

# 铝合金的微弧氧化研究

段关文, 李金富, 王拥军, 徐志雄

(中国兵器工业第52研究所烟台分所, 山东 烟台 264003)

**[摘要]** 在硅酸钠和氢氧化钠电解液中利用微弧氧化技术在 LY12 铝合金表面生成陶瓷膜层。对膜层进行了 SEM 和 TEM 观察。对微弧氧化过程中电参数的变化规律进行了探讨, 并分析了电参数对微弧氧化的影响。结果表明: 在本实验条件下, 用微弧氧化工艺在铝合金表面可制得致密的、厚度达 200 $\mu\text{m}$  的氧化膜, 膜层与铝基体的结合层形成了纳米晶相。电参数对陶瓷层的厚度、硬度、粗糙度都有较大的影响。对微弧氧化膜层的钢球和陶瓷球磨损的对比可知, 与钢球的磨损主要是粘着磨损, 对陶瓷球的磨损主要是磨料磨损。

**[关键词]** 铝合金; 微弧氧化; 陶瓷膜层;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)03-0030-04

## Research of Micro-arc Oxidation of Aluminum Alloy

DUAN Guan-wen, LI Jin-fu, WANG Yong-jun, XU Zhi-xiong

(Yantai Branch of No. 52 Institute of China Ordnance Industry, Yantai 264003, China)

**[Abstract]** Ceramic coating was obtained by micro-arc oxidation on LY12 aluminum alloy in sodium silicate and sodium hydroxide electrolyte, and examined by SEM and TEM. The regulations of current and voltage were studied. Results show that a compact ceramic coating with thickness of 200 $\mu\text{m}$  is obtained by micro-arc oxidation on Al surface, nano-crystalloid emerges in the joint that lies between the coating and Al. The results show that both the voltage and the current play very important roles in the thickness, hardness and surface roughness of the ceramic coating. Comparing the ceramic coating attrition tested by steel ball and ceramic ball, the attrition with the steel ball is adhesion attrition, and the attrition with ceramic ball is abrasive attrition.

**[Key words]** Aluminum alloy; Micro-arc oxidation; Ceramic coating;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

## 0 引言

微弧氧化(MAO-Microarc oxidation)又称微等离子体氧化或阳极火花沉积, 是一项新兴的金属表面处理技术。它是将 Al、Ti、Mg、Zr 等金属或合金置于电解质水溶液中, 在强电场(电压高于 300V)的作用下阳极表面出现微区弧光放电现象, 微弧区的瞬间高温烧蚀作用导致在金属或合金的表面直接生成氧化物陶瓷相<sup>[1]</sup>。

微弧氧化技术是在阳极氧化的技术上发展起来的, 但是它突破了传统的法拉第区域进行阳极氧化的框架, 把阳极氧化的电压由几十伏提高到几百伏, 由小电流发展到大电流, 由直流发展到交流, 使样品表面出现电晕、辉光、微弧放电、火花斑等现象, 从而对氧化层进行微等离子体的高温高压处理, 使非晶结构的氧化层发生了相和结构上的变化, 是当今阳极氧化技术的多样化、双阶段阳极氧化、脉冲阳极氧化等发展、应用的产物<sup>[2]</sup>。在铝合金表面由微弧氧化技术生成的氧化层由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相组成, 与烧结的陶瓷结构相似。经过处理的铝合金表面生成一层致密的氧化铝陶瓷膜, 膜厚可达 50~200 $\mu\text{m}$ , 显微硬

度超过 3000HV, 绝缘电阻大于 100M $\Omega$ , 与基体的结合力强, 极大地改善了铝合金的耐磨损、耐腐蚀、抗热冲击及绝缘性能。在航空航天、军工、机械、电子、装饰等领域有着广泛的应用前景<sup>[3]</sup>。

## 1 试验方法

采用 52 研究所研制的微弧氧化装置(见图 1), 以 LY12 铝合金作原料, 样品是直径为 40mm、厚约 8mm 的圆饼, 表面除油后放入电解槽进行微弧氧化, 使用去离子水配置的 NaOH 为导电溶液, 加入少量的硅酸钠便于形膜, pH 值约 8~9, 电解槽兼作电极, 通入循环冷却水保持电解液温度稳定在 20~60 $^{\circ}\text{C}$ , 氧化时间为 3.5h。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 表面形貌观察及分析

