

5083 铝合金喷洒式微弧氧化局部膜层的制备及性能^{*}

邱 骥, 帅 刚, 马世宁, 王红美, 蔡嘉辉

(装甲兵工程学院 装备维修与再制造工程系, 北京 100072)

摘 要: 以传统浸入式微弧氧化为参照对象, 利用自行研制的喷洒式微弧氧化装置在 5083 铝合金表面局部区域制备一层氧化膜, 考察厚度、硬度、粗糙度和电流随时间的变化规律, 通过三维形貌仪, 扫描电子显微镜(SEM), X 射线衍射仪(XRD)分析膜层的微观形貌和组织结构, 并在电化学工作站中评价其腐蚀性能, 由此比较浸入式和喷洒式微弧氧化的异同, 从而证明喷洒式微弧氧化的可行性。结果表明: 浸入式和喷洒式微弧氧化制备的膜层相近。其中, 膜层厚度、硬度、粗糙度以及电流都随时间呈规律性变化; 两者膜层表面不平整, 大部分是 O 和 Al 元素, 主要由 γ - Al_2O_3 构成; 膜层的电化学性能较铝合金基体都明显改善。因此, 在不宜采用浸入式处理方法的环境下, 可采用喷洒式微弧氧化代替。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 喷洒式; 局部膜层; 电化学

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)05-0105-06

Preparation and Properties of Local Coatings on 5083 Aluminum Alloy by Spraying Micro-arc Oxidation

QIU Ji, SHUAI Gang, MA Shi-ning, WANG Hong-mei, CAI Jia-hui

(Department of Equipment Maintenance and Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: Taking the traditional immersing micro-arc oxidation as the reference subject, ceramic coatings were prepared on local area of 5083 aluminum alloy by self-developed spraying micro-arc oxidation(MAO) equipment. Changes of thickness, hardness, roughness and current with the time were studied, the micro-morphology and structure of the coating were observed by 3-D morphology analyzer, SEM and XRD, and the corrosion performance was evaluated in electrochemical workstation, thus comparing the difference between the spraying and immersing micro-arc oxidation, and proved the feasibility of the spraying micro-arc oxidation. The results show that the coating prepared by spraying and immersing micro-arc oxidation is similar. Thickness, hardness, roughness of the coatings and the current changing with time transform regularly. The uneven coating surface, most are O and Al, is mainly composed of γ - Al_2O_3 , and the electrochemical properties are significantly improved compared with the aluminum alloy substrate. Therefore, the spraying MAO can be taken instead in the condition which the immersing MAO is not suitable.

Keywords: aluminum alloy; micro-arc oxidation(MAO); spraying; local coating; electrochemical

0 引 言

5000 系是以镁为主要合金元素的高强度铝合金, 具有优越的耐蚀性能, 故又称为防锈铝合金。

主要通过加入锰、镁等元素的固溶强化及加工硬化作用来提高其力学性能, 强度、可切削性良好^[1]。阳极氧化处理后其表面美观, 电弧焊性能优越。

收稿日期: 2015-06-09; 修回日期: 2015-09-06; 基金项目: * 装备预先研究项目(51327040101)

通讯作者: 邱骥(1978-), 男(汉), 助理研究员, 硕士; 研究方向: 表面工程及装备维修技术; Tel: (010) 6671 8874; E-mail: qiuji2003@sina.com

网络出版日期: 2015-09-09 15:31; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150909.1531.024.html>

引文格式: 邱骥, 帅刚, 马世宁, 等. 5083 铝合金喷洒式微弧氧化局部膜层的制备及性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 105-110.
Qiu J, Shuai G, Ma S N, et al. Preparation and properties of local coatings on 5083 aluminum alloy by spraying micro-arc oxidation [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 105-110.

