



铝合金黑色微弧氧化陶瓷膜的生长过程

鲁 成^{1,2}, 王 青¹, 梁 军², 李青彪², 彭振军², 刘百幸²

(1. 兰州理工大学 理学院, 兰州 730050;

2. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 采用微弧氧化(MAO)技术, 通过在硅酸盐电解液中加入 NH_4VO_3 , 在铝合金表面制备黑色陶瓷膜。利用分光光度计、热震试验评价黑色膜层的光吸收性能以及与铝合金基体的结合状况, 采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)研究黑色膜层的生长过程。结果表明: 黑色微弧氧化膜层具有优异的吸光性能, 但抗热震性能较差, 表层易发生剥落。黑色膜层的生长过程可分为两个阶段: 前期以基体的氧化为主, 得到的膜层颜色较浅, 与基体结合紧密; 而后期以电解液中化合物的沉积为主, 膜层颜色加深, 并与前期生长的膜层发生分层, 导致膜层的结合力变差。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 黑色陶瓷膜; 生长过程

中图分类号: TG 174.4; TG 177

文献标志码: A

Forming process of black micro-arc oxidation coatings on aluminium alloys

LU Cheng^{1,2}, WANG Qing¹, LIANG Jun², LI Qing-biao², PENG Zhen-jun², LIU Bai-xing²

(1. School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The black ceramic coatings were prepared on Al alloys by micro-arc oxidation (MAO) in silicate electrolyte containing NH_4VO_3 . The optical property and adhesion strength of the coatings were studied by spectrophotometer and thermal shock test. The forming process of the coatings was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The results show that the black ceramic coatings have high light absorbance, but poor adhesion strength, the surface layer is easy to peel off. The forming process of black PEO coatings can be divided into two phases. At first, the oxidation of substrate plays a predominant role, forming a thin layer of alumina which appears gray and adheres well to the substrate. And then, the compound deposition in the electrolyte play a leading role. The color of coating is further deepen, and the delamination is occurred with the previous coating, which leading to deterioration of adhesion.

Key words: aluminium alloy; micro-arc oxidation; black ceramic coating; forming process

铝及其合金因具有密度小、比强度高、易加工成型和导电(热)性好等优点,使其成为轻量化制造的主要材料,然而,铝及其合金本身颜色单一,在一些特殊的领域限制了其更广泛的应用^[1-4]。铝合金表面的黑色

防护膜层由于具有较高的光吸收率和红外辐射能力,使其在航空航天、汽车工业、光学器件、建筑与装饰等多个领域具有广泛的应用。传统的黑色膜层着色工艺主要包括染料法^[5]、电解着色法^[6]和阳极氧化直接着

色法^[7]等,但所得膜层都在不同程度上存在硬度低、易老化和在紫外线照射下容易变色或脱色等缺点,并且有的方法工艺复杂。微弧氧化^[8-9]是在阳极氧化的基础上发展起来的一种表面处理技术。利用微弧氧化技术可在铝及其合金表面原位生长一层陶瓷氧化膜。微弧氧化着色法由于制备工艺简单、处理效率高和污染小^[10-12],并且在铝合金上所制备的黑色陶瓷氧化膜具有耐磨、耐高温和耐老化等特点^[13],已成为铝及其合金表面着色技术的研究热点。

目前,铝合金表面黑色微弧氧化膜的制备主要是通过向电解液中添加着色剂而获得。例如,LI等^[14]通过在 Na_3PO_4 电解液体系中加入一定量的 NH_4VO_3 和 Na_2WO_4 以及霍珍珍等^[15]通过在 Na_2SiO_3 和 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 电解液体系中加入 NH_4VO_3 分别制备得到了黑色微弧氧化陶瓷膜,而膜层的黑色主要是由其中以非晶态存在的 V_2O_5 和 WO_3 导致。虽然,目前已报道多种制备黑色微弧氧化膜的方法^[16-18],但在实际应用中发现,这些黑色陶瓷膜与基体的结合力通常较差,在受到外力的冲击作用时容易导致膜层的脱落而褪色。因此,提高黑色微弧氧化膜与基体的结合强度是目前微弧氧化着色技术面临的一大难题。本文作者研究铝合金表面黑色微弧氧化膜的具体形成过程,通过分析膜层的结构和成分的变化,探讨导致黑色膜层结合力下降的内在因素,拟为后期着色微弧氧化膜的进一步优化提供一定的实验基础和理论依据。

1 实验

1.1 膜层制备

试样选用尺寸为 $39\text{ mm}\times 24\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的矩形2024铝合金片,成分为Si 0.5%、Fe 0.5%、Cu 3.8%、Mn 0.3%、Mg 1.2%、Cr 0.1%、Zn 0.25%、Ti 0.15%,剩余为铝(质量分数)。试样先分别用600、800、1200号砂纸打磨抛光,在丙酮里超声除油,再用去离子水清洗。微弧氧化处理所用的电解液为弱碱性的硅酸盐和磷酸盐的混合溶液,其主要成份为 Na_2SiO_3 20 g/L、 Na_3PO_4 12.5 g/L、KOH 3 g/L和 NH_4VO_3 8 g/L,处理过程中电解液的温度由冷却系统控制在 30°C 以下。微弧氧化处理采用功率为20 kW双极性脉冲电源,频率为150 Hz。实验过程在恒流模式下进行,工作电流密度为 8 A/dm^2 ,负压固定为60 V。为了研究黑色微弧氧化膜层的生长过程,分别在40 s、50 s、1 min、2 min、5 min、10 min和15 min的处理时间下制备了一系列

