铝及其合金的微弧氧化技术*

东 青¹,陈传忠¹,王德云¹,雷廷权^{1,2}

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要:综述了近年来利用微弧氧化技术对铝及其合金进行表面处理的研究进展;着重分析归纳了电流密度、电压、频率等电参量以及不同基体材料对铝合金微弧氧化膜的生长、成分、结构和性能等方面的影响;分类评价了铝合金微弧氧化处理中常用的电解液体系;简要描述了铝合金微弧氧化的动力学特点和膜层的生长机理;指出电参量的控制以及电解液成分和浓度的调整是将来铝合金微弧氧化技术的研究重点。

关键词:微弧氧化;铝及其合金;相组成;性能;影响因素

中图分类号:TG 146.2 文献标识码: A 文章编号:1007-9289 (2005)06-0005-05

Micro-arc Oxidation Technique for Aluminum and its Alloys

DONG Qing¹, CHEN Chuan-zhong¹, WANG De-yun¹, LEI Ting-quan^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Recent developments over these years on the surface treatment for aluminum and its alloys by micro-arc oxidation (MAO) were reviewed. The effects of the substrates and the electric parameters such as current density, voltage and frequency on the growth, composition, structure and properties of the MAO coatings on aluminum alloys were emphasized. The common electrolyte systems used in the MAO treatment for aluminum alloys were analyzed. The characteristics of kinetics and the growth mechanism of the MAO coatings on aluminum alloys were described. It was pointed out that the control of electric parameters and adjustment of composition and concentration of electrolyte would be the study emphases of MAO technique for aluminum alloys in the future.

Key words: micro-arc oxidation; aluminum and its alloys; phase composition; properties; influence factor

0 引 言

随着经济的发展和科学技术的进步, 铝及其合金材料在各行各业中的应用将更加广泛, 同时对铝合金表面的要求也越来越高。但是由于其硬度低、耐磨性差而需要进行表面处理以赋予其各种优异的功能特性。铝及其合金的自然氧化膜通常只有0.01~0.015 µm, 且该膜层疏松多孔, 不均匀也不连续, 不能作为可靠的防护性膜层。虽然应用硬质阳极氧化、离子电镀、化学或物理气相沉积TiN(或CrN)涂层等技术^[1-4]可以在一定程度上提高其表面性能, 但是在面对高速和高接触应力下的服役条件时仍显不足; 同时还会带来一定的环境问题, 不符合现代工业的发展方向。

收稿日期:2005-10-19; 修回日期:2005-10-31 基金项目:*山东省科技攻关计划资助项目(032090107) 作者简介:东青(1982-),男(汉),山东济南人,硕士研究生。 近二三十年来,科学工作者在阳极氧化的基础 上开发出一种新型的表面处理技术一微弧氧化 (micro-arc oxidation,简记为MAO),它是在材料表面 原位生长陶瓷膜的一种方法^[5-9]。该技术突破了传统 阳极氧化的诸多不足之处,通过对工艺过程进行控 制,可以使生成的陶瓷薄膜具有优异的耐磨和耐蚀 性能,较高的硬度和绝缘电阻^[10,11]。与其它同类技 术相比,膜层的综合性能有了较大提高;而且该技 术工艺简单,操作易实现,处理效率高、对环境无 污染;为铝及其合金的表面处理开辟了一条新路。 所以针对铝合金材料开发性能更佳的微弧氧化技术 很有实用意义。

1 微弧氧化的基本过程

微弧氧化技术是在阳极氧化技术的基础上发展 起来的。与阳极氧化相比,微弧氧化的一个重要的 一套完整的微弧氧化装置由专用高压电源、氧 化系统、冷却系统和搅拌系统组成。在氧化过程中, Al、Mg、Ti等阀金属被作为阳极浸入一定成分的 电解质溶液中,同时将电解槽作为阴极,并施以较 高的电压和较大的电流^[12]。通电后,金属表面会立 即生成一层很薄的氧化物绝缘层。继续提高电压, 当阳极氧化电压超过某一临界值的时候,该绝缘层 将被击穿,并产生微区弧光放电现象,瞬间形成超 高温区域(10³~10⁴K)^[13],导致氧化物和基体金属被 熔融甚至气化。金属元素和氧元素在放电通道中发 生强烈扩散并相互反应形成新的化合物。当这些新 形成的熔融物与电解液接触后,便会由于激冷而形 成陶瓷膜层。

