

氧化时间对 ZL205A 铝合金微弧氧化膜层的影响

李宏战, 李争显, 杜继红, 李少龙, 叶源盛

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 在硅酸钠体系溶液中, 研究了不同氧化时间对 ZL205A 铝合金表面微弧氧化层表面形貌、厚度、元素分布及组成的影响。结果表明, 随氧化时间的增加, 氧化膜表面微孔数量减少、孔径增大, 膜层厚度不断增大; 膜层中的 Al、Si 元素略有变化, O、P 元素变化并不明显; 氧化膜主要由 α -Al₂O₃ 和 Mullite (Al₆Si₂O₁₃) 组成, 随着氧化时间的增加, 膜层中的 α -Al₂O₃ 和 Mullite 相含量不断提高, Mullite 相主要由阳极反应中生成的 SiO₂ 及 Al₂O₃ 共同作用而产生。

关键词: 微弧氧化; 氧化时间; ZL205A; 铝合金

中图分类号: TG146.2*1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2741-05

ZL205A 是高强高韧铸造铝合金的典型代表, 因其具有密度低、强度高、加工性能及焊接性能良好等特点, 被广泛应用于航空、航天、船舶及其民用领域^[1]。随着航空航天及兵器工业的快速发展, 对铝合金材料耐磨、耐蚀、绝缘性能提出了更高的要求。因此, 需要通过适当的表面处理技术, 制备耐磨、耐蚀涂层以提高使用性能^[2]。

微弧氧化是在普通阳极氧化的基础上, 利用弧光放电增强并激活在阳极上发生的反应, 从而在以铝、钛、镁金属及其合金为材料的工件表面形成优质的强化陶瓷膜的方法。它突破了传统阳极氧化的电压局限, 在工件表面形成微弧放电, 在高温、电场等因素的作用下, 使金属表面形成陶瓷膜, 达到工件表面强化、提高材料耐磨、耐蚀、绝缘等特性的目的^[3]。

目前, 对不同牌号铝合金微弧氧化研究, 国内外机构、学者均有各自研究牌号。孙志华等^[4]研究了 2A12 航空铝合金微弧氧化陶瓷层生长过程; Yong-Jun Oh 等^[5]研究了 2024、6061、7075 铝合金的微弧氧化; 郭平义等^[6]研究了 1050 纯铝的微弧氧化; 关春龙等^[7]对 2024 铝合金陶瓷膜进行了相关研究; 李忠盛等^[8]研究了 7A55 铝合金的微弧氧化; 薛文斌等^[9]研究了 ZL101 合金微弧氧化膜层的生长动力学及耐蚀性能; 罗胜联^[10]等人研究了 ZL108、109、110 高硅铸造铝合金的微弧氧化层。以上研究探讨了不同铝合金基材的微弧氧化工艺及膜层组成和性能, ZL205A 在航空、船舶领域的应用中对耐磨、耐蚀等方面有其特定的要求, 在微弧氧化陶瓷膜制备过程中不同的氧化时间能够直观的展现膜层的形成过程。因此, 本实

验通过研究氧化时间对 ZL205A 氧化层的影响, 揭示膜层生长及陶瓷层的形成, 对实际应用微弧氧化技术在 ZL205A 表面制备陶瓷涂层有重要意义。

1 实验

试验材料为 ZL205A 铝合金, 成分为(质量分数, %): 4.6~5.3 Cu, 0.3~0.5 Mn, 0.15~0.35 Ti, 0.15~0.25 Cd, 0.05~0.3 V, 0.005~0.06 B, Al 余量。试样尺寸为 30 mm×30 mm×10 mm, 膜层制备在 MAO-300 型脉冲微弧氧化设备上, 氧化溶液为硅酸钠+磷酸钠体系, 氧化过程中溶液温度控制在 20~25 °C。氧化采用恒压控制, 控制电压(500±2) V, 固定频率 600 Hz, 占空比 15%, 氧化时间分别为 5, 15, 25, 35 min。

采用 TT260 涂层测厚仪测定陶瓷层的厚度; 用日本理学 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 采用 JSM6460 型扫描电镜对膜层表面形貌、截面形貌和膜层元素成分分析, Image J 粒径分析软件进行膜层表面孔径统计分析。