5083 含镁量 4.0%~4.9%,具有较高的强度、良好的耐腐蚀性能,被广泛用于船舶、飞机、导弹、装甲等方面。但是由于合金基体中金属间化合物沉淀相的存在,会发生局部腐蚀,加上舰船长期在海水中服役使用,腐蚀问题尤为突出^[2],因此需要进一步提高 5083 铝合金的耐蚀性,加强表面改性研究。

传统的浸入式微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)技术通过高压放电,在热化学、电化学等的共同作用下,于铝合金表面原位烧结一层氧化铝陶瓷膜,该膜层物理化学性能优异,具有良好的耐腐蚀性,耐高温性,能够很好的起到保护基体的作用^[3]。但是浸入式微弧氧化一次性处理的面积有限^[2],且难以对结构复杂的大型工件进行局部处理^[3-4],喷洒式微弧氧化技术就是在此基础上,通过构建局部反应环境,在铝合金表面的局部区域生成一层氧化膜。

相比传统方法,喷洒式微弧氧化更具灵活性,只对所需部位进行特定的处理,既提高了效率

又节约了能源^[5-6]。

文中采用自行研制的喷洒式处理装置,在 5083 铝合金表面制备了一层局部膜层,并对其组织和耐腐蚀性能进行了表征、分析和讨论。

1 材料与方法

1.1 材料

采用某型装备使用的 5083 铝合金,其化学成分见表 1,其中 LY12 铝合金为对比组材料,用以比较基体成分不同时所产生的膜层生长曲线。通过线切割方式将板材裁剪成 60 mm×25 mm×2 mm 的试样,靠同一长边打两个Φ 2.5 mm圆孔,试样与铝丝过盈配合,利于导电。试样分别经 180、400 和 800 号水砂纸打磨,超声波+无水乙醇清洗,风干,等待进行微弧氧化处理。

电解液采用磷酸盐体系并添加少量钼酸钠。磷酸盐体系稳定性好,制备的膜层综合性能良好,相比硅酸盐体系可提升膜层的致密性和耐腐蚀性,当添加钼酸钠之后,成膜效率可得到明显提升^[2]。

表 1 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the aluminum alloy (w/%)

Substrate	Mg	Mn	Cr	Si	Fe	Cu	Zn	Ti	Al
5083	4.0-4.9	0.4-1.0	0.1	0.4	0.4	0.1	0.25	0.15	Bal.
LY12	1.2-1.8	0.3-0.9	0.05-0.25	0.5	0.5	3.8-4.9	0.25	0.15	Bal.

1.2 试验方法

微弧氧化采用自行研制的 10 kW 单极脉冲电源,设备主要组成部分可参考文献[7],由便携式电源,移动式喷头,电解液循环和回收系统组成^[7]。

工作电压范围为 0~650 V,工作电流为 0~10 A,频率和输出脉冲占空比分别在 30~1 500 Hz 和 3%~90%之间连续可调。选用磷酸盐,并添加钼酸钠,与去离子水配制成 12 g/L Na₃P₃O₁₀+2 g/L Na₂MoO₄ 的电解液,采用恒压处理模式,调节电压、频率和占空比分别为 575 V、300 Hz 和 10%,喷孔大小 Φ 2.5 mm,流速 27 L/min,待流速稳定后开始处理。一次性处理面积约 5 cm²,处理区域成长条形。处理时,试样竖直放置,分别处理 10,20,30,40 和 50 min,从而制得 5 种膜层。对比组为采用浸入式方法制备的试样,试验使用同一电源,自制不锈钢处理槽,工艺参数参

照喷洒式。

1.3 表征与分析

采用 TT3100S 数字式涡流测厚仪测试膜层的厚度,随机取 12 个点测量,去掉最大值和最小值,计算剩余 10 个测量值的平均值作为厚度值。

采用 Nano Indenter G200 高温纳米压痕仪检测膜层截面的硬度,在样品截面选取 3~5 个点进行测试,以平均值作为膜层最后的显微硬度值。

采用 OLYMPUS 三维形貌仪观察膜层表面的三维形貌并测试表面粗糙度。采用高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM)观察膜层表面和截面的微观形貌。采用 D8 型 X 射线衍射仪(XRD)对膜层相组成进行表征。使用 ZAHNER ZENNIUM 电化学工作站分析膜层的耐腐蚀性,其中参比电极为饱和甘汞电极(SCE),铂电极(Pt)为辅助电极,扫描速度为 1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 膜层的生长曲线

图 1 是采用浸入式和喷洒式两种方法制备的膜层厚度随氧化时间的变化。膜层在生长过程中,都是在高压作用下连续击穿、熔融、迅速冷却,逐步累积获得一定厚度的氧化铝陶瓷层。

