铝及其合金表面改性技术的研究与发展

柳东，王浩程，孙荣禄
（天津工业大学机械电子学院，天津 300160）

[摘 要] 铝及其合金材料具有质量轻、易加工、比强度高等优良特性，随着现代经济的高速发展，它在产量和用途上已成为仅次于钢铁的第二大金属材料。为了更好地体现其巨大价值，必须解决其硬度低、耐磨性差等缺点。因此铝及其合金的表面改性显得格外重要。综合了国内外近年来对铝及其合金表面改性技术的研究与应用情况，从电化学氧化法、化学转化技术、微弧氧化技术、等离子注入、冷喷涂技术和激光处理这几个方面对铝及其合金表面改性技术的发展状况进行了简要的综述，并展望了其研究前景。

[关键词] 铝合金；表面改性；等离子注入；冷喷涂
[中图分类号]TG178 [文献标识码]A [文章编号]1001－3660(2007)05－0075－03

Study and Development on Surface Modification Technology of Aluminum and Its Alloys

LIU Dong, WANG Hao-cheng, SUN Rong-lu
(School of Machinery and Electron, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

[**Abstract**] Aluminum and its alloys have the characteristics of light quality, easiness to machining, high specific strength and so on. As the high speed growth of modern economy, it has been the second metal material following steel on output and use. To further incarnate its huge merit, we must solve its defects as following: low hardness, bad wearable capability, etc. so the technology of surface modification for aluminum alloys is very important. The reseachs and applications of the technology of surface modification for aluminum alloys were synthetized at home and abroad in recent years, this technology was briefly summarized at the following aspects such as electro-oxidation method, chemical conversion technique, microarc oxidation technique, Plasma inpouring, cold spraying and laser treatment. The prospect of these technologies was also analyzed.

[**Key words**] Aluminum alloys; Surface modification; Plasma inpouring; Cold spraying.

0 引 言

铝及其合金材料具有轻、易加工、比强度高等优良特性，在产量和用途方面已成为仅次于钢铁的第二大金属材料。但铝及其合金材料的硬度低、耐磨性差、易产生晶间腐蚀，应用受到了限制。探索提高铝合金材料的表面硬度和耐磨性的有效途径是一个重大的研究课题。随着铝合金材料应用的发展，其表面改性处理技术也迅速地发展起来，成为铝合金材料工程的重要组成部分之一。目前铝合金表面改性的方法主要有：电化学氧化法、化学转化技术、微弧氧化技术、等离子注入表面改性、冷喷涂技术、稀土转化膜和激光处理等[1]。

1 化学处理方法

1.1 电化学氧化法

铝及其合金的电化学氧化是指铝和铝合金在相应的电解液和特定的条件下，施加外加电流，在其表面形成一层氧化膜的过程。由于铝和铝合金在电化学过程中处于阳极，所以又叫阳极氧化，习惯称阳极化。按电解液可分为硫酸、铬酸、硫硼酸、草酸、混酸阳极氧化，按膜层性质可分为硬质和瓷质阳极氧化。选用不同浓度的电解液以及控制氧化的工艺条件，可以获得具有不同性质、厚度在几十至几百微米（铝的自然氧化膜层厚0.010～0.015μm）的阳极氧化膜。铝及其合金氧化膜的性质和用途概述如下。

1）氧化膜的电绝缘性 阳极氧化膜具有很高的绝缘电阻和击穿电压，可以用作电解电容器的电介质层或电器制品的绝缘层。

2）氧化膜结构的多孔性 氧化膜具有多孔的蜂窝状结构，膜层的孔隙率决定于电解液的类型和氧化的工艺条件。氧化膜的多孔结构，可使涂镀层对各种有机物、树脂、地蜡、无机物、染料及油漆等表现出良好的吸附能力。可将氧化膜作为涂镀层的底层，也可将氧化膜染成各种不同的颜色，提高金属的装饰效果。

