

# 7475 铝合金微弧氧化后表面-界面能谱扫描分析

孔德军<sup>1,2</sup>, 刘 浩<sup>1</sup>, 王进春<sup>1</sup>

(1. 常州大学, 江苏 常州 213164)

(2. 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

**摘 要:** 利用微弧氧化法在 7475 铝合金表面制备一层氧化膜, 通过 SEM、EDS、XRD 等手段对其表面-界面形貌、化学元素组成和物相进行了分析, 采用能谱仪对表面和结合界面进行了面扫描和线扫描分析, 并用划痕法表征了氧化膜界面结合强度。结果表明, 微弧氧化后 7475 铝合金表面形成一层粗糙多孔的氧化膜, 其组成元素与氧化膜表面的物相相应分布; O 原子以扩散形式与 Al 原子原位生长形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 主要由  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, Si 原子在表面氧化形成富集的 Si-Al-O 相; 氧化膜厚度约为 50  $\mu\text{m}$ , 由间隙层、致密层和膜-基过渡层组成, 与基体的界面结合强度为 71.05 N。

**关键词:** 微弧氧化; 7475 铝合金; 表面与界面; 线扫描; 面扫描

**中图分类号:** V261.93<sup>+</sup>2; O657.62

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)10-2587-06

7475 铝合金是在 7075 铝合金基础上, 通过提高合金纯度, 限制 Fe 和 Si 杂质原子含量, 调整合金成分研制而成, 具有优良的强度-断裂韧性匹配, 主要应用于机翼蒙皮、机身蒙皮、桁条等高强度、中等疲劳强度和断裂韧度的疲劳件<sup>[1-3]</sup>。为了提高铝合金耐磨和耐蚀性能, 常用的表面处理方法有阳极氧化、稀土转化膜、离子注入、激光处理和微弧氧化等<sup>[4]</sup>。其中微弧氧化(MAO)又称微等离子体氧化, 是等离子体环境下 Al、Mg、Ti 及其合金表面通过在电解液中等离子体化学、热化学及电化学反应生长出以基体金属氧化物为主的膜层过程<sup>[5]</sup>。与传统阳极氧化相比, 微弧氧化具有工艺可靠、生产效率高、电解液不含有毒物质和重金属元素, 微弧氧化形成的氧化膜硬度高、耐磨性和耐蚀性强, 膜层与基体金属结合力强, 可以改善 Al、Mg、Ti 合金表面性能, 广泛适用于航空航天、能源化工、医疗卫生等领域<sup>[6-10]</sup>。作者采用微弧氧化法在 7475 铝合金表面制得一层氧化膜, 通过 SEM、EDS、XRD 等手段分析其表面-界面形貌、化学元素和物相组成, 对其表面和结合界面元素分布进行面扫描和线扫描分析, 用划痕法表征氧化膜界面结合强度, 为 7475 铝合金表面改性处理提供实验依据。

## 1 实 验

试验材料为进口的美国铝业公司生产的 7475 铝合

金板, 质量分数(%)由材质质保书提供: Si  $\leq$  0.10, Fe  $\leq$  0.12, Cu 1.2-1.9, Mn  $\leq$  0.06, Mg 1.9~2.6, Cr 0.18~0.25, Ti  $\leq$  0.06, Zn 5.2~6.2, 余量为 Al。微弧氧化工艺: 去油 $\rightarrow$ 水洗 $\rightarrow$ 微弧氧化 $\rightarrow$ 纯水洗 $\rightarrow$ 自然干燥。微弧氧化在碱性 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-KOH 溶液体系中进行, 温度保持低于 50  $^{\circ}\text{C}$ , 正/负电流密度: 10 A/dm<sup>2</sup>, 频率 50 Hz, 正/负占空比 50%/50%, 冷却方式: 机械搅拌+循环水冷却, 时间: 30 min, 即得试验所需的微弧氧化膜。通过 JSUPRA55 型场发射扫描电镜及其配备的 EDS 能谱分析仪分析氧化膜表面-界面形貌和化学元素组成, 采用面扫描和线扫描观察化学元素在氧化膜表面-界面的分布, 并采用 D/max2500PC X 射线衍射仪对氧化膜进行物相分析。界面结合强度在 WS-2005 薄膜附着自动划痕仪进行测量, 测试参数: 加载载荷 120 N, 加载速率 60 N/min, 划痕长度 5 mm, 测量方式为声发射。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 表面-界面形貌

