

文章编号: 1000-324X(2008)04-0784-05

铝合金表面等离子体电解氧化陶瓷涂层在 NaCl 溶液中的 电化学阻抗谱研究

关永军^{1,2}, 夏 原¹

(1. 中国科学院 力学研究所, 北京 100190; 2. 清华大学 汽车工程系, 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 通过调整电解液中硅酸钠的浓度, 利用等离子体电解氧化 (PEO) 技术在铝合金 LY12 表面制备了各种陶瓷涂层, 利用光学显微镜、XRD、电化学阻抗谱 (EIS) 对涂层的形貌、成分和涂层在 NaCl 溶液中耐腐蚀性能进行了研究. 结果表明: 提高电解液中硅酸钠的浓度可以使得涂层的总厚度增加, 但过高或过低的浓度都会导致致密层厚度的减薄. 当浓度为 20g/L 时, 所制备的涂层的成分以氧化铝为主; 当浓度为 40g/L 时, 涂层的成分主要是莫来石和氧化铝; 当浓度超过 60g/L 时, 涂层的成分主要为非晶相. EIS 的研究表明, 涂层耐腐蚀性取决于涂层中的致密层, 增加致密层的厚度可以提高 PEO 涂层的耐腐蚀性, 在中性、酸性、碱性腐蚀介质中, PEO 涂层都显示出对基体良好的保护作用.

关 键 词: 等离子体电解氧化; 陶瓷涂层; 电化学阻抗谱; 腐蚀机理

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

Electrochemical Impedance Spectroscopy of PEO Coating on Aluminum Alloy in NaCl Solution

GUAN Yong-Jun^{1,2}, XIA Yuan¹

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100084, China; 2. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Department of Automotive Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Various Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) ceramic coatings were prepared on LY12 aluminum alloy by adjusting the concentration of sodium silicate solution. Optical microscope (OM), XRD and EIS were used to study their morphology, composition and anti corrosion behavior in NaCl solution. Increasing concentration of sodium silicate leads to the increase of the total coating thickness while too high and too low concentration lead to the decrease of inner dense layer. The main composition of PEO coatings prepared in 20, 40 and above 60g/L concentration solution are correspondingly alumina, alumina with mullite, and amorphous phase. The corrosion resistance is determined by the inner dense layer. Increasing the thickness of inner dense layer can improve the anti-corrosion performance. PEO coating's corrosion resistance in acidic, alkaline and neutral NaCl solution is proved and the corrosion mechanism involved is also discussed.

Key words: plasma electrolytic oxidation; ceramic coating; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion mechanism

1 引言

等离子体电解氧化 (PEO) 技术利用电解液中电极表面处的放电, 可以在 Al、Mg、Ti 等金属材料表面制备陶瓷涂层. 这种陶瓷涂层具有硬度高、

结合力强、耐磨损等特点, 可以提高基体材料的使用性能, 受到科学界和工业界广泛的关注^[1-7].

通过调整电解液和工艺参数可以调节 PEO 涂层的成分. 对不同材料的工件, 电解液的选择非常

收稿日期: 2007-09-19, 收到修改稿日期: 2007-11-09

基金项目: 国家自然科学基金 (10572141)

作者简介: 关永军 (1977-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: gyj@tsinghua.edu.cn

通讯联系人: 夏 原, 研究员. E-mail: xia@imech.ac.cn

关键. PEO 过程中, 电解液中的带电离子在电场力的作用下向工件表面运动, 由于放电产生的瞬时高温, 使得阴离子分解, 并和基体材料发生反应. 冷却后反应的产物凝固在放电通道周围. 在电解液中添加不同的成分, 可以改变所制备涂层的成分、硬度、热稳定性及颜色. 以铝酸钠、KOH 等为电解液, 所制备的涂层主要成分为处于内层的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和处于外层的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 在电解液中添加 20g/L 以下的硅酸钠成分, 可以提高涂层的生长速度, 涂层的主要成分为 Al_2O_3 , 同时由于硅的沉积, 在涂层中生成了复杂结构的 Al-Si-O 相. 在电解液中添加钨酸盐, 可以制备含钨的陶瓷涂层. 以高浓度的硅酸钠为电解液, 可以制备非晶的陶瓷涂层.

