

2. 成果 1 扫描件:

中国科技论文统计源期刊 | 中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊 | 中国科技核心期刊
中国学术期刊影响因子年报统计源期刊 | 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊 | 中文核心期刊

ISSN 1006-6543
CODEN FYGOFU

粉末冶金工业

粉末冶金工业

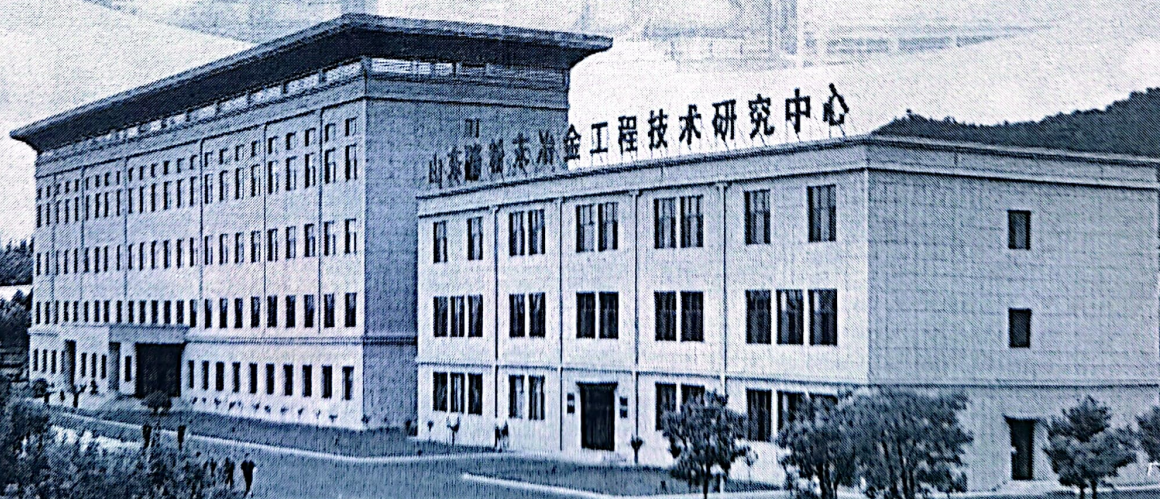
POWDER METALLURGY INDUSTRY

中国钢协粉末冶金分会 中国机协粉末冶金分会 中国有色金属加工工业协会 会刊

山东鲁银新材料科技有限公司
(原莱芜钢铁集团粉末冶金有限公司)

我们谨向您提供
钢铁粉末系列产品和优质的技术服务

第三十二卷
第五期



中国钢研科技集团有限公司
中国钢协粉末冶金分会 主办
中国机协粉末冶金分会

5 2022
第32卷 总第191期

二零二二年

粉末冶金工业

FENMO YEJIN GONGYE

1991年创刊

双月刊

第32卷 第5期

总第191期

2022年10月10日

- ※ 中国科技论文统计源期刊
- ※ 《中国学术期刊影响因子年报》统计源期刊
- ※ 中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊
- ※ 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ※ 中国科技核心期刊
- ※ 中文核心期刊

主管单位 中国钢铁工业协会

主办单位 中国铜研科技集团有限公司
中国钢协粉末冶金分会
中国机协粉末冶金分会

编辑委员会

顾问: 王崇琳 王鸿海 陈 旭 崔建民
曹勇家 芦德宝 罗锡裕 赵磊岳
倪冠曹 贾成厂 林晨光 仲守亮

名誉主编: 李元元 张少明

主 编: 韩 伟

副 主 编: 曲选辉 易健宏 汪礼敏 刘 咏
汤慧萍 肖志瑜 袁 勇 周武平
柳学全 李建和

编 委: (以姓氏笔画为序)

编辑出版 北京钢研柏苑出版有限责任公司
编辑部主任 荆 慧
编 辑 李培佳
地 址 北京市海淀区学院南路76号
邮 编 100081
电 话 (010)62181017
传 真 (010)62182887
电子邮箱 PMI@chinamet.cn
网 址 www.chinamet.cn
印 刷 北京科信印刷有限公司
国内发行 中国邮政集团公司北京市报刊发行局
国外发行 中国国际图书贸易集团有限公司
订 阅 处 全国各地邮局(国内代号82-79)
北京399信箱(国外代号BM5649)

