氧化时间对 7A09 超高强铝合金微弧氧化陶瓷膜的影响

刘元，李兴俊，龚正朋
（嘉兴南洋职业技术学院 机电工程系，嘉兴 314003）

[摘 要] 采用 $NaAlO_2$-NaOH 体系，对 7A09 超高强铝合金进行微弧氧化，研究了微弧氧化时间对陶瓷层厚度、显微硬度、表面及截面形貌、相组成的影响。结果表明：在其它参数一定的条件下，陶瓷层的厚度和硬度均随氧化时间的延长而不断增长，微弧氧化时间为 45 min 时，陶瓷层的显微硬度达到最高值 1070HV0.1；陶瓷层主要由 γ-Al_2O_3 组成。

[关键词] 超高强铝合金；微弧氧化；氧化时间；陶瓷膜层；性能
[中图分类号]TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)02-0053-03

Effects of Oxidation Time on Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings of Super-high-strength Aluminum Alloy 7A09

LIU Yuan, *LI Xing-jun*, *GONG Zheng-peng*
(Department of Mechanical and Electrical Engineering,
Jiaxing Nanyang Vocational Technology College, Jiaxing 314003, China)

[**Abstract**] In sodium aluminate and sodium hydroxide system, the micro arc oxidation was used to 7A09 super-high strength aluminum alloy. The influence of oxidation time on ceramic layer thickness, micro hardness, surface and cross-section morphology and phase composition was studied. The results show that, in the condition of the same other parameters constant, with the micro arc oxidation time being 45 minutes, the highest micro hardness of Ceramic layer is 1070HV0.1, and the ceramic layer mainly consists of γ-Al_2O_3.

[**Key words**] super-high-strength aluminum alloy; micro-arc oxidation; oxidation time; ceramic coatings; property

铝及铝合金具有高的比强度和良好的使用性，应用非常广泛，但其硬度低，耐磨性、耐蚀性差，在某些领域应用受到限制[1]。在铝合金表面实施陶瓷化涂层，可以在保证原铝合金材料使用性能的同时，赋予其表面特殊性能，拓宽应用范围。微弧氧化是一种在传统阳极氧化基础上发展起来的新型表面处理技术，可对铝合金表面进行陶瓷化改性处理[2—3]，微弧氧化陶瓷膜的机械性能大大高于传统的阳极氧化膜[4]。

微弧氧化时间对陶瓷层的厚度、硬度、表面和截面形貌及相组成有着重要的影响[5]。目前，铝合金微弧氧化时间的研究一般仅限于以 Cu，Mg 为主要合金元素的硬铝系列和合金元素含量相对较低的锻铝系列，而针对高 Zn 含量的 7 系铝合金的研究较少，主要是由于 Cu 元素可促进微等离子体氧化[6]，而 Zn 则有碍铝的微等离子体氧化[7]。文中针对在航空航天领域作为受力结构件的 Al-Zn-Mg-Cu 系 7A09 超高强铝合金，主要分析在其它条件不变的情况下氧化不同时间所形成的陶瓷层的微观形貌特征及相组成。

1 试验方法及过程

基体材料 Al-Zn-Mg-Cu 系 7A09 超高强铝合金的化学组成（以质量分数计）如下：Zn 5.1% ~6.1%，Mg 2.1% ~2.9%，Cu 1.2% ~2.0%，Fe 0.5%，Si 0.4%，Mn 0.3%，Cr 0.18% ~0.28%，Ti 0.2%。

试样尺寸为 30 mm×30 mm×3.0 mm，先用砂纸打磨，再清洗除油，之后悬挂于 $NaAlO_2$-NaOH 体系电解液中作阳极，以不锈钢电解槽为阴极，在（25±5）℃并不断搅拌的条件下进行微弧氧化。微弧氧化采用 MAOI-50 型微等离子体氧化电源，固定的工艺条件如下：正电流密度为 10 A/dm^2，负电流密度为 7 A/dm^2，正占空比 15%，负占空比 10%，脉冲频率 300 Hz。在此工艺条件下，分别微弧氧化 15，25，35，45，55 min。

在试样正反两面分别取 5 个点，用 Oualscope 便携

[收稿日期]2012-11-03；[修回日期]2012-11-23
[作者简介]刘元（1978—），男，安徽人，硕士，讲师，主要研究方向为机械工程及材料工程。

式测厚仪测其厚度,取平均值作为厚度测定值。在试样膜层截面取 10 个点,用 HXS-1000A 显微硬度计测其硬度,取平均值作为硬度测定值。通过 S-4700 型扫描电镜观察陶瓷层截面及表面形貌,并借助 D/max-2200VPC 型 X 射线衍射仪分析陶瓷层的相组成。