7475 铝合金氧化膜表面形貌如图 1a 所示, 粗糙多孔, 颜色为灰色, 孔径为 5~20  $\mu\text{m}$ , 部分孔洞相互连通。周围还存在大小不一的颗粒, 一些颗粒熔融后相互粘连, 类似火山喷发残留形貌。这是由于微弧氧化过程中试样表面产生高温高压微区, 在氧化膜生长过程中产生孔隙, 同时, 电化学反应析出的 O<sub>2</sub> 占据这些孔隙。由于

收稿日期: 2015-10-18

基金项目: 江苏省科技支撑计划 (工业)(BE2014818)

作者简介: 孔德军, 男, 1966 年生, 博士, 教授, 常州大学机械工程学院, 江苏 常州 213164, 电话: 0519-81169810, E-mail: kong-dejun@163.com

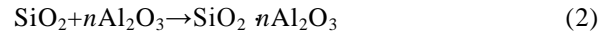
O 介电常数小于氧化膜介电常数，O<sub>2</sub> 泡首先被击穿，产生的热量和电子引发了氧化膜的“雪崩”击穿，形成表面微孔。氧化物和电化学沉积物在放电通道的高能量作用下融化、蒸发并沿放电通道喷出，产生微弧氧化过程中的“爆炸”现象<sup>[11,12]</sup>，形成图 1a 中微孔周围的火山丘状形貌。氧化膜-基体界面形貌如图 1b 所示，氧化膜厚度约为 50 μm，分为间隙层、致密层和过渡层。其中间隙层质地疏松，颜色较深，接近背景色；致密层质地紧密，颜色与基体相近，间隙层和致密层之间无明显的界面；在氧化膜与基体间存在一个过渡层，过渡层为 O 原子与电解液成分向基体扩散的终点，厚度很薄，约 3~5 μm，氧化膜在基体上原位长成，膜/基结合比较牢固。

2.2 XRD 分析

7475 铝合金表面 XRD 分析结果如图 2a 所示，由 Al 相组成。经微弧氧化后表面 XRD 分析结果如图 2b 所示，氧化膜主要由 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成，同时还存在微量非晶的 Si-Al-O 相，在 XRD 衍射图样中呈现弥散的衍射峰包。衍射角 2θ 在 35.50°、43.26°和 57.39°处衍射峰分别对应于 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的(104)、(113)、(116)，位于(113)晶面的衍射峰强度最高，为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的择优取向。衍射角 2θ 在 37.57°、45.75°和 66.72°处衍射峰分别对应于 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的(311)、(400)、(440)晶面的衍射峰，在(440)晶面的衍射峰强度最高，为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的择优取向。从表面衍射结果来看，γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量高于

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，这是由于微弧氧化过程中电化学作用形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被微弧产生的高温融化，表层熔融的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 冷却速率快，易形成高温亚稳相 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，内层熔融的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 冷却速率慢，易形成高温稳定相 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup>。同时，氧化膜内层在微弧放电产生的高温作用下，存在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化反应<sup>[13]</sup>。

在微弧氧化过程中发生下列反应产生 Si-Al-O 相<sup>[14]</sup>：



2.3 表面 EDS 面扫描分析

对图 1a 中氧化膜表面进行 EDS 面扫描分析，结果如图 3a 所示，质量分数(%): Al 21.17, O 51.16, Mg 0.26, Si 5.56, C 20.39, Na 0.41, K 0.91, Ca 0.13, 原子分数(at%): Al 13.13, O 53.95, Mg 0.18, Si 3.34, C 28.65, Na 0.30, K 10.39, Ca 0.05。氧化膜中 Al 和 O 原子质量占总质量 72.33%，原子数占总原子数 67.33%，且 Al 元素(图 3b)和 O 元素(图 3c)峰线强，表明氧化膜主要是由 Al 和 O 原子组成。Mg 原子来自于铝合金基体，在氧化膜表面均匀分布，如图 3d 所示。Si 原子富集在陶瓷膜小孔周围颗粒中，来自电解液中 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，如图 3e 所示。氧化膜中出现 Na 和 K 原子，如图 3f 和 3g 所示，说明电解液中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 参加了微弧氧化过程中电化学反应。C 和 Ca 元素是微弧氧化过程中杂质相，其分布如图 3h 和 3i 所示。