王林山 王建忠 王铁军 王爱琴
尹海清 申承秀 曲选辉 曲敬龙
吕 波 朱志荣 朱明利 朱盼星
刘 咏 刘一波 刘晓芳 汤慧萍
孙志国 严 彪 严培义 李 江
李元元 李松林 李建和 李晓峰
李普明 李瑞迪 肖志瑜 吴文恒
汪礼敏 宋晓艳 张 登 张 东
张少明 张志恒 张国庆 张春光
陈家霞 易健宏 周武平 宗华辉
宋贵升 赵 琳 赵九洲 胡连喜
柳学全 钟景明 袁 勇 顾 虎
代 伟 徐 同 段福星 郭志猛
唐木生 曹 阳 章 林 葛启录
董安平 韩 伟 程东凯 程继贵
曾克思 雷相共 谭清平 熊 翔
潘诗琪 魏光顺

中国标准连续出版物号 ISSN 1006-6543

CN 11-3371/TF

广告发布登记 京海工商广登字 20170143号

期刊基本参数: CN 11-3371/TF * 1991 * h * 16 * 146 * zh * P * ¥ 40.00 * 2000 * 23 * 2022-10



目次

专家论坛

粉末冶金制备高导热铜基复合材料的研究进展 鲍 瑞, 李兆杰, 易健宏, 陶静梅, 郭圣达 (1)

研究与开发

大气等离子喷涂流场特性及颗粒流动特性 张 勇, 郭龙龙, 鞠录岩, 吴 恒 (12)

ZrO₂/不锈钢不同电导率复合材料的设计和制备 赖旭平, 刘禧莉, 王良辉 (19)

高能量高功率密度湿式铜基摩擦材料的研制 吕 波, 王三全, 林浩盛, 周菊英 (24)

粉末冶金制备多孔NiTi形状记忆合金的差热分析 林岳宾, 刘爱辉, 庄治平 (31)

放电等离子烧结制备NiFe₂O₄陶瓷的工艺优化及性能研究 颜 亮, 严 彪 (36)

ZrO₂粉体含量对AZ91D镁合金微弧氧化膜特性的影响 赵昊宇, 陈伟东, 刘 硕, 李锦涛 (41)

V/AC催化剂改性机理及其CO脱硝活性 李建立, 黄帮福, 王 卓, 文楦晶, 李婉君 (46)

高硼钢的微观组织和性能 裴燕斌, 王铁军, 葛启录, 曲远辉 (52)

SrO对镁铝尖晶石烧结性能的影响 曾海燕, 张汪年, 方 燕, 邓淑娟 (56)

Cr₂AlC/Ni₃Al复合涂层组织及性能研究 张伟平, 张鹏林, 牛显明 (61)

Ni₃Al基合金激光熔覆组织特征与耐磨性能

..... 屈岳波, 刘振波, 韩 伟, 赵 琳, 李长海, 田志凌 (68)

7075铝合金激光熔覆Al-Cr复合涂层 曾小平, 王秋林, 马亚鑫, 张 宏 (74)

AZ91D镁合金喷涂WC/Al₂O₃复合金属陶瓷涂层及其摩擦磨损性能 周军晖, 黄 聪 (80)

聚合物改性阳极对PEMFC电化学性能及钴浸出的影响 郭禧斌, 王 煦, 程晓琦 (85)

压制压力对Cu₆₀Cr₄₀合金微波烧结组织的影响 王 杨, 董中奇, 李天宇, 张保玉, 刘 浩 (90)

评述与进展

粉末挤出3D打印技术研究现状 胡建斌, 刘晓静, 杨建明, 尚 峰, 贺毅强 (96)

雾化制粉过程模拟仿真研究进展 胡家齐, 程宗辉, 白 兵 (103)

多孔金属材料的制备工艺研究进展及应用 赵立杰, 张 芳, 彭 军, 明守禄, 朱瑞宗 (110)

铜渣高价值化利用研究进展 唐超凡, 张荣良 (117)