3）氧化膜的耐磨性 铝氧化膜具有很高的硬度，可以提高金属表面的耐磨性。当膜层吸附润滑剂后，能进一步提高其耐磨性。

[收稿日期]2007－03－15
[作者简介]柳东(1979－)，男，山东临沂人，硕士，主要研究方向为机械设计理论和金属表面光整加工技术。

4）氧化膜的耐蚀性 铝氧化膜在大气中很稳定，因此具有较好的耐蚀性，其耐蚀能力与膜层厚度、组成、空隙率、基体材料的成分以及结构的完整性有关。为提高膜的耐蚀能力，阳极氧化后的膜层通常要进行封闭或喷漆处理。

5）氧化膜的绝热性 铝氧化膜是一种良好的绝热层，在高达1500℃时仍能保持很好的稳定性，因此在瞬间高温下工作的零件，由于氧化膜的存在，可防止铝的熔化。氧化膜的热导率很低，约为0.419～1.26W/(m·K)。

6）铝氧化膜的结合力 阳极氧化膜与基体金属的结合力很强，很难用机械方法将它们分离，即使膜层随基体弯曲直至破裂，膜层与基体金属仍保持良好的结合。

1.2 化学转化技术

化学转化技术是指铝及其合金在含有氧化剂的溶液中进行处理，使其表面生成一层膜的过程。它通常包括氧化处理、磷化处理、铬酸盐处理及稀土转化膜处理。

1.2.1 氧化处理

铝及其合金经过化学氧化可得到厚度为0.5～4μm的氧化膜，膜层多孔，具有良好的吸附性，可作为有机涂层的底层。但其耐磨性和耐蚀性均不如阳极氧化膜好。化学氧化法的特点是设备简单、操作方便、生产效率高、不消耗电能、成本低。该法适合于一些不适合阳极氧化的表面处理。

用化学氧化法得到的膜层厚度取决于氧化条件和铝材的化学组成。提高温度可以得到较厚的膜。但增大溶液中碳酸盐的含量(pH增大)，即使在温度较低的情况下，也可以取得较厚的膜。铝及其合金表面形成的化学氧化膜在海水、过氧化氢、碱金属的硫酸盐、钙和锌的氯化物的溶液中，以及在乙醇、果汁、酸奶等腐蚀性介质中都有良好的抗腐蚀性能，所以常用于对牛奶场和啤酒厂的铝合金器械的防护上。

1.2.2 磷化处理

铝和铝合金在磷酸盐中进行处理，在其表面形成一层不溶于水的磷酸盐膜的过程，即为磷化处理。处理方法有2种：一种是纯的磷酸盐处理，另一种称作磷铬酸盐处理。这2种方法在所用溶液的特征和所得膜层的性质上都有较大的区别，但它们的成膜过程是相似的。

铝的磷酸盐处理方法采用改进的锌系磷化液，其中含H_3PO_4、Zn^{2+}和促进剂。为了保证铝磷化处理的完整性，在处理液中添加一种氟化物添加剂，在表层形成以$Zn_3(PO_4)_2$为主的磷化膜。这种磷化膜的耐蚀性很低，远远不如通过其它方法得到的磷化膜，所以铝的这种处理方法几乎不用于防护目的，唯一的使用场合是作为冷变形加工的前处理。

铝及其合金的磷铬酸盐处理也称为磷铬化处理，其成膜是在含有磷酸、铬酸、氟化物的盐类溶液中进行的，形成磷化膜的主要成分为$AlPO_4 \cdot CrPO_4 \cdot Al_2O_4 \cdot H_2O$。其耐蚀性好并能与油漆良好结合，是广泛采用的防腐蚀手段之一。

1.2.3 铬酸盐处理

通过化学方法在铝及其合金表面形成三价铬和六价铬的铬酸盐膜，这种铬酸盐膜与基体结合力强、结构比较紧密，具有良好的化学稳定性，耐蚀性好，对基体金属有较好的保护作用。铬酸盐膜的颜色丰富，从无色透明、黄色、红褐色、褐色到黄色。铬酸盐处理工艺可以用作铝及其合金的表面防腐蚀。

