

2A97 Al-Cu-Li 合金在铝酸盐和磷酸盐电解液中 等离子电解氧化膜的性能

曹金晖¹, 程英亮¹, 左安蕾¹, 彭昭美¹, 梁 兵²

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 4100082;
2. 国防科学技术大学 指挥军官基础教育学院, 长沙 410072)

摘 要: 采用交流双脉冲电流制度对 2A97 Al-Cu-Li 合金分别在铝酸盐和磷酸盐电解液中进行等离子电解氧化处理的研究, 分析所得膜层的微观结构和相组成, 并采用电化学极化曲线和摩擦试验对两种电解液中所得膜层的耐腐蚀性能和耐磨性能进行评价。结果表明: 在两种电解液中所得膜层表面存在大量饼状结构, 膜层由内外两层构成, 两层之间分布大量微孔, 膜层的相组成主要为 α 、 γ 、 δ - Al_2O_3 , 铝酸盐电解液中所得膜层有较多的 α - Al_2O_3 。磷酸盐电解液中所得膜层的耐腐蚀性高于相应的铝酸盐中所得膜层的耐腐蚀性。磷酸盐电解液中所得膜层具有较低的摩擦因数, 与膜层中含有的 P 元素有关。然而, 铝酸盐电解液中所得膜层具有更高的耐磨性, 是因为铝酸盐膜层中含有更多硬度较高的 α - Al_2O_3 。

关键词: 等离子电解氧化; Al-Cu-Li; 摩擦; 腐蚀; 氧化铝

中图分类号: TG174.2

文献标志码: A

Properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on 2A97 Al-Cu-Li alloy using aluminate and phosphate electrolytes

CAO Jin-hui¹, CHENG Ying-liang¹, ZUO An-lei¹, PENG Zhao-mei¹, LIANG Bing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. College of Basic Education for Commanding Officers, National University of Defense Technology, Changsha 410072, China)

Abstract: The plasma electrolytic oxidation of 2A97 Al-Cu-Li alloy was carried out by pulsed bipolar current regime, in aluminate and phosphate electrolytes, respectively. The microstructure and phase composition of the produced coatings were analyzed by SEM and XRD, and the corrosion and wear properties of the coatings from the two electrolytes were evaluated by electrochemical polarization curves and dry sliding wear tests. The results show that pancake structures dominate the surface of the coatings from both electrolytes, and the coatings consist of an inner and an outer layer in their cross sections, and there are large amount of big pores between the two layers. The main phase compositions of the coatings are α , γ , δ - Al_2O_3 , however, higher amount of α - Al_2O_3 is found in the coating from aluminate electrolyte. The coating from phosphate electrolyte exhibits higher corrosion resistance than a similar coating from aluminate electrolyte. The coating from the phosphate electrolyte shows lower coefficient of friction, possibly due to the incorporation of P in the coating. However, the coating from the aluminate electrolyte has higher wear resistance because more α - Al_2O_3 is found in the coating from aluminate electrolyte.

Key words: plasma electrolytic oxidation; Al-Cu-Li alloy; wear; corrosion; aluminate

Al-Cu-Li 合金因其低密度、高比强度、高比刚度而在航空工业上具有非常广泛的应用^[1-3],正因为这种应用的特殊性,所以对它的耐腐蚀性及其耐磨性能提出更高的要求。

等离子电解氧化技术(Plasma electrolytic oxidation, PEO),又称微弧氧化或阳极火花沉积,是在传统阳极氧化基础上发展起来的一种高压表面处理技术,可以在 Al^[4-6]、Ti^[7-8]、Mg^[9-10]、Zr^[11-13]等金属形成具有耐磨、耐蚀及生物相容性等的功能性涂层。该技术是在合金表面原位生长,成膜速度快、与基体附着力强,且反应过程中对环境几乎不产生污染等优点而在国内外成为表面工程领域近年研究的热点。

关于铝合金的等离子电解氧化的研究开展较早,已有广泛的文献报道^[14-19]。但由于等离子电解氧化技术的复杂性,牵涉到电极溶液界面的化学反应、电化学反应、等离子热化学反应等多个过程,关于等离子放电过程及膜层的生长机理、微观结构的研究远未完善^[19]。而且具体到 Al-Cu-Li 合金,有关 PEO 的研究很少^[20],最近,本文作者开展对 2A97 铝锂合金在直流^[21]和脉冲交流条件下 PEO 的研究^[4]。在本文作者前期的研究中^[4],报道 Al-Cu-Li 合金中合金元素 Cu 对 PEO 膜层颜色的影响,发现 Cu 元素以氧化亚铜的形式参与成膜,赋予 PEO 膜层暗红色的外观。此外,Al-Cu-Li 合金的 PEO 膜层由内外两层组成,两层之间分布着尺寸很大的微孔。通过纳米压痕和摩擦实验发现,PEO 膜层的外层很致密,在摩擦磨损中起到一定的抗磨作用,从而更正了国际上对铝合金外层是疏松层的普遍看法^[4]。此外,为了解释 PEO 膜层的双层结构,提出了一个 PEO 过程的改进的火花放电模型^[4]。

通常用于金属 PEO 处理的电解液有硅酸盐^[12-13]、磷酸盐^[9]和铝酸盐^[22]体系。在前期的研究工作中,本文作者采用硅酸盐电解液^[4, 21],对于硅酸盐电解液中获得的 Al-Cu-Li 合金 PEO 膜层^[4],在低浓度时得到如前所述的双层结构,而高浓度时,得到的是以莫来石为主的膜层,此膜层的耐磨性比低浓度时的膜层的小得多。这是因为低浓度时得到以 γ -Al₂O₃ 为主的膜层,其硬度远高于莫来石的硬度(高浓度时的膜层主要成分)。为了进一步研究在其他电解液体系中 Al-Cu-Li 合金的等离子电解氧化行为以及得到的膜层性能,本文作者开展铝酸盐和磷酸盐电解液中 Al-Cu-Li 合金的 PEO 的研究,并对两种不同电解液体系得到的膜层性能进行了比较,对其产生的差别进行了深入的分析。

1 实验

实验材料采用的是 2A97 铝锂合金板材,板材经过热处理^[4],线切割成 20 mm×10 mm×4 mm 的样品,试样的一面与铜导线相连,然后用环氧树脂进行包封,制成面积为 2 cm² 的试样,试样依次用 80 号到 2000 号的 SiC 砂纸打磨,并用酒精、蒸馏水擦洗,再进行等离子氧化处理。