2 氧化时间对陶瓷层的影响分析

2.1 对陶瓷层厚度的影响

图 1 为陶瓷层厚度与氧化时间的关系。可以看出,微弧氧化时间对陶瓷膜层厚度的影响很大,随着氧化时间的增加,陶瓷层不断增厚,基本呈线性关系,且在氧化初期,膜层增厚的速度较快。在氧化初期,膜层较薄,电击穿容易进行,膜层表面的放电位置较多,氧化膜层生长均匀、迅速,但随着氧化时间的延长,致密层不断增厚,严重阻止了后续反应的放电通道,致使放电阻力增大,膜层逐渐变得粗糙,增长速率减小[8]。

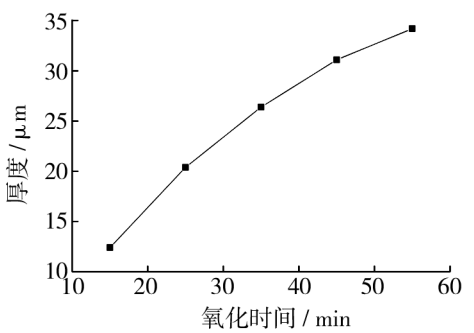


图 1 陶瓷层厚度随氧化时间的变化

Fig. 1 Thickness changes of ceramic coatings with oxidation time

2.2 对陶瓷层硬度的影响

图 2 为陶瓷层显微硬度与氧化时间的关系。随着反应时间的延长,膜层显微硬度提高的幅度比较大,这与膜层的厚度及相组成变化特点相对应。由于在微弧氧化过程中,随着反应时间的延长,膜层反复烧结,厚度将逐渐增大,晶相物质含量增多,因而膜层的硬度增大[9]。膜层硬度在微弧氧化时间达 45 min 时,具有最大值 1070HV0.1,随后明显下降,这主要是由于弧光放电导致膜层疏松所致。

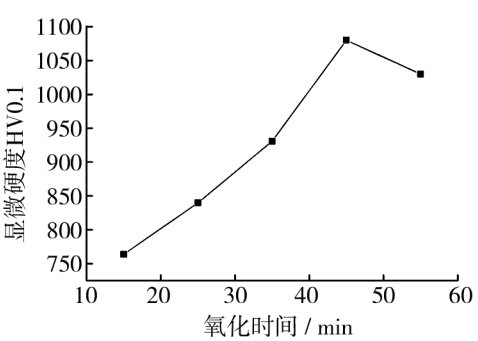
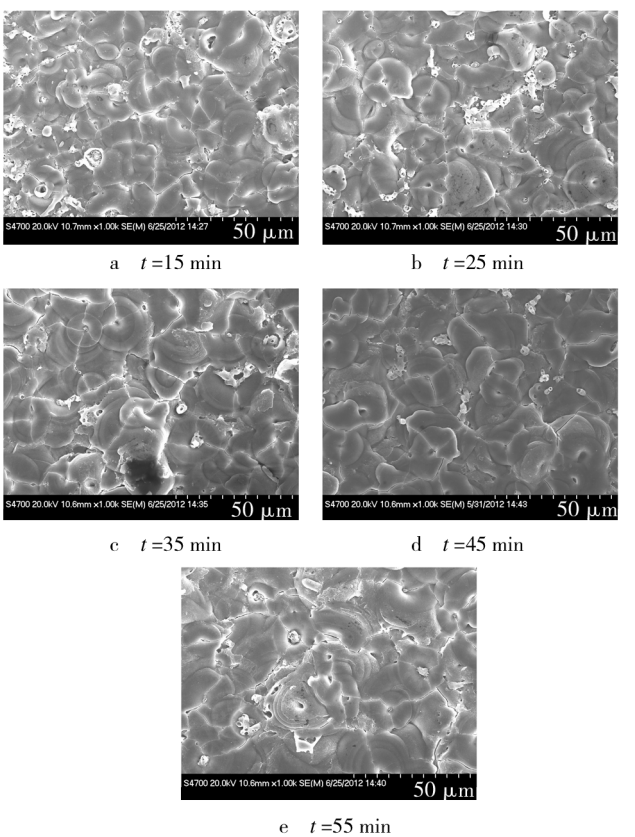