1.2.4 稀土转化膜处理

20世纪80年代，美国的Hinton B R W等发现在处理液中加入少量的$CeCl_3$，能显著降低7075铝合金在NaCl溶液中的腐蚀速度[2-3]。这一发现促使研究者进一步研究铝合金表面形成稀土转化膜的机理。目前，稀土转化膜的研究取得了重大进展，经历了从单一稀土盐溶液的长时间浸泡法发展到含强氧化剂浸泡法、化学-电化学联合处理法和波美(Bohmite)层工艺。

含强氧化剂的化学法工艺是在稀土盐溶液中加入H_2O_2、$KMnO_4$、$(NH_4)_2S_2O_3$等强氧化物。这种工艺可大大缩短处理时间，也不需很高的处理温度，甚至可在室温进行。李久青等人[4-6]使用P5工艺对工业铝L3进行实验，其*Rp*提高40倍；使用SRE工艺则可使试样经受360h的中性盐雾实验。使用含有H_2O_2的$Ce(NO_3)_3$与$Ce(CO_3)_2$溶液在2Al2铝合金表面成膜，然后在3.5% NaCl溶液中进行阻抗测定试验[7]，发现膜层在20d后才开始出现腐蚀。可见稀土转化膜对2A12铝合金有较好的防护作用。

化学法与电化学法相结合的工艺是指在经过化学法处理后，再把试样在溶液中进行极化处理，或者在稀土盐溶液浸泡的同时进行电化学极化。纯Al和6061铝合金经该工艺处理后，浸泡在0.5mol/L的NaCl溶液中60d，也没有观察到任何局部腐蚀发生，处理效果较好。这种工艺需要较长的处理时间和较高的工作温度，因而在实际工业生产中应用有难度。

稀土波美层工艺是在热水中加入少量三乙醇胺或氟化钠等物，将铝合金置入其中加热较短时间，这样在表面先形成一层波美层，然后再将其放入稀土盆中浸泡，取出烘干即可得到稀土转化膜[5]。这种工艺得到的稀土转化膜，其耐蚀性不仅优于铬酸盐转化膜，而且就钝化电位的范围而言，其耐蚀性能也优于阳极氧化法所得到的氧化膜层。

1.3 微弧氧化技术

微弧氧化技术是最近20年来在阳极氧化的基础上发展起来的一项新技术[8-10]，可用于铝及其合金。它是一种在有色金属表面原位生长陶瓷层的新技术。该技术利用高电压下阳极表面出现微区弧光放电现象，通过等离子体化学、微区电弧和电化学反应，在微区瞬间高温烧结作用下，直接把基体金属氧化成陶瓷，能极大地改善铝材及其合金的耐磨损、耐腐蚀、耐热冲击及绝缘等性能。该法形成的膜硬度高、膜层厚，具有优良的耐磨、耐腐蚀性能及良好的电绝缘性能，且有操作方便、工艺稳定、效率高和无污染等优点。滕敏、赫晓东等指出了2A12铝合金等离子体微弧氧化陶瓷层的组织和性能[11]：具有表面疏松层和内部致密层两层结构，陶瓷层与基体之间属于冶金结合；主要由a-Al_2O_3和γ-Al_2O_3组成；截面纳米硬度和弹性模量分布规律基本相同，从表层到内部，硬度和弹性模量呈逐渐增加趋势，在内层达到最大值。美国、俄罗斯、英国、日本等发达国家早在1980年就已加快了微弧氧化技术研究的步伐，并且投入了巨额资金，而国内目前只有少数几家单位进行这一技术的研究，以北师大低能核物理所为代表。微弧氧化技术现已成为国际材料科学研究的热点。鉴于微弧氧化技术的优点，它在航天、航空、机械、电子、装饰等领域有广泛的应用前景。