钛白粉的生产工艺研究与发展概况 张红英, 王光惠 (124)

纳米材料疾病标志物的电化学检测研究进展 郭小忠, 樊滢玮 (130)

革新与交流

不同齿占比对薄壁金刚石钻头钻切性能的影响 曹彩婷, 刘一然, 徐燕军, 何文凯, 莫南东 (136)



DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1006-6543.20210115

ZrO₂粉体含量对AZ91D镁合金微弧氧化膜特性的影响

赵昊宇, 陈伟东, 刘 硕, 李锦涛

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要:为改善AZ91D镁合金微弧氧化的性能,向硅酸盐体系电解液中添加ZrO₂粉体来制备微弧氧化膜,对制备膜层的表面形貌、粗糙度、厚度及耐蚀性等性能进行了表征。结果表明:随电解液中ZrO₂加入量由0.5 g/L增加至2.5 g/L时,膜层的粗糙度由2.0 μm逐渐增大至3.3 μm,厚度由115 μm逐渐减小至85 μm;EDS结果显示,氧化膜的主要组成有O、Mg、Al、Si、Zr等元素;SEM观察显示,ZrO₂加入量较少时,微弧氧化膜表面裂纹较多,当其含量增加到1.5 g/L及以上时,氧化膜表面的微裂纹显著减少;电化学腐蚀结果表明,ZrO₂加入量为2.0 g/L时,膜层的腐蚀电流密度最小,耐蚀性最优,仅为0.93 μA/cm²。

关键词:微弧氧化;AZ91D;氧化膜;特性

文献标志码:A **文章编号:**1006-6543(2022)05-0041-05

Effects of ZrO₂ powder content on MAO film characteristics of AZ91D magnesium alloy

ZHAO Haoyu, CHEN Weidong, LIU Shuo, LI Jintao

(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: In order to improve the properties of micro arc oxidation (MAO) coating on AZ91D magnesium alloy, the MAO coating with different ZrO₂ powder content in electrolyte was prepared on AZ91D magnesium alloy. The surface morphology, roughness, thickness and corrosion resistance of the coating samples were characterized. The results show that with increasing of the content of ZrO₂ powder from 0.5 g/L to 2.5 g/L in the electrolyte, the roughness of coated surface increases from 2.0 μm to 3.3 μm, the thickness of surface layer decreases from 115 μm to 85 μm. SEM-EDS mapping results show that the films are mainly consist of O, Mg, Al, Si and Zr elements. The microcracks on the surface of the MAO coating decrease significantly when ZrO₂ content in electrolyte are more than or equal to 1.5 g/L. When the addition amount of ZrO₂ is 2.0 g/L, the corrosion current density of the coating is the smallest and the corrosion resistance is the best, which is only 0.93 μA/cm².

Key words: micro arc oxidation; AZ91D; oxidation coating; characteristic

镁合金比强度高,弹性模量大,是目前工业领域应用较多的轻质合金,被广泛应用于汽车制造、计算机、通信、航空航天等领域。但其在服役过程中,耐腐蚀性较差制约了镁合金在更多领域的应用^[1-3]。

镁合金零件的抗腐蚀性往往关系到机械设备的安全。因此,在镁合金表面进行处理,获得更为

耐蚀的涂层是提高其服役时的耐蚀性能的常用方法^[4]。微弧氧化(micro arc oxidation, MAO)是一种在基体合金表面通过原位反应生成氧化膜的表面处理技术,通过高压放电所形成的高温,使得基体合金表面在熔融状态下与电解液接触,发生氧化反应,获得一层耐磨性和耐蚀性均优于基体的氧化膜层。该技术在Al、Mg、Ti、Zr及其合金等的轻金

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51964035);内蒙古工业大学大学生创新创业训练计划资助项目(20210431001)