的膜层。

1.2 膜层特性表征

采用Lambda 900型紫外可见分光光度计测量了微弧氧化处理15 min所得黑色陶瓷膜层的吸光比。利用热震试验评价了黑色膜层的结合状况,实验过程中先将样品加热到 600°C 并维持5 min,然后迅速放入 20°C 以下的水中,反复多次直至膜层脱落。采用MINITEST 1100型测厚仪测量了膜层厚度,每个试样测10个点,再取其平均值。利用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察了膜层的表面形貌和截面形貌,并用能谱仪(EDS)对膜层中的元素含量及分布进行分析。为了研究黑色膜层的生长过程,在微弧氧化过程中将部分基体表面用绝缘橡胶片盖住,并用夹具固定好,从而使样品在微弧氧化处理后仍保留部分原始表面,然后利用扫描电子显微镜(SEM)对比研究了基体原始表面与膜层的截面形貌。

2 结果与分析

2.1 膜层的光吸收性能与结合状况

图1所示为微弧氧化处理15 min后得到的黑色膜层在波长200~2500 nm范围内的光吸收率。由图1可以看出,黑色膜层在整个测试波长范围内光吸收比均达到75%以上,光吸收率较高,其中在波长为200~800 nm的紫外-可见光范围内的光吸收比超过90%,在波长为400 nm左右光吸收比达到95%。上述结果表明,微弧氧化处理15 min所得的膜层黑度较高,对光线具有良好的吸收性能。

图2所示为黑色膜层热震脱落的过程。从图2可以看出,黑色膜层在3次热震后便开始在样品边缘出

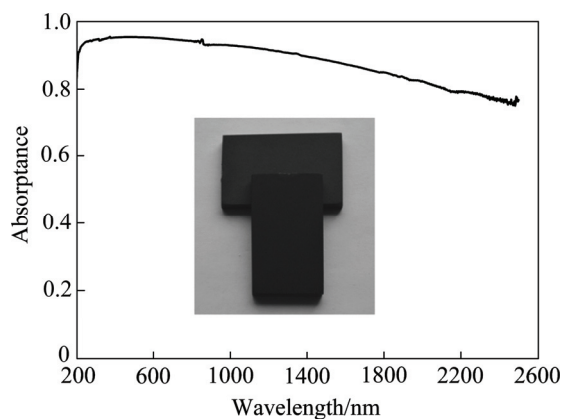


图1 微弧氧化处理15 min所得膜层的光吸收率曲线

Fig. 1 Light absorbance curve of coating treated by micro-arc oxidation for 15 min

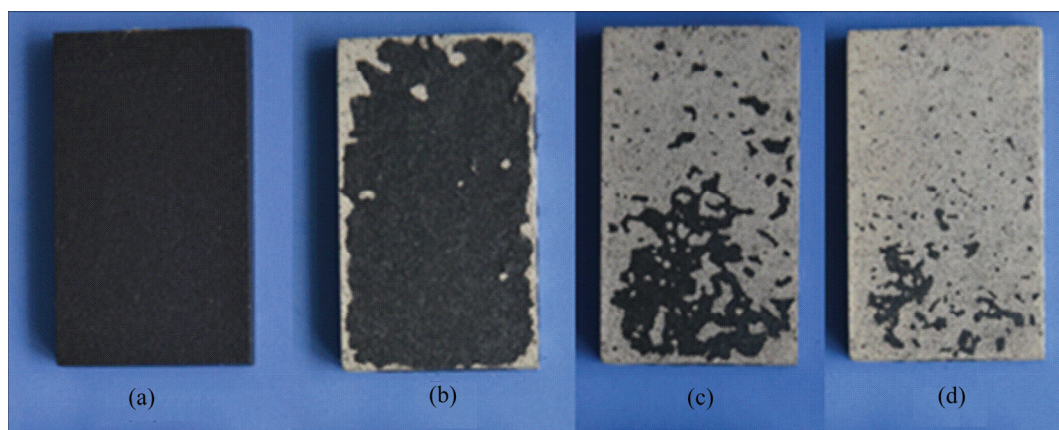


图 2 在 15 min 的条件下制备的黑色微弧氧化膜初始以及经过 3、6 和 9 次热震实验后黑色膜层的宏观照片

Fig. 2 Optical photos of black PEO coating deposited for 15 min(a) and coatings after 3(b), 6(c) and 9(d) cycles thermal shock tests

现了明显的块状脱落，露出一层灰白色的内表面。随着热震次数的增加，黑色膜层的脱落区域也增大，经 9 次热震后，黑色膜层基本完全脱落。对热震试验前后样品表面的厚度测试发现，膜层的平均厚度由 $35.7\ \mu\text{m}$ 变为 $8.1\ \mu\text{m}$ ，说明灰白色内表面不是铝合金基体，而是一层未发生脱落的微弧氧化膜层。因此，膜层从内到外并不是一个连续的整体，而是具有分层结构。

2.2 膜层的生长过程分析

图 3 所示为阳极电压和膜层厚度与反应时间的变化关系曲线。图 4 所示为不同时间下膜层宏观形貌。由图 3 可看出，在恒流条件下，膜层在反应初始阶段 (5 min 内) 电压随着反应时间的增加迅速升高，由 300 V 升高至 480 V，同时膜层厚度的增加也较快。反应 5 min 之后，电压升高的程度减小并最终趋于稳定，膜层厚度的增加变缓。由图 4 可看出，膜层的颜色随反应时间的增加逐渐加深，当反应至 5 min 时，膜层颜色基本变为纯黑色。