PEO 涂层具有典型的双层结构, 外层疏松, 内层致密, 并且这两层的力学性能有所不同. 致密层的硬度可以达到 HV2000, 而外层的硬度只有 HV800 左右.

本工作研究了 PEO 涂层的耐腐蚀性能及耐腐蚀机理.

2 实验方法

PEO 系统由电源、电解槽通风装置、冷却装置组成. 铝合金试样作为阳极, 不锈钢电解槽作为阴极接地. 冷却水从电解槽中的夹层中流过, 以控制电解液的温度. 为了提高控制精度, 采用自行研发的计算机反馈控制系统对电流和电压实时调节^[4,5]. 试验中采用恒电流法, 电流密度为 $0.4\text{mA}/\text{mm}^2$, 处理时间为 2h. 电解液采用硅酸钠溶液, 其浓度范围为 20~80g/L. 试验中基体材料 YL12, 其成分为: 0.50% Si, 0.50% Fe, 3.8%~4.9% Cu, 0.30%~0.9% Mn, 1.2%~1.8% Mg, 0.10% Ni, 0.30% Zn, 0.50% Fe+Ni, 0.15% Ti, 其他元素单种 <0.05%, 其他元素合计 <0.10%, 余量为 Al. 试样尺寸为 $22\text{mm}\times 17\text{mm}\times 2.5\text{mm}$, 表面用 400# 的碳化钨砂纸打磨平整, 并用蒸馏水超声清洗.

用光学显微镜研究了涂层的横截面形貌. 用 D/MAX-RB 日本理学 X 射线衍射仪对样品的成分进行了研究, XRD 采用铜靶, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$.

PEO 涂层在 3.5% 氯化钠的中性、酸性、碱性溶液中的电化学阻抗谱 (EIS) 和极化曲线在 CHI660A 电化学工作站上完成. 测试时电极配置方式为标准三电极体系. 用特殊设计的电解槽和夹具使得工作电极暴露在溶液中的面积为 1cm^2 , 以铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极. 电化学阻抗谱的测量在自然腐蚀电位附近进行. 其步骤为: (1) 将试样安装在图 1 所示的电解槽壁上的夹具里, 并连接好试样、参比电极、辅助电极的线路. (2) 将腐蚀溶液倒入电解槽中并浸泡 10min. (3) 利用微机控制的程序每隔一段时间测量一次系统的开路电位,

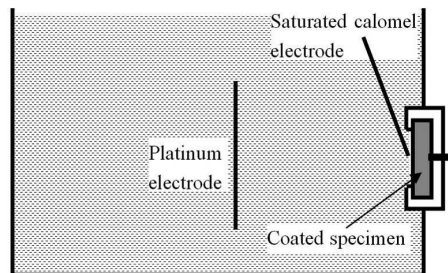


图 1 电化学测试的三电极系统

Fig. 1 Three-electrode system for electrochemical tests

待开路电位稳定后开始测量. (4) 进行阻抗测量时, 交流电压的振幅为 20mV, 测量的频率范围为 0.01~100000Hz. 阻抗谱的拟合由 EVOL CRT 软件完成^[8].

3 结果和讨论

3.1 涂层的形貌与厚度

图 2 给出了不同浓度的电解液中所制备的 PEO 陶瓷涂层的横截面形貌. 由图 2 可以看出, 涂层呈现典型的双层结构. 其中外层由于 PEO 放电烧结的作用比较疏松, 而内层则比较致密. 随着电解液浓度的增大, 疏松层在总厚度中所占比例增加, 而且孔洞尺寸也随之增大. 从图中还可以看出, 即使是靠近基体的致密层, 也有一些缺陷存在. 这些缺陷对涂层的耐腐蚀性能有着重要的影响.