作者简介:赵昊宇(2001—),男,学士,主要研究方向为镁合金表面微弧氧化技术。

通讯作者:陈伟东(1979—),男,教授,博导,主要研究方向为轻金属表面处理。

收稿日期:2021-09-02



属表面改性中应用广泛^[8-9]。

伴随着微弧放电过程, 高能量的电流击穿合金表面初期生成的氧化膜层, 在氧化膜内部和表面形成大量的放电微孔, 这些微孔的存在对氧化膜的耐腐蚀性和耐磨性带来不利影响。因此采用封孔处理的方式获得性能更加优异的微弧氧化膜是一种可行的方法^[10-13]。前期研究表明, 纳米氧化物颗粒可以在电场的作用下在放电通道中游动, 弥散分布于微弧氧化膜的多孔结构中; 同时, 还会参与膜层的烧结反应。氧化锆具有抗震性强、耐高温、化学稳定性好、材料复合性突出等特点, 与其他材料复合,

可以极大地提高材料的性能, 提高其断裂韧性、抗弯强度等。在结构陶瓷和功能陶瓷领域, 能够提高金属材料的表面特性。因此, 以 ZrO_2 粉体作为电解液添加剂, 研究其对AZ91D镁合金微弧氧化膜特性的影响, 以期获得镁合金微弧氧化膜性能提升的新途径。

1 实验

1.1 实验材料

微弧氧化用合金为AZ91D镁合金, 其化学成分如表1所示。

表1 AZ91D镁合金的化学成分(质量分数)

成分	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
含量	8.5~9.5	0.45~0.90	0.17~0.4	≤0.05	≤0.025	≤0.001	≤0.004	余

将合金切割成30 mm×20 mm×3 mm的片状试样, 经砂纸逐级打磨并进行超声清洗。微弧氧化处理的电解液体系为: Na_2SiO_3 (12.0 g/L)+ $NaOH$ (2.0 g/L)+ Na_2EDTA (2.0 g/L)+ $C_2H_2O_3$ (4.0 mL/L)+ ZrO_2 (0.5~2.5 g/L)。实验用 ZrO_2 粉体由氧氯化锆粉末在900 °C条件下保温4 h后, 随炉冷却并研磨成直径小于5 μm的粉末颗粒, 其形貌如图1所示。电解槽底部放置对流搅拌装置, 保证 ZrO_2 粉体在电解液中均匀的悬浮分散。正、负向电压为400 V/80 V, 频率为100 Hz, 处理时间为25 min, 电解液通过冷却循环水温度保持在20~25 °C之间。



图1 ZrO_2 粉体的微观形貌

1.2 实验方法

采用HCC-25型涡流测厚仪测量氧化膜厚度。采用QUANTA FEG650型扫描电镜观察氧化膜的表面和截面形貌。采用LSM700型激光共聚焦显微镜分析氧化膜的粗糙度和立体形貌。采用Zennium电化学工作站进行氧化膜耐蚀性的测试, 腐蚀介质为3.5%(质量分数)的NaCl溶液, 参比电极采用饱

和甘汞电极, 辅助电极为铂片。

2 结果与讨论

2.1 氧化膜的粗糙度及厚度

表2为电解液中 ZrO_2 加入量对微弧氧化膜的粗糙度及厚度值的影响。由表可知, 随着 ZrO_2 加入量从0.5 g/L增加至2.5 g/L, 膜层的粗糙度由2.0 μm增大至3.3 μm, 厚度则由115 μm减少至85 μm。电解液中添加的 ZrO_2 对膜层粗糙度和厚度的影响主要是在膜层的生长阶段起作用的; 在放电击穿的过程中, 电解液中的 ZrO_2 颗粒在电解液内部搅拌和电场作用下, 运动到熔融的氧化物表面, 参与到了基体的熔融-冷却-成膜的过程中。

由图2中正向电流随着微弧氧化时间的变化曲线可知, 电解液中 ZrO_2 粉体含量增加, 在微弧氧化的前20 min内, 正向电流有小幅的降低, 在 ZrO_2 粉体含量为2.5 g/L时最为明显, 峰值电流降低了1.4 A, 表明放电击穿因为膜层致密度增加而受阻。在这一过程中, ZrO_2 粉体嵌入到氧化膜中。 ZrO_2 颗粒进入到膜层中后, 膜层变得致密, 微弧放电击穿变的困难, 所以膜层的厚度随 ZrO_2 加入量的增加而减小。在微弧氧化处理的最后阶段, ZrO_2 颗粒还有可能沉积到氧化膜表面, 沉积到表面的 ZrO_2 粉体就增加了氧化膜的粗糙度。但 ZrO_2 含量增加到一定程度后, 因能够运动到微弧氧化反应位置的 ZrO_2 粉体有限, 所以 ZrO_2 粉体加入量为1.5~2.5 g/L时, 膜层的粗糙度均为3.2~3.3 μm。