图 5 所示为不同时间下微弧氧化膜层的表面微观形貌。从图 5(a) 可以看出，反应 40 s 所得膜层的表面平整，放电微孔直径很小且分布密集均匀。反应进行至 50 s 时，可观察到膜层表面不再平整，出现少量的块状突起 (见图 5(b))。随着反应时间的继续增加，块状突起迅速增多并相互连接在一起，2 min 后，基本将表面完全覆盖，同时分布有不规则形状的凹坑。随后，膜层表面的放电微孔数量随之减少且直径随之增大 (见图 5(d))。根据上述结果可以看出，膜层表面形貌在反应时间为 50 s 左右发生了显著变化，与图 4 中样品在不同处理时间下膜层颜色明显变深的时间相一致。

进一步分析反应 50 s 后膜层的表面元素分布情况，其结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出，除少部分凹陷孔洞外，O 元素和 V 元素在膜层中的分布较为均匀，Al 元素和 Si 元素在膜层中较平整区域的含量比较均匀，在两侧块状突起区域 Al 元素的含量较低，中间平整区域含量较高，而 Si 元素的分布则与 Al 元素的正好相反。这一结果表明：平整区域的膜层主要是由铝基体自身的氧化过程而形成的，同时，伴随有少量电解液中化合物 (SiO_3^{2-} 和 VO_3^-) 的沉积，而块状突起区域的膜层则主要为电解液中的化合物参与微弧氧化反应，其成分以 Si 元素和 V 元素为主。

图 7 所示为反应 15 min 制备的黑色微弧氧化膜层的表面和截面形貌以及截面元素分布。从图 7(a) 中可以看出，膜层表面随机分布有微弧放电残留的微孔，微孔大小不一，直径在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间，同时，在较大微孔的周围存在有微裂纹。从图 7(b) 的截面形貌可以

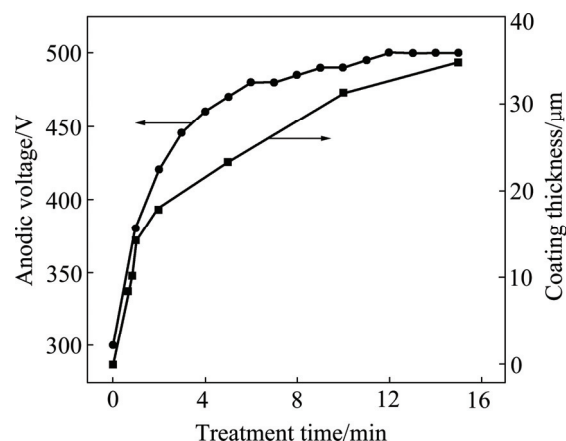


图 3 阳极电压和膜层厚度随反应时间的变化曲线

Fig. 3 Changing curves of anodic voltage and coating thickness with treatment time