图 2 为微弧氧化陶瓷膜层表面的 800 倍 SEM 形貌。从图可以看出, 微弧氧化陶瓷膜层由细小的颗粒组成, 其中镶嵌着大的颗粒, 大的颗粒中间存在着一些 2~9 $\mu\text{m}$  的椭圆形小孔, 根据 Krysmann<sup>[4]</sup> 的研究结果, 这些颗粒是某个微弧的放电通道, 膜表

**[收稿日期]** 2007-02-05

**[作者简介]** 段关文(1961-), 男, 内蒙古包头人, 工程师, 大专, 主要从事材料表面改性技术及陶瓷材料的研究。

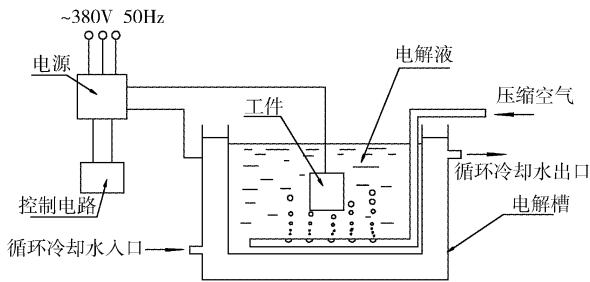


图1 微弧氧化示意图

Figure 1 Sketch chart of micro-arc oxidation

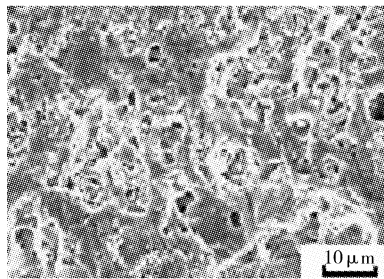


图2 微弧氧化陶瓷膜的SEM形貌

Figure 2 SEM photograph of ceramic coating

面气泡与液相界面为准阴极,而气泡另一端为阳极。当两极间施加电压时,工件表面开始生长带有电绝缘特性的氧化膜,随着时间的增加,陶瓷膜层厚度也随着增加,其承受的电压也越来越大,材料表面有大量的气泡生成(水的电解生成氢气和氧气),当两极间的电压达到几百伏时,工件表面的氧化膜被击穿,产生白色的电弧等现象。他们之间的高电场强度导致火花放电,产生巨大的热量,电解液很快地将热量带走,熔融物迅速凝固,在材料表面,形成多孔状氧化层。在这一过程中,化学氧化、电化学氧化、等离子体氧化并存,比阳极氧化要复杂得多。图中还可以清楚地看见表面熔融痕迹。

## 2.2 陶瓷膜截面观察及分析

图3是样品横截面微弧氧化陶瓷膜层放大像,从中可以看出微弧氧化陶瓷膜由表层-疏松层、内层-结合层和过渡层(扫描电镜观测不到)组成,膜层厚度可达200μm以上。图4是微弧氧化陶瓷膜层的模型图,分为:通电初期模型图和通电后期模型图。疏松层系由一层很硬的孔隙较大的物质组成,与基体结合不牢,易被打磨掉,它可能是由微电弧溅射和电化学沉积物而形成;第二层为致密层,含有很大成分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,硬度很高,约3000HV左右,很耐磨;致密层与铝基体形成不规则的交错现象,不易脱落,并且与疏松层呈犬牙交错状,也不易分开,这是微弧氧化生成的陶瓷膜不易从基体上脱落的重要原因。

微弧氧化陶瓷膜层的形成非常复杂,涉及到阳极氧化、电化学反应、等离体氧化、脉冲氧化等多个方面。当两极间施加电压时,工件表面开始生长带有电绝缘特性的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜,这属于普通阳极氧化反应。随着氧化时间的增加,电压逐渐增强,超出了阳极氧化法拉第区域的限制,氧化膜厚度也随着增加,材料表面有大量的气泡生成(水的电解生成氢气和氧气),为等离子体的产生创造了条件,同时,氧化膜与电解液发生反应。当两极间的电压达到几百伏时,氧化膜被击穿,产生白色的电弧等现