图 3 给出了涂层厚度随浓度的变化. 在所研究的范围内, 当浓度增加时, 涂层的总厚度随之增加. 当浓度从 20g/L 增加到 40g/L 时, 疏松层的厚度变化不大, 但致密层的厚度却有较大增加. 浓度增加到 40g/L 以上, 疏松层的厚度迅速增大, 致密层的厚度反而减小. 在研究范围内, 致密层在总厚度中的比例在浓度为 40g/L 时达到最大, 约为 60%; 在浓度为 80g/L 时达到最低, 约为 20%.

3.2 涂层的成分

图 4 给出了不同浓度的硅酸钠溶液中所制备的涂层的 XRD 结果. 当浓度为 20g/L 时, 涂层的成分主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、莫来石以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 同时还含有 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. 当浓度为 40g/L 时, 涂层的成分以莫来石为主, 同时仍然含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及非稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. 如果硅酸钠浓度继续增高, 则涂层的主要成分以非晶相存在, 同时含有莫来石以及非稳态氧化铝.

当把 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用等离子体融化后喷入水中, 则 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 就转变成 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. 在 PEO 过程中, 电解液与试样表面的交界处产生微区等离子体, 将反应产物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔融烧结, 靠近电解液的部分被电解液冷却, 就如同文献中用等离子体把 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 喷入

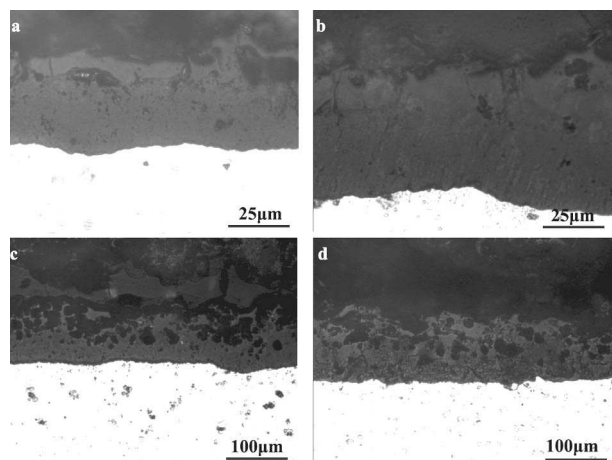


图2 不同浓度的硅酸钠溶液中所制备的 PEO 涂层的横截面形貌

Fig. 2 Cross-sectional images of PEO coatings prepared in sodium silicate solution with different concentrations

(a) 20g/L; (b) 40g/L; (c) 60g/L; (d) 80g/L

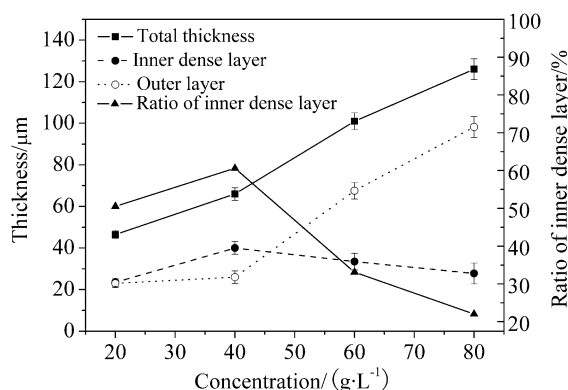


图3 硅酸钠浓度对 PEO 涂层的厚度的影响

Fig. 3 Influence of sodium silicate solution's concentration on the thickness of PEO coatings

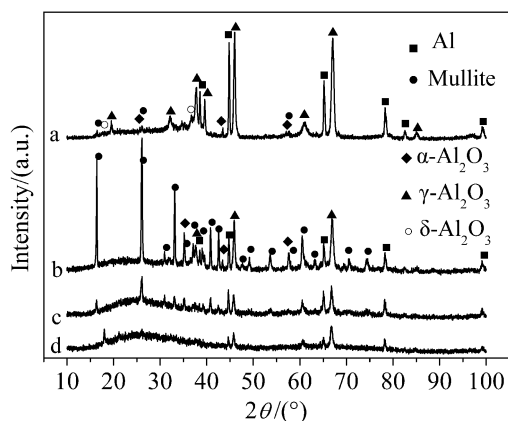


图4 不同浓度的硅酸钠溶液所制备的 PEO 涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of PEO coatings prepared in sodium silicate solution with different concentrations

a: 20g/L; b: 40g/L; c: 60g/L; d: 80g/L

水中一样. 因此在 PEO 涂层中, 也产生了 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相. 由文献 [4], 硅酸钠溶液中产生的非晶相主要成