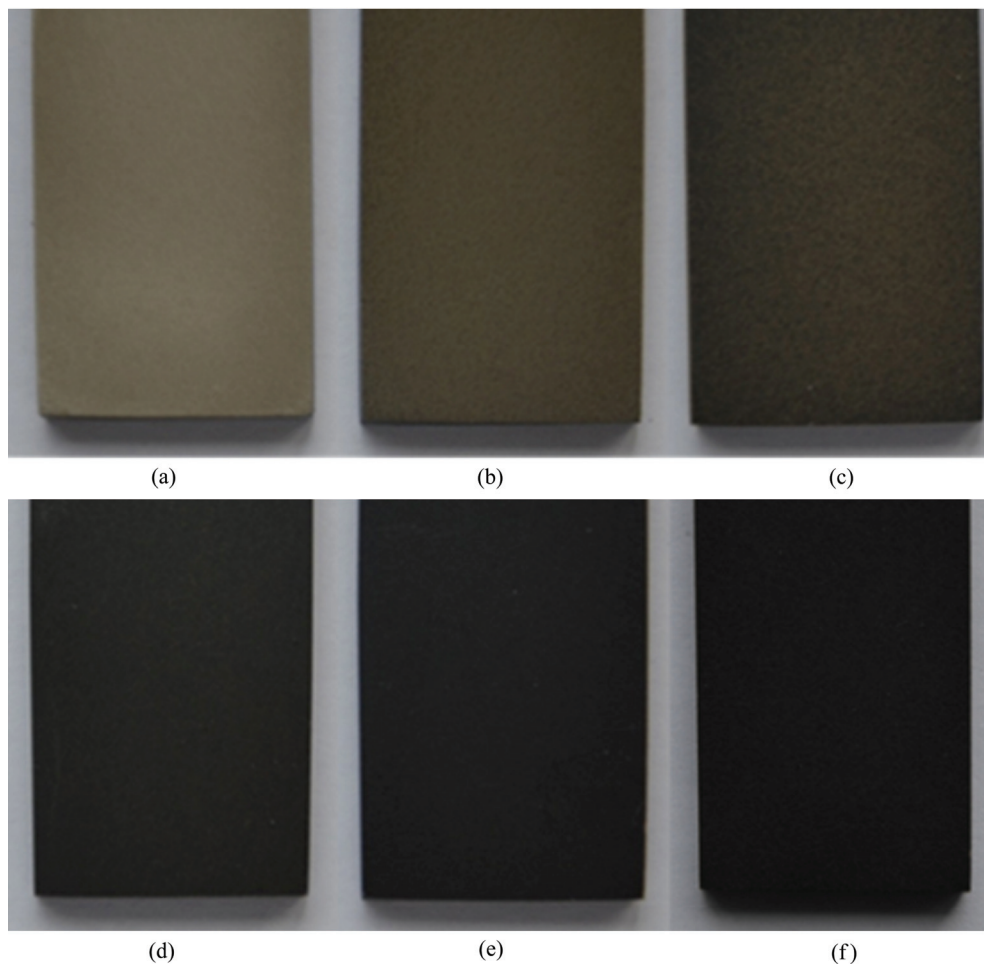


图 4 不同处理时间下膜层的宏观形貌

Fig. 4 Macrophenologies of coatings after different treating time: (a) 40 s; (b) 50 s; (c) 1 min; (d) 2 min; (e) 5 min; (f) 10 min

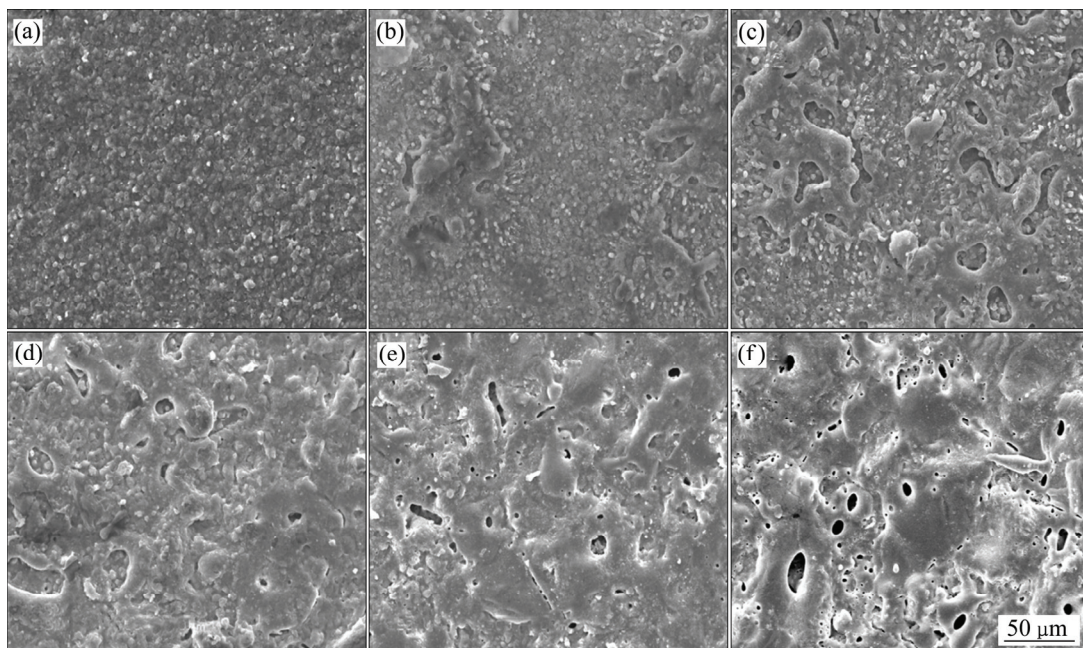


图 5 不同反应时间下膜层的微观形貌

Fig. 5 Microphenologies of oxide coatings on substrate after different time: (a) 40 s; (b) 50 s; (c) 1 min; (d) 2 min; (e) 5 min; (f) 10 min