表2 微弧氧化膜的粗糙度与厚度

ZrO_2 加入量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
粗糙度/ μm	2.0	2.7	3.3	3.2	3.3
厚度/ μm	115	103	101	94	85

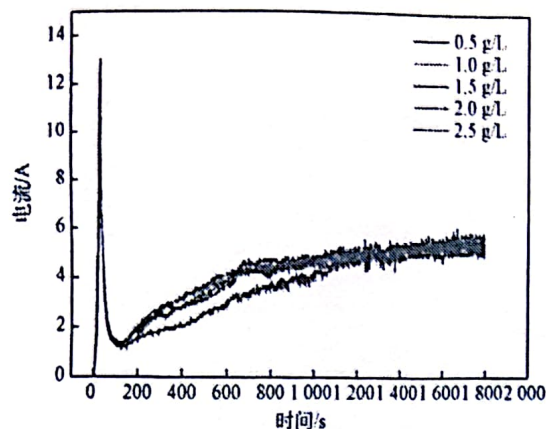


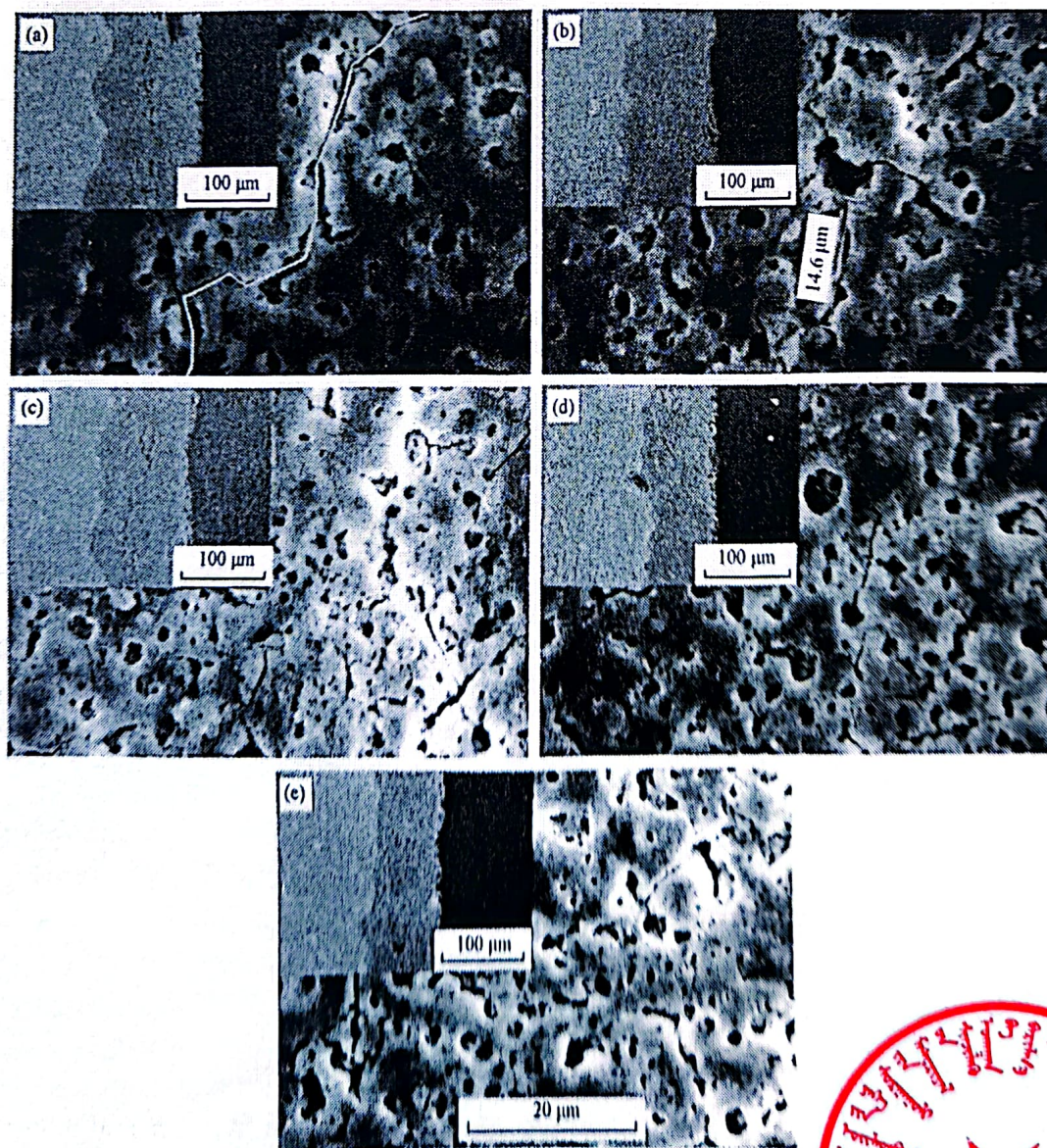
图2 正向电流曲线

2.2 氧化膜的形貌

图3为不同 ZrO_2 加入量时获氧化膜的表面和截

面形貌。

由图3(a)可知, ZrO_2 加入量为0.5 g/L时, 氧化膜表面可以观察到明显的裂纹, 并且裂纹之间相互连通。