从图中可以看出,在工艺参数一定的情况下,两种方法制得的膜层生长曲线相似,生长速率都是逐渐降低,分别由开始的 1.63 $\mu\text{m}/\text{min}$ 和 1.53 $\mu\text{m}/\text{min}$ 降低到 0.28 $\mu\text{m}/\text{min}$ 和 0.35 $\mu\text{m}/\text{min}$,前 30 min 生长速率较快,后逐渐减慢,氧化 50 min 后都能获得 50 μm 左右厚度的较优膜层。

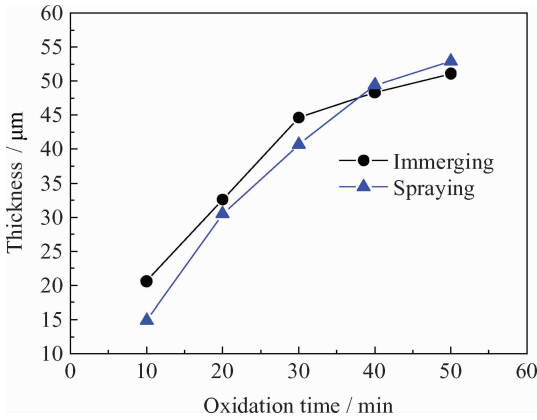


图 1 5083 铝合金微弧氧化膜层厚度与氧化时间的关系
Fig.1 Coating thickness of the 5083 Al alloy as a function of the MAO time

通过在相同条件下对 LY12 铝合金处理后对比发现,当基体材料不同时,陶瓷层生长效率会有较为明显的差异,5083 铝合金膜层生长速度高于 LY12 铝合金(以处理 50 min 为例,5083 膜厚 51.1 μm ,LY12 膜厚 17.5 μm),分析其成分的不同可以推断,Mg 元素可能会促进膜层生长,Cu 元素可能会抑制膜层生长。

氧化过程中,铝合金表面的电流都是逐渐降低的,且氧化初期减小速率大,30 min 后趋于稳定,这是由于氧化后期电压击穿氧化层难度加大,导致等离子体通过放电通道的速率变慢,以及单位时间供给的电能量减少,相当于反应闭合电路中膜层的电阻增大,表面通过的电流便减小。同时,浸入式电流大小明显高于喷射式,原因是在电流密度相同的情况下,浸入式反应面积相对较大,所以击穿产生的电流也就越大见(图 2)。

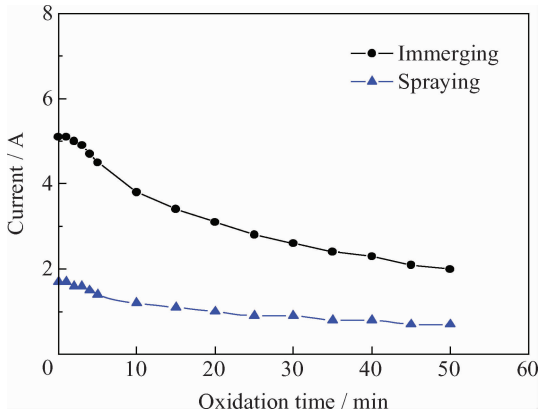


图 2 5083 铝合金微弧氧化电流与氧化时间的关系
Fig.2 Current of the 5083 Al alloy as a function of the MAO time

图 3 为基体和不同时间下膜层的显微硬度。从图 4 可以看出:5083 铝合金基体的硬度值是 1.7 GPa,而微弧氧化膜层的硬度值都在 10 GPa 以上,相对于基体,硬度值增大 10.9~19.6 GPa,增大倍数为 6.4~11.5 倍。在图示 3 个不同处理时间内,两种方法各自制备膜层的硬度不同,采用浸入式制备的膜层硬度比喷洒式硬度整体高出 60%左右,结合膜层截面形貌(图 6(d)(h))发现,导致这种区别可能是因为浸入式处理得到的膜层相比喷洒式膜层更加致密,喷洒式膜层的疏松层更加明显,存在明显的盲孔,硬度测试时则降低了硬度均值^[8]。

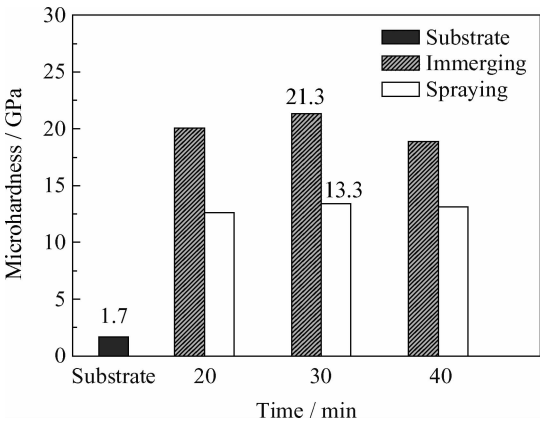


图 3 基体和不同时间下膜层的显微硬度
Fig.3 Microhardness of the substrate and the coatings produced under different times