图 2 陶瓷层硬度随氧化时间的变化

Fig. 2 Hardness changes of ceramic coatings with oxidation time

2.3 对陶瓷层形貌的影响

不同氧化时间下所得陶瓷层的表面形貌如图 3 所示。可以明显看到,陶瓷层表面呈现典型的介质击穿特征,击穿后留下的孔洞类似火山状堆积。随着氧化时间的延长,孔洞逐渐变大,放电通道的数量也增多,陶瓷层表面明显呈现圆饼状结构,每个圆饼的中心存在一个放电通道,放电通道的周围存在熔融物凝固的痕迹,这主要是由于熔融的 Al_2O_3 从放电通道中流出,并在其周围迅速凝固所致。熔融氧化物在冷凝过程中产生的气体也从放电通道逸出。随着氧化时间的进一步延长,陶瓷层表面孔洞逐渐减少,这是由于随着微弧氧化的进行,弧点减少,放电通道逐渐关闭,氧化时间为 45 min 的陶瓷层显示出较好的表面形貌。再继续延长氧化时间,弧光逐渐变得不均匀、稀疏,且固定于样品表面,成为较大的弧光,致使微孔孔径逐渐变大,弧光放电对陶瓷层表面有较强的烧蚀作用[10]。



a t =15 min　b t =25 min

c t =35 min　d t =45 min

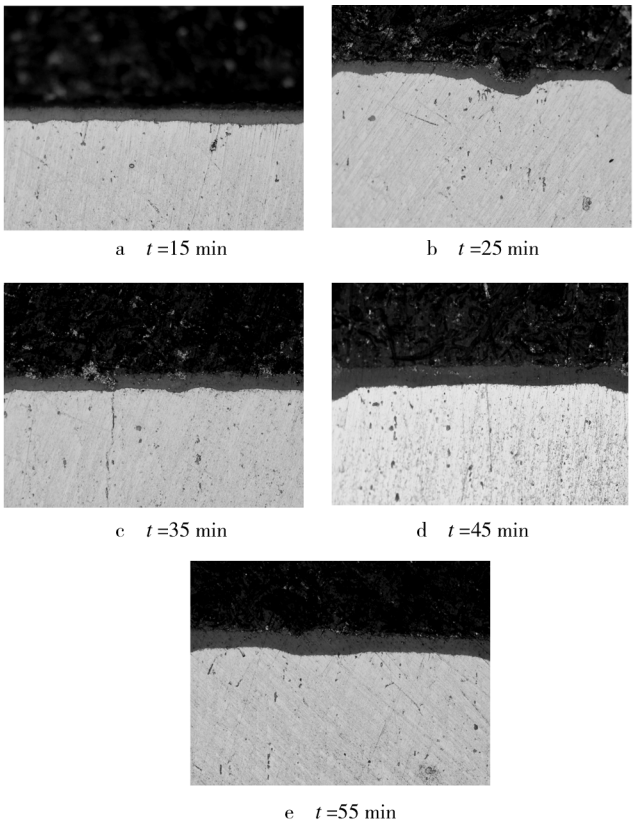
e t =55 min

图 3 陶瓷层的表面形貌

Fig. 3 The surface morphology of ceramic coatings

不同氧化时间下所得陶瓷层的截面形貌如图 4 所示。可以看出,在反应初期,陶瓷层的厚度极不均匀,反应时间为 25 min 时尤为突出,如图 4b 所示。随着反应的继续进行,陶瓷层厚度逐渐增加,并趋于均匀,界面处的氧化膜变得比较平坦(见图 4d 和 4e),氧化

膜外层存在微孔及微裂纹,内层较为致密,氧化时间为45 min 的膜层显示出较好的连续性,膜中没有大的孔洞和直通基体的裂纹。结合图 3 表面的火山口形貌分析可知,铝合金基体与电解液之间在放电通道内发生等离子体热化学和电化学反应,生成物沿放电通道内壁被推出,在放电通道内外表面形成氧化膜,而大量的等离子体放电痕迹互相连接,构成整个表面。随着氧化时间的延长,由于等离子体化学作用,放电通道被烧结填补,陶瓷层厚度不断增加,而一处放电停止,必然引起膜层另一薄弱部位的击穿放电,使得基体表面形成一定厚度的氧化膜[11]。



a　t=15 min　　b　t=25 min

c　t=35 min　　d　t=45 min

e　t=55 min

图 4　陶瓷层截面形貌(200×)

Fig. 4 The section morphology of ceramic coatings (200×)