2 铝合金微弧氧化技术基体材料的选择

目前,包括纯铝材料在内,应用于微弧氧化试 验研究的铝合金材料主要有硬铝、锻铝以及Al-Si 系铸造铝合金。其中以硬铝作为基体的研究最多, 典型材料为LY12,研究显示其膜层性能也最好。 相比之下,Al-Si系铸造铝合金由于Si含量较高, 使得微弧氧化工艺难以实现,有关铸造铝合金的微 弧氧化研究也鲜见于文献报道。近年来,随着"汽 车轻量化^[14]"这一概念的提出,诸如发动机缸体、 活塞等许多汽车零件都开始使用铸造铝合金制造, 因此,开发铸造铝合金的微弧氧化工艺已经逐渐引 起科研人员的重视。

从研究结果来看,不同的基体材料对于铝合金 表面微弧氧化膜的相组成、膜层的结构和性能都有 较大的影响。Xue^[13]等人指出,LY12 硬铝表面的 MAO 膜主要由α-Al₂O₃相和γ-Al₂O₃相构成。 α-Al₂O₃相的含量从涂层表面向内层逐渐增加,在 靠近界面处有所降低,而且其含量在整个膜层中存 在一个峰值,可达 50%以上;而γ-Al₂O₃相的含量 则与之呈相反的趋势变化。从膜层的结构上来看, SEM显示其为典型的双层结构,表面层较为疏松, 与基体相结合的内层较为致密;膜层厚度最大可达 160 μm。膜层性能均较基体材料有了较大的提高, 其表面硬度的平均值在 2 000 HV左右,弹性模量 可达 300 GPa。

锻铝材料表面的微弧氧化膜在相组成以及膜层 性能等方面均与硬铝类似。Nie^[15,16]等人曾以锻造铝 合金为基体进行微弧氧化试验,氧化膜的最大厚度 可达 250 μm。陶瓷膜的组成相为α-Al₂O₃和γ-Al₂O₃, 显微硬度的平均值在 2 000 HV左右。

前面提到,Al-Si系铸铝合金表面不易形成MAO 膜,特别当Si>10%时,合金基体中单质Si的数量明 显增加,不利于微弧氧化的进行。金玲^[17]等人曾以 ZL109为基体材料制得了厚度为38 μm的陶瓷层, 膜层的平均生长速率为0.32 μm/min。薛文斌^[18]等人 采用ZL101铸造铝合金,经4 h微弧氧化,制得陶瓷 层的平均厚度为130 μm,膜层的平均生长速率为 0.54 μm/min。

Al-Si系铸铝合金表面MAO膜的相组成与硬铝 材料有很大不同。金玲^[17]等人发现,ZL109 合金表 面的MAO膜主要由n-Al₂O₃和Al-Si相构成,没有发 现α-Al₂O₃相和γ-Al₂O₃相存在。显微硬度测试表明, 该涂层的平均显微硬度仅为 400 HV。显然, 膜层相 组成对于其性能具有较大的影响,与LY12 上的 MAO膜相比,差距较为明显。薛文斌^[18]等人采用硅 酸盐溶液作为电解液在ZL101 表面获得的MAO膜 由a-Al₂O₃、y-Al₂O₃、莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)晶态相 和SiO2非晶相组成,而且从陶瓷膜表面到内部, α-Al₂O₃、莫来石相含量增加, γ-Al₂O₃相含量逐渐减 少。膜层性能的变化与相组成的变化一致,从表层 到内部,硬度和弹性模量均逐渐增加,并且最终在 内层达到一个极大值。可见,对于这类合金来说, 目前的试验结果并不统一,其MAO膜的相组成和性 能受较多的因素影响。

3 电参量对铝合金微弧氧化的影响

3.1 电流密度

电流密度是微弧氧化过程中较为重要的技术指标,就以铝及其合金为基体进行的研究而言,试验 采用的数值一般在 10 A/dm²以下,个别可以达到 20~60 A/dm²。从产业化的角度考虑,为了降低设备 的研制代价和生产中的能耗,不宜采用较大的电流 密度。有研究人员指出,若使处理过程中的电流密 度降低到 1 A/dm²左右,即可以满足工业化批量生产 的要求。

Yang^[19]等人曾比较详细地研究了电流密度对于

铝合金微弧氧化膜中相组成和显微硬度的影响。结 果表明,在低电流密度下(10 A/dm²以下)沉积得到 的膜层主要由γ-Al₂O₃相构成,随电流密度的增加, α-Al₂O₃相的含量逐渐上升,在较高的电流密度下 (20~25 A/dm²)得到的膜层中α-Al₂O₃相可达 50 %以 上,并逐渐趋于定值。