2 等离子注入

离子注入法是20世纪70年代发展起来的一种表面改性技术。随着离子注入技术的出现,人们掀起了研究铝及铝合金表面改性的热潮,从而在一定程度上使其性能有所提高。但传统的离子束离子注入是一种"视线过程",对几何形状复杂的零件很难发挥作用,而且不适宜大批量生产,因而其应用范围很有限。等离子基离子注入技术是一种新兴的表面改性方法,它是在传统离子注入技术的基础上发展起来的,不但克服了离子束离子注入的视线过程,可用于具有不同几何形状的零件,而且在每一脉冲注入过程中包含着注入、溅射、沉积等多元过程,根据需要控制适当参数可同时全方位地注入多种元素,实现对材料的表面改性,具有高效、低温、无视线程、可批量生产等优点,有广阔的应用前景。等离子注入技术形成的超硬化合物、产生的非晶组织和表面压应力等能使工件表面的耐腐蚀、抗磨损和抗疲劳能力大大提高,膜层与基体之间无明显界面,膜基结合力增强。特别是采用金属等离子体基离子注入还可以使表面合金化,因而更受人们青睐。现在人们已经用等离子体注入技术提高铝合金的耐磨性、生物相容性[12]。

以前的工作多局限于纯铝或铝合金注入氮的研究,但要大幅度地提高铝合金的表面硬度和耐磨性,必须在注入氮的同时注入 Ti、Ta、Zr 等强氮化合物形成元素。金属等离子体基离子注入对此提供了有效的方法[13]。

3 冷喷涂技术

冷喷涂技术是近年来出现的新型喷涂工艺。其工作原理是:利用电能把高压气流加热到一定的温度(100 ~ 600℃),再经过加速产生超音速束流,用该束流加速粉末粒子,以超音速撞击到基体的表面,通过固体的塑性变形形成涂层。在冷喷涂技术中,喷涂粒子是能够形成涂层,还是对基体产生喷丸或冲蚀作用,取决于粒子撞击前的速度。一般情况下,粒子喷涂速度以500m/s为界限,只有大于500m/s才能形成喷涂层。因此,实现喷涂粒子的高速是冷喷涂技术的关键。影响喷涂粒子飞行速度的主要因素包括以下几点:超音速喷管的几何形状、工作气体的种类、工作气体的压力和预热温度及粒子的大小和密度等。由于粉末粒子在喷涂过程中没有熔化,因此是以固态变形叠加而形成涂层的,同时先沉积的粒子又受到后沉积粒子的撞击,故使涂层更加致密,与基体结合更加牢固。

梁秀兵、徐滨士等[14]在 Al 基体上喷涂 5mm 厚的涂层,金相照片显示涂层的孔隙率为 5% ~8%。化学分析表明,冷喷涂过程中没有氧化反应发生,粉末和涂层中的氧化物的质量分数均在 0.2% 左右,涂层的硬度值 $HV_{0.3}$ 为 140 ~ 150,单个粒子在冲击过程中没有发生大的变形,涂层呈现出高度致密、高硬度的特点,结合强度约为 35MPa。冷喷涂涂层的冲蚀速率为 175mg/h,约为冷轧制铜冲蚀速率(81mg/h)的 2 倍。与热喷涂涂层相比,冷喷涂涂层的另一个优点是涂层高度致密。后处理以后冷喷涂涂层的韧性仍然较低,这主要是因为喷涂时粒子在冲击基体形成涂层的过程中产生了大量的加工硬化。此外,热处理能改善涂层间粒子的结合强度。

近年来先进的纳米材料研究升温,纳米喷涂技术成为热喷涂领域一个重要的研究方向。冷喷涂技术由于其特殊的喷涂特点和工艺,适用于喷涂纳米材料,纳米材料的冷喷涂技术研究将成为喷涂领域的研究前沿技术之一。

4 激光处理

利用高能量激光器在铝合金表面进行熔覆处理是近年来发展起来的表面改性技术,通过激光处理,可以提高其耐磨性、耐蚀性和耐热性。激光处理通常有 2 种方法:

一种是激光表面合金化。合金化是指在激光光源的辅照下将 Fe、Ni、Cr、B、Si 等合金元素熔入铝合金基体,形成与基体具有优异冶金结合性能的合金化层。Fe、Ni 等合金化元素与 Al 形成细小弥散分布的金属间化合物强化相,达到提高铝合金表面硬度,改善耐磨性能的目的。由于激光能量的可控性好、合金化层与基体的结合性能好等优点,因此,激光表面合金化得到广泛的研究和应用。将 Ni-Cr 合金粉末用有机粘接剂调成膏状涂在铸造铝合金 ZL108 基体上,然后采用 CO_2 激光进行激光表面合金化处理。通过选择合理的工艺参数,在基体表面获得冶金结合性能良好的合金化层。利用光学显微镜、扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪对合金化层的显微组织结构进行详细的研究。结果表明:合金化层由 Ni-Al 金属间化合物组成,并且呈点状、弥散分布在 Al-Si 共晶基体上;合金化层的显微硬度可达到 230HV 左右,比基体材料提高大约 3 倍;耐磨性比基体提高 2 倍左右。