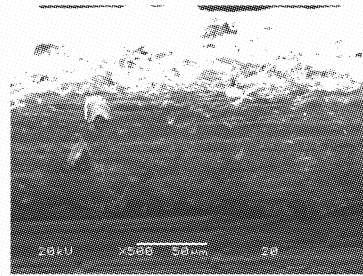


图3 微弧氧化陶瓷膜截面SEM形貌

Figure 3 SEM photograph of ceramic coating's section

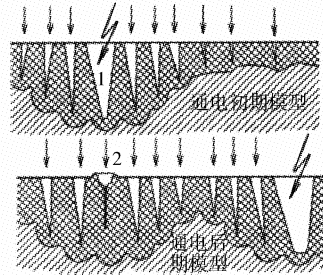


图4 微弧氧化陶瓷层模型图

Figure 4 Model of micro-arc oxidation ceramic coating

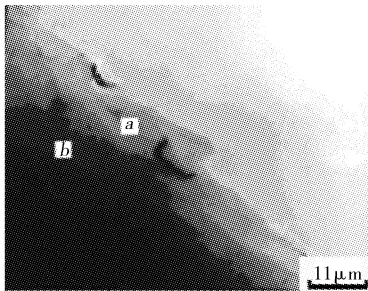
象,弧点的温度很高,其瞬间温度超过3000K<sup>[5]</sup>。此区域内存在熔融甚至气化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Al,与溶液反应激冷生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和其他相。

由于氧化铝 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种热力学稳定相,具有较低的生成自由能,晶体的结构表述为: $\text{O}^{2-}$ 阴离子近似于六方密堆排列,熔点较高,达到2035℃。而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等变体是一种轻微结构的四方相,是一个有缺位的尖晶石结构( $c/a$ 约0.99,由 $\text{AlO}_4$ 四面体和 $\text{AlO}_6$ 八面体构成, $\text{Al}^{3+}$ 配位数4、6,随热处理发生畸变),是一种弱强度酸的活性氧化铝,属于亚稳相,在800~1200℃加热, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,在微弧氧化过程中,孔底部为微等离子区阳极,微等离子区与溶液界面为阴极,当熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以一定冷速激冷时,具有较大的过冷度。当温度 $T$ 小于1700℃时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 临界形核自由能 $\Delta G_\alpha^*$ 大于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的临界形核自由能 $\Delta G_\gamma^*$ ,根据均匀形核的形核率公式 $I = A \exp[-\Delta G^*/(kT)]$ , ( $A$ 为常数),在较大的过冷度下, $\gamma$ 相的形核率大于 $\alpha$ 相的形核率,因此大的冷却速率易生成 $\gamma$ 相。微弧氧化的过程中,熔融的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 同溶液接触面冷却速率大,热量来不及散去, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。因此,陶瓷膜表面的 $\gamma$ 相多,膜从外到里, $\alpha$ 相逐渐增多。而同溶液接触的疏松层,由于其冷速高,在整个过程中,陶瓷层始终与电解液发生化学反应,并且通电初期,电压较低,达不到 $\gamma$ 相向 $\alpha$ 相转变的条件,所以表层主要有 $\gamma$ 相和铝酸盐组成,且 $\gamma$ 相基本不随氧化时间变化<sup>[6]</sup>。

## 2.3 膜层与基体过渡层显微结构研究

由于膜层与基体之间的过渡层非常薄,通过对过渡层的结构进行透射电镜分析,图5中 $a$ 层是膜层与Al基体的过渡层, $b$ 层为陶瓷的致密层,由图可以看出,与一般表面处理技术不同,过渡层是在基体的原位“生长”出来的,致密层在过渡层的原位“生长”出来,这种特性决定了基体与过渡层、过渡层与致密层之间结合紧密,陶瓷膜层不易脱落。通过对微弧氧化陶瓷层的