等离子氧化过程采用 5 kW 的交流微弧氧化电源(MAO-5D, Pulsetech Electrical Co., Ltd),用样品做阳极,80 cm² 的钢板做阴极,电解槽为 1 L 烧杯,采用磁力搅拌电解液,同时,烧杯外通冷水进行冷却,使 PEO 处理过程中电解液保持温度在 30 ℃ 以下。电源参数设置频率为 1 kHz,正、负占空比为 20%,正电流为 0.4 A,负电流为 0.3 A,电解液分别用 8 g/L NaAlO₂+1 g/L KOH 和 10 g/L (NaPO₃)₆+1 g/L KOH,分别处理不同时间,然后分析在不同电解液体系制得的等离子电解氧化陶瓷膜的性能。

采用 TT260 履层测厚仪(北京时代之峰科技有限公司)测量等离子电解氧化膜层的厚度;膜层表面和截面形貌检测用环境扫描电子显微镜(SEM, QUANTA2000, FEI, USA);通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/MAX 2500)检测膜的相组成。

2A97 铝锂合金 PEO 膜层的耐蚀性通过动电位极化曲线来评价。电化学测试在 CHI660C 电化学工作站上进行,采用三电极体系,将 2A97 铝锂合金或经 PEO 处理的试样作为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,在 3.5% 中性 NaCl 溶液中进行测试,试验中先将电极浸泡 10 min,待体系稳定后进行极化曲线测量,从开路电位-500 mV 向正向扫描,扫描速度为 1 mV/s。

等离子氧化膜的耐磨性用 CETR UMT-3 摩擦仪进行评价,采用球-块式摩擦方式。此方法是用直径为 9.5 mm,硬度为 62 HRC 的 Cr 钢球在经 PEO 处理的试样表面做往复运动,行程为 7.2 mm,分别使用载荷为 10 N 和 30 N 的力,频率为 5 Hz。摩擦试验后,使用光学轮廓仪对磨痕深度及磨痕形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 时间与电位关系

图 1 所示为正向电流密度和负向电流密度分别为

200 和 150 mA/cm² 时,在铝酸盐和磷酸盐电解液中的时间与槽电压关系图(槽电压为电源控制面板输出值)。由图 1 可知,不管是在磷酸盐电解液还是在铝酸盐电解液中,总体趋势是正负电压随着时间的延长而增加。当在低电压时,电压不足以击穿其在表面生成的氧化膜,电极表面的氧化膜以普通阳极氧化的方式生长。当电压升至 400 V 时,在阳极表面可以看到明显的火花放电现象,并伴有大量的气体冒出。当经过电压快速上升的初始阶段后,电位—时间曲线出现拐点,此后,曲线进入缓慢上升的阶段,在此阶段,火花放电的密度有所降低,但火花放电的强度增强。对比磷酸盐和铝酸盐的正向时间—电位曲线,磷酸盐中曲线拐点的电位(约 516 V)高于铝酸盐中拐点出现的电位(约 467 V),文献[23]中把拐点对应的电位定义为等离子电解氧化过程的击穿电位(Breakdown voltage)。处理 3600 s 后,磷酸盐中的终止电位为 666 V,高于铝酸盐中的终止电位 649 V。在两种电解液中的负向电

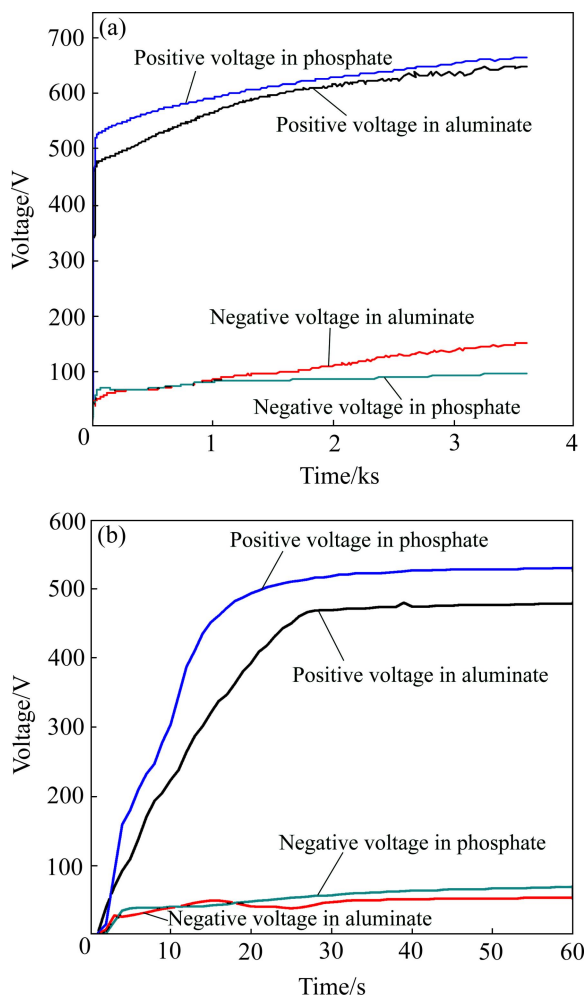


图 1 Al-Cu-Li 合金在不同电解液中时间—电位曲线

Fig. 1 Voltage—time curves of PEO treatment of Al-Cu-Li alloy in different electrolytes

位低于相应的正向电位, PEO 处理的负向终止电位分别为 151 V(铝酸盐)和 91 V(磷酸盐)。

2.2 膜层的生长动力学曲线

图 2 所示为 2A97 铝锂合金微弧氧化膜层的厚度与时间的关系。从图 2 中可以看出,在两种电解液体系中,随着反应时间的增加,膜层厚度逐渐增加,几乎呈线性增长关系。在铝酸盐电解液中, PEO 处理 60 min 时,膜层厚度达到 97.9 μm , 其平均增长速率约为 1.6 $\mu\text{m}/\text{min}$; 当反应时间超过 30 min 后,由于火花数目减小、强度增强,且其移动性减弱,强烈的火花将导致膜层标准差增大,膜层变得粗糙。在磷酸盐电解液中,膜层也大致呈现线性增长关系,但其成膜速度远远不如铝酸盐,在前 60 min 时,平均成膜速率约为 1.3 $\mu\text{m}/\text{min}$,但在磷酸盐电解液中,火花放电强度稍弱,所以成膜均匀,光滑度比较好。

