

电流密度对 7075 铝合金微等离子体氧化陶瓷层特性的影响

郝康达¹, 陈秋荣^{2,3}, 苗景国^{1,2}, 吴润¹, 卫中领²

(1. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081; 2. 中国科学院嘉兴轻合金技术工程中心, 嘉兴 314006;

3. 嘉兴中科亚美合金技术有限责任公司, 嘉兴 314006)

[摘要] 采用微等离子体氧化法在 NaAlO_2 溶液中对 7075 铝合金进行表面处理, 研究了阳极电流密度及阴/阳极电流密度比对陶瓷层的厚度、硬度、表面及截面形貌、相组成等的影响。结果表明: 陶瓷层的厚度、显微硬度及微观形貌与阳极电流密度及阴/阳极电流密度比密切相关, 在阳极电流密度为 10 A/dm^2 及阴/阳极电流密度比为 0.7 时, 陶瓷层显示出较好的表面及截面形貌。

[关键词] 微等离子体氧化; 电流密度; 陶瓷层; 特性

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0047-03

Effects of Current Density on Properties of Micro Plasma Oxidation Ceramic Coatings on 7075 Aluminum Alloy

HAO Kang-da¹, CHEN Qiu-rong^{2,3}, MIAO Jing-guo^{1,2}, WU Run¹, WEI Zhong-ling²

(1. Materials and Metallurgy College, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Jiaxing Light Alloys Technology and Engineering Centre, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing

314006, China; 3. Jiaxing Zhongke Asia Magnesium Technology Co., Ltd, Jiaxing 314006, China)

[Abstract] Applying the technology of micro plasma oxidation to improve the surface of 7075 aluminum alloy in sodium aluminate solution, effects of anodic current density(J_a) and the ratio of cathodic current density(J_c) to anodic current density on thickness and hardness, surface and cross-section morphology as well as phase composition were studied. The results show that, the thickness and hardness as well as surface and cross-section morphology are closely related to J_a and the ratio of J_c/J_a . Better comprehensive property of ceramic coatings is obtained while J_a is 10 A/dm^2 and ratio of J_c/J_a was 0.7.

[Key words] micro plasma oxidation; current density; ceramic coatings; properties

微等离子体氧化(MPO), 又称为等离子体电解氧化(PEO)或微弧氧化(MAO), 是近年来研究日趋活跃的一项新型表面处理技术^[1-2]。该技术制备出的陶瓷质氧化物膜层具有抗磨损性好、耐腐蚀性优异等优点^[3-4], 因而在航空、航天、军工以及交通等诸多领域有着广泛的应用前景。

在微等离子体氧化过程中, 电流密度对陶瓷层的结构及性能影响较大^[5], 通过控制阳极电流密度及阴/阳极电流密度比, 可制备出高硬度、耐磨损、耐腐蚀的陶瓷膜。7075 铝合金 Al-Zn-Mg-Cu 系超硬铝, 它作为重要的结构受力件材料, 具有良好的综合性能, 在航空航天领域应用广泛, 但受其表面性能的限制, 在使用过程中易出现磨损、腐蚀等严重问题。微等离子体氧

化技术为解决这一问题提供了全新的思路。文中针对航空航天用 7075 超高强铝合金, 研究了阳极电流密度及阴/阳极电流密度比对陶瓷层性能的影响。

1 实验

基体试样为尺寸 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm}$ 的 7075 铝合金, 其化学组成(以质量分数计)为: 5.1%~6.1%Zn, 2.1%~2.9%Mg, 1.2%~2.0%Cu, 0.5%Fe, 0.4%Si, 0.3%Mn, 0.18%~0.28%Cr。电解液成分为: 9 g/L NaAlO_2 , 1 g/L NaOH, 6 mL/L 三乙醇胺。电源采用的是 MAOI-50 型微等离子体氧化电源。试样用砂纸打磨后清洗除油, 悬挂于电解液中作

[收稿日期] 2012-07-11; **[修回日期]** 2012-08-25

[作者简介] 郝康达(1987—), 男, 武汉人, 硕士生, 主攻金属材料的表面改性。

[通信作者] 吴润(1957—), 男, 武汉人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为金属材料的表面改性。

阳极,阴极为不锈钢电解槽。微弧氧化过程中,借助循环冷却水控制电解液温度为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$,并需不断搅拌电解液。工艺条件及实验方法如下:正占空比 15%,负占空比 10%,脉冲频率 300 Hz,氧化时间 45 min,在阳极电流密度 6, 8, 10, 12 A/dm^2 的条件下,分别选取 J_c/J_a 为 0.4~0.8 进行实验。

采用 Oualscope 便携式涡流测厚仪,在试样陶瓷层正反两面取 5 个点分别测定厚度,取平均值;采用 HXS-1000A 显微硬度计测陶瓷层的显微硬度;通过 S-4700 型扫描电镜观察陶瓷层表面及截面的形貌;借助 D/max-2200VPC X 射线衍射仪对陶瓷层进行相组成分析。