过渡层的透射电镜分析发现陶瓷层中有纳米晶结构出现。纳米晶的出现增强了基体与膜层的结合。大大地改善了其组织性能。越靠近致密层处,纳米晶的尺寸越小,靠近基体处的纳米晶尺寸较大,大约有 20nm,并且纳米晶的数量也较少。同时发现,在过渡层的某些地方并没有发现纳米晶,这可能因为在微弧氧化细化晶粒的过程中,产生电火花导致微弧放电,产生大量的热,靠近铝合金基体的结合层由于距离弧光较远,获得的热量较少,所得的纳米晶的尺寸较大;而有些部位由于膜层较厚,微弧放电的几率比较小,没有足够的能量形成纳米晶结构。



a——结合层 b——致密层

图5 过渡层 TEM 形貌

Figure 5 TEM photograph of ceramic coating's section

## 2.4 电压变化规律及对陶瓷层的影响

普通阳极氧化是在电压、电流曲线的法拉第区域内进行的,而在非法拉第区域将发生氧化膜被击穿,导致氧化膜被破坏,微弧氧化突破了传统阳极氧化的限制,利用电极间施加很高的电压使浸在电解液中的电极表面发生微弧氧化现象,因此电压的高低是影响微弧氧化的主要因素之一。根据 W. Krysmann<sup>[4]</sup> 研究模型表明:在微弧氧化的过程中,电压的选择比较高,大约在 300~700V 之间,远远大于普通阳极氧化所需要的电压。如果电压过低,则成膜速度较小,膜层较薄,膜的颜色较浅,硬度也较低,达不到特殊应用的要求;反之,如果工作电压过高,工件又易出现氧化膜被击穿,导致氧化膜的大量脱落和崩离现象发生。微弧氧化的电压可分为 3 个区域:法拉第区域,电火花区域,弧光放电区域<sup>[7]</sup>。在法拉第区域,随着氧化时间的加长,电压不断增加,在电场的作用下,材料表面生成一层带有绝缘特征的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜,这一阶段属于阳极氧化阶段,随着时间的延长,反应进入电火花区域,氧化膜厚度逐渐增加,其承受电压也越来越大,再加上材料表面有大量气体生成,有白色火花出现,为等离子体的产生创造了条件<sup>[8]</sup>。在电压升高到某一值后,进入弧光放电区,初生的氧化膜被击穿,材料表面形成大量的等离子体微弧并在材料表面不断移动,在等离子体弧作用下形成的瞬间高温高压微区使氧化膜熔融,等离子弧消失以后,电解液很快地将热量带走,熔融物迅速凝固,在材料表面形成坚硬的膜层。图 6 是微弧氧化过程中的电压变化规律。

由于脉冲特有的“针尖”特性作用,使得局部阳极面积大幅度下降,表明微孔相互重叠在一起,可形成粗糙度小的厚度均匀的膜层。所以脉冲电源取代直流电源获得了广泛的应用。

## 2.5 电流变化规律及对陶瓷层的影响

在微弧氧化过程中,电流明显分为 3 个阶段:氧化膜形成阶

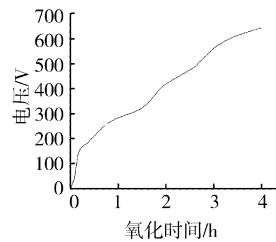


图6 电压变化-氧化时间关系曲线

Figure 6 Curve of voltage versus reaction time

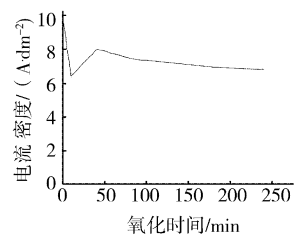


图7 电流密度-氧化时间关系曲线

Figure 7 Curve of current density versus reaction time

段,电流迅速下降;微弧诱发阶段,电流从最小值开始回升;平衡氧化阶段,电流在稳定中稍有下降,主要原因是与氧化膜的形成有关<sup>[6]</sup>。图 7 是微弧氧化过程中电流密度变化规律。电流随时间的变化明显分为三个阶段:第一个阶段是初始氧化膜形成阶段,电流迅速下降;第二个阶段是微弧的诱发阶段,电流从最小值开始回升;第三个阶段是平衡阶段,电流比较稳定并缓慢下降。

### 2.5.1 电流密度对陶瓷层厚度的影响

陶瓷层厚度在一定时间内随着电流密度的增加而增加,在某一电流密度下达到极大值。这是由于随着电流密度的增加,能量密度也增加,反应速度加快,形成的陶瓷层增厚,但电流密度进一步升高时,电压也升高,此时已超过了火花放电阶段而进入了弧光放电阶段。这种连续的放电对膜层的破坏很大,甚至出现氧化膜的剥落及脱离。