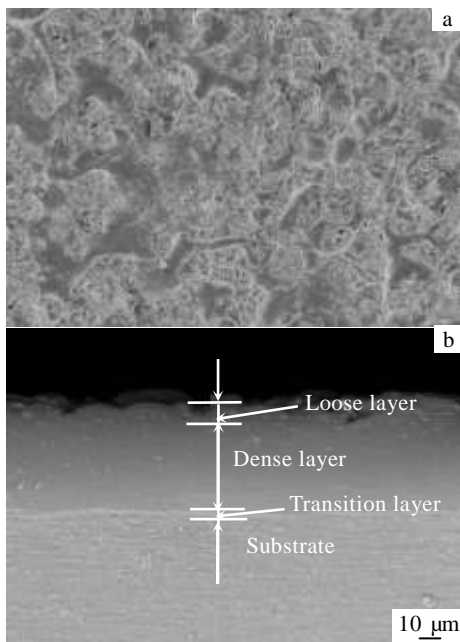


图 1 氧化膜表面与界面形貌

Fig.1 Surface (a) and interface (b) morphologies of oxide film

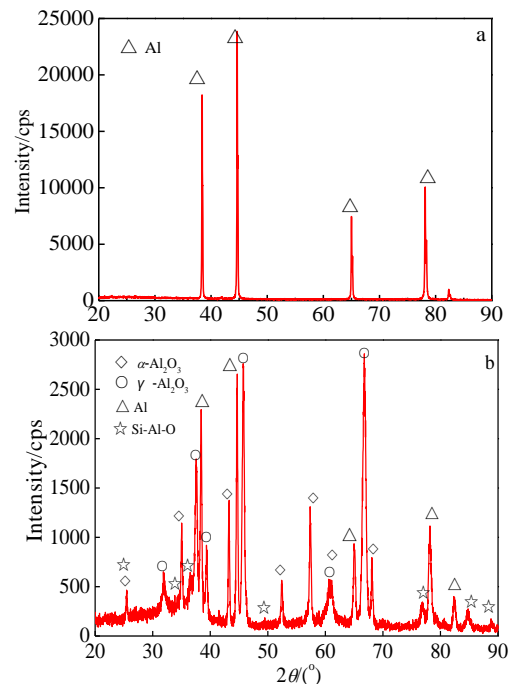


图 2 微弧氧化前后试样表面 XRD 分析

Fig.2 XRD analysis of the sample surface before (a) and after (b) micro arc oxidation