2 电流密度对陶瓷层的影响分析

2.1 对厚度的影响

图 1 给出了陶瓷层的厚度随阳极电流密度及阴/阳极电流密度比的变化曲线。从图 1 可以看出,陶瓷层厚度受阳极电流密度的影响较大,阳极电流密度越大,陶瓷层越厚。而阴/阳极电流密度比对陶瓷层厚度的影响不大,在 $J_c/J_a \leq 0.7$ 时,增大阴极电流密度对陶瓷层增厚有一定的促进作用;当 $J_c/J_a > 0.7$ 时,过高的负电压对已形成的陶瓷层有一定的溶解作用,整体来看,陶瓷层厚度降低。

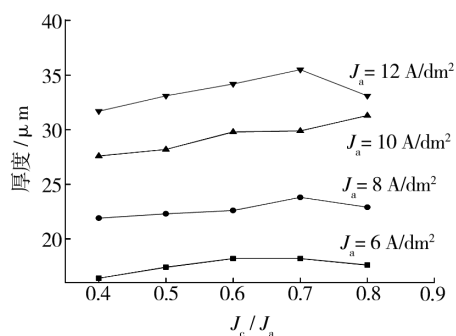


图 1 电流密度对陶瓷层厚度的影响

Fig. 1 Effect of current density on thickness of ceramic coatings

2.2 对显微硬度的影响

显微硬度测试结果如图 2 所示。从各曲线可以看出,显微硬度值随着 J_c/J_a 的增大而先增大、后减小,各阳极电流密度下均是在 $J_c/J_a = 0.7$ 时取得极大值。在阳极电流密度为 10 A/dm^2 及阴/阳极电流密度比为 0.7 时,陶瓷层显微硬度达到最大值 1080。