### 2.5.2 电流密度对表面粗糙度的影响

随着电流密度的增加,微弧氧化层表面粗糙度增大。因为电流密度小时,反应不剧烈,此时,击穿电压较小,火花放电反应只能在某些膜层较薄的部位进行,这样形成的膜层较均匀,粗糙度也较小,当电流密度加大时,能量密度增加,反应速度加快,过早地堵塞了较细小的反应通道,此时的击穿电压也较高,使反应不只是在膜较薄部位进行,稍厚处也可能被击穿继续微弧氧化,这样形成的陶瓷层就会薄厚不均,粗糙度较大<sup>[8]</sup>。

### 2.5.3 电流密度对硬度的影响

最初随着电流密度的增加陶瓷层硬度也随着增加。当超过某一定值(约  $8\text{A}/\text{dm}^2$ )时,随着电流密度的增加,膜层的硬度趋于稳定。这是因为电流密度小时,能量密度低,烧结不充分,而使  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量少,所以硬度低;但当电流密度过高时,进入弧光放电区,能量密度太大,而使膜层组织过烧,破坏了膜层,由此生成的陶瓷层不致密,其硬度仍为未烧结之前的膜层的硬度,因此,它将不再随着电流密度的增加而改变。

## 3 摩擦磨损试验条件结果分析

磨损试验及其设备:磨损试验在 SRV 摩擦磨损试验机上进行,采用球-盘摩擦副接触方式,试球的直径为 10mm,该试验采用两种试球:45Cr 钢球和陶瓷球;用轮廓仪测量磨损效果。摩擦磨损试验条件见表 1。1# 样品采用 45Cr 钢试球对磨,试球的维氏显微硬度在 700HV 左右;2# 样品采用陶瓷球对磨,试球的维氏硬度在 2000HV 以上。

表1 陶瓷膜层摩擦磨损试验条件

Table 1 Experimental condition of friction and wear of ceramic coating

样号	温度/℃	频率/Hz	振幅/mm	负荷/N	时间/min
1#	常温	20	1.20	20	4
2#	常温	20	1.20	20	7

样品的摩擦磨损轮廓形貌图及所对应的摩擦因数与行程关系见图8和图9。

试样1与钢球对磨时,初始摩擦因数很不稳定,而后达到平稳状态,膜层的表面磨损外观不很均匀,有轻微的“犁沟”出现。由磨痕表面形貌及成分分析可知,由于两种材料在弹性变形和塑性变形方面有很大的差别,在平稳阶段二者进行的主要是粘着磨损<sup>[9]</sup>:摩擦因数初始阶段浮动较大,Fe及少量由摩擦所导致的高温氧化生成的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粘着在膜层的表面,致使在平稳阶段钢球无法再与陶瓷膜层进行摩擦。

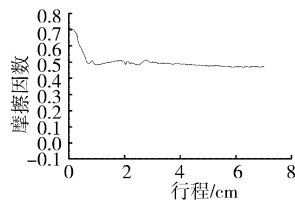
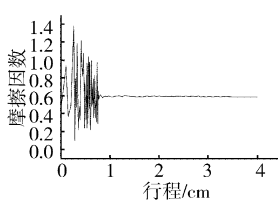


图8 钢球对磨时的摩擦因数

图9 陶瓷球对磨时的摩擦因数

Figure 8 Friction coefficient of ceramic coating against steel ball

Figure 9 Friction coefficient of ceramic coating against ceramic ball

试样2与陶瓷球对磨时,膜层的表面磨损外观比较均匀。由于两种材料弹性变形和塑性变形的高温稳定性,二者进行的是磨料磨损。初始摩擦系数比较高,达到0.7左右,而后稳步下降逐渐达到平稳状态,达到平稳状态后的摩擦因数在0.48左右,体积磨损率约为 $8.1 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ 。耐磨性能极为优异。小载荷的维氏硬度测试更进一步表明膜层的维氏硬度是基体的10倍以上,达2500HV左右。

