

## 铝酸钠浓度对 7075 铝合金微弧氧化膜层特性的影响

郝康达<sup>1</sup>, 苗景国<sup>1,2</sup>, 陈秋荣<sup>3,4</sup>, 董香芸<sup>1</sup>, 吴润<sup>1</sup>, 卫中领<sup>3</sup>

(1. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081; 2. 嘉兴南洋职业技术学院 机电工程系, 嘉兴 314003;  
3. 中国科学院嘉兴轻合金技术工程中心, 嘉兴 314006; 4. 嘉兴中科亚美合金技术有限责任公司, 嘉兴 314006)

[摘 要] 选用铝酸钠体系对 7075 铝合金进行微弧氧化处理。对不同铝酸钠浓度下制备出的膜层厚度及显微硬度进行测试, 并借助扫描电镜及金相显微镜对膜层微观形貌进行分析。结果表明: 不同铝酸钠浓度下制备出的膜层均呈“火山喷射口”状凸起形貌, 与基体之间呈微区范围内的锯齿状冶金结合, 膜层连续均匀, 铝酸钠质量浓度为 9 g/L 时, 膜层显微硬度高达 1080HV0.1。

[关键词] 铝酸钠; 微弧氧化; 形貌

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0049-03

## Effect of Sodium Aluminate Concentration on Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on Aluminum Alloy 7075

HAO Kang-da<sup>1</sup>, MIAO Jing-guo<sup>1,2</sup>, CHEN Qiu-rong<sup>3,4</sup>, DONG Xiang-yun<sup>1</sup>, WU Run<sup>1</sup>, WEI Zhong-ling<sup>3</sup>

(1. Materials and Metallurgy College, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Jiaxing Nanyang Vocational Technology College, Jiaxing 314003, China;  
3. Jiaxing Light Alloys Technology and Engineering Centre, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing 314006, China;  
4. Jiaxing Zhongke Asia Magnesium Technology Co., Ltd., Jiaxing 314006, China)

[Abstract] Applying the technology of micro-arc oxidation to form ceramic coatings on aluminum alloy 7075. The thickness and micro-hardness values of coatings in different concentration of sodium aluminate were tested, and morphology of surface and cross-section of coatings were observed by using scanning electron microscope (SEM) and metallographic microscope. Results showed that, embossments like "volcanic vent" were presented on the surface of MAO coatings prepared in different sodium aluminate concentration. In addition, metallurgical bonding mode like zigzag was observed between coating and substrate, coatings were continuous and symmetrical with micro-hardness of 1080HV0.1.

[Key words] sodium aluminate; micro-arc oxidation; morphology

微弧氧化电解液可分为酸性电解液和碱性电解液两类。酸性电解液通常会对环境产生一定污染, 目前较少采用。考虑到膜层性能和环保等方面, 一般多采用弱碱性电解液, 不同成分的电解液中可获得性能各异的陶瓷层。这是因为在碱性电解液中, 阳极反应生成的金属离子很容易转变成带负电的胶体粒子而重新进入膜层, 调整和改变膜层的微观结构<sup>[1-2]</sup>。

离子吸附能力的强弱顺序依次为:  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ 。 $\text{SiO}_3^{2-}$  吸附能力最强, 以硅酸盐作为电解液的主要成分时<sup>[3-6]</sup>, 膜层生长速率较快, 但由于其击穿电压高, 会导致膜层表面微孔大, 孔隙率高, 致密性较差<sup>[7]</sup>。采用铝酸钠体系

有助于提高微弧氧化膜层的硬度, 改善膜层致密性<sup>[8]</sup>, 但膜层的形成机理有待进一步深入。文中采用铝酸钠体系对 7075 铝合金进行微弧氧化处理, 探索主成膜剂 (铝酸钠) 浓度对微弧氧化膜层的影响规律。

## 1 试验

在大多数情况下, 基体材料承受着主要的负载, 因此基材选取 7075 超硬铝合金。首先将 7075 铝合金加工成 20 mm×20 mm×6.5 mm 的试样, 用砂纸打磨后, 经酒精清洗, 悬挂于电解液中作阳极, 阴极为不锈钢电解槽。微弧氧化时, 通入循环水, 并借助可调速电动搅

[收稿日期] 2013-01-09; [修回日期] 2013-02-20

[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。

拌器(0~1500 r/min)控制电解液温度在 $(20\pm 10)^\circ\text{C}$ 。采用 MAOI-50 微弧氧化电源,初始工艺参数见表 1。