2.3 对形貌的影响

由于在不同阳极电流密度下,显微硬度值均是在 $J_c/J_a = 0.7$ 时取得极大值,因此实验中固定 $J_c/J_a =$

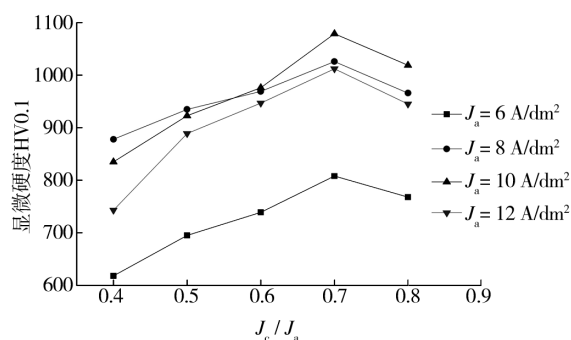


图 2 电流密度对陶瓷层显微硬度的影响

Fig. 2 Effect of current density on micro-hardness of ceramic coatings

0.7,采用不同的阳极电流密度制备陶瓷层,对它们的表面及截面形貌进行观察,见图 3 和图 4。

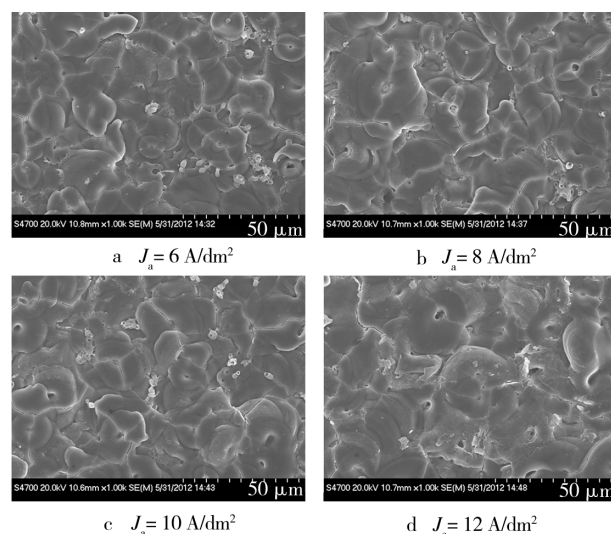


图 3 陶瓷膜的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of ceramic coatings

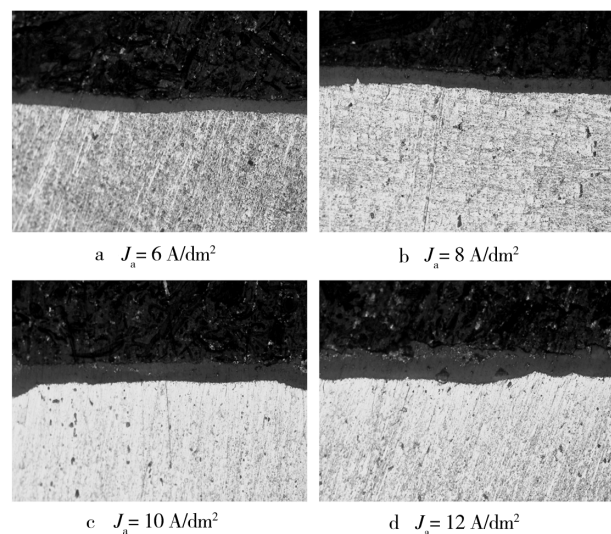


图 4 陶瓷膜的截面形貌 200×

Fig. 4 Cross-section morphology of ceramic coatings 200×

从图 3 可以看出,不同电流密度下制备的陶瓷层表面均有大量“火山口”状堆积及孔洞。这主要是由于

在微等离子体氧化过程中,试样表面会发生微等离子体弧光放电,放电微区进行复杂的化学、电化学及等离子体化学反应而产生大量热,熔融的铝从放电通道喷出,遇到电解液中的 $[O]$ 形成氧化铝,并在电解液的冷却作用下于试样表面凝固、堆积,使陶瓷层增厚。陶瓷层表面分布着的大量孔洞,是在微等离子体放电结束时来不及关闭的放电通道^[6-7],而且随着阳极电流密度的增大,放电能量增大,导致放电通道孔径也增大。

从图 4 可以看出,随着阳极电流密度的增大,陶瓷层不断增厚,与陶瓷层厚度- J_c/J_a 曲线的变化规律一致。这主要是由于放电能量增大,加速了陶瓷层在试样表面的形成。 $J_a=6\sim 10\text{ A/dm}^2$ 时,膜层均比较连续、平齐;而 $J_a=12\text{ A/dm}^2$ 时,由于放电能量大,促进了弧光放电的发生,陶瓷层在弧光放电作用下被烧蚀,膜层连续性及致密性下降,硬度降低。

2.4 对相组成的影响

$J_c/J_a=0.7$ 时,不同阳极电流密度下形成的陶瓷层的 XRD 图谱如图 5 所示。

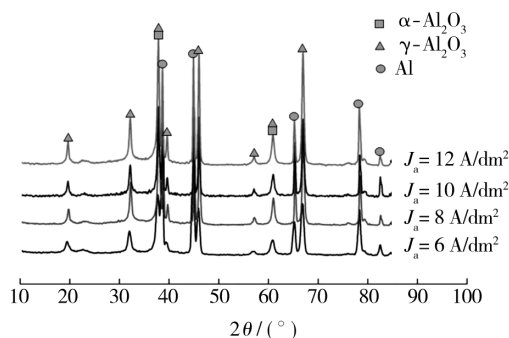


图 5 陶瓷层的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of ceramic coatings

从图 5 可以看出,在不同电流密度下制备的陶瓷层均主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较少,随着阳极电流密度的提高, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量增加。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为稳定相,而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为亚稳定相,在温度高于 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的临界形核自由能低于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,这使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形核率高于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[8]。虽然反应区温度高达 8000 K ,达到了 Al_2O_3 从 γ 相向 α 相转变的条件,但由于 7075 铝合金中较高含量的 Zn 强烈抑制了该转变的发生^[9],导致最终形成的陶瓷层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较少。

3 结论

1) 陶瓷层厚度随阳极电流密度增大而增加,显微硬度则随着 J_c/J_a 的增大而先增大、后减小。采用不同的阳极电流密度进行氧化时,均是在 $J_c/J_a=0.7$ 时获得较厚且显微硬度值较高的陶瓷层。

2) 陶瓷层表面呈“火山口”状凸起,随着阳极电流密度的提高,孔径增大,在阳极电流密度为 10 A/dm^2 时,表面形貌较好。

3) 阳极电流密度小于 10 A/dm^2 时,陶瓷层连续、致密、平齐。阳极电流密度过大将促进弧光放电的发生,陶瓷层连续性及致密性下降。

4) 不同电流密度下制备出的陶瓷层均主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较少。

[参 考 文 献]

- [1] YEROKHIN A L, VOEVODIN A A, LYUBIMOV V V, et al. Plasma Electrolytic Fabrication of Oxide Ceramic Surface Layers for Tribotechnical Purposes on Aluminum Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 1998(110): 140-146.
- [2] 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.
- [3] CURRAN J A, KALKANC H, MAGUROVA Yu, et al. Mullite-rich Plasma Electrolytic Oxide Coatings for Thermal Barrier Applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8638-8687.
- [4] WEN Lei, Wang Ya-ming, ZHOU Yu, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Modified 2024 Al Alloy Using Surface Mechanical Attrition Treatment Combined with Microarc Oxidation Process [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 473-480.
- [5] YANG Yue, WU Hua. Effect of Current Density on Corrosion Resistance of Micro-arc Oxide Coatings on Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 688-692.
- [6] AYTEKIN Polat, MURAT Makaraci, METIN Usta. Influence of Sodium Silicate Concentration on Structural and Tribological Properties of Microarc Oxidation Coatings on 2017A Aluminum[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504: 519-526.
- [7] RAJ V, MUBARAK Ali M. Formation of Ceramic Alumina Nanocomposite Coatings on Aluminum for Enhanced Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209: 5341-5352.
- [8] MCPHERSON R. The Enthalpy of Formation of Aluminum Titanate[J]. Journal of Material Science, 1973, 8: 851-858.
- [9] 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.