2.2 膜层的三维形貌和粗糙度

图 4 是两种方法处理 30 min 情况下得到的微弧氧化膜层三维形貌。对比图 4(a)(b)看出:两

种处理方法得到的膜层表面都呈现大大小小的类似“火山喷口”的小孔,这些小孔正是微弧氧化的典型标志。

两图也能清晰地表现出膜层的高低起伏状态,在微观视野下,膜层显得高低不平,局部还有较明显的“突刺”状熔融产物,经浸入式和喷洒式处理方法得到的膜层表面无明显区别。

微弧氧化反应时,铝合金表面的钝化膜被高电压击穿,形成放电通道,通道中同时产生高温等离子体,使得基体融化并向外流出,同时溶液进入放电通道,与熔融的基体反应生成氧化铝陶

瓷,反应产生的气体将氧化产物推向通道口,遇到溶液急速冷却凝固。整个微弧氧化过程中,铝合金表面电压击穿放电此起彼伏,不断循环,进而形成大大小小的类似于“火山喷口”的微孔。

两种处理方法下得到的膜层表面粗糙度(采用面粗糙标定)变化如图 5 所示,均呈近似线性增长的趋势,这是因为膜层在增厚的过程中,表面不断被击穿、等离子体反应生成熔融产物,并不断堆积,最后形成凹凸不平的表面,反应时间越长,熔融堆积物越多,膜层表面轮廓高度差越大,表面就越粗糙,光滑度就越低。