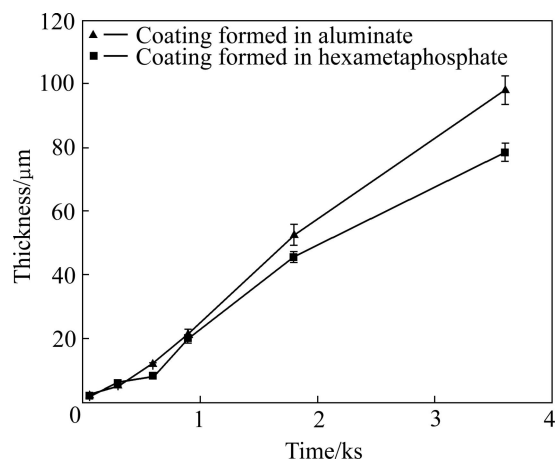


图 2 在不同电解液下膜层生长厚度与时间的关系

Fig. 2 Relationship between coating thickness and time for PEO treatments of Al-Cu-Li in aluminate and hexametaphosphate electrolyte

2.3 PEO 膜层的表面与截面形貌

图 3 所示为在铝酸盐电解液中不同 PEO 处理时间所得膜层的表面的二次电子图像。图 3(a)为处理 2 min 的试样的表面形貌。此时对应于火花放电的初期,火花的尺寸很小,但数量众多。等离子电解氧化过程和普通的阳极氧化的不同点在于前者工作于氧化膜层的击穿电位之上。氧化膜击穿之后,在电极表面形成火花(即等离子体),火花的分布、尺寸对得到的膜层形貌有重要的影响。氧化膜的击穿由局部的热效应所引发,通常发生于氧化膜表面的宏观或微观缺陷处(如电解液所填充的缝隙、微孔和缺陷等处)^[23]。图 3(a)显示,氧化膜表面存在大量的微孔,这些微孔应是 PEO 过程

火花放电通道冷凝后所形成。由于对应于放电初期, 火花尺寸小、密度大, 氧化膜表面由单个火花放电所引起的特征尺寸较小, 相应氧化膜也比较平整(氧化膜的厚度标准差很小)。当处理时间为 10 min 时, 氧化膜表面出现明显的饼状结构(Pancake structure)(见图 3(b)), 这种饼状结构是 PEO 膜层的典型微观结构之一, 常发现于铝合金、锆合金 PEO 膜层微观结构中^[4, 11]。每个饼状结构的中心都存在着单个放电微孔, 在扫描电镜观察中, 微孔有可能为开放或闭合状态, 它是 PEO 过程物质传输的通道, 阳离子成分(如 Al^{3+})从微孔喷射而出, 与电解液接触遇冷在微孔周围凝固, 同时电解液中的阴离子在强大电场力的作用下也可以从微孔被拖进氧化膜的内部参与成膜^[4]。随着处理时间延长到 30 min, 饼状结构的尺寸增大, 图 3(b)中饼状结构直径约为 15 μm , 而处理 30 min 的 PEO 膜层中, 饼状结构的直径可达约 40 μm 左右。饼状结构尺寸的增加和 PEO 过程火花放电的尺寸的变化相关。根据 HUSSEIN 等^[24]提出的等离子氧化过程中的放电模型, 饼状结构由 B 型火花放电引起, 这是一种从金属-氧化膜界面开始, 穿过氧化膜直到膜层-电解液界面的火花放电模型。通常, 火花放电源于氧化膜的电击穿,

而这种击穿往往在氧化膜的薄弱处发生, 随着 PEO 过程的进行, 膜层的厚度增加, 氧化膜的薄弱处数量降低, 因此, 发生在电击穿处的阳极电流增大, 相应的火花尺寸也增大^[23], 作为火花放电引起的饼状结构的尺寸也随着增大。

图 4 所示为 PEO 处理 30 min 和 60 min 的氧化膜的截面 SEM 像。从图 4 看出, 铝酸盐中得到的膜层在微观结构上分为内外两层, 两层之间分布着横向尺寸达 100 μm 以上、纵向尺寸为 20~40 μm 左右的微孔。随着反应时间的延长, 内层厚度有所增加(对比图 4(b)和(d))。这种结构与本文作者先前研究 Al-Cu-Li 合金在硅酸盐中得到的膜层的截面结构类似^[4]。PEO 膜层微观结构中大尺寸微孔的形成机理在文献[24]中已经进行了详细的探讨, 其原因是 PEO 过程大量气体的释放有关, PEO 过程中, 电解液可以通过放电微孔进入膜层的内部, 在等离子放电的高温高压下(放电通道温度可达 4000~7000 K^[24], 压力可达 100 MPa^[25]), 电解液气化, 同时由于阳极过程还要产生大量的氧气, 这些都是等离子氧化过程气体的来源[4]。关于内层膜层的生长, 本文作者在文献[4]中提出了 D 类型火花放电模式来解释这个现象。