分为 Al-Si-O. 在高浓度的硅酸钠溶液中, 由于涂层生长速度较快, 加上电解液的急速冷却作用, 非晶态的 Al-Si-O 相来不及转化为晶态的莫来石, 高温相得以保存.

3.3 涂层在中性 NaCl 溶液中的 EIS

进行 EIS 测试之前, 首先测量了未经处理的 LY12 铝合金在 3.5%NaCl 中的阻抗谱作为参照. 图 5 给出了铝合金表面 PEO 陶瓷层和 LY12 铝合金基体的阻抗谱对比. 有研究表明^[10], 当 Cl^- 穿过铝合金表面的自然氧化膜时, 在氧化膜表面形成了含有氯离子的合成层, 这一合成层导致了阻抗谱上高频的阻抗环. 对铝合金试样阻抗谱模拟的结果表明, 电荷转移电阻为 $2.33 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

图 6 给出了不同浓度的硅酸钠溶液中所制备的 PEO 涂层的阻抗波特图, 其中图 6(a) 表示阻抗的相角随频率的变化, 图 6(b) 表示阻抗的幅值随频率的变化. 从波特图的相角上可以看出, PEO 涂层的阻抗谱含有多个时间常数, 这是因为涂层具有层次结构. 从图 6(b) 可以看出, 在 40g/L 的硅酸钠溶液中所制备的陶瓷涂层表现出最好的耐腐蚀性.

铝合金表面 PEO 陶瓷涂层的截面结构可以分为外部的疏松层和内部的致密层. 在 NaCl 溶液中, 腐蚀介质首先要穿过外部的疏松层、内部的致密层才能到达基体和涂层的界面. 文献 [7] 提出表面经过封孔处理的镁合金 PEO 陶瓷层的等效电路, 其

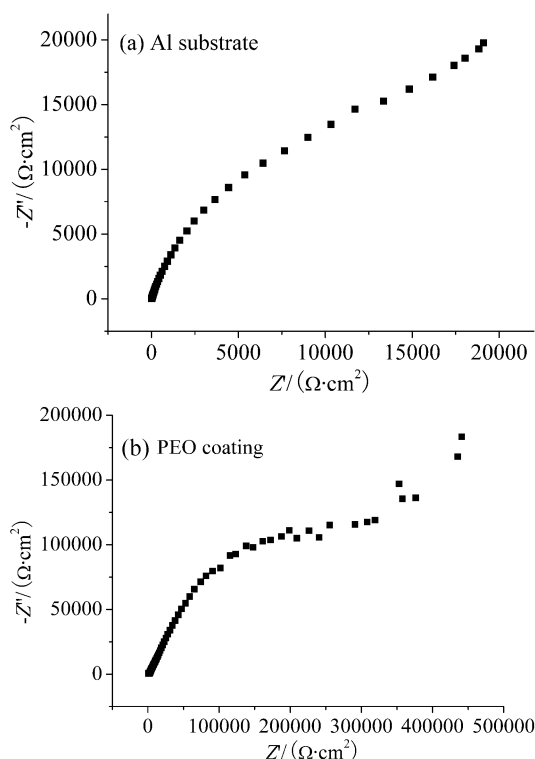


图5 LY12 在 3.5% NaCl 溶液中的阻抗谱

Fig. 5 Impedence spectra of LY12 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution

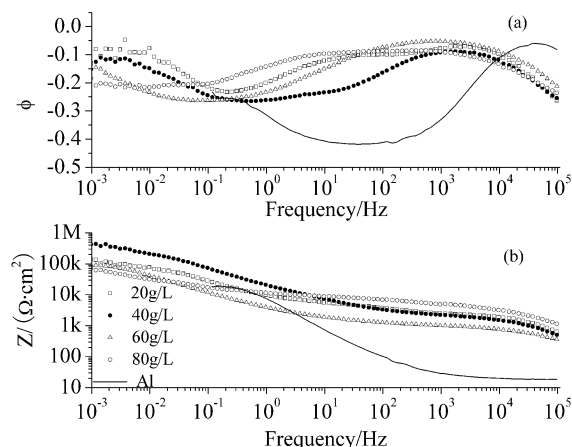


图 6 不同浓度的硅酸钠溶液中所制备的 PEO 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的波特图

Fig. 6 Bode figures in 3.5%NaCl of PEO coatings prepared in sodium silicate solution with different concentrations

构成元件分别代表封孔层、疏松多孔层、致密的阻挡层以及界面腐蚀反应. 在本研究中, 没有用到封孔工艺, 因此提出如图 7 所示的等效电路. 电解液对等效电路的贡献相当于电路中的串联电阻, 在图中用 R_e 表示; 电荷穿过疏松层时, 有电阻 R_p 的作用, 同时由于电解液和疏松层空洞的界面存在弥散

效应, 因此引入了常相位角元件 CPE_p ; 电荷穿透致密层的阻力用 R_b 表示, 同样引入常相位角元件 CPE_b , 表示致密层的弥散效应. 当电解液渗透到涂层与铝合金基体界面时, 会发生电荷转移过程并生成中间产物, 这个综合过程的等效电阻用 R_{ab} 来表示. 电荷转移电阻 R_{ab} 表征腐蚀体系抵抗腐蚀能力, 电感 L 表示腐蚀产物在界面的吸附效应 [7]. 由于弥散效应, 应用了常相位角元件 CPE_p 和 CPE_b 来表示多孔层和致密层介电效应, 其导纳定义为: 当 $n=1$ 时, 恒相位角退化为纯电容; 当 $n=0$ 时, 恒相位角退化为纯电阻; 当 $n=0.5$ 时, 恒相位角退化为代表扩散过程的 Warburg 阻抗 [11].

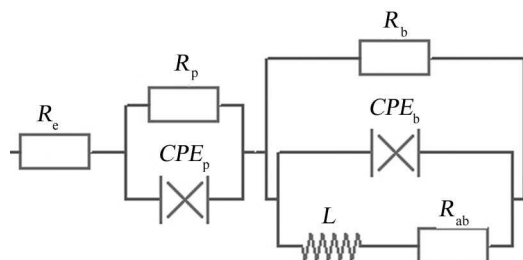


图 7 PEO 陶瓷层在 NaCl 溶液中的电化学等效电路图

Fig. 7 Electrochemical equivalent circuit of PEO ceramic coating in NaCl solution

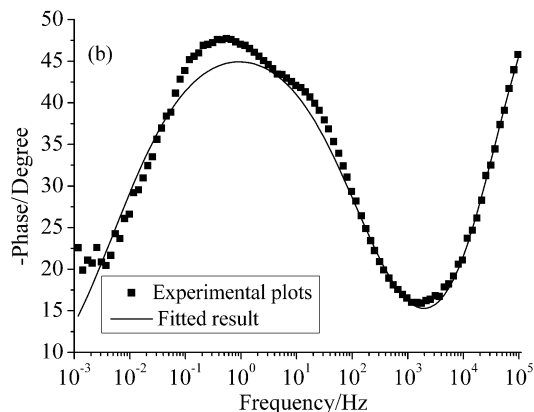
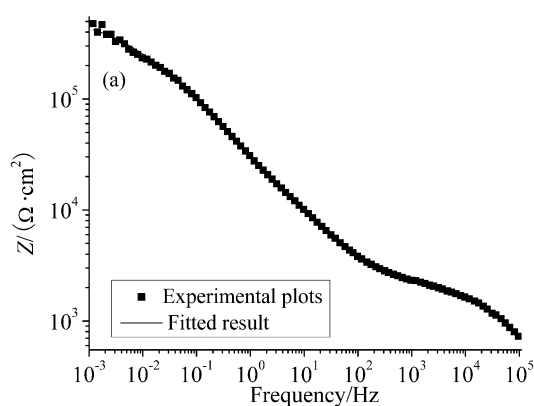