他们还进一步分析了α-Al₂O₃相的含量沿涂层 深度的变化情况,结果发现:在低电流密度下(10 A/dm²以下)沉积得到的膜层,α-Al₂O₃相的含量沿 涂层深度几乎是保持一个常数,仅在涂层和基体的 结合面附近有缓慢的增加,这个结论与Xue等人^[20] 得出的在低电流密度下α-Al₂O₃相的含量随深度依 直线规律增加不同;在较高的电流密度下(25 A/dm²)得到的膜层中α-Al₂O₃相的含量沿涂层深度 的变化较为复杂,大致的规律是从表面开始先增加 后降低,至与基体结合的界面处又显著增加。

从膜层的硬度来看,几乎所有的被测区域都超 过了1000 HV。虽然在高电流密度下得到的膜层 中含有较多的α-Al₂O₃相,但它的显微硬度却比低 电流密度下的膜层略低一些,而且截面形貌显示在 3 A/dm²的电流密度下得到的MAO膜的致密度要 远好于在25 A/dm²的电流密度下得到的MAO膜。 可见,电流密度对于MAO膜层性能的影响主要由 以下两个方面决定:α-Al₂O₃相和γ-Al₂O₃相的相对 比例以及MAO膜的致密度。

另外,一般认为,在一定范围内不同溶液体系 中陶瓷膜的厚度都随着电流密度的增加而增大,但 该作用有一个极值,并不能无限增长。这一点对于 实际生产中电流密度的选择具有一定意义。

3.2 电压和频率

目前, 微弧氧化的电源模式以交流为主^[12], 而 且所采用的电压一般较高, 这是因为铝合金微弧氧 化过程中所需的击穿电压多在 400~700 V之间, 同 时为了保证陶瓷层的致密性, 还需将网电频率变频 至 300~800 Hz甚至更高。频率的高低可以明显地 改变陶瓷层的相结构, 在较高频率下膜层中的非晶 态组织要远远高于低频试样, 甚至可达到 95 %。

4 铝合金微弧氧化的溶液体系

微弧氧化多采用对环境影响较小的碱性电解 液,这是微弧氧化技术的优势之一。按照各组分在 氧化过程中所起的不同作用,通常将其分为导电剂、 钝化剂、稳定剂和改良剂。其作用列于表1中。

表 1 微弧氧化电解液的各成分在氧化过程中的作用 Table 1 The roles of MAO electrolyte compositions in oxidizing process

名称	作用
导电剂	提高溶液电导率
钝化剂	促进阻挡型氧化膜的形成
稳定剂	提高溶液及 pH 值的稳定性
改良剂	赋予陶瓷膜层以特殊的性能

电解液的成分须根据陶瓷膜的用途进行选择和 配置,对于铝合金材料而言,目前研究和应用最多 的是起耐磨作用的微弧氧化陶瓷膜。相应的电解液 主要有以下几种成分体系:

(1) 以氢氧化钠、硅酸盐为主的电解液:研究结果^[21-23]表明,硅酸钠的浓度在 5~10 g/L时,微弧氧 化膜容易形成,且膜层质量较好。为此,很多实验 研究都将硅酸钠的浓度控制在 8~10 g/L。氢氧化钠 浓度升高,会导致成膜速率增加,但膜层质量下降, 而且当其浓度大于 5 g/L时,由于电流密度过大,会 对MAO膜产生破坏作用,因此NaOH的浓度一般在 4~5 g/L以下。从应用的角度来说,这类溶液成分简 单,没有污染,应用最广,但也存在溶液寿命短, 电能消耗大等缺点。王永康等人^[24]发现,在这类溶 液中加入少量H₃BO₃,可以提高铝合金表面陶瓷膜 的硬度和光滑度,加入少量有机酸盐,可以提高电 解液的稳定性,延长其使用寿命。

(2) 以磷酸盐为主的电解液:这类溶液主要含有 磷酸二氢钠、磷酸三钠或焦磷酸钠、硼酸盐和氟化 物^[25]。研究人员曾对以磷酸二氢钠为主的电解液进 行研究,发现当其浓度在 0.5 mol/L时,可以兼顾膜 层的生长速率与质量。在其中适当添加Na₂B₄O₇,可 以使膜层的致密性、均匀性以及硬度都得到显著提 高。但是,这类溶液由于浓度较高、有污染,所以 应用并不是很广泛。