2 结果与讨论

2.1 微弧氧化层表面形貌

图 1 为微弧氧化层表面形貌及孔径统计。图 1a~1d 为 5, 15, 25, 35 min 氧化处理的膜层表面形貌照片, 图 1e~1h 为与之对应的氧化层孔径分布统计结果。

从图 1a, 1e 可以看到氧化处理 5 min 的膜层表面随机分布着大量的微小孔洞, 膜层表面较为平坦; 这些微小孔洞是微弧产生时基材与溶液发生反应所形成的氧化物

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 十二五配套协作项目资助

作者简介: 李宏战, 男, 1982 年生, 博士生, 高级工程师, 西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86283410, E-mail: tylhz0042@163.com

喷发通道。从图中可以看出, 大约 30%的孔径尺寸仅为 2.5 μm 左右, 23%的孔为 3.5 μm 左右, 21%的孔为 4.5 μm 左右, 总体上尺寸小于 4.5 μm 的孔约占 81%; 从孔径尺寸方面来看, 在短时间氧化过程中膜层生长时所形成的放电通道尺寸较小。

从图 1b, 1f 可以看到, 随着氧化时间的增加, 膜层表面的孔洞尺寸有所增大, 氧化物喷发通道在溶液的快速冷却下形成的类似“火山口”特征逐渐明显, 膜层表面逐渐粗糙。大约 28%的孔径尺寸在 2.5~4 μm , 20%的孔径在 4~7 μm , 36%的孔径尺寸在 7 μm 以上, 小于 7 μm 的孔约占 64%; 相对于图 1a 而言孔径尺寸不断增

大, 且氧化过程形成的放电通道特征更加明显。

随着氧化时间的增加图 1c 中膜层表面的孔径尺寸迅速增大, 熔融氧化物形成的“火山口”形貌特征更为明显。从图 1g 中可以看到, 大于 10 μm 的孔径尺寸约占 18%, 同时有 20 μm 以上的孔出现, 微小孔数量减少。这说明随着氧化时间增加, 一部分尺寸较小的放电通道随着反应的进行彼此相连逐渐“长大”, 形成较大的放电通道, 而部分小尺寸的通道逐渐被熔融的氧化物填充, 进而消失。