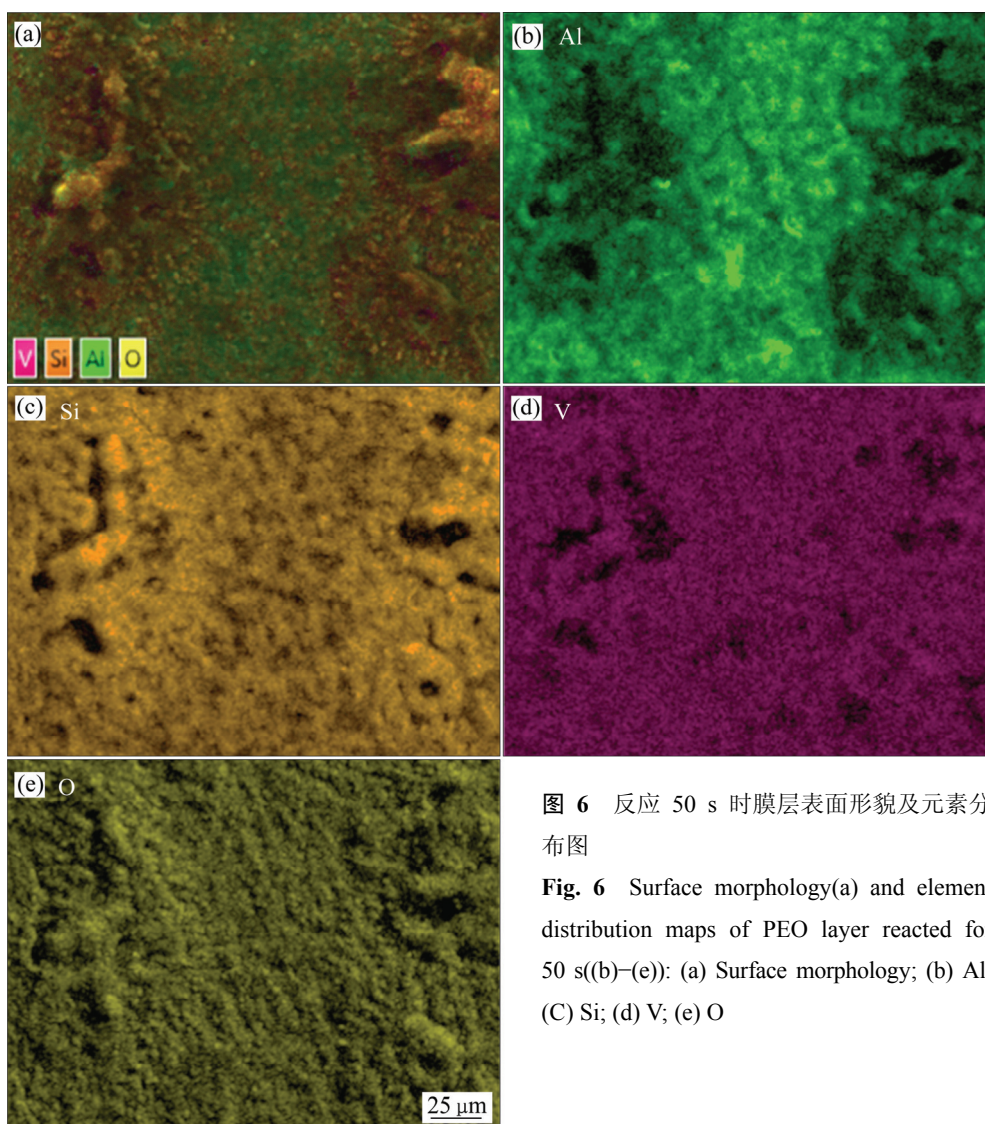


图 6 反应 50 s 时膜层表面形貌及元素分布图

Fig. 6 Surface morphology(a) and element distribution maps of PEO layer reacted for 50 s((b)–(e)): (a) Surface morphology; (b) Al; (c) Si; (d) V; (e) O

看出,膜层整体厚度较均匀,存在少量的微孔。膜层与基体结合紧密,没有明显的裂纹,但在靠近基体的膜层内部,可观察到少量不连续分布的较大孔洞。这些孔洞分布的位置大致将膜层分成了两部分,靠近基体部分的内层平均厚度约为 $9\ \mu\text{m}$,而外层的平均厚度约为 $25\ \mu\text{m}$ 。通过截面元素分布图可以看出,内层 Al 元素含量相对较高, Si 元素及 V 元素含量很低。在内层与外层交界处 Al 元素含量迅速降低,出现断层,而 Si 元素及 V 元素含量此时迅速升高, O 元素分布较为均匀,并没有在内外层交界处出现断层。结合之前的分析结果可以初步判断,分布在膜层内部的孔洞及 Al 元素的断层分布与膜层生长过程中出现的不规则凹坑有关,并使膜层结构出现了分层。

图 8 所示为基体的原始表面以及在 15 min 条件下制备的黑色微弧氧化膜层热震后的截面形貌(图中虚线的左侧未反应部分基底的水平延长线)。从图 8(a)可

以看出,热震试验前的膜层相对于基体的原始表面可分为两部分:下部分为向基体内生长的膜层,其厚度较小,约为 $8\ \mu\text{m}$,上部分为向外生长的膜层,其厚度较大,约为 $26\ \mu\text{m}$ 。从图 8(b)可以看出,热震试验后,相对于基体的原始表面向外生长膜层基本完全脱落,但向内生长的膜层仍与基底结合良好(下部分),其厚度为 $8\ \mu\text{m}$ 左右。图 9 所示为样品经 9 次热震试验后的表面形貌及元素分布情况。结果显示,热震试验后的表面与微弧氧化处理 50 s 时的膜层表面相似,分布有大量的放电微孔,相应 Al 元素的含量较高,同时,也存在少量的块状突起,并且 Si 元素和 V 元素的含量较高。

基于以上结果可以推断出,黑色微弧氧化陶瓷膜层的生长过程大致分为两个阶段,其示意图如图 10 所示。反应初始阶段,随着微弧放电火花的产生,铝合金基体被快速氧化并从放电通道中喷射出来,同时