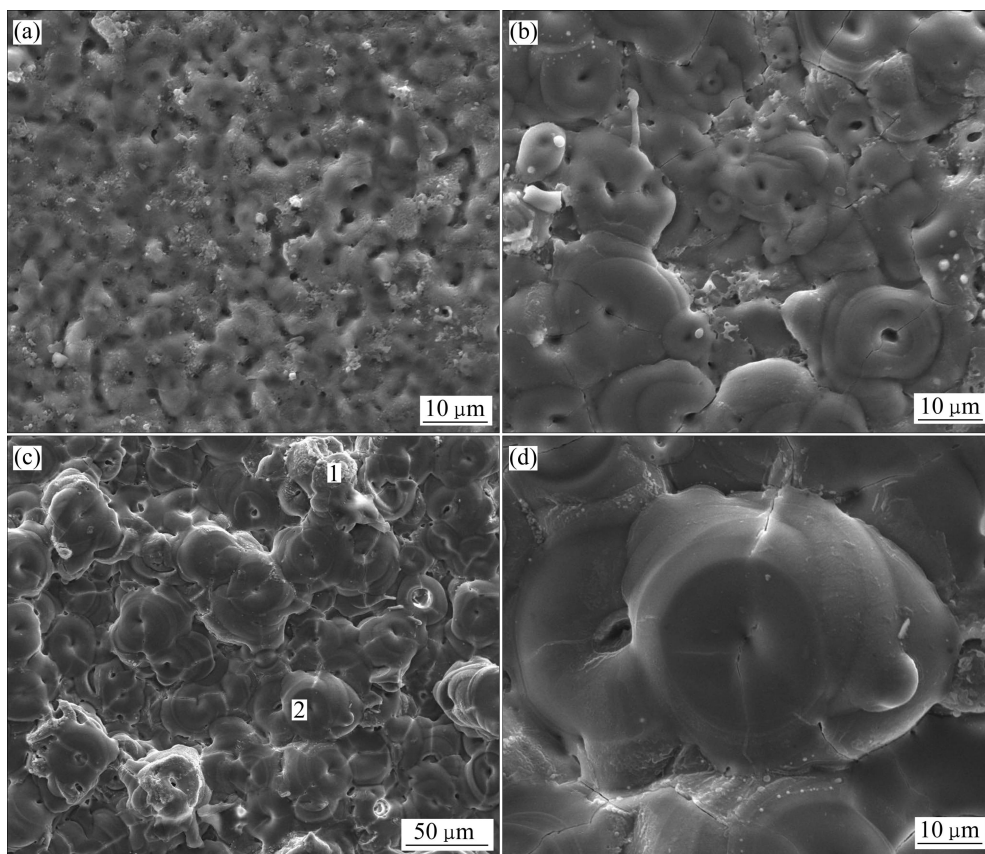


图 3 铝酸盐溶液中处理不同时间的 PEO 膜层表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of coating formed in aluminate electrolyte for different times: (a) 2 min; (b) 10 min; (c), (d) 30 min

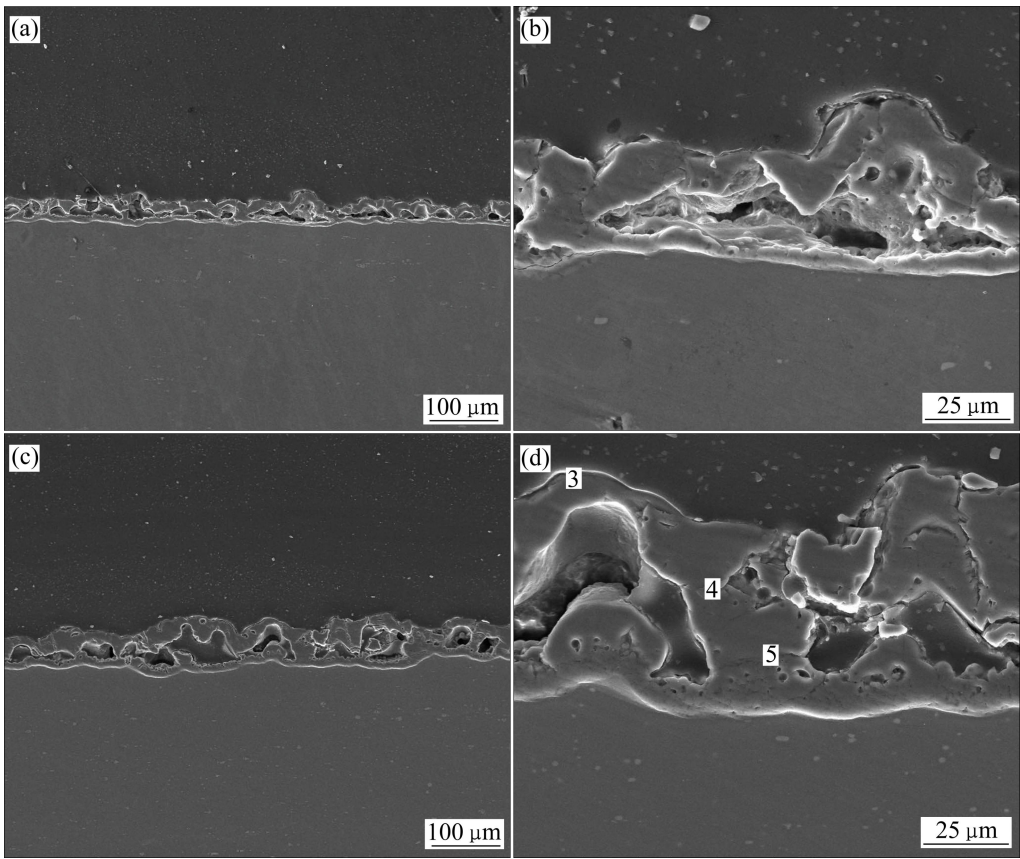


图 4 铝酸盐电解液中处理不同时间的 PEO 膜层截面形貌

Fig. 4 Cross sectional morphologies of coating formed in aluminate electrolyte for different times: (a), (b) 30 min; (c), (d) 60 min

表 1 所列为铝酸盐中得到的 PEO 膜层的 EDS 分析结果(对应于图 3、4 中用数字标定的位置)。从表 1 看出, 由于电解液使用的是铝酸盐溶液, 氧化膜的成分主要为 Al 和 O, 氧化膜中也探测到了少量的 Cu(来源于合金元素)。

表 1 图 3 和 4 中不同位置处铝酸盐膜层 EDS 能谱分析

Table 1 EDS analyses of PEO coatings from aluminate electrolyte at different positions in Figs. 3 and 4

Position	Mole fraction/%		
	Al	O	Cu
1	42.99	57.01	—
2	42.15	57.85	—
3	46.13	53.72	0.15
4	44.71	55.29	—
5	42.06	57.43	0.51

图 5 所示为磷酸盐电解液中得到的 PEO 膜层在不同处理时间的表面和截面形貌。与铝酸盐中得到的膜

层微观形貌相比较, Al-Cu-Li 合金在磷酸盐电解液中得到的膜层结构和前者基本类似。图 5(a)和(b)表明, 磷酸盐电解液中的 PEO 膜层的表面也由饼状结构构成, 且饼状结构的尺寸随处理时间的延长而增大。图 5(c)和(d)分别为处理 30 min 的试样的截面不同倍数的形貌, 从截面可以看出, PEO 膜层依然大致分为两层, 内外层之间分布着大尺寸的孔洞。对处理 60 min 试样的表面和处理 30 min 试样的截面的不同区域进行了能谱分析, 其结果列于表 2 中。与铝酸盐中得到的膜层不同的是, 在磷酸盐中得到的膜层中有一定量的电解液成分(P)参与了成膜。图 5(b)中的区域 1 显示的是饼状结构的表面组成, 约有 0.77%(摩尔分数)P。对 30 min 试样截面的 EDS 分析表明, 氧化膜截面外层(区域 2)的 P 含量与表面(区域 1)接近。在氧化膜的孔洞和内层(对于图 5 中区域 3 和 4)处, P 含量分别为 3.33%和 3.87%, 其含量反而比氧化膜的外层有所升高。对于这种现象的解释是含有 P 的阴离子成分通过放电通道进入膜的内层, 在膜的内层分解、发生热化学反应而参与成膜, 因此, 内层和孔洞处的 P 含量反而比作为饼状结构外层的 P 含量高。

