

7A55 铝基表面微区等离子烧结复合陶瓷涂层的工艺与机理

陈海涛, 吴护林, 李忠盛, 丛大龙, 何庆兵, 易同斌

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 通过优化电解液配方和电参数输出模式, 得到改性微弧氧化新工艺, 制备出综合性能优良的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层。**方法** 采用碱性硅酸盐体系电解液为诱发起弧剂, 加入 80~150 mL/L 的碱性硅溶胶溶液和 60~80 g/L 蔗糖等成分为辅助添加剂, 同时在电参数中加入负电参数, 在 7A55 铝合金基体表面完成了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的制备。采用 SEM 和 EDS 等测试方法分析了复合陶瓷的微观形貌和组成元素, 并与制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的微弧氧化工艺进行对比, 分析新工艺的成膜机理。**结果** 改性新工艺能够在 7A55 铝合金基体表面制备出 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层, 厚度达到 100 μm 以上, 其制备效率相比微弧氧化制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层提高了 2~3 倍。复合陶瓷涂层由表及里, Al_2O_3 含量增加, SiO_2 含量减少, 表面呈致密的球形颗粒状, 没有单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的微裂纹和大量烧蚀孔洞。新工艺除了微区放电形成微区等离子弧烧结, 得到 Al_2O_3 陶瓷涂层外, 还有 SiO_2 的吸附沉积, 为吸附与烧结综合作用过程。**结论** 加入含纳米 SiO_2 的碱性硅溶胶等成分改性电解液, 有利于改善陶瓷涂层结构, 提高致密性。

关键词: 7A55 铝合金; 微弧氧化 Al_2O_3 ; SiO_2 ; 组织结构; 复合陶瓷涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)10-0309-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.038

Process and Mechanism of Plasma Sintered Composite Ceramic Coating on 7A55 Aluminum

CHEN Hai-tao, WU Hu-lin, LI Zhong-sheng, CONG Da-long, HE Qing-bing, YI Tong-bin

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain the modified micro-arc oxidation process by optimizing the electrolyte formula and electrical parameter output mode to prepare SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coating with excellent comprehensive properties. Alkaline silicate electrolyte was used as the arc initiator and 80~150 mL/L alkaline silica sol solution and 60~80 g/L sucrose were used as auxiliary additives to prepare SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coatings on 7A55 aluminum alloy by adding negative electrical parameters. Microstructure and elements of the composite coating were studied by test methods like SEM and EDS. The mechanism of membrane formation by new process was studied by comparing the micro-arc oxidation process used to prepare single Al_2O_3 ceramic coating. SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coating with thickness over 100 μm could be prepared on 7A55 aluminum alloy by modified process and the preparation efficiency was increased by 2~3 times when compared with the micro-arc oxidation process used to prepare single Al_2O_3 ceramic coating. The content of SiO_2 and Al_2O_3 in the composite

收稿日期: 2019-03-02; 修订日期: 2019-09-08

Received: 2019-03-02; Revised: 2019-09-08

作者简介: 陈海涛 (1981—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为金属材料与表面技术。邮箱: 403822293@qq.com

Biography: CHEN Hai-tao (1981—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: metallic material and surface technology. E-mail: 403822293@qq.com

coating respectively decreased and increased from the coating surface to the inner side. The composite ceramic coating showed a compact surface in the form of spherical particles without cracks or micro pores which existed in the single Al_2O_3 ceramic coating prepared by MAO. In addition to forming micro-area plasma arc sintering by micro-area discharge to obtain Al_2O_3 ceramic coating, the new process also had SiO_2 adsorption deposition, which was a comprehensive process of adsorption and sintering. Adding alkaline silica sol containing nano- SiO_2 to modify electrolyte is beneficial to improving the structure and compactness of ceramic coating.

KEY WORDS: 7A55 aluminum alloy; micro arc oxidation Al_2O_3 ; SiO_2 ; microstructure; composite ceramic coating

利用微弧氧化工艺在 7A55 铝合金基体表面制备 Al_2O_3 陶瓷涂层, 可以提高铝合金表面硬度、高温使用性能、抗化学腐蚀性能、耐磨及电绝缘性能等, 其在武器装备、航空、航天等领域应用潜力较大^[1]。但是, 微弧氧化工艺仅能在 7A55 铝合金基体表面制备单一的 Al_2O_3 陶瓷涂层, 且涂层存在微裂纹、烧蚀孔洞及脆性较大等问题, 难以满足恶劣工况下的使用要求, 并且制备效率较低, 耗能较高。近年来, 随着对铝合金的微弧氧化工艺的深入研究, 对涂层综合性能的要求也越来越高, 从而衍生出多种同时具有防腐、耐磨、隔热等性能的综合复合陶瓷涂层制备工艺, 例如, 在涂层中引入纳米 SiO_2 、 ZrO_2 等成分就能够大幅提高单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的致密性、耐蚀性和热稳定性。有研究人员通过在钎盐电解液体系中对 2A12 铝合金进行微弧氧化处理, 得到了表面含 ZrO_2 的复合陶瓷涂层, 提高了铝合金基体的耐蚀与隔热性能。