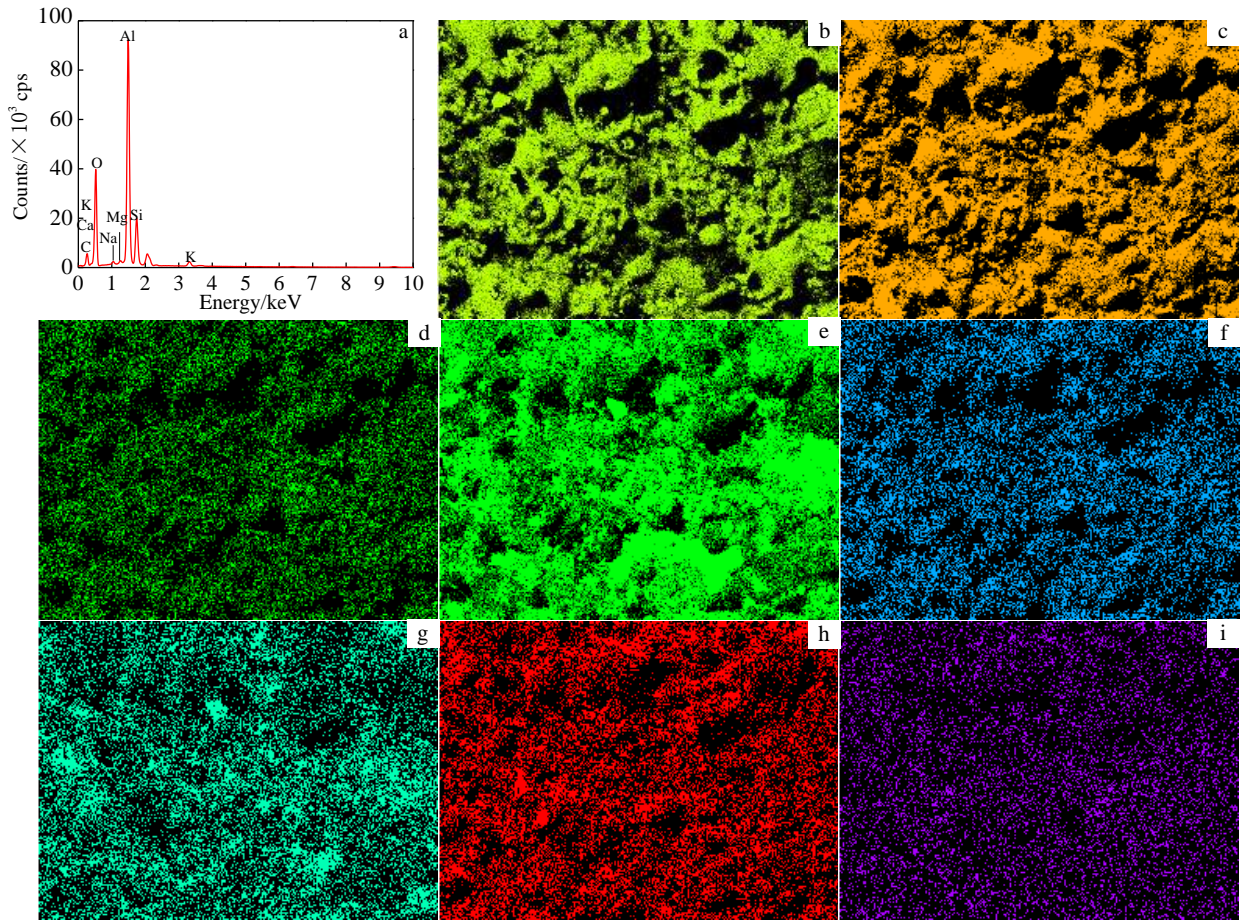


图 3 氧化膜面能谱分析

Fig.3 EDS spectrum (a) and elements line scan analysis of oxide film: (b) Al, (c) O, (d) Mg, (e) Si, (f) Na, (g) K, (h) C, and (i) Ca

### 2.4 界面 EDS 面扫描分析

对图 1b 中氧化膜界面进行 EDS 面扫描分析, 结果如图 4a 所示, 质量分数(%): Al 42.25, O 30.25, Mg 0.47, Si 0.59, C 26.36, K 0.08; 原子分数(at%): Al 27.50, O 33.21, Mg 0.34, Si 0.37, C 38.54, K 0.04. Al、O 元素分布有明显的分界线, Al 原子在氧化膜中含量少, 在基体中含量高, 如图 4b 所示; O 原子在氧化膜中含量高, 在基体中含量低, 如图 4c 所示, 这表明氧化膜主要是由 Al 和 O 原子组成. Mg 原子在氧化膜中含量略低于基体, 如图 4d 所示, 这由于 Mg 参加了氧化反应, 致使 Mg 原子含量有所增加. Si 原子在氧化膜的间隙层表面富集, 如图 4e 所示, 形成非晶的 Si-Al-O 相, C 原子浓度在氧化膜界面没有变化, 如图 4f 所示.

### 2.5 界面 EDS 线扫描分析

界面 EDS 线扫描分析位置如 5a 所示, Al、O 和 Si 元素在氧化膜中有明显分层现象, 其中 Al、O 元素

分布在微弧氧化膜-基体的界面处呈现阶梯状, 分布规律与图 4c 和 4d 中面扫描结果一致. 这表明电解液中 O 原子以扩散形式进入基体中, 与基体中 Al 原子生成  $Al_2O_3$ , 在基体上原位生长. 氧化膜中 Al 原子浓度明显低于基体, 如图 5b 所示, 这是由于微弧氧化使氧化膜中 Al 原子有所减少的缘故. O 原子在氧化膜分布如图 5c 所示. Mg 原子在致密层中含量少于间隙层, 如图 5d 所示. Si 原子富集于间隙层表面, 如图 5e 所示, 由于致密层放电通道细小, 缺少裂纹孔洞等快速扩大通道,  $SiO_3^{2-}$  难以进入<sup>[15]</sup>. C 原子没有微弧氧化过程, 如图 5f 所示.

