth Ce in electrolyte on micro-arc oxidation film of Mg alloy [J]. Hot Working Technology, 2018, 47(18):134-140.
- [9] DI S C, GUO Y P, LYU H W, ET AL. Microstructure and properties of rare earth CeO_2 -doped TiO_2 nanostructured composite coatings through micro-arc oxidation[J]. Ceramics International, 2015, 41 (5):6178-6186.
- [10] LIU F, LI Y J, GU J J, et al. Preparation and performance of coating on rare-earth compounds-immersed magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7):1647-1654.
- [11] WANG P, LI J P, GUO Y C, et al. Growth process and corrosion resistance of ceramic coatings of micro-arc oxidation on Mg-Gd-Y magnesium alloys[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(5):798-802.
- [12] 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):2055-2062.
- CAI Jingshun, CAO Fahe, CHANG Linrong, et al. The study of micro-arc oxidation coating on AZ91 modified by cerium and its corrosion resistance[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2011, 45(11):2055-2062.
- [13] 任晓东,赵亚亚,李雪松,等. 钇对 Mg-2Zn-0.5Ca-Y 合金表面微弧氧化膜性能的影响[J]. 电镀与环保, 2015, 35(2):34-36.
- REN Xiaodong, ZHAO Yaya, LI Xuesong. Influence of yttrium on properties of the micro-arc oxidation film on Mg-2Zn-0.5Ca-Y alloy surface [J]. Electroplating & Pollution Control, 2015, 35(2):34-36.
- [14] 王祝堂,田荣璋. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙:中南大学出版社, 2005.
- WANG Zhutang, TIAN Rongzhang. Aluminum alloy and its machining manual [M]. Changsha: Central South University Press, 2005.
- [15] 李云涛,刘志义,夏卿坤,等. Er 在 Al-Cu-Mg-Ag 合金中的存在形式及其均匀化工艺[J]. 中南大学学报, 2006, 37(36):1044-1045.
- LI Yuntao, LIU Zhiyi, XIA Qingkun, et al. Homogenizing process and form of Er in Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Central South University, 2006, 37(36):1044-1045.
- [16] ZHANG Y, CAO K Y, WEN S P, et al. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al_3Er Precipitate in Al-Er binary alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 610(15):27-34.
- [17] 余胜文,王为,杨军军,等. Al-5Mg-Er 合金中 Al_3Er 相的析出及其热力学计算分析[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(4):470-474.
- YU Shengwen, WANG Wei, YANG Junjun, et al. Thermodynamic calculation and precipitation behavior of Al_3Er phase in Al-5Mg-Er alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth society, 2006, 24(4):470-474.
- [18] 王春涛,林伟国,曹华珍,等. 含稀土介质中铝合金阳极氧化研究[J]. 表面技术, 2003, 32(3):49-51.
- WANG Chuntao, LIN Weiguo, CAO Huazhen, et al. Study on Al-alloy anodizing in electrolytes containing rare earth[J]. Surface Technology, 2003, 32(3):49-51.
- [19] 孙伟成,张淑荣. 稀土元素在铝合金中的合金化作用[J]. 兵器材料科学与工程, 1990(2):64-68.
- SUN Weicheng, ZHANG Shurong. Alloying of rare earth elements in aluminum alloys [J]. Ordnance Materials Science and Engineering, 1990(2):64-68.
- [20] 黄学锋,高原,刘贵仲. 稀土 Er 改性 6063 铝合金导电性能研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(24):19-20.
- HUANG Xuefeng, GAO Yuan, LIU Guizhong. Study on conductivity of 6063 aluminium alloy modified by rare earth element Er[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(24):19-20.
- [21] 钟建华,刘金明,张聚国. 稀土对 6063 铝合金导电性的影响[J]. 铸造, 2005, 54(7):727-728.
- ZHANG Jianhua, LIU Jinming, ZHANG Juguang. Effect of RE on the conductive properties of 6063 aluminum alloy[J]. Foundry, 2005, 54(7):727-728.