在其截面形貌上, 也可以看到膜层内部有长度超过50 μm , 即贯穿整个视场内的裂纹。 ZrO_2 加入量增加到1.0 g/L后, 氧化膜表面和内部的裂纹不再相连, 长度为14.6 μm 左右, 如图3(b)所示。当 ZrO_2 加入量增加到1.5 g/L及以上时, 微弧氧化膜表面的裂纹显著减少, 且长度更短, 并且在膜层表面有少量的颗粒物存在, 这在一定程度上增加了膜层的粗糙度。此外, 从截面形貌可知, 膜层的厚度变小, 这与表2所测数据一致。



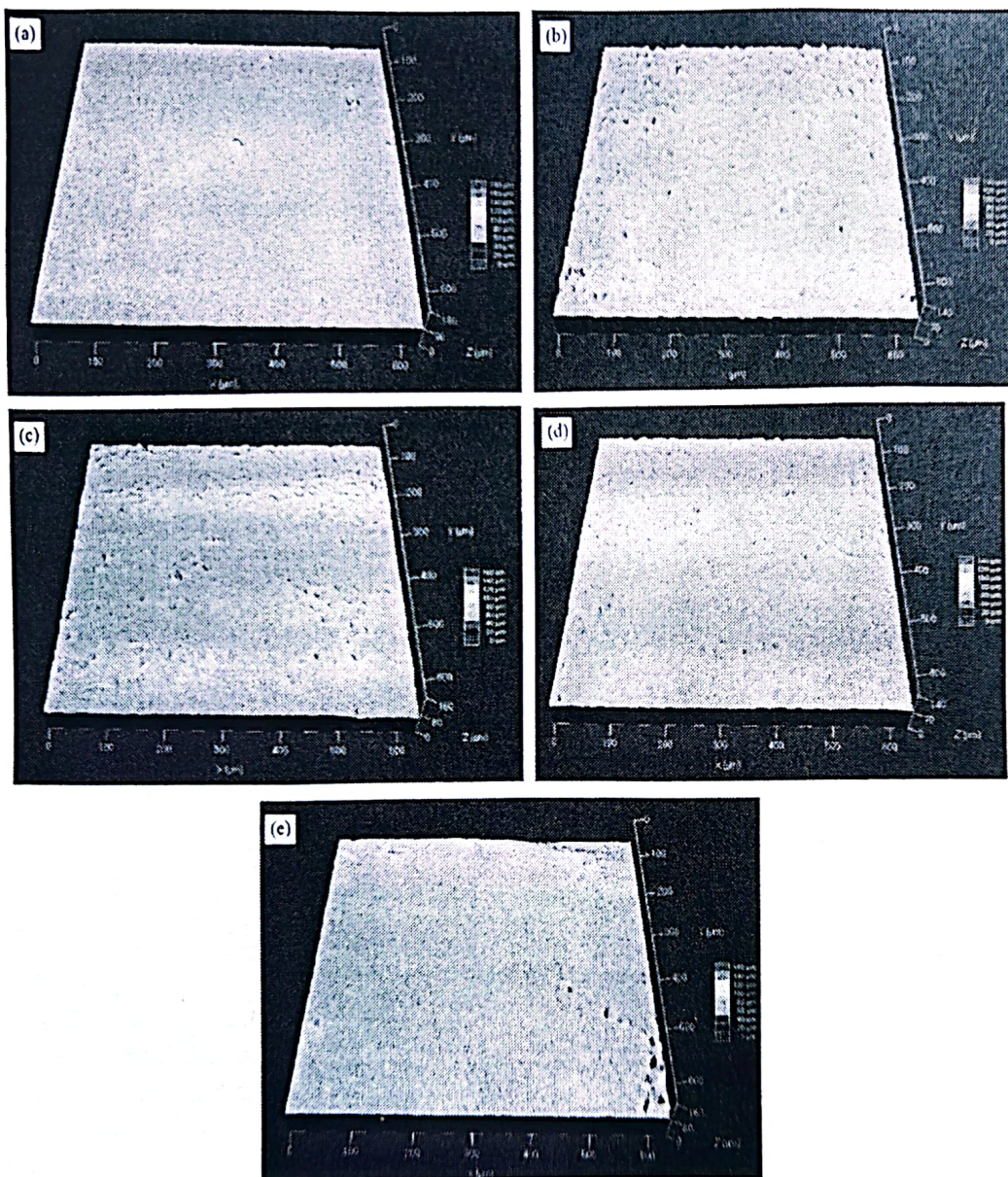
(a) 0.5 g/L; (b) 1.0 g/L; (c) 1.5 g/L; (d) 2.0 g/L; (e) 2.5 g/L