### 2.6 结合强度

氧化膜划痕形貌如图 6a 所示, 划痕过程分为 3 个阶段: (1) I 阶段, 载荷较低, 划痕宽度小, 有轻微塑形变形; (2) II 阶段, 载荷较大, 出现横向裂纹, 划痕宽度明显变宽, 塑形变形增大, 尚未达到临界载荷, 划痕边界发生局部脱落现象; (3) III 阶段, 当达到临界

载荷后, 塑形变形继续增大, 声发射强度就突变增强, 表明涂层表面已经出现剥离现象, 可以确定此时临界载荷为涂层结合强度。由于图 4 和 5 中界面处化学元

素扩散和化合的共同作用, 氧化膜表现出较高的结合强度, 划痕法测得结合强度为 71.05 N, 如图 6b 所示, 有利于提高其使用时力学性能。

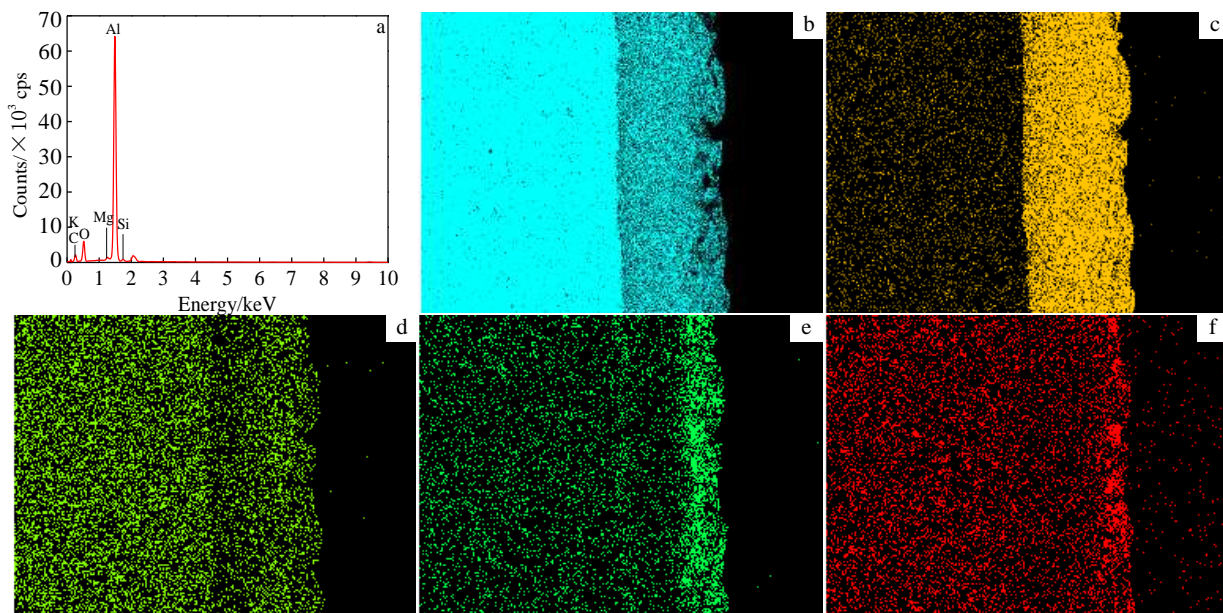


图 4 氧化膜界面能谱面扫描分析

Fig.4 EDS spectrum (a) and elements plane scan analysis of oxide film interface: (b) Al, (c) O, (d) Mg, (e) Si, and (f) C