## 4 结论

1) 电压是影响微弧氧化陶瓷层的重要因素。微弧氧化的电压可分为3个阶段:法拉第区域阶段,电火花区域阶段,弧光放电区域阶段。氧化膜厚度随电压的增加而增加,当电压过大时,氧化膜将被破坏,在该试验条件中采用的最高电压为700V。

2) 在微弧氧化过程中,电流也明显地分为3个阶段:氧化膜形成阶段,电流迅速下降;微弧诱发阶段,电流从最小值开始回升;平衡氧化阶段,电流在稳定中稍有下降,主要原因是与氧化膜的形成有关。电流对陶瓷层的特性有重要的影响。

3) 与钢球的磨损主要是粘着磨损,初始摩擦因数很不稳定,而后达到平稳状态,膜层的表面磨损外观不很均匀;对陶瓷球的磨损主要是磨料磨损,膜层的表面磨损外观比较均匀。由磨痕表面形貌及成分分析可知,由于两种材料弹性变形和塑性变形的高温稳定性,二者进行的是磨料磨损。初始摩擦因数比较高,达到0.7左右,而后稳步下降逐渐达到平稳状态,达到平稳状态后的摩擦因数在0.48左右。

## [参考文献]

- [1] 梁军,田军,周金芳,等. 磷酸盐-氢氧化钾溶液中镁合金微弧氧化膜层结构和性能研究[J]. 电镀与精饰,2005,22(12):4-7
- [2] 米永春,邓志威,宋红卫,等. 耐磨性微弧氧化膜的特性[J]. 摩擦学学报,2000,20:304-307
- [3] 薛文斌,邓志威,米永春,等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性[J]. 电镀与精饰,1996,17(5):3-6
- [4] Krysmann W. Structure and properties of ANOF layers [J]. Crystal res. & technol., 1984,19(1):93-99
- [5] 薛文斌,邓志威,米永春,等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形貌及相组成分析[J]. 北京师范大学学报,1996,32:1-4
- [6] 辛铁柱,赵万生,刘晋春. 铝合金微弧氧化过程的特性研究及机理研究[J]. 表面技术,2006,35(1):14-16
- [7] 翁海峰,陈秋龙,蔡洵. 脉冲占空比对纯铝微弧氧化膜的影响[J]. 表面技术,2005,34(5):59-62
- [8] Kazantsev I A, Chufistove O E. Effect of the parameters of microarc oxidizing on the phase composition and properties of aluminum coatings [C]. Collected works of the 4th Meeting of Russian Metallurgists, 1998.
- [9] 袁洋,罗状子,田军. 铝合金表面微弧氧化耐磨润滑涂层[J]. 材料保护,2002,35(6):4-7

**专利名称:** 碳化镁超导薄膜的双加热器原位化学气相沉积一步法工艺

**专利申请号:** 03117799.9 **公开号:** CN1542162

**申请日:** 2003-04-29 **公开日:** 2004-11-03

**申请人:** 贵州大学

本发明是一种超导薄膜的制备方法利用双加热器化学气相沉积一步法工艺制备大面积碳化镁超导薄膜。将基片和镁粒置于双加热器上,双加热器置于化学气相沉积室内,进行原位化学气相沉积,形成的碳化镁超导薄膜转变温度(零电阻温度)在25~39K之间,可将薄膜直接应用于高性能超高速微电子系统中。

**专利名称:** 一种使镁及其合金构件防蚀、耐磨的方法

**专利申请号:** 03111567.5 **公开号:** CN1542164

**申请日:** 2003-04-29 **公开日:** 2004-11-03

**申请人:** 中国科学院金属研究所

本发明提供了一种使镁及其合金构件防蚀、耐磨的方法,其特征在于:在镁及其合金构件基体表面附着有转化膜与镍磷的复合层;转化膜膜层表面存在一些网纹和裂缝,厚度约3~5μm;镍磷层中磷的质量分数为7%~13%,沉积速度为8~15μm/h。首先对镁合金进行化学转化处理,在镁合金表面形成化学转化膜,然后在化学转化膜上进行化学镀镍。既解决了镁合金化学转化膜耐腐蚀性能不显著的问题,又解决了镁合金直接化学镀镍前处理的环保问题。在AZ91D和AM50镁合金实施例上得到了良好防蚀、耐磨效果的镀层,为镁合金的防护提供了一种有效的措施。