2.4　对陶瓷层相组成的影响

不同氧化时间下所得陶瓷膜层的 XRD 图谱如图 5 所示。XRD 图谱显示,陶瓷膜层均主要由 γ-Al_2O_3,α-Al_2O_3 和 Al 组成。Al 相来自于 Al 基体,说明陶瓷层是在 Al 基体上原位生长的。γ-Al_2O_3 含量较多,而 α-Al_2O_3 含量较少。γ-Al_2O_3 为亚稳相,α-Al_2O_3 为稳定相,在高温下,γ-Al_2O_3 有自发地向 α-Al_2O_3 转变的趋势。虽然反应微区温度高达 8000 K,具备了 γ-Al_2O_3 向 α-Al_2O_3 转变的条件,但由于 7A09 铝合金基体中较高含量的 Zn 强烈抑制了该转变的发生[7],因此最终形成的陶瓷层中 α-Al_2O_3 含量较少。

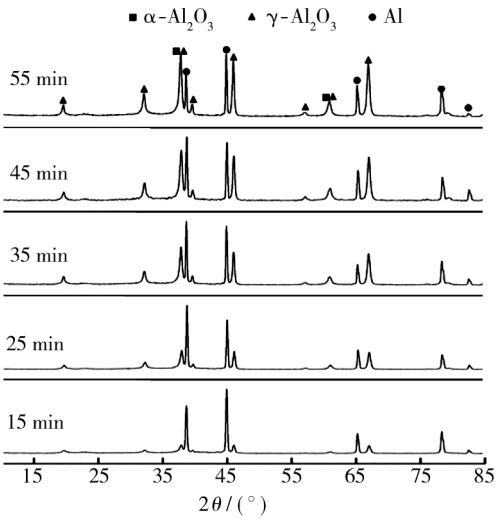


图 5　不同氧化时间的陶瓷膜层 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of ceramic coatings under different oxidation time

3　结论

1) 微弧氧化膜层的微观表面呈“火山口”凸起圆饼状,每个圆饼的中心存在一个放电通道。圆饼的形成是由于放电通道中喷出的熔融氧化铝在通道附近快速凝固所致。随着氧化时间的延长,熔融颗粒逐渐变大,放电通道也变大。

2) 微弧氧化时间对膜层的影响显著。微弧氧化 15 min 的陶瓷膜较薄,其 XRD 能谱上出现的主要是基体材料 Al 的峰;当氧化时间超过 30 min 以后,陶瓷膜层逐渐变厚;氧化时间为 45 min 时,所得陶瓷膜层显示出较好的连续性和均匀性,显微硬度也达到最大值 1070HV0.1。

3) 微等离子体氧化陶瓷膜层主要由 γ-Al_2O_3 相组成,只含有少量的 α-Al_2O_3 相。

[参 考 文 献]

[1]　赵艳,李玉海. 铝合金微弧氧化工艺研究[J]. 表面技术,2009,38(1):51—53.

[2]　李红霞,宋仁国,赵坚,等. 微弧氧化时间对铝合金陶瓷涂层结构和耐磨性的影响[J]. 材料保护,2008,41(12):64—67.

[3]　李荣华,祝晓文,韩建民. 氧化时间对 ZL205 铝合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报,2005,15(2):294—298.

[4]　李荣华,祝晓文,韩建民. 处理时间对铝合金微弧氧化陶瓷膜特性的影响[J]. 材料科学与工艺,2008,16(5):605—613.

(下转第 73 页)

3 结论

1）先在 SiC_p/Al 复合材料表面化学镀镍，然后在镍层表面沉积稀土，获得了多层耐蚀膜。沉积稀土时，$Ce(NO_3)_3$ 含量 1 g/L、成膜时间 2 h 的封孔效果较好。

2）稀土在膜层中以 Ce 的化合物颗粒堆积状态存在。膜层脱落现象说明，稀土溶液浓度越高，沉积速度越快，而在相同浓度下，膜层厚度随着时间的延长而增加，越厚则膜层结合力越差。

3）稀土浓度和成膜时间是封孔效果的主要影响因素，$Ce(NO_3)_3$ 含量 1 g/L、成膜时间 2 h 的膜层耐蚀性较好，腐蚀电位为-0.48 mV，腐蚀电流密度为 3.54×10^{-8} A/cm^2。

[参 考 文 献]

[1] 李久青，高陆生，卢翠英，等. 铝合金稀土转化膜处理对 LC4 合金耐 SCC 性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术，1996，8(2)：139—143.

