

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0491-05

ZL 系列铸铝合金的微弧氧化^①

罗胜联, 周海晖, 陈金华, 旷亚非

(湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

[摘要] 对含硅量为 8%~12% 的 ZL 系列铸铝合金的微弧氧化工艺条件、膜层结构以及成膜过程进行了研究。结果表明: 采用不对称交变电压和在以硅酸钠为主要成分的复合电解液体系中, 铸铝合金表面可获得一层性能优异的微弧氧化膜层。电子能谱(EDS)和 X 射线衍射(XRD)分析结果表明微弧氧化膜主要由 Al, Si 和 O 元素组成, 膜的相结构主要为 η - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 和 SiO_2 , 并含有 γ - Al_2O_3 和 Mg, W, Cu 等元素的氧化物。扫描电镜(SEM)分析表明微弧氧化膜由致密层(内层)和疏松层(外层)构成, 疏松层表面存在许多气孔, 而致密层完整光滑, 具有较高的显微硬度和优异的耐磨耐蚀性能。

[关键词] 铸铝合金; 微弧氧化; 膜层性能

[中图分类号] TG 174.451

[文献标识码] A

微弧氧化技术是铝及其合金材料的一种表面处理技术^[1~3]。通过微弧氧化, 铝表面可形成一层以 α - Al_2O_3 为主要成分的陶瓷氧化膜, 从而大幅度提高铝表面的耐磨、耐蚀、绝缘和抗高温氧化性能, 延长其使用寿命, 拓展其应用领域。有研究结果表明^[4, 5], 铝合金的元素组成和含量对其微弧氧化工艺、膜层组成和结构等性能有强烈的影响, Cu 和 Mg 等合金元素可促进微弧氧化, 而 Si 则有碍铝的微弧氧化。特别是对于高硅铸铝合金($\text{Si} \geq 10\%$), 由于 Si 元素含量增高时, 合金中 Si 相数量增多, 使得其微弧氧化工艺难以实现。有关铸铝合金的微弧氧化研究也鲜见文献报道, 因此本文作者对工业中广泛使用的 ZL 系列铸铝合金材料的微弧氧化进行了研究, 这一工作有着较重要的理论意义和应用价值。

1 实验

实验材料为 ZL108, ZL109 和 ZL110 铸铝合金(东风汽车公司提供), 其化学组成为(质量分数, %): Si: 8.0~13.0, Cu: 0.5~1.5, Mg: 0.8~1.3, Ni: 0.8~1.5, Al: 余量。

试样切割成边长为 20 mm 的正六边形, 厚度为 6 mm; 经 0~5[#] 金相砂纸逐级打磨, 无水乙醇、丙酮清洗后, 进入氧化槽氧化。氧化电压为不对称交流电, 氧化电流密度为 35 A/dm²。电解液由去离子

水配制, 除水玻璃为工业试剂外, 其它试验用化学试剂均为分析纯。槽液温度由循环冷却水控制在 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

采用 7503 涡流测厚仪(厦门第二电子仪器厂)和 HX-1000 显微硬度仪(上海第二光学仪器厂)测定膜层厚度和硬度; 采用 Vantage 4105(NORAN 公司)电子能谱仪分析膜层元素组成; 采用 Siemens D500 全自动 X 射线衍射仪分析膜层结构与组成; 采用 JSM-5600LV 型扫描电镜分析膜层表面及截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 微弧氧化工艺及膜层制备

铝的微弧氧化是在常规阳极氧化、成膜的基础上, 通过高电压大电流的作用, 使常规氧化膜被击穿产生弧光放电, 由于等离子体弧光放电产生的瞬间高温($\geq 2000^\circ\text{C}$), 使初始生成的无定形铝常规氧化膜发生相转化, 成为以 α - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 为主的陶瓷氧化物膜。因此要对铸铝合金进行微弧氧化, 首先须寻找合适的电解液体系, 使其表面能预先形成常规氧化膜。研究结果表明, 本实验条件下 ZL 系列铸铝合金在硼酸盐, 铝酸盐, 磷酸盐等一些常用微弧氧化电解液体系均不能正常成膜和发生微弧氧化, 这是因为铸铝合金中硅含量太高且分布不均匀, 在一般的电解液中难以形成连续的氧化膜,