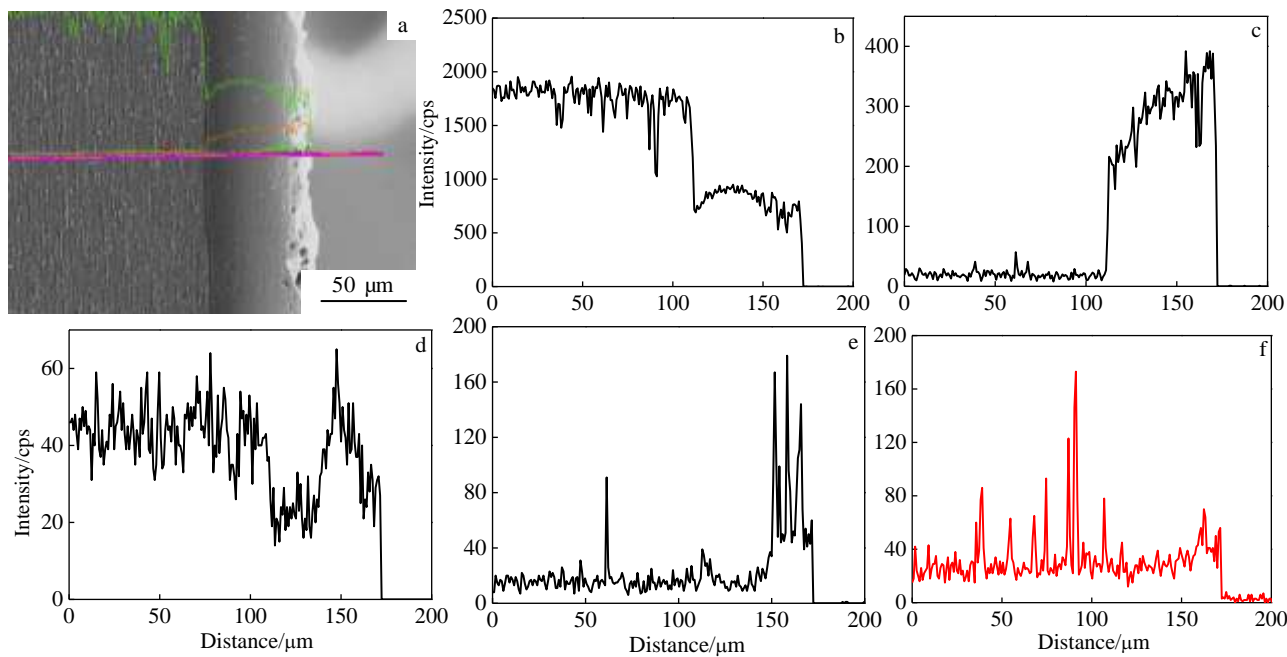


图 5 氧化膜界面 EDS 线扫描分析

Fig.5 EDS (a) and elements line scan analysis of oxide film interface: (b) Al, (c) O, (d) Mg, (e) Si, and (f) C

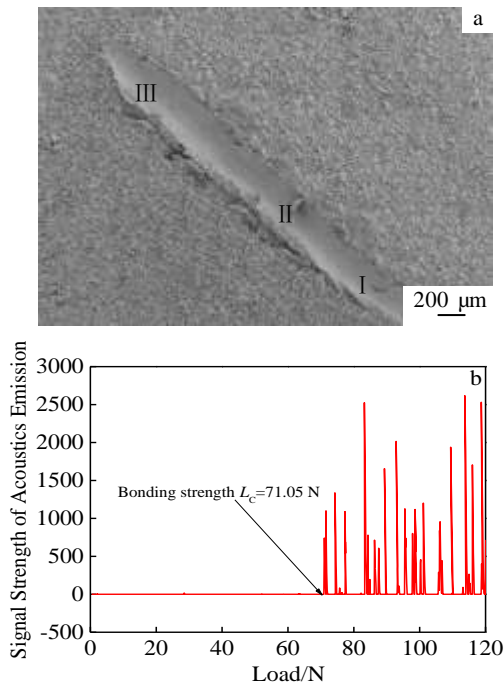


图 6 划痕形貌与结合强度

Fig.6 Scratched morphology (a) and bonding strength (b) of oxide film

### 3 结 论

1) 7475 铝合金微弧氧化膜由间隙层、致密层和膜-基过渡层组成, 其中间隙层物相为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和非晶 Si-Al-O, 致密层物相为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