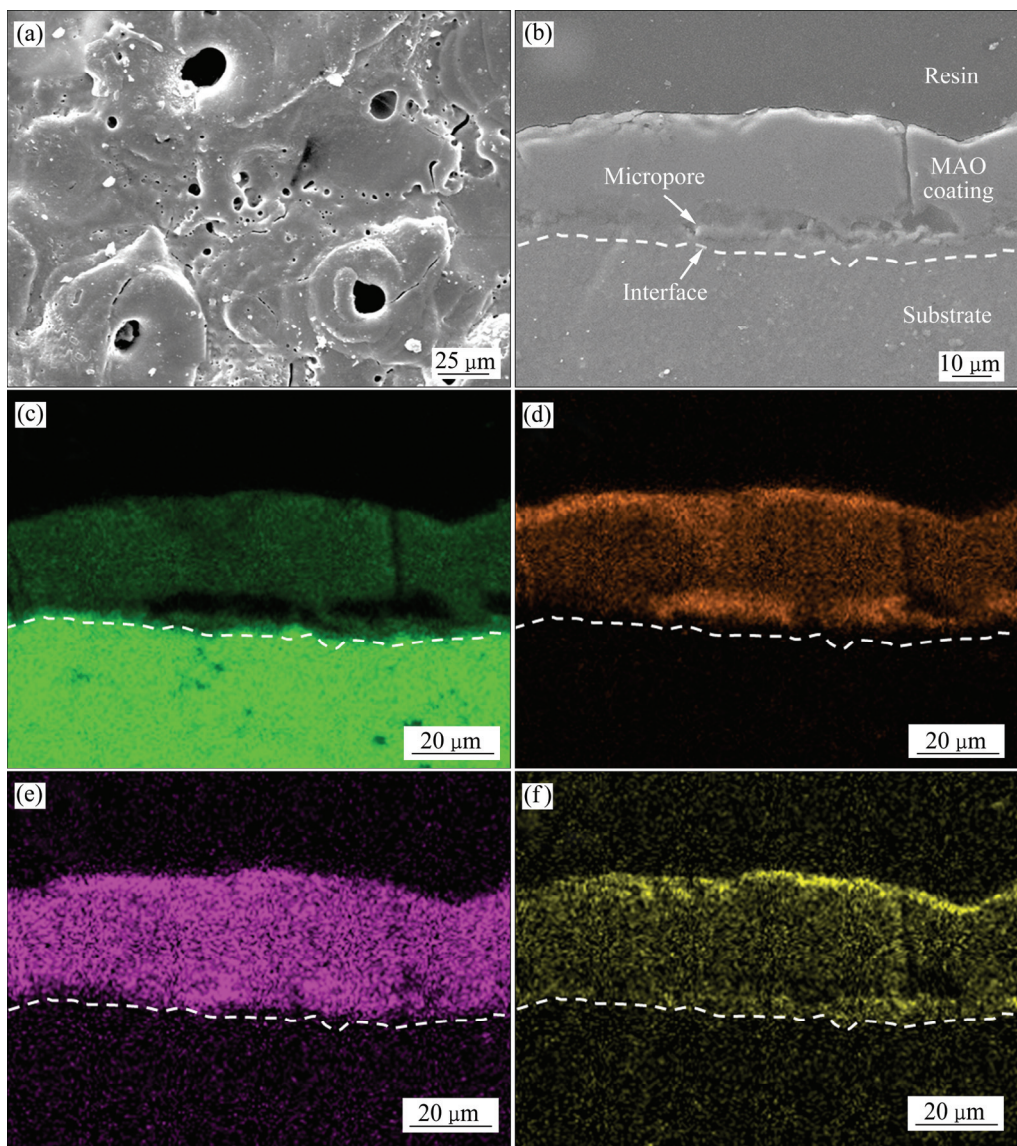


图 7 反应 15 min 后黑色膜层的表面和截面形貌以及截面元素分布图

Fig. 7 Surface(a) and cross-section(b) morphologies of ceramic coatings formed for 15min and its element distribution maps of Al(c), Si(d), V(e), O(f)

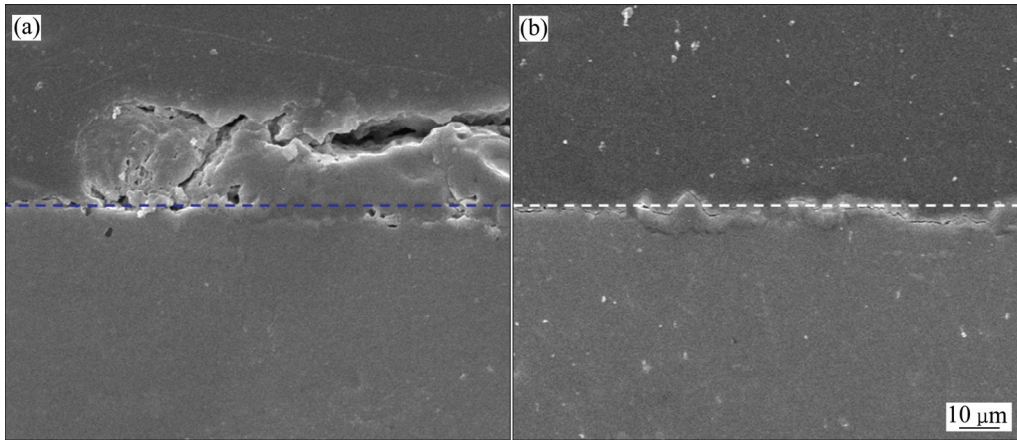


图 8 铝合金基体的原始表面和黑色微弧氧化膜膜层经过 9 次热震后的截面形貌对比

Fig. 8 Comparison between original surface of Al alloy matrix(a) and cross-section morphologies of black PEO coating after 9 cycles of thermal shock tests(b)