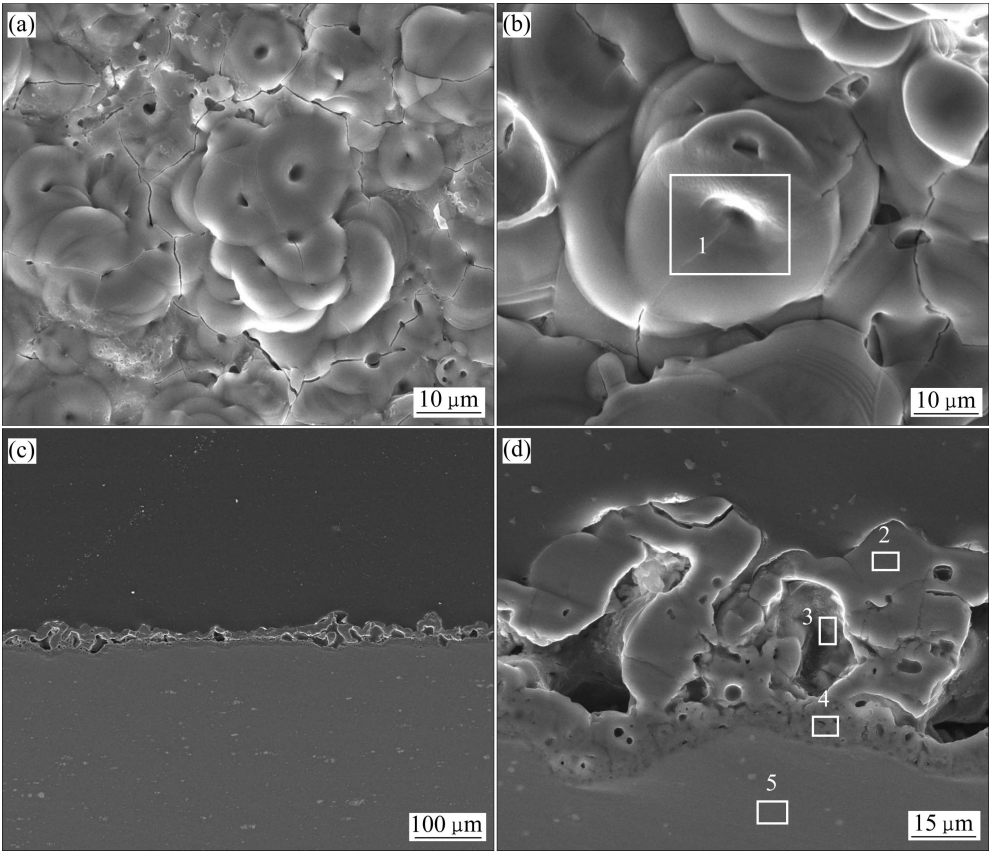


图 5 Al-Cu-Li 合金在磷酸盐电解液中处理不同时间的 PEO 膜层表面和截面形貌

Fig. 5 Surface and cross section morphologies of coatings formed on Al-Cu-Li alloy treated for different times in hexametaphosphate electrolyte: (a) Surface, 10 min; (b) Surface, 60 min; (c), (d) Cross section, 30 min

表 2 图 5 中不同位置磷酸盐膜层 EDS 能谱分析

Table 2 EDS analysis results of PEO coatings from hexametaphosphate electrolyte at different positions in Fig. 5

Position	Mole fraction/%			
	Al	O	Cu	P
1	40.71	58.52	—	0.77
2	44.74	54.52	—	0.74
3	45.10	51.57		3.33
4	41.86	54.27	—	3.87
5(substrate)	98.10	0	1.90	0

2.4 膜层的相组成

图 6 所示为铝酸盐体系下和磷酸盐体系下 PEO 处理 30 min 膜层的 XRD 谱。根据前面 EDS 能谱分析知膜层主要成分为 Al 和 O, 此外, 从磷酸盐电解液中得到的膜层中还有少量的 P。而从 XRD 谱上可以看出, 两种体系下 PEO 膜层的衍射峰十分类似, 其主要相为 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 , 还含有少许的 δ - Al_2O_3 和 Al 基体。图 6 中还可以看出, 在铝酸盐体系下, α - Al_2O_3 相的衍

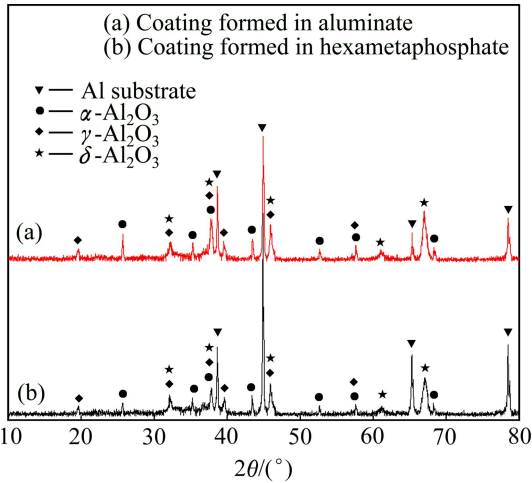


图 6 铝酸盐和磷酸盐电解液中得到的膜层的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of samples treated by aluminate and phosphate electrolyte, respectively

射峰强度高于磷酸盐电解液体系得到的膜层中的 α - Al_2O_3 的衍射峰强度, 因此, 在铝酸盐中形成 PEO 膜层中 α - Al_2O_3 的含量可能要高于磷酸盐中所形成膜层中的。在磷酸盐电解液中得到的膜层中没有发现和