表 1 初始工艺参数

Tab. 1 Initial process parameters

电参数			电解液参数			
$J/(A\cdot dm^{-2})$	频率	占空比/%	氢氧化钠		三乙醇胺	
阳极	阴极	/Hz	正	负	$/(g\cdot L^{-1})$	$/(mL\cdot L^{-1})$
10	7	300	15	10	1	6

为探究主成膜剂(铝酸钠)浓度对微弧氧化膜层厚度、显微硬度及微观形貌的影响规律,在初始工艺参数下,分别以铝酸钠质量浓度 6, 9, 12, 15, 18 g/L 制备微弧氧化膜层。采用 Oualscope 便携式测厚仪测量陶瓷层厚度;将微弧氧化样品镶嵌后打磨抛光,制成金相试样,借助 HXS-1000A 型数字显示显微硬度计测定截面显微硬度;通过 S4700 扫描电镜对制备出的原始膜层进行表面形貌观察,并通过金相显微镜观察金相试样膜层的截面形貌。

## 2 结果及分析

### 2.1 铝酸钠浓度对膜层厚度及显微硬度的影响

图 1 及图 2 反映了膜层厚度及显微硬度随铝酸钠浓度的变化规律。从图 1 可以看出,随着铝酸钠浓度

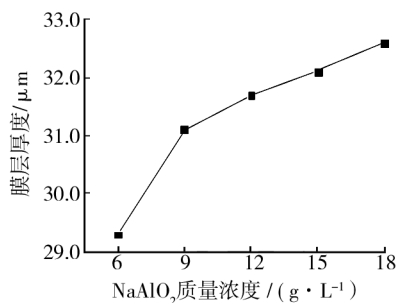


图 1 铝酸钠浓度对膜层厚度的影响

Fig. 1 Effect of sodium aluminate mass concentration on thickness of MAO coatings

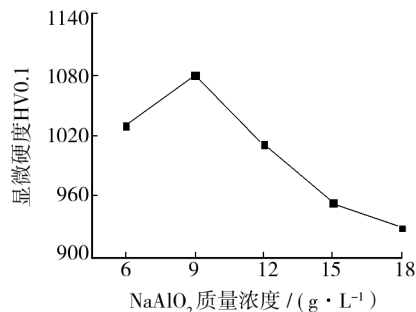


图 2 铝酸钠浓度对膜层显微硬度的影响

Fig. 2 Effect of sodium aluminate mass concentration on micro-hardness of MAO coatings

的提高,膜层增厚。当铝酸钠质量浓度为 6 g/L 时,膜层厚度仅为 29.3  $\mu\text{m}$ ;而当铝酸钠质量浓度增加到 18 g/L 时,膜层厚度达到 32.6  $\mu\text{m}$ 。从图 2 可以看出,随着铝酸钠浓度的提高,膜层的显微硬度先增加,后降低。当铝酸钠质量浓度为 6 g/L 时,膜层显微硬度为 1030HV0.1;质量浓度提高到 9 g/L 时,膜层显微硬度达到峰值 1080HV0.1;而随着质量浓度进一步提高,膜层显微硬度出现较大幅度的连续下降,18 g/L 时仅为 929HV0.1。

随着主成膜剂浓度的提高,电解液中的带电粒子增多,导电性增强,传质过程进行很快。试样表面吸附了大量带电粒子,形成更多的放电中心,使电子更容易进入膜层,弧光放电更容易发生,击穿更为容易,氧化膜生长速度高于溶解速度,故体现为随着主成膜剂浓度提高,膜层不断增厚,与图 1 中的曲线规律吻合。

进行微弧氧化时,主成膜剂的浓度存在一个临界点,当高于这一值时,电子雪崩所造成的动态波动效应起到主要作用,所形成的微弧氧化膜的特性也会由于波动效应而出现显著的波动<sup>[9]</sup>。从图 2 可以看出,铝酸钠体系中,主成膜剂对应的临界质量浓度为 9 g/L,当铝酸钠质量浓度高于 9 g/L 时,膜层的显微硬度显著下降。