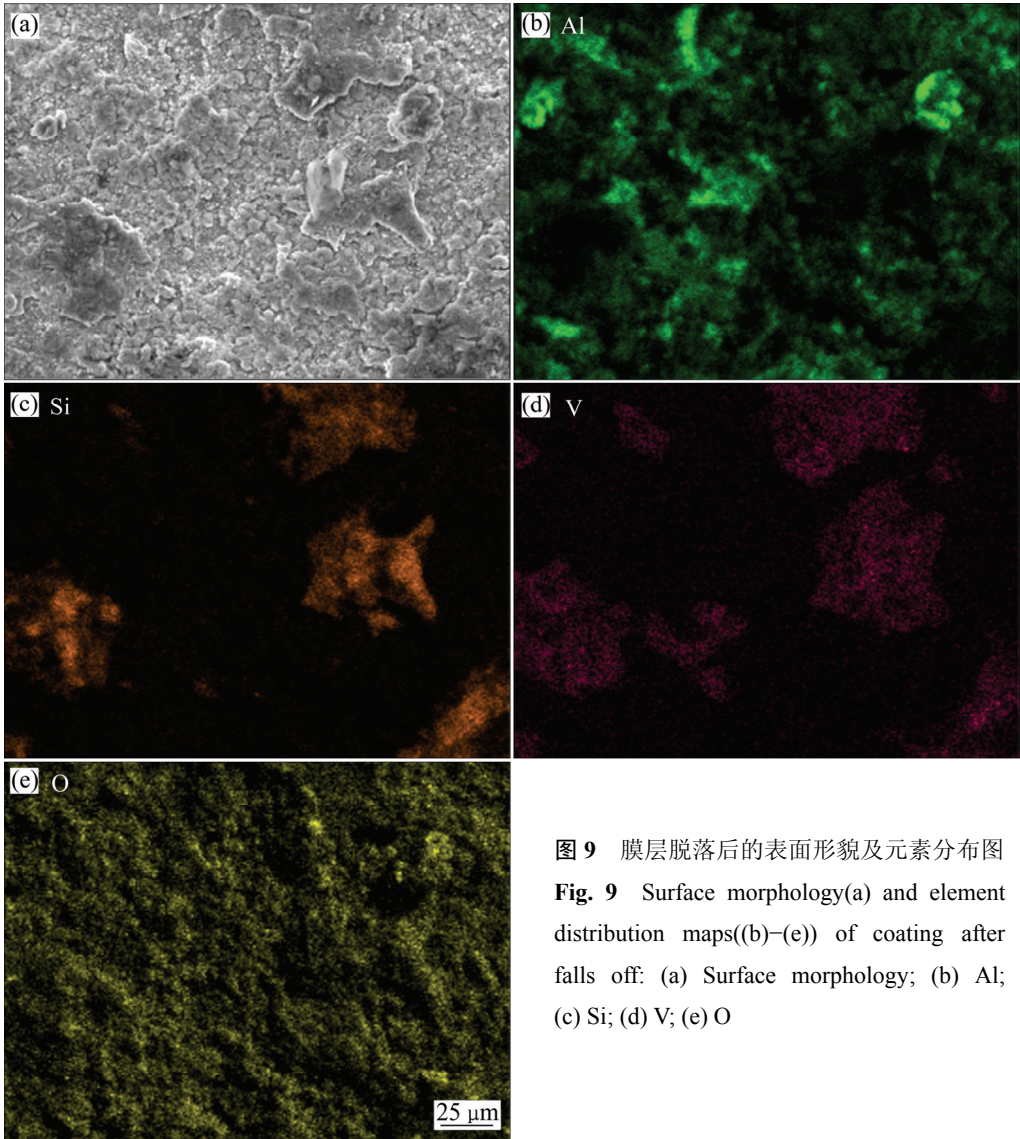


图 9 膜层脱落后的表面形貌及元素分布图
Fig. 9 Surface morphology(a) and element distribution maps((b)–(e)) of coating after falls off: (a) Surface morphology; (b) Al; (c) Si; (d) V; (e) O

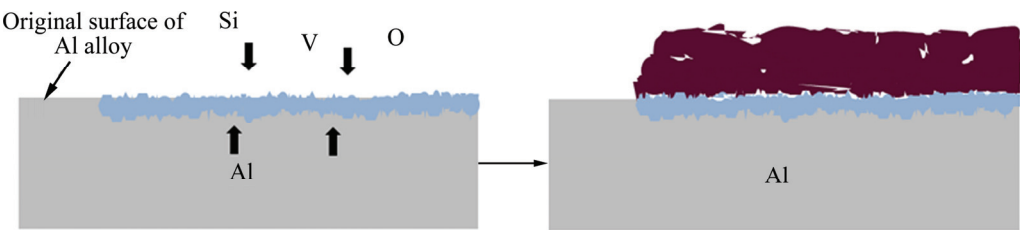


图 10 黑色微弧氧化陶瓷膜层的生长过程机理图
Fig. 10 Schematic diagrams for growth mechanism of black MAO ceramic coatings

电解液中的 SiO_3^{2-} 和 VO_3^- 少量扩散进入放电通道参与反应形成高温熔融物，在电解液的冷却作用下迅速凝结成陶瓷膜层。此时的膜层主要由铝的氧化物构成，含有少量硅和钒的氧化物，且膜层以向基体内部生长为主。随着反应的进行，膜层厚度不断增加，被放电

火花击穿的难度增大，放电通道的数量减少，铝合金基体发生氧化的程度减弱，而电解液中的 SiO_3^{2-} 和 VO_3^- 开始大量参与反应形成氧化物并沉积到初始阶段形成的膜层表面，使膜层厚度继续增加。很明显，这种情况下得到的膜层主要由硅和钒的氧化物组成，

且膜层的生长以向外部增厚为主。正是由于这样的生长过程,使最终得到的黑色膜层产生了结构和颜色上的分层,以硅和钒的氧化物为主的黑色部分是外层,以铝的氧化物为主的灰白色部分是内层。黑色外层在热冲击的作用下容易发生脱落而露出灰白色内层。