P 有关的物相存在, 这可能是含磷的物相含量很少, 或者以非晶态存在。

2.5 极化曲线实验结果

图 7 所示为不同条件下 PEO 处理样品以及 Al-Cu-Li 合金基体的极化曲线。从图 7 中明显可以看出, 磷酸盐体系中得到的 PEO 膜层耐蚀性高于铝酸盐体系中得到的 PEO 膜层的耐蚀性。而且, 在两种不同的电解液体系中, 处理时间 30 min 的试样耐蚀性均高于处理时间为 10 min 的试样。PEO 膜层的耐蚀性和膜层中的缺陷的多少有关, 通常认为耐蚀性决定于氧化膜的内层^[26]。采用塔菲尔外推法对图 7 中各种条件下的试样的极化曲线进行处理, 得到自腐蚀电流密度, 列于表 3 中。从表 3 中可以看出, 经过 PEO 处理后都

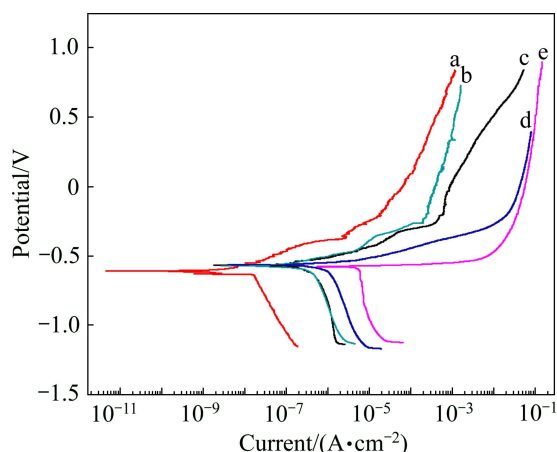


图 7 在不同电解液中处理不同时间的 PEO 膜层以及 Al-Cu-Li 基体的条件下的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of Al-Cu-Li alloy substrate and PEO treated in different electrolytes for different times: (a) Hexametaphosphate electrolyte, 30 min; (b) Aluminate electrolyte, 30 min; (c) Hexametaphosphate electrolyte, 10 min; (d) Aluminate electrolyte, 10 min; (e) Al-Cu-Li alloy substrate

表 3 不同条件下试样的腐蚀电流(对应图 7)

Table 3 Corrosion current of samples at different conditions (corresponding to Fig. 7)

Sample	Corrosion current density/(A·cm ⁻²)
Hexametaphosphate electrolyte, 30 min	1.48×10^{-8}
Aluminate electrolyte, 30 min	3.63×10^{-7}
Hexametaphosphate electrolyte, 10 min	2.83×10^{-7}
Aluminate electrolyte, 30 min	8.40×10^{-7}
Al-Cu-Li substrate	4.56×10^{-6}

能很大程度上提高合金的耐腐蚀性能, 但磷酸盐体系下其自腐蚀电流与铝酸盐相比提高了一个数量级, 这可能跟其涂层的形貌有关。根据 PEO 处理 30 min 试样的截面照片(见图 4(a)与 5(c))可知, 磷酸盐体系下形成的氧化膜中的大型孔洞比铝酸盐中形成的氧化膜的要少, 因而, 腐蚀液不容易透过孔洞进入基体内部, 故磷酸盐体系下耐腐蚀性能比在同一条件下铝酸盐的强。

2.6 摩擦试验结果

图 8 所示为两种电解液中处理 30 min 得到的膜层在不同载荷下摩擦因数与时间的关系。从图 8 中可以看出, 在磷酸盐电解液中得到的膜层的摩擦因数要低于在相同条件下铝酸盐电解液中得到的膜层的摩擦因数, 这可能是磷酸盐电解液中得到的膜层中含有少量的 P, 导致膜层有一定的自润滑作用, 使摩擦因数降低。对于在 10 N 载荷下的铝酸盐电解液中 PEO 膜层的摩擦曲线(曲线 c), 摩擦初期, 摩擦因数从最初的 0.4 左右迅速上升, 在 95 s 左右达到约 0.5, 此后, 摩擦曲线缓慢上升, 摩擦因数在 0.55 到 0.63 之间波动。对于相同载荷下的磷酸盐膜层的摩擦因数曲线, 摩擦因数从初期的 0.4 左右缓慢上升, 在试验终止时摩擦因数为 0.57。在 30 N 的载荷下, PEO 膜层的在初期表现出比低载荷下更高的摩擦因数, 然而, 经历一段时间后, 摩擦因数突然下降到 0.40 到 0.45 之间。摩擦因数突然下降的点称为转化点(Transition point)^[7, 22], 对应于 PEO 膜层的磨穿。在此实验中, 铝酸盐 PEO 膜层转化点出现的时间是 499 s, 而磷酸盐 PEO 膜层

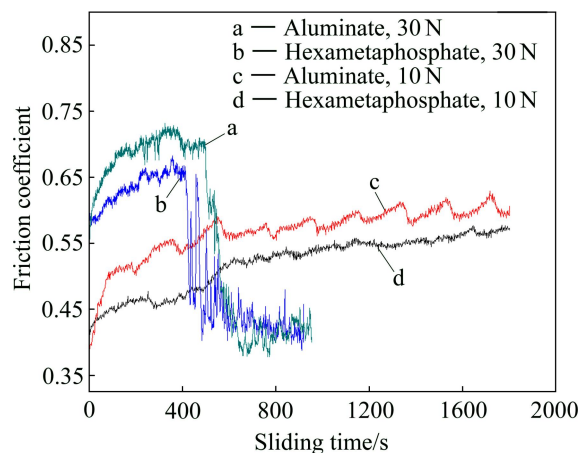


图 8 在铝酸盐和磷酸盐电解液中处理 30 min 的试样在不同载荷下摩擦因数与时间的关系

Fig. 8 Relationship between friction coefficient and sliding time of samples formed in aluminate and hexametaphosphate electrolyte under different loads for 30 min

转化点出现的时间是 413 s, 表明铝酸盐中得到的膜层的耐磨性略好于磷酸盐中得到的膜层。

图 9 所示为铝酸盐电解液和磷酸盐电解液中得到的膜层在 10 N 载荷下摩擦 30 min 得到的磨痕的轮廓仪检测三维图像。从图 9 中可以看出, 磨痕的深度都

很浅, 而且宏观肉眼也可看出膜层未磨穿。相比较而言, 磷酸盐中得到的膜层的磨痕深度要大一些, 可以从图 9(a), (b) 的色差对比可以看出。图 10 为更高载荷下的磨痕检测结果, 摩擦时间为 950 s 左右(对应于图 8), 从图 10 看出, 两种溶液中得到 PEO 膜层在