另一种方法是进行激光熔覆。铝对红外激光的高反射率使通过直接送粉进行激光熔覆是极为困难的,有研究者指出了激光熔覆陶瓷层的机理和工艺条件[15]:在激光辅照铝表面的同时,并且送粉位置适当的情况下,在基体上方产生等离子弧,该弧与激光束(功率密度 $\geqslant 5\times10^4 kW/cm^2$)共同作用下,可成功实现陶瓷熔覆。目前的研究显示:可成功在铝合金表面熔覆的材料体系主要有铜基合金、镍基合金及 TiC 或 WC 等陶瓷相增强的铜基或镍基复合材料[16-17]。

5 结 语

现代经济的高速发展在提高人们生活质量的同时,也不断使人类意识到环保的重要性。这促成了人们对铝合金越来越多的需求,对铝合金表面性能的要求也越来越高,这必将促使人类积极地对表面改性技术进行新的探索,以求降低经济成本,减少污染,提高其技术性能。这对于充分利用铝合金的价值有着重要的社会意义。

[参 考 文 献]

[1] 钱苗根. 材料表面技术及其应用手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1998. 197-205

[2] Hinton B R W. The inhibition of aluminum corrosion by cerium cations

(下转第 83 页)

37(10):583-587
[4] 邹金桥,卢建树. YBCO 涂层超导体的最新研究进展[J]. 表面技术,2003,32(1):1-4
[5] Goyal A, Lee D F. Recent progress in the fabrication of high-Jc tapes by epitaxial deposition of YBCO on RABiTS[J]. Physica C, 2001, 357-360(1):903-913
[6] Kumay A, Russo R E, Reade R P, et al. Metal buffer layers and Y-Ba-Cu-O thin films on Pt and stainless-steel using pulsed laser deposition [J]. J. Appl. Phys., 1990, 68(3): 1354
[7] Narendra B Dahotre, Vladimir Semak. Non-vacuum laser deposition of buffer layers for coated conductors[J]. Thin Solid Films, 1999, 340 (1/2):77-86
[8] Yang Jian, Shi Dongqi. Epitaxial YSZ/CeO_2 and YBCO on cube textured nickel[J]. Physical C, 2000, 337(1-4):67-70
[9] Benavidez E, Gonzalez Oliver C J R. Chemical method to prepare YBCO films by dipping onto SrTi(Nb)O_3 ceramics[J]. Mater. Chem. Phys, 2000, 62:9-12
[10] Siegal M P, Clem P G. All chemical approach for YBCO coated conductors[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80:2710
[11] Aytug T, Wu J Z, et al. Growth and superconducting properties of YBCO films on conductive $SrRuO_3$ and $LaNiO_3$ multilayers for coated conductor applications[J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76:760
[12] Yoshitaka Nakamura. YBCO thin films on TiO_2 buffer layer deposition by RF magnetron sputtering[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2005, 15(2):3028-3030
[13] Vasco E, Vazquez L. Epitaxial growth of Y-stabilised zirconia on (100) InP substrates by pulsed laser deposition[J]. J. of Crystal Growth, 2000, 209:883-889
[14] Takemi murogan. CeO_2 buffer layers deposited by pulsed laser deposition for TFA-MOD $Yba_2Cu_3O_{7-X}$ superconducting tape[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2003, 13(2):2532-2534
[15] Yang J, Gong S K. Texture and surface morphology of yttria-stabilized zirconia buffer layer on Ni-based tapes by electron beam evaporation [J]. Physica C, 2003, 386:337-341
[16] Erdal Celik. Sol-gel Processing of buffer layers on Ni tapes for YBCO surface coated conductors[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2000, 10 (1):1162-1165
[17] Okuyucu H, Celik E. Textured buffer layers for YBCO coated conductors by continuous sol-gel processing[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2002, 11(1):2889-2892
[18] Tomonori Watanabe, Kaname Matsumoto. Long length oxide template for YBCO coated conductor prepared by surface-oxidation epitaxy method[J]. Physica C, 2001, 357-360(2):914-922
[19] Jaimoo Yoo, Jaewoong Ko. Fabrication of biaxially-textured Ni substrates for YBCO coated conductor by electrodeposition[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond, 2001, 11(1):3154-3157
[20] Yang Jian, Gu Hongwei. Epitaxial CeO_2/MgO buffer layers on cubic textured Ni substrates for superconducting tapes[J]. Physica C, 2000, 341-348:2495-2496
[21] Cui X, List F A. Continuous growth of epitaxial CeO_2 buffer layers on rolled Ni tapes by electron beam evaporation[J]. Physica C, 1999, 316:27-33
[22] Yamagiwa K, Hiei H. Preparation of bi-axially YBCO films on CeO_2-buffered MgO by chemical solution deposition[J]. Physica C, 2000, 334(1):301-305
[23] Ataru Ichinose. Deposition of Y_2O_3 buffer layers on biaxially-textured metal substrates[J]. Physica C, 1998, 302:51-56
[24] Jin Mingji, Hanb SangChul. Biaxial texturing of Cu sheets and fabrication of ZrO buffer layer for YBCO HTS films[J]. Physica C, 2000, 334(3/4):243-248
[25] 刘慧舟,杨坚. 溶胶-凝胶法制备 Y 系涂层导体隔离层[J]. 低温物理学报,2003,25(增刊):129-133
[26] Finnemorea D K, Grayb K E. Coated conductor development: an assessment[J]. Physica C, 1999, 320(1/2):1-8