图 8 40g/L 硅酸钠溶液中所制备的 PEO 涂层在 NaCl 溶液中的波特图拟合结果与实验结果对比

Fig. 8 Experimental and fitting Bode figures in NaCl solution of PEO coating prepared in 40g/L sodium silicate solution

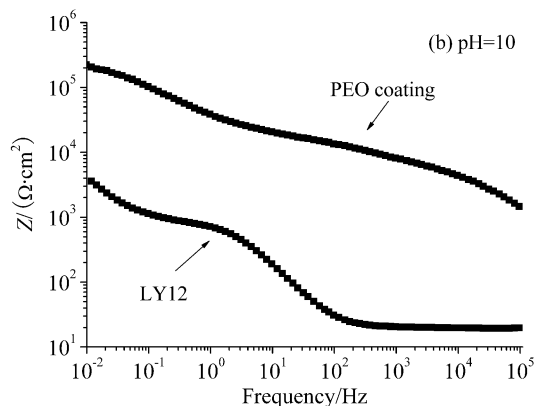
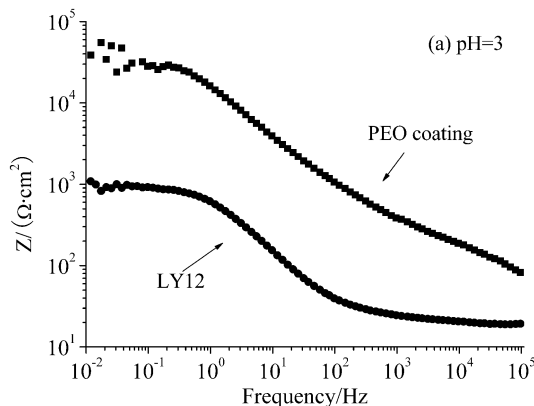


图 9 PEO 涂层及 LY12 在酸性和碱性溶液中的波特图

Fig. 9 Bode figures of PEO coatings and LY12 in acidic/ alkaline NaCl solution

表 1 等效电路中各元件参数的模拟结果

Table 1 Simulated parameters of equivalent circuit elements

Components	R_e $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_p $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_p-Y0 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE_p-n	R_b $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_b-Y0 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE_b-n	R_{ab} $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	L/H
Parameters	9.14×10^{-13}	1.85×10^3	9.24×10^{-8}	0.71	10^7	1.18×10^{-5}	0.55	5.54×10^5	21.3

表 2 不同 pH 值的 NaCl 溶液中 PEO 涂层的抗腐蚀性能对比

Table 2 Anti-crossion ability of LY12 and PEO coatings in NaCl solution with different pH values

pH	3		7		10	
Tested specimen	LY12	PEO coating	LY12	PEO coating	LY12	PEO coating
$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	9.25×10^2	3.52×10^4	2.33×10^4	5.54×10^5	976×10^3	3.29×10^4

图 8 给出了 40g/L 硅酸钠溶液中阻抗谱的波特图的试验和模拟结果. 从图中可以看出, 该等效电路可以较好地表示 PEO 涂层在 NaCl 溶液中的实际腐蚀机理. 表 1 给出了各等效元件的参数. 经过 PEO 处理的铝合金的电荷转移电阻达到 $5.54 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比未经处理的铝合金 ($2.33 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 提高了 20 倍以上. 其中表示致密阻挡层的电阻模拟值达到了设定范围的上限, 可以认为其实际的电阻为非常大的一个量; 代表疏松多孔层的电阻为 $1.85 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这个值是比较低的. 对比图 2 的横截面形貌可以设想腐蚀介质较容易穿过疏松层, 因此疏松多孔层对腐蚀介质的抵抗阻力很小, 相反, 致密层的电阻极大, 而代表致密层介电作用的恒相位角元件的指数为 0.55, 与代表扩散过程的 Warburg 阻抗元件的 n 值很接近, 因此这个元件实际上相当于一个 Warburg 阻抗. 这证明了 PEO 涂层在 NaCl 溶液中的腐蚀过程是一个扩散控制的步骤, 其主要的腐蚀抵抗阻力来自电解液穿过致密阻挡层的阻力.