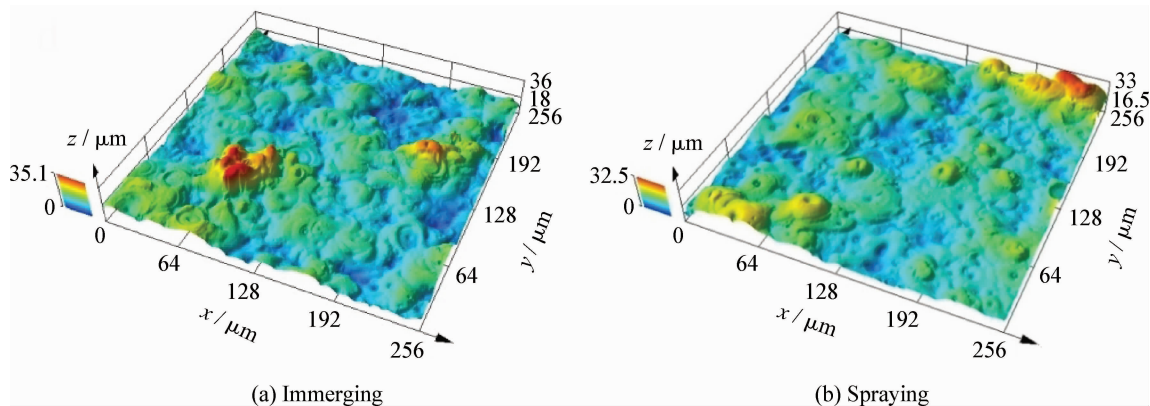


图 4 5083 铝合金微弧氧化膜层的微观三维形貌

Fig. 4 3D morphologies of the MAO coatings on 5083 Al alloy

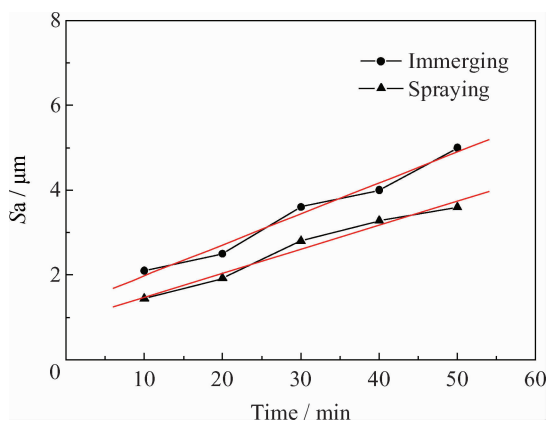


图 5 5083 铝合金微弧氧化膜层粗糙度与氧化时间的关系

Fig. 5 Roughness of the 5083 Al alloy as a function of the MAO time

2.3 膜层的微观形貌和元素组成

对浸入式和喷洒式微弧氧化 30 min 得到的膜层表面和截面进行 SEM 分析,结果见图 6。

图 6(a)(e)能看出膜层表面都是凹凸不平的

熔融产物,并有少量直径约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔,这些微孔都是微弧氧化时物质与能量的运输通道。图 6(b)(f)可以看到反应产物呈层状堆积,推测反应循环往复地进行击穿—熔融—冷却过程。比较图 6(c)(d)和 6(g)(h),发现膜层与基体犬牙交错、相互嵌合,疏松层与致密层清晰可见,并且疏松层结合较弱。

对图 6(a)(e)白色方框区域进行 EDS 能谱分析,结果如图 7 所示。不难发现,两种方法制备的膜层中包含的主要元素都是 O 和 Al,其余含有少量的 C、Na、Mg、P 等元素,Al、Mg 来自于铝合金基体,O、Na、P 来自于溶液成分,这说明微弧氧化过程中,不仅是基体参与反应,溶液成分也经过放电通道进入膜层^[9]。

2.4 膜层的相结构

图 8 是对浸入式和喷洒式微弧氧化处理 30 min 后制备出约 $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚的膜层的 XRD 图谱。膜层中都可检测出较强的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和铝合金基体衍射峰,且图谱相近。没有发现明显的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