图 1d 中的氧化膜层表面出现了部分大孔径放电通道, 少量孔径尺寸大于 30 μm 。孔洞周围的氧化物大

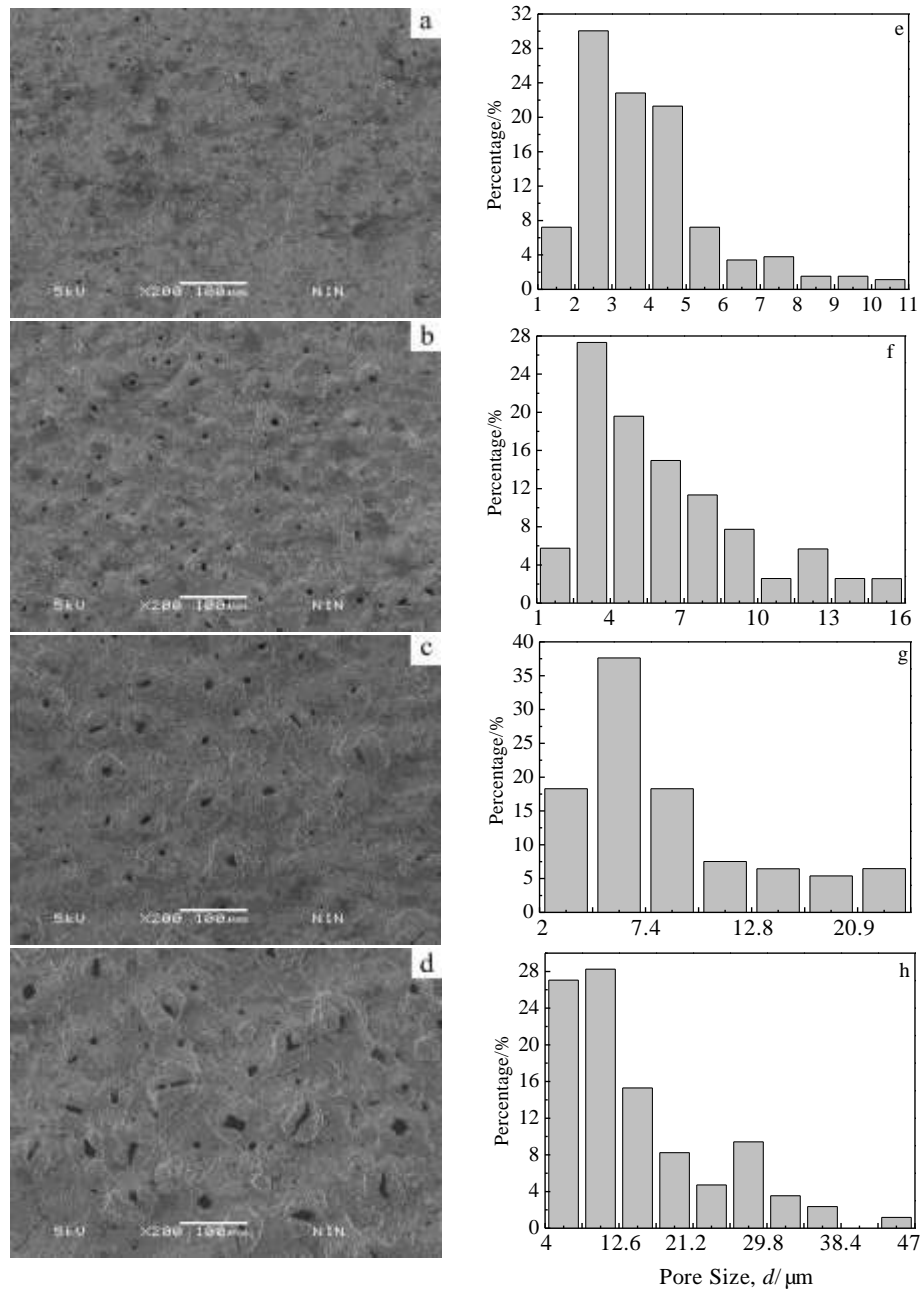


图 1 微弧氧化层表面形貌及孔径尺寸

Fig.1 Surface morphologies (a~d) and pore size (e~h) of micro-arc oxidation coatings: (a, e) 5 min, (b, f) 15 min, (c, g) 25 min, and (d, h) 35 min

量堆积, 形成大量的“火山口”形貌; 随着氧化时间的延长, 部分放电通道被填充后, 导致剩余的放电通道周围反应程度进一步加剧, 熔融氧化物的喷发更为剧烈, 最终形成大尺寸孔洞。

2.2 微弧氧化层表面元素分布

表 1 是微弧氧化层表面元素含量。从表中可以看出随着氧化时间的增加, 膜层中的 O 元素含量变化并不明显; 膜层中 Al 元素的相对含量先有所降低, 随后略有增加, 最后保持变化不大; 而 Si 元素的相对含量逐渐增加; P 元素的相对含量总体上变化并不明显; Na 元素通常是氧化膜表面电解液残留所致, 这一点在后面膜层截面元素分布得到进一步确认。

随着氧化时间的增加, 膜层中各个元素的含量发生了一定的变化, 但总体上元素含量变化并不明显。在氧化膜成膜过程中, 基体中的 Al 以及溶液中的 O、Si、P 元素参与氧化膜的生成。由于各个元素含量相对变化不明显, 因此可以推断生成的氧化膜成分较为稳定, 氧化时间的增加并没有对膜层成分产生太大的影响。

2.3 氧化层的厚度

图 2 为氧化时间与微弧氧化层厚度之间的关系。从图中可以看到, 随着时间的增加氧化层厚度不断增加。膜层厚度从最初的 5 min 时 10 μm 逐渐增加, 15 min 时达到 35 μm , 25 min 时达到 65 μm , 35 min 时达到约 100 μm 。结合氧化膜表面形貌分析可知, 在微弧氧化过程中, 铝合金基体与电解液之间有放电通道产生, 而放电通道内会发生等离子体热化学和电化学反应, 反应生成物沿放电通道喷发而出, 在通道内外表面形成氧化膜。随着氧化时间的增加, 微弧放电击穿过程往往发生在膜层未封闭的放电通道和间隙处, 经等离子体化学反应, 通道被熔融氧化物填充后此处放电便会停止, 随着该处放电停止必然会引起膜层另一薄弱部位的放电击穿。该过程在氧化结束前反复循环进行, 这就使得基体表面氧化膜不断生长。