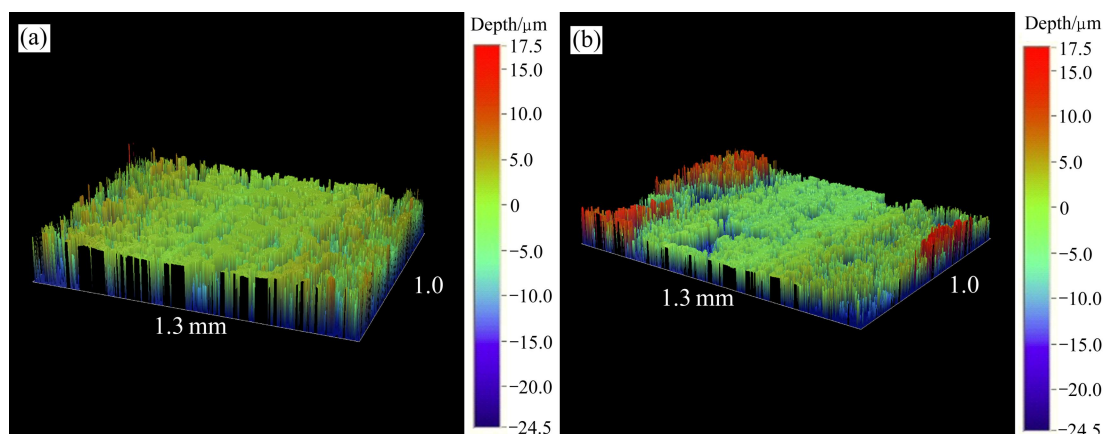


图 9 不同电解液中得到的膜层在 10 N 下摩擦 30 min 得到的磨痕三维视图

Fig. 9 3-dimensional displays of wear scars under 10 N dry sliding for 30 min of coatings formed in different electrolytes: (a) Aluminate, (b) Hexametaphosphate

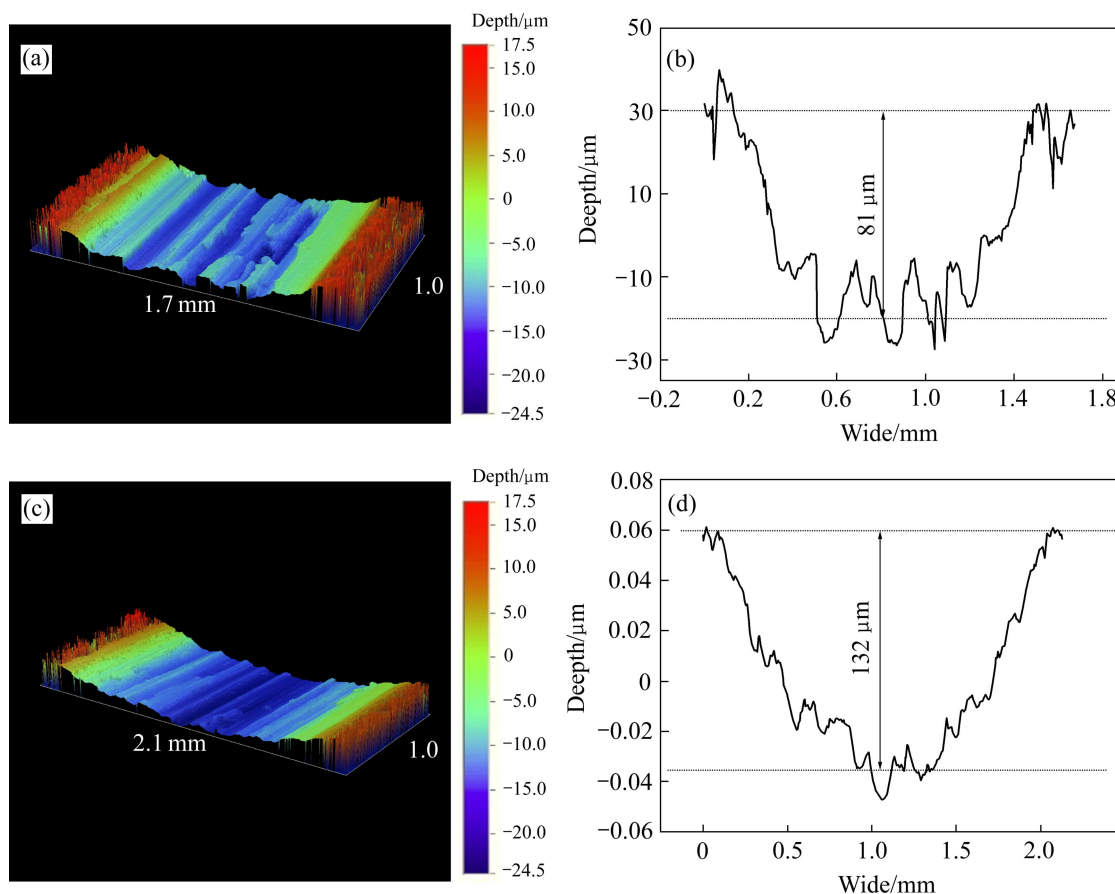


图 10 不同电解液中处理 30 min 得到的膜层在 30 N 载荷下的磨痕检测结果

Fig. 10 Optical profiler tests results of wear scars under 30 N dry sliding of coatings formed in different electrolytes for 30 min: (a), (b) Aluminate, 3-D displays, cross section profile; (c), (d) Hexametaphosphate, 3-D displays, cross section profile

30 N 下都被磨穿, 由轮廓仪检测出的磨痕深度显示, 磷酸盐 PEO 膜层的深度为 132 μm 左右, 而铝酸盐 PEO 膜层的磨痕深度为 81 μm 左右。因此, 从摩擦试验可以看出, 铝酸盐电解液中得到的膜层耐磨更强, 其原因是, 铝酸盐电解液中得到的膜层基本是氧化铝, 氧化铝具有很高的硬度, 而磷酸盐电解液中得到的膜层有少量 P 的成分(由 EDS 检测结果给出), P 虽然使膜层的摩擦因数下降, 但可能降低膜层的硬度, 从而导致耐磨性能有所下降。此外, XRD 结果表明, 铝酸盐中得到的 PEO 膜层的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较高, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是所有氧化铝的晶型中硬度最高的($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 硬度 26 GPa, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 17 GPa)^[27], 因此, 这一点也可解释铝酸盐电解液中的膜层耐磨性高于相应的磷酸盐 PEO 膜层。