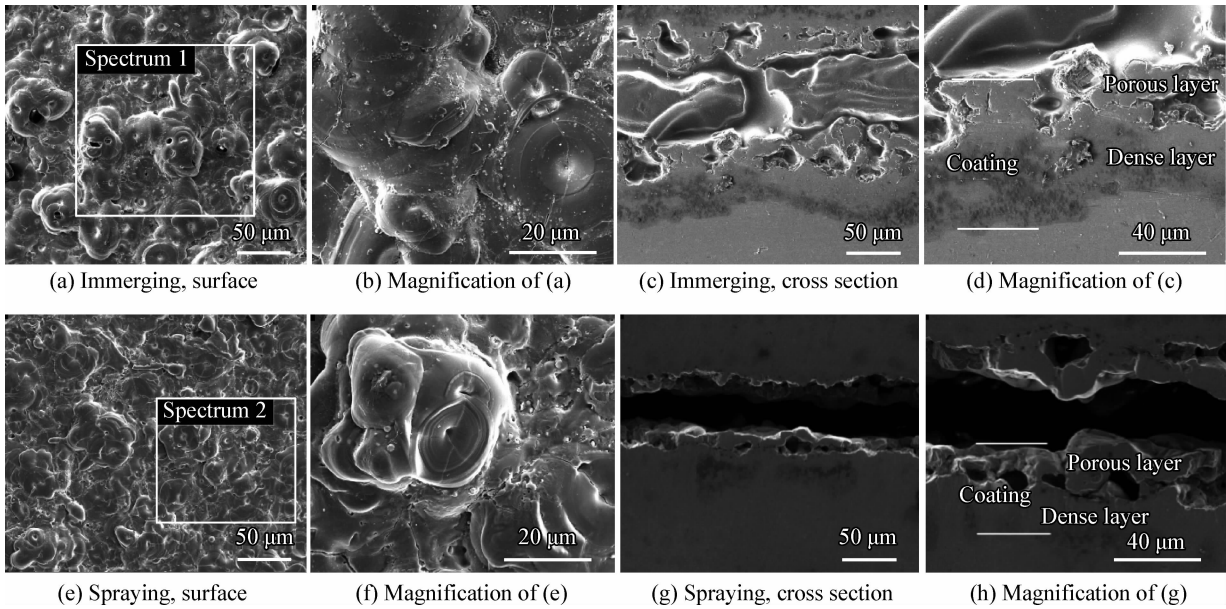


图 6 浸入式和喷酒式微弧氧化膜层的微观形貌

Fig. 6 Morphologies of the immersing and spraying MAO coatings on 5083 Al alloy

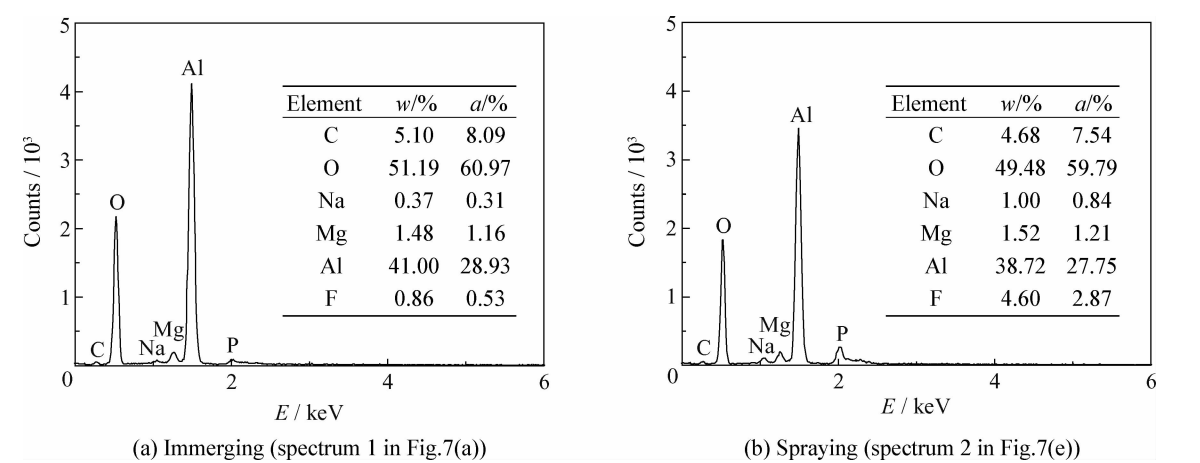


图 7 浸入式和喷酒式微弧氧化膜层的 EDS 图谱

Fig. 7 EDS spectra of the immersing and spraying MAO coatings

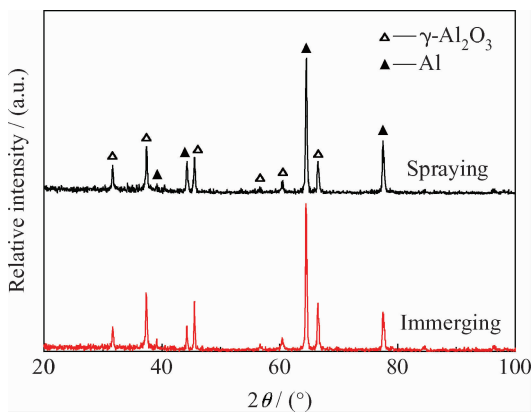


图 8 浸入式和喷酒式微弧氧化膜层的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of the immersing and spraying MAO coatings

衍射峰,原因可能是测试时使用的掠射角偏大,X射线穿透膜层到达基体,使 Al 峰过高,而 α - Al_2O_3 相本身含量很少,掩盖了 α - Al_2O_3 峰,导致图谱中没有发现 α - Al_2O_3 存在^[10];另外,5083 铝合金含 Mg 量较高,而 Mg 较 Cu、Zn 可较强地抑制 α - Al_2O_3 生成^[11]。

2.5 膜层的动电位极化曲线

图 9 是浸入式和喷酒式制备的膜层以及 5083 铝合金的动电位极化曲线,通过最小二乘拟合法计算出腐蚀电位和腐蚀电流密度。从量化数据可以看出,通过微弧氧化处理后,浸入式和喷酒式制备的膜层的腐蚀电位 E_{corr} 由基体的 -0.796 V 分别提高到 -0.706 V 和 -0.721 V ;

相比基体,其腐蚀电流密度 I_{corr} 从 $1.398 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 分别减小到了 $6.169 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 和 $1.673 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,耐蚀性有了明显提高,说明两种方法处理后都能改善铝合金的耐腐蚀性能。