(3) 以铝酸盐为主的电解液:主要含铝酸钠和氢氧化钠^[26],这类溶液成分简单,应用也比较广泛,缺点是溶液中的铝酸盐水解产物易于发生聚合反应,这将使溶液的成分发生变化,降低电解液的稳定性。向其中加入少量的NaOH溶液,可以抑制胶状

沉淀的产生;但也会带来诸如起弧电压和电流升高,反应剧烈,温升较快等不利影响。另外,有研究表明^[27],用硼酸或酒石酸盐代替铝酸盐,也可以提高电解液的稳定性。

综上所述,针对各电解液体系的不同特点不断 改变溶液的成分和浓度,开发寿命长、效率高的专 利性电解液,是微弧氧化技术的研究重点。

5 铝合金微弧氧化的动力学

5.1 铝合金微弧氧化过程中的电压变化

微弧氧化过程中的电压变化曲线,即U-t曲线, 可以直观简明地显示出微弧氧化整个过程中各阶 段的电压变化情况,为微弧氧化机理的研究以及工 艺参数的制定提供依据。研究表明^[24],不论工艺参 数如何,铝合金微弧氧化成膜电压曲线的走向是基 本一致的:在试验刚刚开始的几分钟内,电压随时 间成直线关系迅速升高,进入微弧氧化阶段以后, 电压不再发生剧烈变化,而是一直稳定在一个较高 的水平,仅随时间延长略有升高,直至氧化过程结 束。如图1所示,两种电解液的成分均为8 g/ L的 Na₂SiO₃溶液,其中2号电解液中还添加了少量 H₃BO₃。





5.2 铝合金微弧氧化过程中膜层生长与氧化时间 的关系

图 2 是微弧氧化过程中膜层厚度与氧化时间 的相互关系示意图^[28]。从图中可以清楚地看到,微 弧氧化时间越长,膜层的厚度越厚,当达到一定时 间以后,膜层不再生长,其厚度达到最大。氧化继 续进行时,膜层厚度反而略有减小。可见,在微弧 氧化末期,氧化膜的生成速率已小于其溶解速率。 图 3 是微弧氧化过程中陶瓷层的生长速率与氧化时间的相互关系示意图^[29]。该图反映出在微弧氧化刚 开始的一段时间内,陶瓷膜的生长速率较快,随时间延长,生长速率显著降低并趋于平缓。显然,这 一规律与图 2 所显示的厚度变化情况是相互对应的。





6 铝合金微弧氧化技术机理的探讨

从本质上讲,微弧氧化其实就是一个对于陶瓷 膜的瞬间的击穿过程,因此其理论研究也主要是围 绕着电击穿理论^[30]而进行的。但是由于该过程本身 的复杂性一在击穿过程中同时存在物理、化学和电 化学等多种作用,而且这些作用又是在一个极短的 时间内完成的(有报道称t<1 ms^[12]),因此给研究工 作带来很多的困难和不便,至今还没有形成一个完 整而合理的解释。近年发展的电子雪崩理论^[31,32], 包括Ikonopisov模型、连续雪崩模型和杂质中心放电 模型等三种模型。它在一定程度上解释了电击穿现 象,但仍有一些缺点和不足。

9

7 结 论

微弧氧化技术在国内的发展,迄今已有十多年 的历史。其中,以铝合金为基体所进行的研究较多, 也较其它如以镁、钛合金为基体的研究更为深入。 但是在铝合金微弧氧化的研究过程中,电参量控 制,电解液的组成和成分调整以及微弧氧化的反应 机理依然是有待于进一步研究的课题。相信随着研 究人员的不断努力,铝合金的微弧氧化技术必将取 得更加显著的进展,取得巨大的经济和社会效益。

参考文献:

- Huiquan WU, Kurt R Hebert. Electrochemical transients during the initial moments of anodic oxidation of aluminum [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1373-1383.
- [2] Zhou F, Suh C M, Kim S S, et al. Tribological behavior of CrN coating on aluminum alloys deposited by arc ion plating [J]. Journal of Materials Research, 2002,17(12): 3133-3138.
- [3] Guerrero R M, Garcia J R. Preparation of aluminum nitride thin films by CVD [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2000,15(2): 259-267.
- [4] Karamis M B, Sert H. Role of PVD TiN coating in wear behaviour of aluminum extrusion die [J]. Wear, 1998, 217(1): 46-55.
- [5] 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 and Coatings Technology, 1998,110: 140-146.
- [6] Nie X, Leyland A, Matthews A. Low temperature deposition of Cr (N)/TiO₂ coatings using a duplex process of unbalanced magnetron sputtering and micro-arc oxidation [J]. Surface and Technology, 2000, 133-134: 331-337.
- [7] 邓志威,薛文彬,陈如意,等. 微弧氧化铝、镁等合金材料表面陶瓷化处理[J]. 中国表面工程, 1996(4): 43-46.
- [8] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coatings for magnesium Alloys [J]. Metal Finishing, 1994,92(3): 39-43.
- [9] 张淑芬,张先锋,蒋百灵.镁合金微弧氧化陶瓷层