图3 微弧氧化膜的表面及截面形貌



图4为不同 ZrO_2 粉体含量电解液中制备的微弧氧化膜的立体形貌。由图可知,图中凸起的部位为微弧氧化过程产生放电击穿后,熔融物在遇到电解液后激冷所形成的。随着 ZrO_2 粉体含量的增加,膜层上观察到的高低起伏的情况越来越明显,图4(e)

中起伏高度差达到 $160\text{ }\mu\text{m}$ 。这是由于随着氧化膜致密性增加,微弧氧化后期放电击穿的难度越来越大,只能在局部区域发生,而且局部发生的击穿能量更大,所以喷涌形成的冷却熔融物越多,导致膜层的粗糙度略有增大。



(a) 0.5 g/L; (b) 1.0 g/L; (c) 1.5 g/L; (d) 2.0 g/L; (e) 2.5 g/L。

图4 微弧氧化膜的3D形貌

2.3 氧化膜的组成

表3为微弧氧化膜层表面扫描获得的元素组成。由表3可知,微弧氧化膜的元素组成中主要有O、Mg、Al、Si、Zr。其中Mg和Al主要来自基体AZ91D镁合金,而Si、Zr以及O则主要是微弧氧化过程中随着电解液激冷作用发生的氧化及电解液中成分带来的。由Mg和O组成的 MgO 是膜层的主要相,元素含量占到76%以上,其中Zr元素的含

量并没有随着电解液中 ZrO_2 粉体含量的增加而增多,占比为1.5%~2.23%,表明添加 ZrO_2 粉体可以在一定程度上改善膜层的特性,但过多加入效果不会随之增加。

2.4 氧化膜的耐蚀性

表4为不同 ZrO_2 粉体含量微弧氧化膜的电化学腐蚀曲线拟合结果。由表4可知,随着 ZrO_2 粉体含量从0.5 g/L增加到2.0 g/L时,其腐蚀电流密度由

$4.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 减小为 $0.93 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 表明此时膜层的耐蚀性得到提升, 而当 ZrO_2 含量增加到 2.5 g/L 时, 腐蚀电流密度增大至 $2.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这可能是由于此时膜层致密, 放电能量主要集中在膜层的某一