SiO_2 陶瓷的物理性质和化学性质都极其稳定, 熔点高达 1650 $^{\circ}\text{C}$, 常用于耐火材料、工业高温部件的制备。 SiO_2 陶瓷膨胀系数小, 仅为普通玻璃的 1/18, 对红外、紫外和可见光都呈现较高的反射特性, 是制造隔热与耐烧蚀材料、隐身涂层、精密电子器件和光导纤维的理想材料, 在单一 Al_2O_3 陶瓷涂层中引入纳米 SiO_2 , 则可以提高涂层的致密性, 改善其隔热、耐热性能。本文在微弧氧化工艺基础上, 通过优化电解液配方和电参数输出模式, 得到了微弧氧化改性新工艺, 在 7A55 铝合金基体表面完成了 SiO_2 - Al_2O_3 复合陶瓷涂层制备, 相对于微弧氧化制备的单一 Al_2O_3 陶瓷涂层, 其功能性更强, 且制备效率大幅提高, 能耗得到降低^[2-14]。

1 实验

实验基体材料的牌号为 7A55 铝合金, 化学成分(质量分数计)为: Zn 8.0%~8.5%, Mg 2.0%~2.4%, Cu 2.0%~2.4%, Zr 0.15%, Cr 0.10%, Mn 0.10%, 余量为 Al, 试样规格有 $\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 、 $\phi 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 等, 表面经 600、800、1000 # 砂纸打磨。诱发起弧剂为微弧氧化工艺采用的碱性硅酸盐体系, 主要成分为 KOH (3~6 g/L)、 Na_2SiO_3 (10~15 g/L)、 $(\text{NaPO}_3)_6$ (6~10 g/L)、 Na_2WO_4 (3~5 g/L), 在此基础上加入 80~150 mL/L 的碱性硅溶胶溶液、60~80 g/L 蔗糖等成分为辅助添加剂。碱性硅溶胶溶液 pH 值为 8~9, 含有 30% 以上粒径小于 20 nm 的 SiO_2 颗粒, 改性的电解液用去离子水配制。

实验在 MAOI-50 型高压直流脉冲电源上进行, 该电源的正负电流、正负占空比和正负频率等都可调, 配套的溶液槽为导电的不锈钢材质, 具有电解液循环和冷却功能, 实验过程中的电解液温度能够控制在 45 $^{\circ}\text{C}$ 以下。在 7A55 铝合金试样表面用微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层和用改进工艺制备 SiO_2 - Al_2O_3 复合陶瓷涂层的主要工艺参数如表 1 所示。制备 SiO_2 - Al_2O_3 复合陶瓷涂层的工艺实验中部分加入了负电参数, 以验证负电参数对复合陶瓷涂层的质量和制备过程是否有较大的影响。

采用荷兰 FEI 仪器公司的 QUANTA 200 型环境扫描电子显微镜观察两种陶瓷涂层的表面和截面微观形貌。采用英国 OXFORD 公司的 INCA 能谱仪分析两种陶瓷涂层的元素成分与含量。用 MINITEST 3100 型涡流测厚仪测量陶瓷涂层厚度, 用电子称(精度 0.001 g)称取 7A55 铝合金试样制备涂层前后的质量。

表 1 单一 Al_2O_3 与 SiO_2 - Al_2O_3 复合陶瓷涂层的制备工艺参数对比
Tab.1 Comparison of processing parameters for preparing single Al_2O_3 ceramic coating and SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coating

Category	Output model	Current Density /($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	Frequency /Hz	Duty ratio/%	Time /min	Processing model
Single ceramic coating	Positive electrode	3~4	800~1200	30	10~120	Constant current
Composite ceramic coating	Positive electrode	3~6	800~2000	30	10~50	Constant current
	Negative electrode	0.5~1	800			

2 结果与分析

2.1 陶瓷涂层微观形貌与元素组成分析

图 1 为微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层和改性新工艺制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的表面微观形貌对比。两种工艺都采用了 $3\sim 4\text{ A/dm}^2$ 的电流密度。新工艺制备陶瓷涂层的效率较高, 制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的时间为 120 min, 而制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的时间仅为 30~50 min。图 1a 为单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的表面微观形貌, 可以看到, 陶瓷涂层表面有明显的微区等离子弧烧结熔融痕迹, 有直径约为 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 的圆环状堆积颗粒, 整体上分布比较均匀。但是, 从图 1a 高倍显微组织照片可以看到, 部分圆环状堆积颗粒中心有直径约为 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔, 这些微孔为高温烧结后形成的部分未封闭烧熔孔洞; 同时, 单一 Al_2O_3 陶瓷涂层表面存在较多的微裂纹, 这是由于陶瓷涂层硬度较高, 在烧结过程中电解液的剧