2) 微弧氧化膜界面能和线扫描表明, 氧化膜中 Al 和 O 元素分布与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相对应, 在氧化膜结合界面上 O 原子明显减少, Al 原子增多, Si 原子主要富集在氧化膜外层。

3) 在微弧氧化膜界面结合处化学元素发生相互扩散和化合反应, 用划痕法测得氧化膜与基体界面结合强度为 71.05 N。

#### 参考文献 References

[1] Shi Changxu (师昌绪). *China Aeronautical Materials Handbook* (中国航空材料手册, 第 3 卷)[M]. Beijing: Standards Press of China, 2001

- [2] Kassim S Al-Rubaie, Emerson K L, Leonardo B Godefroid. *Inter J Fatigue*[J], 2006, 28(8): 934
- [3] Wang Zhutang (王祝堂), Tian Rongzhang (田荣璋). *Aluminum Alloy and Processing Handbook*[M]. Changsha: Central South University Press, 2005
- [4] Florian Patcas, Waldemar Krysmann. *Applied Catalysis A: General*[J], 2007, 316(2): 240
- [5] Curran J A, Clyne T W. *Sur Coat Technol*[J], 2005, 199(2-3): 168
- [6] Yang Wei (杨巍), Jiang Bailing (蒋百灵), Shi Huiying (时惠英). *Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报) [J], 2010, 20(10): 1949
- [7] Lv Weiling(吕维玲), Ma Ying(马颖), Chen Tijun(陈体军). *Chinese Journal Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2009, 19(8): 1385
- [8] Jiang Bailing(蒋百灵), Liu Dongjie(刘东杰). *Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2402
- [9] Shen Deejiu, Li Guolong, Guo Changhong *et al.* *Applied Sur Sci*[J], 2013, 287(15): 451
- [10] Zhu Ruifu (朱瑞富), Wang Zhigang (王志刚), Wang Aijuan (王爱娟) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2009, 30(2): 1
- [11] Xin Tiezhu (辛铁柱). *Research on the Formation and Mechanism of Ceramic Coating Prepared by Micro-arc Oxidation on Surface of Aluminum Alloy* [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006
- [12] Xu Jilin(徐吉林), Liu Fu(刘福), Luo Junmin(罗军民) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1770
- [13] Li Junming (李均明). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2008: 56
- [14] Wang Yongkang(王永康), Zheng Hongye(郑宏晔), Li Bingsheng(李炳生) *et al.* *Electroplating Finishing*(电镀与涂饰) [J], 2003, 22(4): 8
- [15] Xue Wenbin(薛文斌), Jiang Xingli(蒋兴莉), Yang Zhuo(杨卓) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2008, 39(4): 603

## Energy Spectrum Scan Analysis of 7475 Aluminum Alloy Surface-Interface by Micro-arc Oxidation

Kong Dejun<sup>1, 2</sup>, Liu Hao<sup>1</sup>, Wang Jinchun<sup>1</sup>

(1. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** An oxide film was prepared on the surface of 7475 aluminum alloy by using MAO (micro arc oxidation). The surface and interface morphologies, chemical composition and phase were analyzed with FESEM (field emission scanning electronic microscope), EDS (energy dispersive spectroscopy), and XRD (X-ray diffraction), respectively. The distribution of chemical composition on the surface and interface was analyzed with plane energy spectrum, and the bonding strength of the oxide film interface was quantitatively characterized with scratch tests. The results show that a rough porous oxide film is formed on the surface of 7475 aluminum alloy by MAO, whose chemical element distribution corresponds with its phase. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mainly composed of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is formed on the Al-based substrate by diffusing of O atoms, and the Si is oxidized to form the enrichment of Si-Al-O phase. The oxide film with thickness of about 50  $\mu\text{m}$  is composed of a loose layer, a dense layer and a transition layer, whose bonding strength is 71.05 N.

**Key words:** micro arc oxidation; 7475 aluminum alloy; surface and interface; line scan; plane scan

---

Corresponding author: Kong Dejun, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, P. R. China, Tel: 0086-519-81169810, E-mail: kong-dejun@163.com