### 2.2 铝酸钠浓度对膜层形貌的影响

在不同铝酸钠浓度条件下制备出的微弧氧化膜层,表面均凹凸不平,有大量孔洞及片状堆积,呈“火山喷射口”形貌,孔洞周围有明显熔融、烧结的痕迹,如图 3a—e 所示。这是因为微弧放电微区温度很高,使氧化膜表面出现微区熔化后喷出,喷出的熔融氧化物在电解液的冷却作用下于“喷射口”周围发生凝固并堆积在试样表面<sup>[10]</sup>。同一部位多次放电堆积形成大颗粒,不同部位的颗粒熔化后以搭桥形式连接在一起。另外,膜表面还残留许多细小的放电气孔,也就是放电通道,这与试验过程中样品表面出现大小不同的游动火花相对应。因为介电击穿总是发生在膜的最薄弱部位,所以膜表面的凹陷部位放电形成新的堆积物,并覆盖原有的表面,经过多次重熔堆积,膜不断增厚。“喷射口”周围存在微裂纹,这是由于膜层中各组成相的膨胀系数及膨胀方向不同,在反应微区高温作用下,发生部分非晶相转变为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的反应,反应过程中伴随着一定的体积变化,产生了热应力,从而导致了微裂纹的产生。

通过 SEM 对样品表面多个微孔的直径进行测量,算出平均值作为微孔的平均直径,具有代表性的微孔形貌如图 3f—j 所示。随着铝酸钠浓度的增加,陶瓷膜微孔尺寸逐渐增大,铝酸钠质量浓度为 6 g/L 时,孔径

平均尺寸仅为  $1.11\ \mu\text{m}$ , 而增加到  $18\ \text{g/L}$  时, 孔径平均尺寸达到  $3.09\ \mu\text{m}$ 。这主要是由于随着铝酸钠浓度的增加, 溶液导电性显著增强, 膜层的击穿越来越容易, 反应更加剧烈, 放电通道扩大, 同时熔融物增多。

图 4 为不同铝酸钠浓度下的微弧氧化陶瓷膜截面形貌。从图 4 可以看出, 膜层与基体之间没有明显的

分界线, 呈微区范围内的锯齿状冶金结合, 膜层与基体紧密结合在一起, 不易从基体上剥落。铝酸钠质量浓度为  $6\sim 12\ \text{g/L}$  时, 膜层致密; 提高到  $15\ \text{g/L}$  及  $18\ \text{g/L}$  时, 膜层显得比较疏松。此外, 从图 4 可以直观地看出, 随着铝酸钠浓度的提高, 膜层逐渐增厚, 这与图 1 的分析结果一致。