烈冷却作用下, 陶瓷涂层收缩, 形成局部断裂造成的。图 1b 为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的表面微观形貌, 可以看到, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层与单一 Al_2O_3 陶瓷涂层表面状态区别较大, 复合陶瓷涂层表面均匀覆盖有大量圆球形颗粒, 没有出现单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的不规则形状堆积颗粒和烧蚀孔洞。从图 1b 高倍显微组织中未发现有明显的微裂纹, 这是因为在高压电场作用下, 起弧前 7A55 铝合金试样表面已经覆盖有一层 SiO_2 吸附层, 当电压达到临界起弧电压后, 铝合金试样表面产生微区放电现象, 形成的高温微区等离子弧对铝合金基体和 SiO_2 吸附层进行烧结, 纳米 SiO_2 颗粒既可以吸附到铝合金基体表面形成陶瓷层的一部分, 也可以对已经烧结形成的 Al_2O_3 涂层烧蚀孔洞和微裂纹进行封闭。同时, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层表面圆球形颗粒直径大约为 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 该球形颗粒主要成分为 SiO_2 , 为电解液中纳米 SiO_2 微粒在强电场作用下吸附与微区等离子弧烧结共同作用下, 相互堆叠沉积形成^[15]。

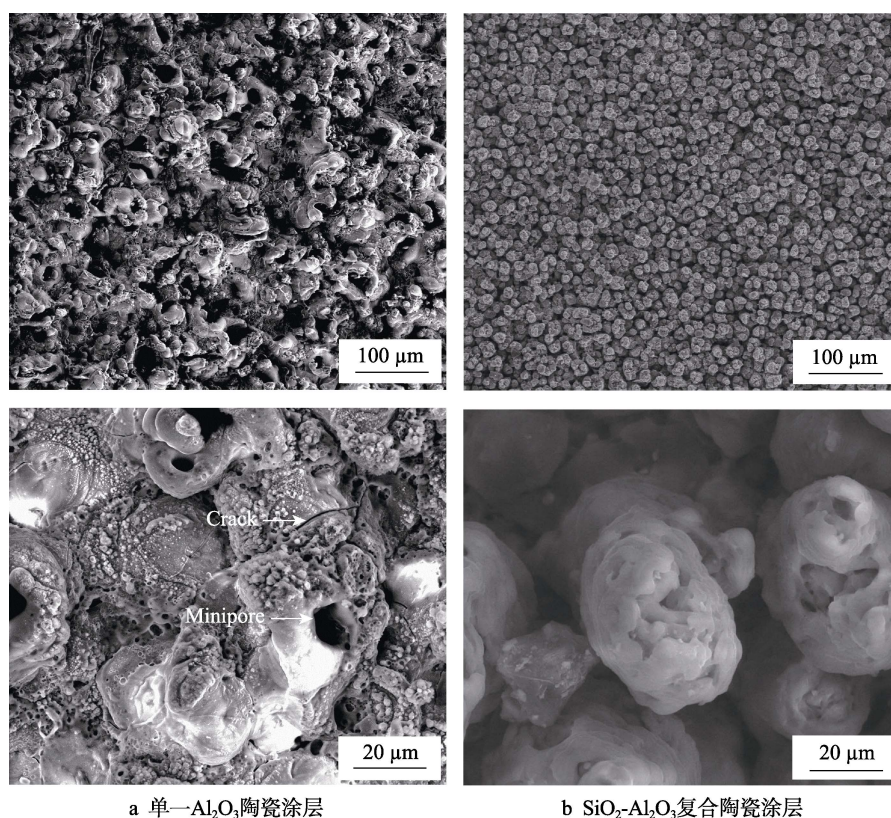


图 1 单一 Al_2O_3 陶瓷涂层和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层表面微观形貌对比

Fig.1 Comparison of SEM images of (a) single Al_2O_3 ceramic coating and (b) SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coating

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的制备工艺中加入 $0.5\sim 1\text{ A/dm}^2$ 的负电参数后, 同时增加电流密度到 $5\sim 6\text{ A/dm}^2$, 得到的复合陶瓷涂层表面和截面微观形貌如图 2 所示, 处理时间为 50 min。从图 2a 与图 1b 的表面微观形貌对比可以看到, 增加电流密度和加入负的电参数可以明显改善复合陶瓷涂层表面状态, 表面球形颗粒

更大、更致密。这是因为在恒流模式下, 增加电流密度 (即提高电源输出功率), 7A55 铝合金试样表面微区放电现象更剧烈, 纳米 SiO_2 颗粒的吸附与沉积速度更快, 相同部位多次重复放电, 纳米 SiO_2 颗粒在高压电场吸附作用下相互堆叠在一起, 增加了球形颗粒直径; 电参数中的负电参数部分能够将未烧结而仅

吸附在 7A55 铝合金基体表面的最外层 SiO_2 或者部分已经烧结的疏松 SiO_2 颗粒排斥到电解液中, 得到更致密的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层。图 2b 为复合陶瓷涂层截面形貌, 厚度大约为 120 μm 左右, 涂层生长速率达到 2.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 左右, 相对于微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的生长速率 (0.8~1.2 $\mu\text{m}/\text{min}$)

大幅提高。表 2 为复合陶瓷涂层的 EDS 分析结果, 涂层表面的成分主要为 Si 和 O 元素, 涂层截面成分主要为 Al、Si 和 O 元素, 对比单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的 EDS 分析结果, 新工艺制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的元素含量呈一定的梯度结构, 由表及里, SiO_2 含量减少, Al_2O_3 含量增多。