形成及生长过程的研究 [J]. 中国表面工程, 2004,17(1): 35-38.

- [10] Dittrich K H, Krysmann W, Kurze P, et al. Structure and properties of ANOF layers [J]. Crystal Res & Technol, 1984 (19): 93-99.
- [11] Jun TIAN, Zhuangzi LUO, Shangkui QI, et al. Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2002 (154): 1-7.
- [12] Xue W, Wang C, Chen R, et al. Structure and properties characterization of coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by micro-arc oxidation in aluminum [J]. Mater Lett, 2002, 52: 435-441.
- [13] Xue W, Wang C, LI Y, et al. Effect of micro-arc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy [J]. Mater Lett, 2002,56: 737-743.
- [14] Daniel Carle, Gordon Blount. The suitability of aluminum as an alternative material for car bodies [J]. Materials and Design, 1999,20: 267-272.
- [15] Nie X, Leyland A, Song H W, et al. Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminum alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 1999,116-119: 1055-1060.
- [16] Nie X, Meletis E I, Jiang J C, et al. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis [J]. Surface and Coatings Technology, 2002,149: 245-251.
- [17] 金玲,杨忠,李高宏,等. SiC_p/ZL109 铝基复合材料
 微弧氧化层的微观组织特征 [J]. 兵器材料科学与工
 程,2003,26 (3): 31-35.
- [18] 薛文斌, 王超, 陈如意, 等. Al-Si 合金微弧氧化膜结构和成分表征 [J]. 北京师范大学学报, 2003,39(5):
 618-622..
- [19] Yang G, Lu X, Bai Y, et al. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 345: 196-200.
- [20] Xue W, Deng Z, Lai Y, et al. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on aluminum alloy [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1998,81(5): 1365-1368.

(上接第9页)

- [21] Markov G A, Belevantsev V I, Slonova L, et al. Phases in anode-cathode micro-plasma processes [J]. Elektrokhimiya, 1989,25 (11): 1473-1479.
- [22] Markov G A, Slonova A L, Terleeva O P. Chemical composion, structure and morphology of micro-plasma coating [J]. Zaschita Metallov, 1997,33 (3): 289-294.
- [23] Wang Y K, Sheng L, Xiong R E, et al. Effects of additives in electrolyte on characteristic of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation [J]. Surface Engineering, 1999,15 (2): 109-111.
- [24] 王永康,郑宏华,李柄生,等. 铝合金微弧氧化溶
 液中添加剂成分的作用 [J]. 材料保护, 2003,36(11):
 1-2.
- [25] Dittrich K H. Structure and properties of ANOF Layers [J]. Crystal Res and Technol, 1984,19 (1): 93-99.
- [26] Timoshenko A V, Magurova Y V. Micro-plasma oxidation of Al-Cu Alloy [J]. Zaschita Metallov, 1995,31 (5): 523-531.
- [27] Gnedenkov S V, Khrisanfova O A, Zavidnava A G, et al. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminum Using a plasma micro-discharge [J]. Surface and Coating Technology, 2000,123: 24-28.
- [28] 蒋百灵,白力静,蒋永峰.LY12 铝合金表面氧化铝 陶瓷层的生长过程 [J].中国有色金属学报, 2001,11 (2):186-189.
- [29] 张欣宇,方明,吕江川,等.电解液参数对铝合金 微弧氧化的影响 [J]. 材料保护,2002,35(8):39-41.
- [30] Yahalom J, Zahavi J. Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti [J]. Electrochim Acta, 1970,15 (9): 1429-1435.
- [31] Vijh A K. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunneling [J]. Corros. Sci., 1971,11: 411.
- [32] Ikonopisov S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films [J]. Electrochim Acta, 1977,22: 1077.

作者地址:山东省济南市经十路 73 号 250061

Tel: (0531)88395991

E-mail: czchen@sdu.edu.cn.