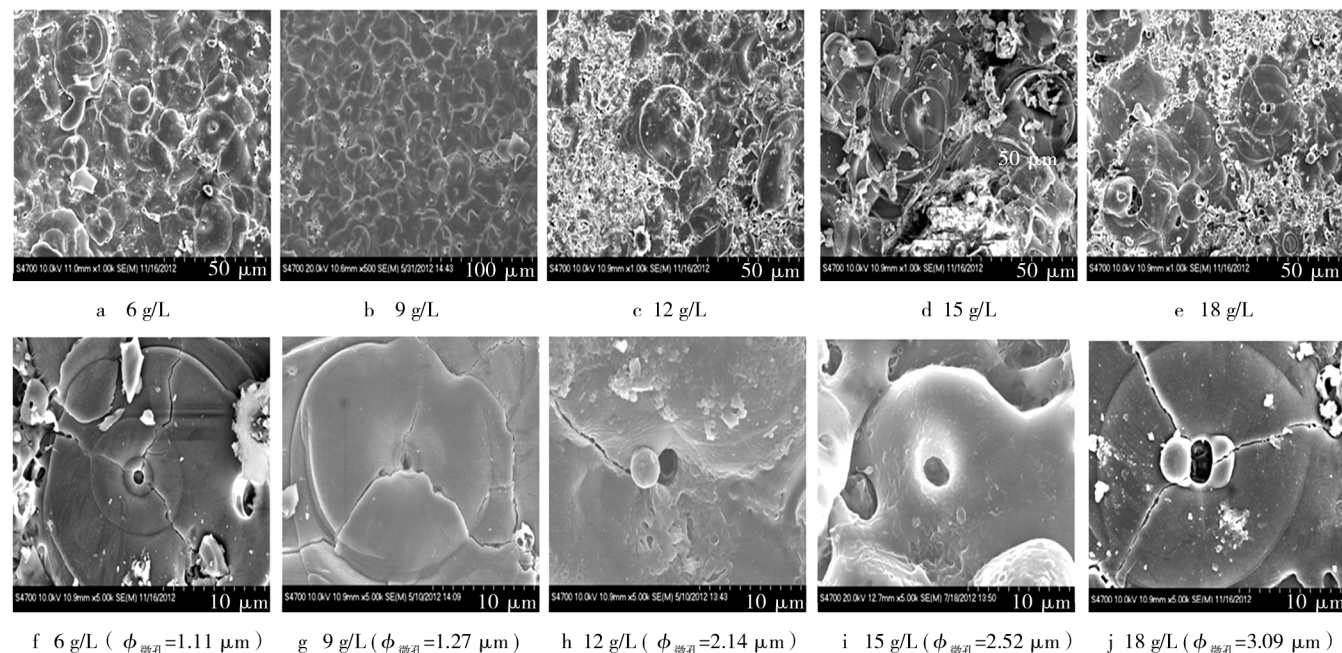


图 3 不同铝酸钠浓度下的膜层表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of coatings in different sodium aluminate concentrations

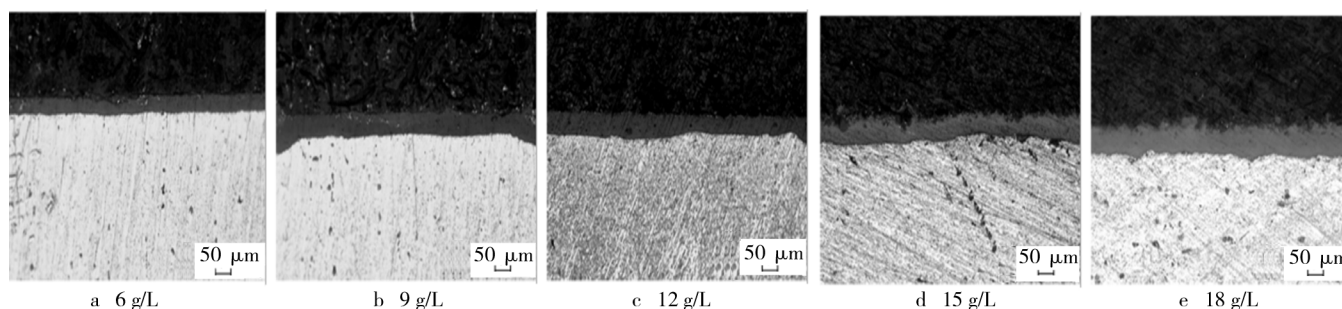


图 4 不同铝酸钠浓度下的膜层截面形貌

Fig. 4 Cross-section morphology of coatings in different sodium aluminate concentrations

### 3 结论

1) 随着铝酸钠质量浓度从  $6\ \text{g/L}$  提高至  $18\ \text{g/L}$ , 膜层厚度从  $29.3\ \mu\text{m}$  增至  $32.6\ \mu\text{m}$ , 而显微硬度呈先提高、后降低的变化规律, 在铝酸钠质量浓度为  $9\ \text{g/L}$  时达到峰值  $1080\text{HV}0.1$ 。

2) 不同浓度铝酸钠条件下制备出的微弧氧化膜层均呈“火山喷射口”状凸起形貌, 随着铝酸钠浓度提高, 膜层表面的微孔增大。

3) 微弧氧化膜层与基体之间呈微区范围内的锯齿状冶金结合, 膜层连续均匀。铝酸钠质量浓度为  $6\sim 12\ \text{g/L}$  时, 膜层比较致密。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] HAN Yong, HONG Seong-Hyeon, XU Ke-wei. Structure and in Vitro Bioactivity of Titania-based Films by Micro-arc Oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 168: 249—258.
- [2] VLADIMI M. Mikrolisch Bogen Oxidation[J]. J Ober Flchen Technik, 1995, 49(8): 606—610.