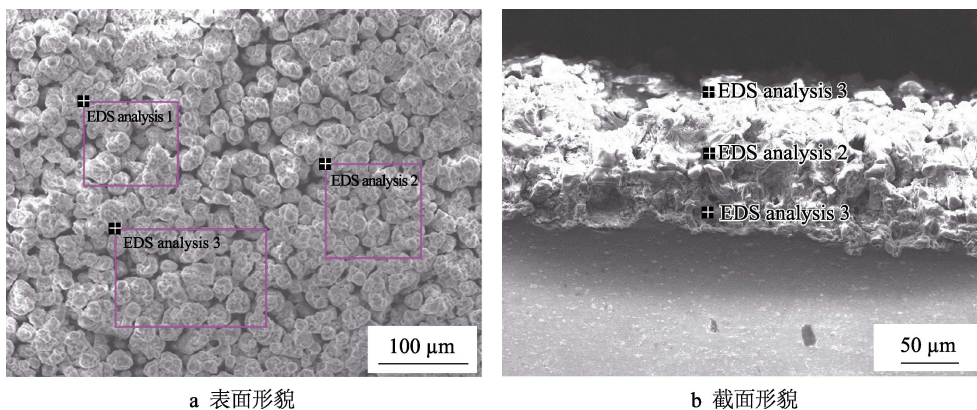


图 2 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层表面和截面微观形貌

Fig.2 Surface (a) and cross-sectional SEM (b) images of SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coating

表 2 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的 EDS 分析结果

Tab.2 EDS analysis results of SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coating

Elements mass fraction/%	Surface			Cross section			
	O	Si	Bal.	O	Al	Si	Bal.
EDS analysis 1	53.64	43.40	2.96	57.46	12.23	26.36	3.95
EDS analysis 2	54.40	44.04	1.56	56.92	11.52	27.39	4.17
EDS analysis 3	54.32	42.92	2.76	51.53	9.31	30.90	8.26

2.2 电压与电解液、处理时间的关系

图 3 显示了单一 Al_2O_3 陶瓷涂层和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层制备过程中电压随处理时间的变化规律, 由于采用恒流模式制备两种陶瓷涂层, 电压的变化规律能够间接反映出涂层生长情况。可以看到, 随着处理时间的延长, 两种涂层制备过程中的电压都会逐渐升高, 且前期电压增长都较快; 达到临界起弧电压后, 7A55 铝合金试样表面形成微区放电现象, 电压变化幅度开始减小, 并趋于稳定增长, 陶瓷涂层随电压的升高而增厚。这是由于起弧前 7A55 铝合金基体表面没有陶瓷涂层, 高压电场会吸附厚度较小的疏松层 (见图 7), 该疏松层不致密, 对正负电极之间电子与空穴流动影响不大, 故电压升高较快; 随着电压的进一步升高, 达到临界起弧电压后, 高压电场击穿吸附层, 产生微区放电现象, 进而形成微区等离子弧, 烧结出 Al_2O_3 陶瓷涂层, 烧结形成的 Al_2O_3 陶瓷涂层比吸附的疏松层具有更大的厚度和更高的绝缘性能, 因此需要更多的电能输出才能进一步击穿已经形成的陶瓷涂层, 以满足 7A55 铝合金试样表面的持续放电效应。

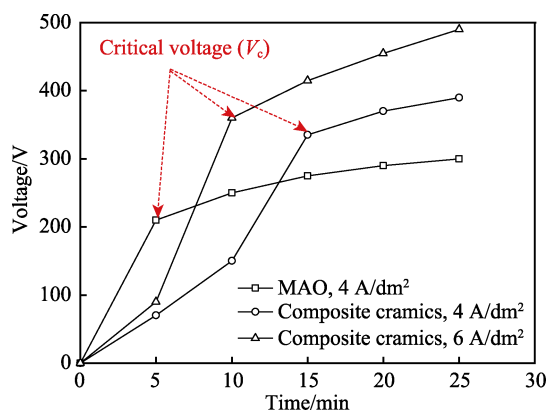


图 3 电压随处理时间的变化规律

Fig.3 Variation rules of voltage along with treatment time

从图 3 可以看到制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的临界起弧电压较高, 达到临界起弧电压所需时间更长。这是因为电解液中加入碱性硅溶胶溶液等成分, 造成电解液的 pH 值和浓度等有一定变化, 并且复合陶瓷涂层是烧结 Al_2O_3 和吸附沉积 SiO_2 的综合成膜过程, 比微弧氧化工艺单一烧结 Al_2O_3 陶瓷涂层所需能量更多, 电压升高的时间更长。此外, 从图 3 还可以看到, 随电流密度增大, 临界起弧电压也会随之增高。