[2] VEERARAGHAVAN Basker，SLAVKOV Dragan，PRABHU Swaminathal，et al. Synthesis and Characterization of a Novel Non-chrome Electrolytic Surface Treatment Process to Protect Zinc Coatings[J]. Surface and Coatings Technology，2003，167(1)：41-51.

[3] 于元春，李宁，胡会利，等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术，2007，40(10)：45—49.

[4] WANG C Y，WEN G W，WU G H. Improving Corrosion Resistance of Aluminium Metal Matrix Composites Using Cerium Sealed Electroless Ni-P Coatings[J]. Corrosion Engineering，Science and Technology，2011，46(4)：471—476.

[5] HINTON B R W. The Inhibition of Aluminum Corrosion by Cerium Cations[J]. Metal Forum，1984，7(4)：211—217.

[6] HINTON B R W. The Inhibition of Aluminum Alloy Corrosion by Rare Earth Metal Cations[J]. Corrosion Australas，1985，10(3)：12—17.

[7] AMOTT D R，HINTON B R W，RYAN N E. Cationic Film Forming Inhibitors for the Corrosion Protection of AA7075 Aluminum Alloy in Chloride Solutions[J]. Materials Performance，1987，26(8)：42—47.

[8] MANSFELD F. The Ce-Mo Process for the Development of Stainless Aluminium[J]. Electrochemical Acta，1992，37(12)：2277—2282.

[9] 王芳，俞宏英，孙冬柏，等. 高耐磨化学复合镀层的研究[J]. 装备环境工程，2007，4(3)：88—90.

[10] LI Li-bo，AN Mao-zhong，WU Gao-hui. Model of Electroless Ni Deposition on SiC_p-Al Composites and Study of Their Action of Coatings with Substrate Surface[J]. Applied Surface Science，2005，252：959-965.

[11] 王霞，彭健锋，陈玉祥，等. 化学镀 Ni-P 合金耐蚀性能优化的研究方向[J]. 表面技术，2006，35(4)：9—12.

[12] WANG Chun-yu，LI Huan-ran，ZHANG Wei，et al. Effects on Corrosion Resistance of Ce-sealed Ni-P Coatings with Ni-low P and Ni-medium P[J]. Advanced Materials Research，2012，472/473/474/475：151—156.

[13] BETHENCOURT M，BOTANA F J，MARCOS M. Advanced Generation of Green Conversion Coatings for Aluminium Alloys[J]. Applied Surface Science，2004，238(10)：28—31.

[14] 刘伯生. 铝及铝合金上铈转化膜的研究[J]. 材料保护，1992，25(5)：16—19.

[15] 刘伯生. 抑制铝合金腐蚀的新颖转化膜[J]. 国外金属加工，1992(1)：27—32.

[16] 王均涛，吴建华，陈光章. 铝合金稀土转化膜成膜工艺研究[J]. 电化学，2003，9(3)：350—356.

[17] 杨柳，刘光明，钱余海 等. 镀锌钢板铈盐钝化的电化学性能研究[J]. 表面技术，2006，35(6)：11—14.

(上接第 55 页)

[5] 郭孟秋，王长亮，刘明，等. 2A12 合金微弧氧化工艺因素的影响研究[J]. 装备环境工程，2008，5(5)：38—41.

[6] 高成，徐晋勇，叶仿拥，等. 铝合金微弧氧化工艺研究概况[J]. 电镀与涂饰，2009，28(2)：22—25.

[7] OH Yong-jun，MUN Jung-il，KIM Jung-hwan. Effects of Alloying Elements on Microstructure and Protective Properties of Al_2O_3 Coatings Formed on Aluminum Alloy Substrates by Plasma Electrolysis[J]. Surface & Coatings Technology，2009，204：141—148.

[8] 吕维玲，马颖，陈体军. 处理时间对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜微观组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报，2009，19(8)：1385—1391.

[9] 吴振东，姜兆华，姚忠平，等. 反应时间对 LY12 铝合金微弧氧化膜层组织及性能的影响[J]. 无机材料学报，2007，22(3)：555—559.

[10] 李忠盛，吴护林，潘复生，等. 氧化时间对 7A55 铝合金微弧氧化膜的影响[J]. 航空材料学报，2009，29(3)：24—26.

[11] 孙志华，刘明，国大鹏，等. LY12 航空铝合金微弧氧化陶瓷层生长过程[J]. 稀有金属材料与工程，2010，39(1)：65—68.