(上接第 77 页)

[J]. Metal Forum, 1984, 7(4):211-217
[3] Hinton B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by rare earth metal cations[J]. Corrosion Australas, 1985, 10(3):12-17
[4] 李久青,高陆生. 铝合金表面四价铈盐转化膜及耐蚀性[J]. 辐射科学与防护技术,1996,8(4): 271-274
[5] 李久青,高陆生. 铝合金表面稀土铈盐耐蚀膜[J]. 北京科技大学学报,1995,17(6):584-589
[6] 李久青,高陆生,卢翠英,等. 铝合金稀土转化膜处理对 LC_4 合金耐 SCC 性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,1996,8(2):139-143
[7] 许越,陈湘,吕祖顺,等. 金属表面稀土转化膜的研究进展[J]. 稀土,2002,23(3):58-62
[8] Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by anodic spark deposition[J]. Mater Manuf Process, 1991, 6(1):87-115
[9] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H, et al. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge(ANOF)[J]. Cryst. Res. Technol., 1984, 19(7):973-979
[10] 郝建民,陈宏. 微弧氧化和阳极氧化处理镁合金的耐蚀性对比[J]. 材料保护,2003,36(1):20-21
[11] 滕敏,赫晓东,李肴. 铝合金等离子体微弧氧化陶瓷层组织与性能研究[J]. 航空材料学报,2004,24(6):47-49
[12] 田修波,杨士勤. 等离子体浸没离子注入技术的应用与发展趋势[J]. 机械工人(热加工),2004,9(专家视点):24-27
[13] 廖家轩,夏立芳. 铝合金等离子体基离子注入氮/钛层的结构[J]. 中国有色金属学报,2001,11(3):449-453
[14] 梁秀兵,徐滨士. 先进的冷喷涂技术[J]. 中国设备工程,2001,12(修理与制造):19-20
[15] 吴敏,孙勇. 铝及其合金表面的研究现状[J]. 表面技术,2003,32(3):13-15
[16] 王爱华. 铝合金的激光熔敷及其过渡区行为的研究[D]. 武汉:华中理工大学,1997. 68-79
[17] 王爱华,谢长生,黄为,等. Al-Si 合金表面激光熔敷铝青铜合金的工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程,1997,26(6):41-46