从图 4 的起弧前铝合金试样增重的变化规律分析可知, 电流密度越大, 起弧前吸附纳米 SiO_2 等外来成分越多, 击穿吸附层需要的能量更大。

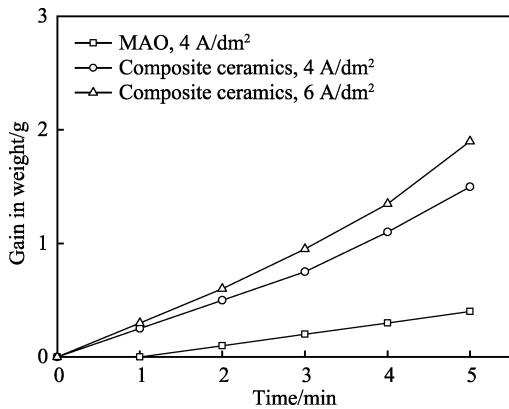


图 4 起弧前铝合金试样增重的变化规律
Fig.4 Variation rules of weight gains of 7A55 aluminum test sample before discharge

式 (1) 为 Albella 等人提出的击穿电压与电解液浓度的关系式^[16-18]:

$$V_c = \frac{E}{\alpha} \left[\ln \left(\frac{Z}{\alpha \eta} \right) - \beta \ln C \right] \quad (1)$$

式中, V_c 为击穿电压, E 为场强, α 、 β 为常数, $Z > 0$ 、 $\eta < 1$ 为系数, C 为电解液浓度。工艺实验表明, 微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的电解液浓度越大, 击穿电压 V_c 就越低, 铝合金试样表面形成微区等离子弧就越早, 成膜速率就越快。 KOH 、 Na_2SiO_3 、 $(\text{NaPO}_3)_6$ 和 Na_2WO_4 等成分可以降低电解液电阻率, 与这些成分在电解液中呈离子态有关^[18-19], 电解液浓度越大造成电解液电阻率越小。

式 (2) 为电流密度 J 与场强 E 、电阻率 ρ 之间的关系式, 恒流模式下, 电流密度 J 为定值, 电解液浓度 C 增加, 电阻率 ρ 变小, 场强 E 相应变小, 造成击穿电压 V_c 降低, 这与本文制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的电压随电解液浓度的变化规律相符。

$$J = E / \rho \quad (2)$$

制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层是在微弧氧化工艺的电解液基础上, 改性加入硅溶胶、蔗糖等成分, 造成电解液浓度增加, 但是硅溶胶、蔗糖等成分在电解液中不会呈离子态, 电解液电阻率 ρ 不会变化。因此, 式 (1) 不能反映 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层制备时电压与电解液浓度之间的关系。对式 (1) 进行修正得到式 (3):

$$V_c = \frac{J\rho}{\alpha} \left[\ln \left(\frac{Z}{\alpha \eta} \right) + \beta \ln C_1 \right] \quad (3)$$

式中, C_1 为制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的电解液浓度, C 为制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的电解液浓度, ω 为加入硅溶胶、蔗糖等成分后电解液浓度增加的量。三者关系为:

$$C_1 = C + \omega \quad (4)$$

2.3 陶瓷涂层的生长速率分析

图 5 为单一 Al_2O_3 陶瓷涂层与 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的厚度随处理时间变化的规律对比。由图可知, 两种陶瓷涂层厚度都随处理时间的延长而增长。微弧氧化工艺制备的单一 Al_2O_3 陶瓷涂层厚度随处理时间几乎呈线性增长, 涂层生长速率稳定; 相同处理时间前提下, 新工艺制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的厚度比单一 Al_2O_3 陶瓷涂层的厚度大得多, 陶瓷涂层制备效率得到较大幅度提高。但是随处理时间的延长, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的生长速率放缓。这是由于处理时间越长, 复合陶瓷涂层中 Al_2O_3 成分增多, SiO_2 成分减少, 因为 SiO_2 的吸附沉积从起弧前就开始了, 且吸附沉积的 SiO_2 涂层厚度较大, 而 Al_2O_3 的烧结为起弧后才开始, 宏观表现为 SiO_2 吸附沉积速率快, 而 Al_2O_3 烧结速率慢, 微区等离子弧高温烧结基体 Al 和溶液中还原出来的 O 形成了 Al_2O_3 , 该成膜过程会排斥所有外来成分, 即使硅溶胶呈负电性也仅能吸附在 Al_2O_3 的表面和疏松层的孔洞、裂纹等缺陷中, 随处理时间的延长, Al_2O_3 涂层厚度增加, SiO_2 会脱落一部分。此外, 电流密度对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的生长速率影响较大: 电流密度越大, 复合陶瓷涂层的生长速率越快。

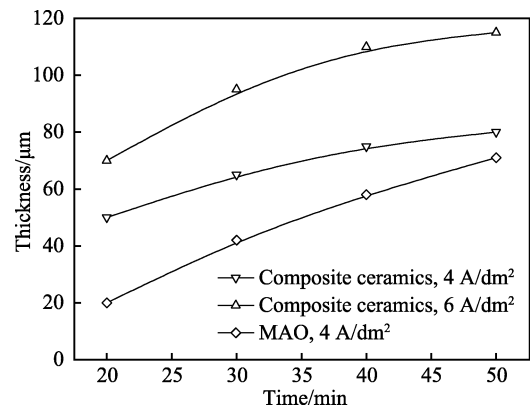


图 5 陶瓷涂层厚度随处理时间的变化
Fig.5 Variation curve of ceramic coating thickness along with oxidation time