4 结论

1) 在两种电解液下形成的氧化膜表面主要由饼状结构组成, 膜层为双层结构, 内外层之间分布着尺寸较大的孔洞。

2) 铝酸盐和磷酸盐电解液体系中形成的涂层的主要成分都为氧化铝, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 种晶型存在。铝酸盐电解液中得到的膜层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量高于相应的磷酸盐电解液中得到的膜层。EDS 在磷酸盐电解液中得到的膜层中检测到少量的 P, P 可能以非晶态的形式存在于膜层中。

3) PEO 处理大大地提高了 Al-Cu-Li 合金的耐腐蚀性能, 磷酸盐电解液中得到的膜层的耐蚀性高于铝酸盐电解液中的膜层的耐腐蚀性能, 这与磷酸盐膜层微观结构中微孔较少有关。

4) 磷酸盐电解液得到的 PEO 膜层具有较小的摩擦因数, 其原因是与膜层中 P 的存在有关。

5) 铝酸盐电解中得到的 PEO 膜层具有较高的耐磨性, 其原因是铝酸盐 PEO 膜层中含有更多的高硬度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

REFERENCES

- [1] RIOJA R J. Fabrication methods to manufacture isotropic Al-Li alloys and products for space and aerospace applications[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 257(1): 100–107.
- [2] XU Yue, WANG Xiao-jing, YAN Zhao-tong, LI Jia-xue. Corrosion properties of light-weight and high-strength 2195 Al-Li alloy[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2011, 24(5): 681–686.
- [3] 高英俊, 黄创高, 莫其逢. Al-Li 合金时效初期的价键分析[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1069–1074.
- GUO Ying-jun, HUANG Chuang-gao, MO Qi-feng. Calculation on valence electronic structures of Al-Li alloy under earlier aging condition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1069–1074.
- [4] CHENG Y L, XUE Z G, WANG Q, WU X Q, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy[J]. Electrochimica Acta, 2013, 107: 358–378.
- [5] MELHEM A, HENRION G, CZERWIEC T, BRIANÇON J L, DUCHANOY T, BROCHARD F, BELMONTE T. Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(S): s133–s136.
- [6] XU F T, XIA Y, LI G. The mechanism of PEO process on Al-Si alloys with the bulk primary silicon[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(23): 9531–9538.
- [7] CHENG Y L, WU X Q, XUE Z G, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217: 129–139.
- [8] MONTAZERI M, DEGHANIAN C, SHOKOUHFAR M, BARADARAN A. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(16): 7268–7275.
- [9] BARCHICHE C E, VEYS-RENAUX D, ROCCA E. A better understanding of PEO on Mg alloys by using a simple galvanostatic electrical regime in a KOH-KF- Na_3PO_4 electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(17/18): 4243–4248.
- [10] CAKMAK E, TEKIN K C, MALAYOGLU U, SHRESTHA S. The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(8): 1305–1313.
- [11] CHENG Y L, WU F, DONG J L, WU X Q, XUE Z G, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E. Comparison of plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in silicate- and aluminate-based electrolytes and wear properties of the resulting coatings[J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 25–32.
- [12] CHENG Y L, WU F, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on zircaloy-2[J]. Corrosion Science, 2012, 59: 307–315.
- [13] XUE W B, ZHU Q Z, JIN Q, HUA M. Characterization of

- ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(2/3): 656–660.
- [14] VOEVODIN A A, YEROKHIN A L, LYUBIMOV V V, DONLEY M S, ZABINSKI J S. 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.
- [15] LUKIYANCHUK I V, RUDNEV V S, KURYAVYI V G, BOGUTA D L, BULANOVA S B, GORDIENKO P S. Surface morphology, composition and thermal behavior of tungstencontaining anodic spark coatings on aluminium alloy[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 446(1): 54–60.
- [16] RAMA KRISHNA L, SOMARAJU K R C, SUNDARARAJAN G. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163/164: 484–490.
- [17] CURRAN J A, CLYNE T W. The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 199(2/3): 177–183.
- [18] PARFENOV E V, YEROKHIN A L, MATTHEWS A. Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(21): 8661–8670.
- [19] MONFORT F, BERKANI A, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E, HABAZAKI H, SHIMIZU K. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(2): 672–693.
- [20] 刘一洋, 赵志龙, 阎光明, 侯军占. 铝锂合金微弧氧化陶瓷膜层特性的研究[J]. *电镀与环保*, 2007, 27(2): 25–27.
- LIU Yi-yang, ZHAO Zhi-long, YAN Guang-ming, HOU Jun-zhan. Properties research of ceramic coating on Al-Li alloy by microarc oxidation[J]. *Electroplating and Pollution Control*, 2007, 27(2): 25–27.
- [21] 薛志刚, 程英亮, 吴湘权, 吴有伍, 李劲风. 2A97 铝锂合金等离子电解氧化膜的制备和耐蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 1914–1922.
- XUE Zhi-gang, CHENG Ying-liang, WU Xiang-quan, WU You-wu, LI Jing-feng. Preparation and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on 2A97 aluminium lithium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 1914–1922.
- [22] MARTINI C, CESCHINI L, TARTERINI F, PAILLARD J M, CURRAN J A. PEO layers obtained from mixed aluminate-phosphate baths on Ti-6Al-4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat[J]. *Wear*, 2010, 269(11/12): 747–756.
- [23] STOJADINOVIC S, VASILIC R, BELCA I, PETKOVIC M, KASALICA B, NEDIC Z, ZEKOVIC L J. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3258–3265.
- [24] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O, YEROKHIN A, MATTHEWS A. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(6): 1659–1667.
- [25] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, MATTHEWS A, DOWEY S J. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122(2/3): 73–93.
- [26] HUSSEIN R O, NORTHWOOD D O, SU J F, NIE X. A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 215: 421–430.
- [27] KHAN R H U, YEROKHIN A, LI X, DONG H. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(6): 1679–1688.

(编辑 李艳红)