通过实验时间内的氧化层厚度变化来看, 在实际应用中控制氧化时间可以有效调控氧化膜厚度。

表 1 微弧氧化层表面元素含量

Table 1 Element content of micro-arc oxidation coatings ($\omega/\%$)

Elements	5 min	15 min	25 min	35 min
O	51.46	50.45	50.20	51.70
Na	2.74	3.74	3.03	2.14
Al	16.45	13.68	14.81	14.17
Si	26.70	28.45	29.18	29.26
P	2.64	3.67	2.78	2.73

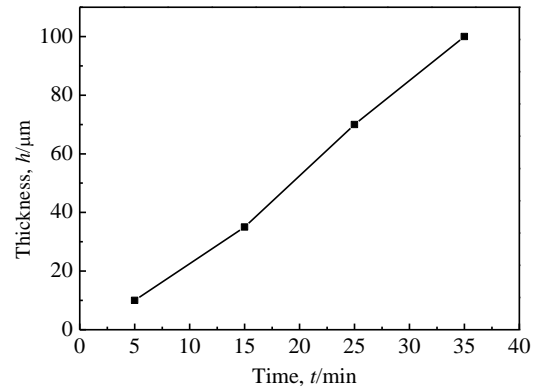


图 2 微弧氧化层厚度

Fig.2 Thickness of micro-arc oxidation coatings

2.4 微弧氧化层截面元素分布

图 3 是 35 min 微弧氧化层截面形貌及线扫描元素分布。由于不同氧化时间制备的氧化层截面形貌特征及元素分布并无太明显差异, 因此仅选用氧化时间为 35 min 的氧化层进行分析。由各元素沿膜层截面线扫描可知, 膜层中 O、Al、Si、P 含量较多, 而其他元素含量相对较少。不同膜层位置的 O、P 含量相对稳定, 而 Al、Si 在膜层内的含量略有波动。在临近膜层表面及基体处的 Si 元素较膜层中部含量高; 因为随着氧化反应的进行, 一方面 SiO_3^{2-} 越来越多的参与反应, 另一方面膜层表面多孔结构有利于 SiO_3^{2-} 吸附, 所以膜层表面 Si 元素含量较多。

膜层截面扫描中并没有发现 Na 元素存在, 这说明前面氧化层表面元素分析中的 Na 来自电解液在膜层表面的残留。

2.5 氧化层相组成及物相形成过程

图 4 是不同氧化时间的氧化层 XRD 图谱。从图中可以看到, 不同氧化时间制备的氧化层 XRD 图谱较为相似, 氧化时间对膜层的相组成无太大影响。氧化时间为 5 min 时, 铝基体的衍射峰较大, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 莫来石相的峰相对较小, 且特征并不明显。随着氧化时间的增加, 氧化层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 衍射峰强度逐渐增大, 氧化处理 35 min 时, 衍射峰特征非常明显。由此可以看出, 随着氧化时间的增加, 膜层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 相含量不断提高。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Mullite 的出现说明了在微弧氧化过程中, 弧光放电区微等离子体反应时温度非常高。

从 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相图可以看出, Mullite (莫来石) 相由 SiO_2 、 Al_2O_3 在大约 2150 K 的高温条件下反应生成。在微弧氧化过程中铝合金样品作为阳极, 会发生以下反应:

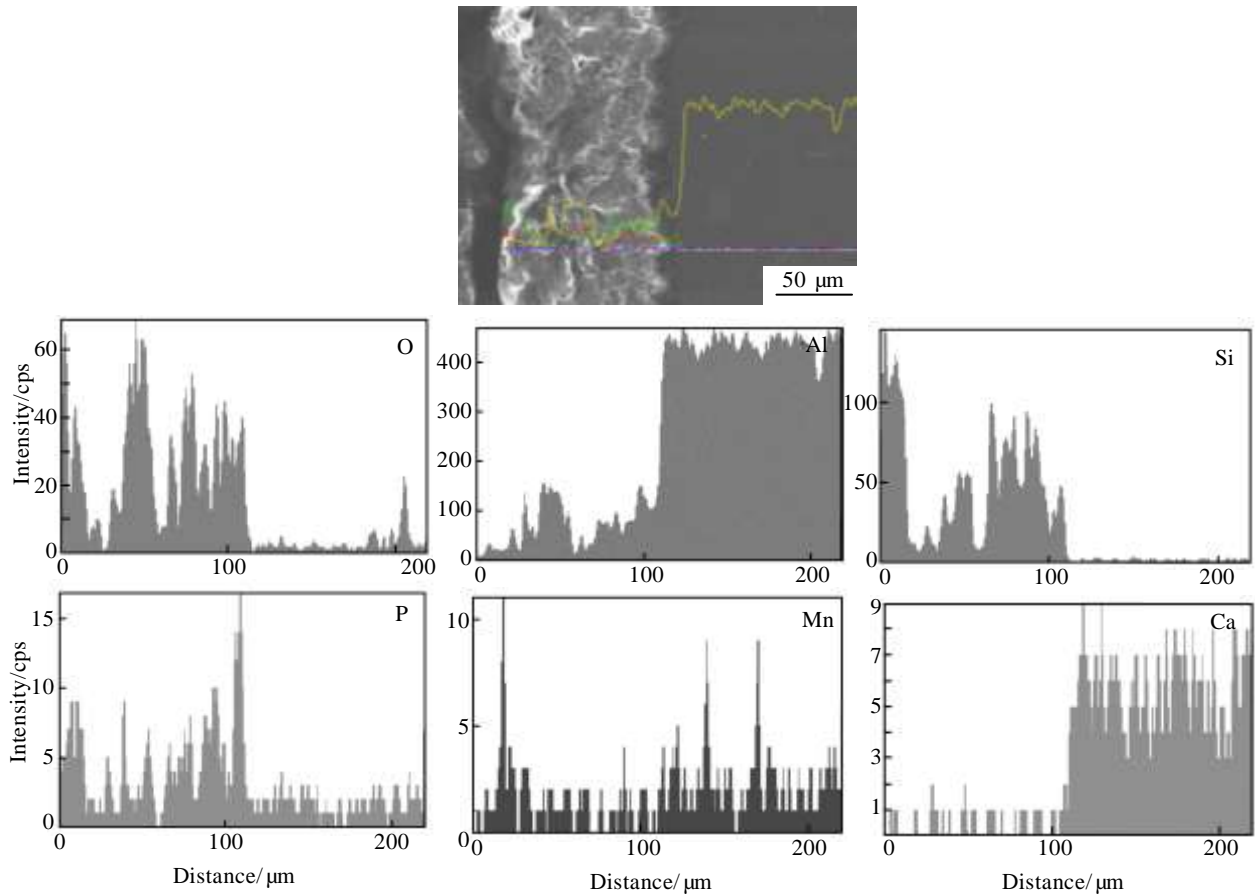


图 3 35 min 微弧氧化层截面形貌及元素分布

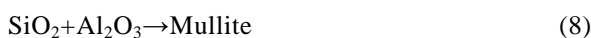
Fig.3 Cross-section morphologies and element distribution of coatings with 35 min micro-arc oxidation



而阴极则发生反应:



上述反应在文献[11,12]中有相应的表述, 由于阳极反应区在氧化过程中有 SiO_2 、 Al_2O_3 生成, 那么就为膜层中 Mullite (莫来石) 的形成提供了可能。结合 SiO_2 - Al_2O_3 相图, 因此可以推断, 随着微弧氧化的进行, 在发生微等离子体复杂反应情况下, 阳极反应区在 SiO_2 、 Al_2O_3 生成的同时发生了反应:



从而使得膜层中产生 Mullite 相。

由相图可知, 只有在微弧氧化过程中氧化膜局部温度达到约 2150 K 的高温条件时才能反应生成 Mullite 相, 因此“高温”就成为 Mullite 相生成的基础条件。通过