根据微弧氧化工艺制备 Al_2O_3 陶瓷涂层的厚度与电压关系式, 得到 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层厚度与电压的关系式 (式 5)。可以看到, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层厚度随停机时最终电压和临界起弧电压的增加而增大。式 (6) 为制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的生长速率公式, 涂层生长速率与涂层厚度和处理时间有关。

$$D = \kappa \ln [k(V_u + V_c)] \quad (5)$$

$$S = D / t \quad (6)$$

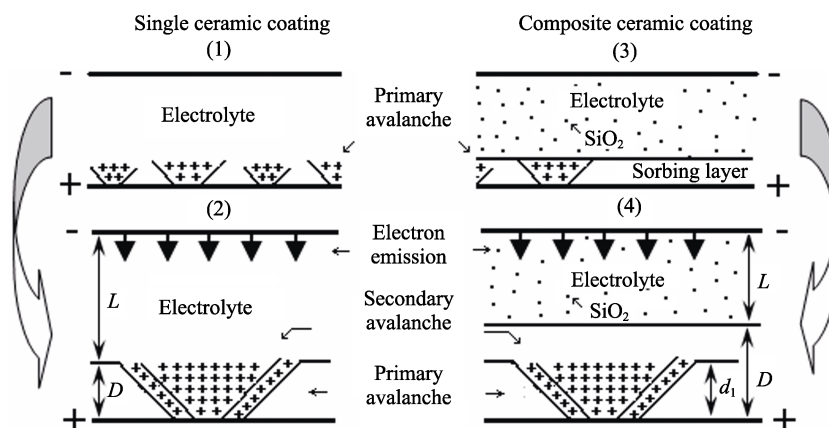
式中, D 为涂层厚度, κ 和 K 为常数, V_u 为最终电压, V_c 为临界电压, S 涂层生长速率, t 处理时间。

3 分析讨论

微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层和改性新工艺制备 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层都具有相同起弧机理,恒流模式下采用事先设定的电流密度都会有临界起弧电压,当电压升高到临界起弧电压后,试样表面产生微区放电现象,形成微区等离子弧,随电压进一步升高,微区等离子弧增大。图6为制备陶瓷涂层的微区放电机理模型,制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层的微区放电机理相同,都可用二次雪崩模型^[20-24]进行解释,铝合金试样表面电子累积形成雪崩效应,当雪崩效应达到极致雪崩后形成

宏观的微区放电现象,等离子弧密集、细小,呈白亮色和快速游离态,此时空穴簇在阴极表面增强阴极附近的局部场强;此后在高压电场的持续作用下,将引发7A55铝合金试样表面更大的雪崩和阴极表面更多截留空穴簇的产生,整个过程呈正反馈状态,形成二次雪崩效应,此时等离子弧变的稀疏、弧光明显增大,呈橘黄色和缓慢游离态,这种二次连续雪崩效应将导致电流的溢出,形成电流的脉冲放电效应。

微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层在达到临界起弧电压 (V_c) 前,不会形成肉眼可以观察到的微区放电现象,但是会形成较薄的涂层。图7a是起弧前铝合金试样表面涂层的SEM图像及EDS分析结果



1—The phenomenon of generated micro arc of single ceramic coating; 2—The formation of single ceramic coating;
3—The phenomenon of generated micro arc of composite ceramic coating; 4—The formation of composite ceramic coating
图6 7A55 铝合金试样表面形成微区放电的机理模型