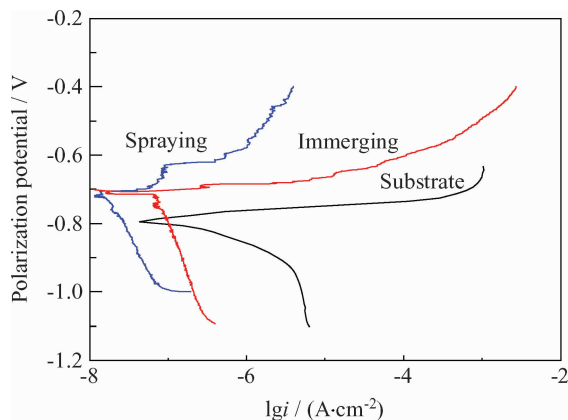


图9 5083 铝合金基体及微弧氧化层的极化曲线

Fig.9 Tafel curves of the substrate and MAO coatings of 5083 Al alloy

3 结 论

(1) 利用喷洒式方法可在 5083 铝合金表面制备一层微弧氧化膜层,其性能与浸入式膜层相当,解决了浸入式微弧氧化设备难以处理大面积工件的难点,在不宜采用浸入式处理方法的环境下,可采用喷洒式微弧氧化代替。

(2) 喷洒式方法处理 30 min 后可得到 $40 \mu\text{m}$ 厚的膜层,表面呈现凹凸不平的层状产物,并伴有微孔和裂纹,截面上可以明显区分疏松层和致密层,膜层大部分由 O 和 Al 元素组成,且主要以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 出现。

(3) $40 \mu\text{m}$ 厚的膜层耐腐蚀性较铝合金基体明显改善,腐蚀电位较基体提高 70 mV,腐蚀电流密度提高近一个数量级。

参考文献

- [1] 黄旺福,黄金刚. 铝及铝合金焊接指南 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2005.
Huang W F, Huang J G. Guide for aluminum and aluminum alloy welding [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 2005 (in Chinese).
- [2] 索相波. 铝合金表面纳米复合微弧氧化层制备、表征及性能研究 [D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2010.
Suo X B. Fabrication, characterization and properties of nanocomposite coating on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation [D]. Beijing: Academy of Armored Forces Engineering, 2010 (in Chinese).

- [3] 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.
Wang H B, Fang Z G, Jiang B L. Micro-arc oxidation technology and the application to the marine environment [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010 (in Chinese).
- [4] 刘兵. LY12 合金喷射式微弧氧化膜层制备及腐蚀性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
Liu B. Preparation and corrosion properties of coating formed on LY12 alloy by spraying micro-arc oxidation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009 (in Chinese).
- [5] 张永君. 大面积工件表面的微弧氧化处理方法及其装置 [P]. CN: 101037782. 2007-09-19.
Zhang Y J. Processing methods and devices of micro-arc oxidation on the surface of the large workpiece [P]. CN: 101037782. 2007-09-19 (in Chinese).
- [6] 张勇,陈跃良,李岩,等. 基于局部电场控制微弧氧化设备的研制与应用 [J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 92-95.
Zhang Y, Chen Y L, Li Y, et al. Development and application of micro-arc oxidation equipment based on local electric-field control [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(5): 92-95 (in Chinese).
- [7] 王亚明,韩晓东,郭立新,等. LY12 铝合金表面喷射式微弧氧化工艺研究 [J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 121-124.
Wang Y M, Han X D, Guo L X, et al. Micro-arc oxidation process with spraying cathode applied to LY12 alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(2): 121-124 (in Chinese).
- [8] 薛文斌,蒋兴莉,杨卓,等. 6061 铝合金微弧氧化陶瓷膜的生长动力学及性能分析 [J]. 功能材料, 2008, 4(39): 603-606.
Xue W B, Jiang X L, Yang Z, et al. The growth kinetics and properties of ceramic films fabricated by microarc oxidation on 6061 aluminum alloy [J]. Journal of Functional Materials, 2008, 4(39): 603-606 (in Chinese).
- [9] 王小东,吴晓宏,王锐. 6061 铝合金微弧氧化陶瓷膜层生长规律与性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(2): 275-279.
Wang X D, Wu X H, Wang R. Growth regularity and properties of ceramic coatings on 6061 Al alloys by micro-arc oxidation [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 275-279 (in Chinese).
- [10] 胡冬生,张大童. 7A04 铝合金微弧氧化膜的制备及其抗热震性研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(1): 76-80.
Hu D S, Zhang D T. Preparation of micro-arc oxidation coating and its thermal shock resistance on 7A04 aluminum alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2013, 33(1): 76-80 (in Chinese).
- [11] Junoh Y, Mun J, Kim J H. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al_2O_3 coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(1/2): 141-148.

(责任编辑: 黄艳斐)