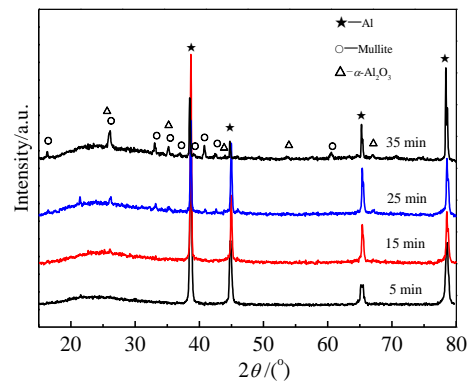


图 4 微弧氧化层的 XRD 图谱

Fig.4 Phase composition of micro-arc oxidation coatings

氧化时间的增加, 结合 XRD 图谱可以看到, 在氧化时间较短的时候, 膜层中的 Mullite 相生成的量较少, 在 XRD 图谱中特征峰强度几乎检不到; 随着微弧氧化时间的增加, XRD 图谱中 Mullite 相特征峰逐渐增强。XRD 图谱中 Mullite 相特征峰强度随氧化时间增加而逐渐增强的变化过程说明氧化层中的 Mullite 相含量随氧化时间增加而增加。

3 结 论

1) ZL205A 表面微弧氧化层的放电通道孔径尺寸随氧化时间不断增大, 呈现了膜层不断生长的过程; 随氧化时间的增加, 膜层中的 Al、Si 元素略有变化, O、P 元素变化并不明显。

2) 氧化层厚度随着氧化处理时间的增加而线性增长, 35 min 时即可达到 100 μm 左右, 且膜层表面的 Si 元素含量明显大于 Al 的含量。

3) 膜层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 组成; 随着氧化时间的增加, 膜层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 相含量不断提高; Mullite 相主要由阳极反应中生成的 SiO_2 及 Al_2O_3 共同作用而产生。

参考文献 References

- [1] Jia Panjiang(贾泮江), Chen Bangfeng(陈邦峰). *Materials Engineering* (材料工程) [J], 2009(1): 77
- [2] Zhao Hui(赵 晖), Zhu Qizhu(朱其柱), Jin Guang(金 光) *et al. Journal of Shenzhen University (Science and Engineering)* (深圳大学学报, 理工版)[J], 2014, 31(1): 84
- [3] Li Kejie(李克杰), Li Quan'an(李全安). *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 199
- [4] Sun Zhihua(孙志华), Liu Ming(刘 明), Guo Dapeng(国大鹏) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 64
- [5] Oh Yong-Jun, Mun Jung-II, Kim Jung-Hwan. *Surface & Coatings Technology*[J], 2009, 204: 64
- [6] Guo Pingyi(郭平义), Wang Xiaofan(王晓蟠), Shao Yong(邵勇). *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术)[J], 2011, 23(6): 490
- [7] Guan Chunlong(关春龙), Wang Chunhua(王春华), Shan Yingchun(单英春) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S1): 179
- [8] Li Zhongsheng(李忠盛), Wu Hulin(吴护林), Pan Fusheng(潘复生) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2010, 30(5): 54
- [9] Xue Wenbin(薛文斌), Hua Ming(华 铭), Shi Xiuling(施修龄). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2007, 35(6): 731
- [10] Luo Shenglian(罗胜联), Zhou Haihui(周海晖), Chen Jinhua(陈金华) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(3): 491
- [11] Li Hongxia, Song Renguo, Ji Zhenguo. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2013, 23(2): 406
- [12] Mohannad M S, Al Bosta, Keng-Jeng Ma *et al. Infrared Physics & Technology*[J], 2007, 36(S3): 199

Effect of Oxidation Time on Micro-arc Oxidation Coating of ZL205A Aluminum Alloy

Li Hongzhan, Li Zhengxian, Du Jihong, Li Shaolong, Ye Yuansheng
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The influences of different oxidation time on surface morphology, thickness, elemental distribution and phase composition of micro-arc oxidation (MAO) coatings on ZL205A were studied. The results show that with the increase of oxidation time, the number of micro-pores decreases while the size of micro-pores and the thickness of the coatings increase. The content of Al and Si changes slightly, while there is hardly any change in O and P element. The MAO coatings are mainly composed of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). With increasing of the oxidation time, the content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and mullite increases. Mullite phase is mainly generated by the anode reaction product of SiO_2 and Al_2O_3 .

Key words: micro-arc oxidation; oxidation time; ZL205A; aluminum alloy

Corresponding author: Li Hongzhan, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Corrosion and Protection Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86283410, E-mail: tylhz0042@163.com