3 结论

1) 在硅酸钠和磷酸钠的混合电解液中,通过加入偏钒酸铵制备了黑色微弧氧化膜层。黑色膜层具有优异的光吸收性能,但附着力较差,在热冲击作用下易发生脱落。

2) 黑色氧化膜的生长包括两个不同的阶段:初始阶段氧化膜的生长以铝合金基体的氧化为主,膜层颜色较浅且与基体的结合力较好;而后期氧化膜层的生长以电解液中化合物的沉积为主,膜层颜色较深,并与前期生长的膜层发生分层。膜层结构上的分层是其在热震实验中容易发生脱落的原因。

REFERENCES

- [1] HU C J, HSIEH M H. Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO_2 particles in microarc oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 275–283.
- [2] 王晓芳,李卫平,刘慧丛,朱立群. 锆溶胶对铝合金微弧氧化过程的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(1): 56–62.
WANG Xiao-fang, LI Wei-ping, LIU Hui-cong, ZHU Li-qun. Influence of zirconia sol on microarc oxidation process of aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(1): 56–62.
- [3] LIU Gang, LI Guo-dong, CAI An-hui, CHEN Zhao-ke. The influence of strontium addition on wear properties of Al-20 wt% Si alloys under dry reciprocating sliding condition[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(1): 121–126.
- [4] 蒋百灵,白力静,蒋永锋. 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.
JIANG Bai-ling, BAI Li-jing, JIANG Yong-feng. Growth of alumina ceramic coatings on aluminum matrix material surface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 186–189.
- [5] 郝建民,魏小旂,陈永楠,陈宏. 1060 铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜显色特性及着色机理[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 44–49.
HAO Jian-min, WEI Xiao-yi, CHEN Yong-nan, CHEN Hong. Color characteristic and formation mechanism of black ceramic coating by micro arc oxidation on 1060 aluminum alloy[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 44–49.
- [6] 温鸣,武建军,范永哲. 有色金属表面技术着色技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 11–14.
WEN Ming, WU Jian-jun, FAN Yong-zhe. Coloring technology of non-ferrous metal surface[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 11–14.
- [7] 李慕勤,李俊刚,吕迎. 材料表面工程技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 193–201, 131–133.
LI Mu-qin, LI Jun-gang, LÜ Ying. Engineering technology of surface materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 193–201, 131–133.
- [8] WANG K, KOO B H, LEE C G, KIM Y J, LEE S H, BYON E. Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(4): 866–870.
- [9] ARRABAL R, MOHEDANO M, MATYKINA E, PARDO A, MINGO B, MERINO M C. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated $\alpha-Al_2O_3$ particles[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 269: 64–73.
- [10] 张文凡,胡正前,马晋,邱春伟. 硬铝合金表面微弧氧化着色工艺研究[J]. *电镀与精饰*, 2009, 31(1): 9–12.
ZHANG Wen-fan, HU Zheng-qian, MA Jin, KUANG Chun-wei. Study on microarc oxidation coloring of hard aluminium alloy surface[J]. *Plating and Finishing*, 2009, 31(1): 9–12.
- [11] 黄浩,邹洪流,胡正前. 铝合金微等离子体氧化着色工艺研究[J]. *有色金属加工*, 2008, 37(4): 40–42.
HUANG Hao, ZOU Hong-liu, HU Zheng-qian. A study of micro-plasma oxidation pigmenting technology of aluminum alloy[J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2008, 37(4): 40–42.
- [12] 葛延峰,蒋百灵,时惠英. 硅酸钠浓度对铝合金微弧氧化起弧过程能量消耗的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 950–956.
GE Yan-feng, JIANG Bai-ling, SHI Hui-ying. Effect of Na_2SiO_3 concentration on energy consumption during arcing process of micro-arc oxidation on aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 950–956.
- [13] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 111–119.
- [14] LI Kang, LI Wen-fang, ZHANG Guo-ge, GUO Ping. Preparation of black PEO layers on Al-Si alloy and the colorizing analysis[J]. *Vacuum*, 2015, 111: 131–136.
- [15] 霍珍珍,郭锋,刘亮,陈卫东. 铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜着色机理[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(增刊II): 158–161.

- HUO Zhen-zhen, GUO Feng, LIU Liang, CHEN Wei-dong. Coloring mechanism of micro-arc oxidation ceramic black coating on aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(Supplement II): 158–161.
- [16] 张 汀, 袁 航, 颜余仁, 周 瑜, 马 李. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的组织与性能研究[J]. 科学技术与工程, 2011, 11(1): 154–158.
- ZHANG Ting, YUAN Hang, YAN Yu-ren, ZHOU Yu, MA Li. Microstructure and properties of ceramic coating by microarc oxidation on aluminum alloy[J]. Science Technology and Engineering, 2011, 11(1): 154–158.
- [17] 梁 戈, 赵仁兵, 蒋百灵. 电解液参数对铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 91–94.
- LIANG Ge, ZHAO Ren-bing, JIANG Bai-ling. Effects of electrolyte parameters on black ceramic coatings prepared by micro-arc oxidation of aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(5): 91–94.
- [18] 杜克勤, 寇 瑾, 严川伟. 黑色微弧氧化陶瓷膜的制备及其性能研究[J]. 材料保护, 2003, 36(6): 27–29.
- DU Ke-qin, KOU Jin, YAN Chuan-wei. Preparing and properties of black ceramic coatings by micro-arc oxidation[J]. Materials Protection, 2003, 36(6): 27–29.

(编辑 李艳红)