Fig.6 Mechanics of generated micro-area discharge on 7A55 aluminum test sample

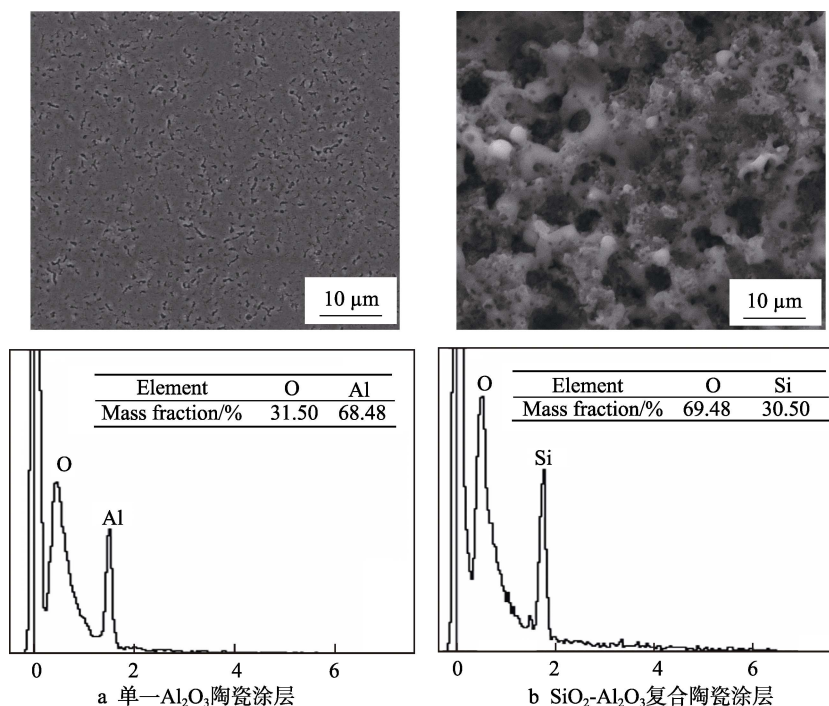


图7 起弧前铝合金试样表面涂层的SEM图像及元素EDS分析结果

Fig.7 SEM images and elements analysis result of ceramic coatings on aluminum alloy before micro discharge by EDS: a) single Al_2O_3 ceramic coating; b) SiO_2 and Al_2O_3 composite ceramic coating

果, 可见涂层表面主要为 Al 和 O 两种元素, 可能来源于 Al_2O_3 和基体 Al, 因为存在肉眼不能观察到的微区等离子弧, 烧结出了少量 Al_2O_3 成分。改性新工艺形成微区放电现象前, 在高压电场吸附作用下, 会有大量纳米 SiO_2 等颗粒吸附在铝合金试样表面, 形成厚度较大的吸附疏松层。图 7b 是起弧前铝合金试样表面涂层的 SEM 图像及 EDS 分析结果, 可见涂层表面主要为 Si 和 O 两种元素, 这是由于电解液为碱性, 硅溶胶在 pH 值大于 2.5 后会呈负电性, 铝合金试样为阳极, 会吸附呈负电性的纳米 SiO_2 等成分; 没有观测到 Al 元素, 可能源于吸附的 SiO_2 疏松层会阻碍微区等离子弧的形成和覆盖在 Al_2O_3 表面。微区放电形成后, 7A55 铝合金基体的 Al 与电解液中电解出来的 O 在微区等离子弧高温烧结作用下形成 Al_2O_3 , 同时吸附的纳米 SiO_2 沉积到 Al_2O_3 的表面和孔洞、裂纹等缺陷中, 在烧结和吸附综合作用下, 形成 SiO_2 - Al_2O_3 复合陶瓷涂层。

4 结论

1) 采用碱性硅酸盐体系电解液成分作为诱发起弧剂, 再加入 80~150 mL/L 的碱性硅溶胶溶液和 60~80 g/L 蔗糖为辅助添加剂等成分, 在铝合金试样表面完成了 SiO_2 - Al_2O_3 复合陶瓷涂层的制备, 相对于微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层, 其制备效率大幅提高。

2) 微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层为微区等离子弧的高温烧结作用过程, 而改性新工艺除了微区等离子弧高温烧结形成 Al_2O_3 陶瓷涂层外, 还有 SiO_2 的吸附沉积, 为高压电场吸附沉积的综合作用过程。

3) 恒流模式下制备陶瓷涂层的电压变化规律间接反映了陶瓷涂层的生长情况, 微弧氧化工艺制备单一 Al_2O_3 陶瓷涂层和新工艺制备 SiO_2 - Al_2O_3 复合陶瓷涂层都有临界起弧电压, 在电场作用下, 电压持续升高, 达到临界起弧电压后, 铝合金试样表面产生微区放电现象, 形成微区等离子弧烧结, 得到 Al_2O_3 成分; 而纳米 SiO_2 成分在电压达到临界起弧电压前, 也会吸附沉积到 7A55 铝合金试样的基体表面。

参考文献:

- [1] 石宇皓, 石成杰, 吴炳英, 等. 陶瓷连接技术及其应用[J]. 精密成形工程, 2018, 10(1): 10-22.
SHI Yu-hao, SHI Cheng-jie, WU Bing-ying, et al. Ceramic connection technology and its application[J]. Journal of netshape forming engineering, 2018, 10(1): 10-22.
- [2] 庞留洋. 铝合金微弧氧化技术在军品零部件上的应用[J]. 新技术新工艺, 2009(2): 29-31.
- [3] PANG Liu-yang. The application of aluminum alloy microarc oxidation in military parts[J]. New technology & new process, 2009(2): 29-31.
- [4] YEROKHIN A L, SNIZHKO L O, GUREVINA N L, et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium[J]. Journal of physics D applied physics, 2003, 36(17): 2110-2120.
- [5] 王虹斌, 方志刚, 蒋百灵. 微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 17-21.
WANG Hong-bin, FANG Zhi-gang, JIANG Bai-ling. Micro arc oxidation technology and its applications in sea environments[M]. Beijing: National defense industry press, 2010: 17-21.
- [6] 王志刚, 陈伟东, 闫淑芳, 等. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 体系氢化锆表面微弧氧化陶瓷层组织与阻氢性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015(11): 2877-2881.
WANG Zhi-gang, CHEN Wei-dong, YAN Shu-fang, et al. Microstructure and hydrogen permeation resistance of zirconium hydride coated by micro arc oxidation process in $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ solution[J]. Rare metal materials and engineering, 2015(11): 2877-2881.
- [7] WANG Y, WANG X, WU K, et al. Role of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whisker in MAO process of Mg matrix composite and protective properties of the oxidation coating[J]. Journal of materials science & technology, 2013, 29(3): 267-272.
- [8] 唐平, 罗明文. 国外火工品防殉爆技术现状分析[J]. 包装工程, 2018, 39(13): 254-259.
TANG Ping, LUO Ming-wen. Status of antisymphathetic detonation technique of foreign pyrotechnics[J]. Packaging engineering, 2018, 39(13): 254-259.
- [9] SHOKOUHFAR M, ALLAHARAM S R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by microarc oxidation in electrolytes containing nanoparticles[J]. Surface and coatings technology, 2016, 291: 396-405.
- [10] 王亚明, 蒋百灵, 雷廷权, 等. 电参数对 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜结构特性的影响[J]. 无机材料学报, 2003, 18(6): 1325-1330.
WANG Ya-ming, JIANG Bai-ling, LEI Ting-quan, et al. Effects of electrical parameters on the microstructure of micro arc oxidation ceramic coatings on Ti6Al4V[J]. Journal of inorganic materials, 2003, 18(6): 1325-1330.
- [11] 刘亚男, 张平平, 孙志勇, 等. 喷墨打印基材表面纳米涂层的研究进展[J]. 包装工程, 2018, 39(7): 209-215.
LIU Ya-nan, ZHANG Ping-ping, SUN Zhi-yong, et al. Research progress of nano-coating on substrate for ink-jet printing[J]. Packaging engineering, 2018, 39(7): 209-215.
- [12] 陈静, 徐晋勇, 高成, 等. 铝合金微弧氧化溶液体系的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(8): 107-109.

- CHEN Jing, XU Jin-yong, GAO Cheng, et al. Research progress of solution systems in micro-arc oxidation process for aluminum alloys[J]. Materials review, 2011, 25(8): 107-109.
- [12] LUO Q, CAI Q Z, XIN-Wei Li, et al. Preparation and characterization of $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ composite photo catalytic film by micro-arc oxidation[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2013, 23(23): 2945-2950.
- [13] 王艳秋, 吴昆, 王福会. 第二相对镁基材料微弧氧化过程的影响机制[J]. 金属学报, 2016, 52(6): 689-697.
WANG Yan-qiu, WU Kun, WANG Fu-hui. Effects of second phases on micro arc oxidation process of magnesium base materials[J]. Acta metall sin, 2016, 52(6): 689-697.
- [14] 朱庆振, 薛文斌, 鲁亮, 等. $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)_{\text{sp}}/\text{AZ91D}$ 镁基复合材料微弧氧化膜的制备及电化学阻抗谱分析[J]. 金属学报, 2011, 47(1): 74-80.
ZHU Qing-zhen, XUE Wen-bin, LU Liang, et al. Preparation of micro arc oxidation coating on $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)_{\text{sp}}/\text{AZ91D}$ magnesium matrix composite and its electrochemical impedance spectroscopic analysis[J]. Acta metall sin, 2011, 47(1): 74-80.
- [15] VOEVODIN A A, YEROKHIN A L, LYUBIMOV V V, et al. Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment[J]. Surface and coatings technology, 1996, 86(87): 516-521.
- [16] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 458.
CHA Quan-xing. Introduction to electrode kinetics[M]. Beijing: Science Press, 1987: 458.
- [17] ALBELLA J M, MONIERE I. Electron injections and avalanche during the anoxic oxidation of tantalum[J]. Journal of the electrochemical society, 1984, 131: 1101-1104.
- [18] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的相分布及其形成[J]. 材料研究学报, 1997, 11(2): 169-172.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Phase distribution and formation mechanism of ceramic coating formed by micro arc oxidation (MAO) on Al alloy[J]. Chinese journal of materials research, 1997, 11(2): 169-172.
- [19] SANTWAY R W, ALWITT R S. Side reactions during the anodization of aluminium in a glycerol borate electrolyte[J]. J electrochem soc, 1970, 117(10): 1282-1286.
- [20] 杨艳, 穆耀钊, 孙长涛, 等. 添加剂对铝基复合材料微弧氧化膜层性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(4): 150-152.
YANG Yan, MU Yao-zhao, SUN Chang-tao, et al. Effect of additives on performance of micro-arc oxidation coating on aluminum matrix composite[J]. Hot working technology, 2014, 43(4): 150-152.
- [21] YU M C, LIANG W. Preparation and corrosion resistance of the micro-arc oxidation coating on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZL109}$ composites[J]. Rare metals, 2013, 32(3): 290-293.
- [22] ZHU W, FANG Y J, ZHENG H, et al. Effect of applied voltage on phase components of composite coatings prepared by micro-arc oxidation[J]. Thin solid films, 2013, 544: 79-82.
- [23] BAHRAMJAN A, RAEISSI K, HAKIMIZAD A. An investigation of the characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ PEON anocomposite coating[J]. Applied surface science, 2015, 351: 13-26.
- [24] ERARSLAN Y. Wear performance of in situ aluminum matrix composite after micro-arc oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 347-352.