致涂层摩擦磨损性能变坏, Ni 包  $\text{MoS}_2$  粉质量分数为 30% 时, 涂层的摩擦磨损性能最好, 摩擦系数及磨损率分别约为 0.36 和  $3.3 \times 10^{-4} \text{ mg/s}$ 。

[ 参 考 文 献 ]

- [1] 杨威锋. 固体自润滑材料及其研究趋势[J]. 润滑与密封, 2007, 32(12): 118—120.
- [2] 赵运才, 刘洋. 等离子喷涂  $\text{Ni60A/MoS}_2$  复合润滑涂层摩擦学特性[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2008, 29(5): 1—4.
- [3] 李兆峰, 程德彬, 蒋鹏, 等. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/MoS}_2$  陶瓷减摩耐磨涂层结构与性能研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(11): 93—95.
- [4] 安家财, 杜三明, 肖宏滨, 等. 等离子喷涂 40%  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-13% TiO}_2$  陶瓷涂层及其摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 4—7.
- [5] 张亮, 李晓刚, 陈旭. 等离子喷涂耐高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 1—6.
- [6] 徐心结, 贺毅, 马东林, 等. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13% TiO}_2$  复合陶瓷涂层的组织及热氧化性能的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 15—19.
- [7] CHEN Jian-min, HOU Guo-liang, CHEN Jie, et al. Composi-

tion Versus Friction and Wear Behavior of Plasma Sprayed WC-(W, Cr) $_2$ C-Ni/Ag/BaF $_2$ -CaF $_2$  Self-lubricating Composite Coatings for use up to 600 °C [J]. Applied Surface Science, 2012(261): 584—592.

- [8] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Thermal Shock Behavior of 8YSZ and Double-ceramic-layer  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{/8YSZ}$  Thermal Barrier Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Ceramic International, 2012, 38(5): 3595—3606.
- [9] YUAN Jian-hui, ZHU Ying-chun, ZHENG Xue-bing, et al. Fabrication and Evaluation of Atmospheric Plasma Spraying WC-Co-Cu-MoS $_2$  Composite Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 2576—2581.
- [10] KIM S H, HANNULA S P, LEE S W. Effects of the Sliding Conditions on the Tribological Behavior of Atmospheric Plasma Sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15wt. % ZrO}_2\text{-CaF}_2$  Composite Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2012(210): 127—134.
- [11] 郭青. 二硫化钼固体润滑性能及其应用[J]. 精密制造与自动化, 2007(3): 26—29.
- [12] 陆益军. 等离子喷涂  $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$  涂层重熔前后微观组织及性能研究[D]. 南京: 河海大学, 2007: 41.
- [13] 李方坡, 王引真, 潘蛟亮, 等.  $\text{MoS}_2$  含量对 Ni 基固体润滑涂层性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(4): 135—138.

(上接第 45 页)

- [6] 刘小风, 曹晓燕, 满瑞林. 镀锌钢板稀土盐钝化工艺[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(6): 483—485.
- [7] 张圣麟, 杨丽云, 张小麟. 硝酸铈对 6061 铝合金磷化过程的影响[J]. 稀土, 2008, 29(6): 36—40.
- [8] 张圣麟. 铝合金磷酸盐化学转化膜及  $\text{Y}_2\text{O}_3$  促进机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2008.

- [9] 张圣麟, 李红玲, 姜淑芳, 等. 一种低温锌系磷化促进剂的动力学研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 40—42.
- [10] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 210—244.
- [11] 周谋银. 铝材的锌系磷化(1): 锌系磷化对铝材涂装的意义[J]. 上海电镀, 1998(2): 2—4.

(上接第 51 页)

- [3] 阎峰云, 张文群, 范松岩, 等. LY12 铝合金微弧氧化配方的优化[J]. 新技术新工艺, 2007(12): 86—87.
- [4] 全伟, 胡正前, CHERNEGA S M. 铝合金表面微弧氧化涂层制备工艺[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(11): 39—43.
- [5] 孙国元, 刘超锋, 杨莉. 变形铝合金在不同电解液中微弧氧化涂层的性能[J]. 铸造技术, 2009, 30(6): 773—775.
- [6] 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.
- [7] 贺子凯, 唐培松. 溶液体系对微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 12—13.

- [8] 吴汉华. 铝、钛合金微弧氧化陶瓷膜的制备表征及其特性研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2004: 55—57.
- [9] 于丹凤, 吴汉华, 龙北玉, 等. 处理液浓度对铝合金微弧氧化陶瓷膜成膜速率和硬度的影响[J]. 吉林大学学报, 2005, 43(6): 825—829.
- [10] XUE Wen-bin, WANG Chao, TIAN Hua, et al. Corrosion Behaviors and Galvanic Studies of Microarc Oxidation Films on Al-Zn-Mg-Cu Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8695—8701.