区域进行, 所形成的孔洞和裂纹虽较少但尺寸较大, 导致膜层的耐蚀性有所降低。从腐蚀电位可知, ZrO_2 含量的变化对其影响较小, 表明其腐蚀倾向相似。

表3 微弧氧化膜的EDS元素组成

ZrO ₂ 加入量/(g·L ⁻¹)		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
含量/%	O	50.24	48.76	49.79	50.33	50.18
	Mg	28.08	28.44	28.47	26.58	28.42
	Al	2.57	2.93	2.48	2.86	2.58
	Si	16.88	17.84	17.29	18.62	17.29
	Zr	2.23	2.03	1.98	1.61	1.52

表4 极化曲线拟合数据

ZrO_2 加入量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
腐蚀电流密度/($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	4.9	3.84	2.13	0.93	2.37
腐蚀电位/V	-1.291	-1.272	-1.32	-1.295	-1.268

3 结论

(1) 随电解液中 ZrO_2 加入量增加, 膜层的粗糙度逐渐增大, 厚度逐渐减小;

(2) ZrO_2 加入量增加到 1.5 g/L 及以上时, 有助于减少微弧氧化膜表面的微裂纹;

(3) ZrO_2 加入量为 2.0 g/L 时, 膜层在 3.5% 浓度 NaCl 溶液中的腐蚀电流密度最小, 耐蚀性最优。

参考文献:

- [1] 刘思勤, 齐玉明, 彭振军, 等. 不同电解液中镁合金微弧氧化膜生长过程及腐蚀防护性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6):1.
- [2] 张耀丹. AZ31 镁合金板材的冲压性能[J]. 金属功能材料, 2021, 28(2):74.
- [3] 薛海涛, 刘晓峰, 秦克丽. 镁合金体育器械的表面改性性能研究[J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(3):55.
- [4] 张立杰, 王萍娜. AZ91D 镁合金表面 Ni 基激光熔覆涂层的组织和性能[J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(4):77.
- [5] 伍宇昊, 魏晓伟, 谢晓伟. 瓷质氧化预处理对 6061 铝合金弱酸性介质中微弧氧化膜的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(3):28.
- [6] Koshuro V, Fomin A, Rodionov I. Composition, structure and mechanical properties of metal oxide coatings produced on titanium using plasma spraying and modified by micro-arc oxidation[J]. Ceramic International, 2018, 44:12593.
- [7] 曹雅心, 王梦杰, 周凡, 等. KOH 浓度对 LA103Z 镁合金微弧氧化成膜过程及膜层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3):348.
- [8] 杜培, 闫淑芳, 陈伟东. 石墨烯浓度对 ZrH1.8 表面微弧氧化陶瓷层的影响[J]. 无机材料学报, 2019, 34(11):1175.
- [9] CHEN F, ZHANG Y L, ZHANG Y, et al. Effect of graphene on micro-structure and properties of MAO coating prepared on Mg-Li alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12: 6081.
- [10] 叶作彦, 刘道心, 李重阳, 等. 封闭对铝合金微弧氧化膜在酸性溶液中耐蚀性的影响[J]. 无机材料学报, 2015, 30(6):627.
- [11] 程法嵩, 赵晴, 杜楠, 等. ZrO_2 含量对 TC4 钛合金微弧氧化复合膜摩擦磨损性能的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(6):1.
- [12] CHEN Q Z, JIANG Z Q, TANG S G, et al. Influence of graphene particles on the micro-arc oxidation behaviors of 6063 aluminum alloy and the coating properties[J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 939.
- [13] 欧阳小琴, 周琳燕, 余斌, 等. 纯铝表面 ZrO_2 复合微弧氧化膜层制备及性能研究[J]. 科技导报, 2014, 32(22): 73.
- [14] 郝建民, 王超, 陈宏. Ti-6Al-4V 表面 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 微弧氧化复合陶瓷层的生长特性[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(3): 165.
- [15] LI H, SUN Y Z, ZHANG J. Effect of ZrO_2 particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on Ti6Al4V[J]. Applied Surface Science, 2015, 342:183.

热诚欢迎广大读者踊跃投稿, 刊登广告