3.4 涂层在酸性和碱性 NaCl 溶液中耐腐蚀性

为了检验 PEO 陶瓷涂层在不同的 pH 值条件下的耐腐蚀性能, 将 3.5%NaCl 溶液分别用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值为 3 和 10, 对比 LY12 和 PEO 涂层的耐腐蚀性能, 结果示于图 9. 表 2 给出了不同 pH 的 NaCl 溶液中涂层和基体的耐腐蚀性对比, 表中耐腐蚀性能由电荷转移电阻来表示.

铝合金在酸性介质中发生的腐蚀为点蚀, 而在碱性介质中一般发生全面腐蚀. 与中性溶液相比, 酸性和碱性介质增强了对 LY12 和陶瓷层的腐蚀, 特别是酸性介质的腐蚀能力更强. 从表 2 可以看出, PEO 陶瓷涂层使铝合金在各种 pH 值介质中的耐腐蚀性能都有很大提高, 在酸性或碱性介质中提高 30 倍以上, 在中性介质中提高 20 倍以上.

4 结论

1. 改变硅酸钠的浓度, 可以调节 PEO 陶瓷层的成分和致密层的厚度. 当浓度为 20g/L 时, 涂层

的成分主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、莫来石以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 同时还含有 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. 当浓度为 40g/L 时, 涂层的成分以莫来石为主, 同时仍然含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及非稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. 如果硅酸钠浓度继续增高, 则涂层的主要成分以非晶相存在, 同时含有莫来石以及非稳态氧化铝. 当硅酸钠溶液浓度为 40g/L 时, 涂层致密层的厚度最大.

2. 致密层是决定陶瓷涂层耐腐蚀能力的主要因素, 而外部的多孔疏松层对耐腐蚀性能影响不大. 因此要提高 PEO 涂层的耐腐蚀性能, 就要从提高致密层的厚度和致密程度入手.

3. PEO 陶瓷涂层在不同 pH 值的 NaCl 溶液中, 均对 LY12 基体有很大的保护作用. 在中性介质中 PEO 涂层可以提高 LY12 的耐腐蚀性能 20 倍以上, 在酸性或碱性介质中提高 30 倍以上.

致谢 燕山大学环境与化学工程学院于升学教授在阻抗谱测试中给予了大力帮助, 并与作者进行了有益的讨论, 特此致谢.

参考文献

- [1] Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Lai Yongchun, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (5): 1365-1368.
- [2] Gnedenkov S V, Khrisanfova O A, Zavidnaya A G, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **145**: 146-151.
- [3] Voevodin A A, Yerokhin A L, Lyubimov V V, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **86-87**: 516-521.
- [4] Guan Y J, Xia Y. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, **15** (3): 565-570.
- [5] Guan Y J, Xia Y. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, **16** (5): 1097-1102.
- [6] Barik R C, Wharton J A, Wood R J K, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **199**: 158-167.
- [7] Duan Hongping, Du Keqin, Yan Chuanwei, et al. *Electrochimica Acta*, 2006, **51**: 2898-2908.
- [8] 喻敬贤, 周爱民, 曹宏庆. *EvolCRT 用户手册 (Version 0.6)*. 2003/12/13. (<http://evolcrt.nease.net>)
- [9] Yao Zhongping, Jiang Zhaohua, Xin Shigang, et al. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**: 3273-3279.
- [10] Hu K M, Zhang J Q, Cao C N. *Progress in Organic Coatings*, 2003, **46**: 273-279.
- [11] 曹楚南, 张鉴清. *电化学阻抗谱导论*. 北京: 科学出版社, 2002.