① [基金项目] 机械工业发展基金资助项目(97JA0504); 湖南省自然科学基金(00JJY2086)资助项目

[收稿日期] 2001-07-27; [修订日期] 2001-09-26

[作者简介] 罗胜联(1962-), 男, 副教授, 硕士。

在高电压的作用下,易产生局部溶解而难以起弧放电。Skeldon 的研究表明^[6], SiO_3^{2-} 阴离子在铝的阳极氧化中具有很强的界面吸附能力和结合成膜能力;本研究也证明 ZL 系列铸铝合金在硅酸盐溶液中可进行常规的阳极化处理。因而选择硅酸盐为微弧氧化的基础电解液。经正交试验确定 ZL 系列铸铝金属微弧氧化电解液组成为:水玻璃 4~6 mL/L, Na_2WO_4 2~4 g/L, 乙二胺四乙酸二钠 1~3 g/L, pH12~13(用 NaOH 调节)。采用不对称交变电^[7](正负相电压比为(2.5~3):1,幅值 160 V)进行微弧氧化,电流密度为 35 A/dm²。在 0~3 min 内,铸铝表面进行正常的阳极氧化,并伴随有大量气体析出;3 min 后表面呈现较稀疏的粉红色蠕动弧光并不断增强;至 8 min,试样表面出现密集的桔红色蠕动弧光,并伴有嗡鸣声;80 min 以后弧光逐渐减弱,直至消失,微弧氧化结束。所得膜层性能见表 1。

表 1 ZL 系列铸铝合金微弧氧化膜性能

Table 1 Properties of MAO films of ZL cast aluminum alloys

Alloy	Film thickness/ μm	HV	Appearance
ZL108	110.6	820	Uniform, small grain
ZL109	118.4	796	Uniform, small grain
ZL110	123.7	807	Uniform, small grain

2.2 微弧氧化膜的成分、形貌与结构

图 1 所示为 ZL109 铸铝合金经微弧氧化后原始表面元素组成的电子能谱图。由图 1 可知, O, Al 和 Si 为膜的主要组成元素,同时含有少量 Cu, Na, Mg 和 W。Na 和 W 来自溶液相, Cu 和 Mg 源于基体。若忽略 Cu, Na, Mg 和 W 等含量较少的元素,则 O, Al 和 Si 元素的摩尔分数分别为 63%, 21% 和 16%,膜中的 Si 含量高于基体中 Si 的含量。由此推断,在微弧氧化过程中,溶液中的 SiO_3^{2-} 阴离子已结合沉积在氧化层中。采用 EDS 对原始表面 Al 和 Si 的面元素分析表明, Al 和 Si 在膜表面均呈非均匀分布状态。图 2 所示为 ZL109 铸铝合金微弧氧化膜的原始表面和膜截面 SEM 照片。由图 2 可知,氧化膜原始表面(见图 2(a))有明显的烧结熔融痕迹,其上分布着许多直径为 1~10 μm 的小孔,这些小孔为放电通道,某些大弧点在试样的局部位置停留并产生多次放电而留下较大的气孔通道^[8]。膜截面照片显示(见图 2(b)),微弧氧化膜呈双层结构,外层疏松多孔,内层致密光滑。图 3 所示为原始表面疏松层和经砂纸磨去外部疏松层后致密层的

高倍 SEM 照片。由图 3 可知,疏松层与致密层结构存在明显差异,微弧氧化膜的高硬度高耐磨蚀性能主要基于内层致密层的性能。图 4 所示为微弧氧化膜的 XRD 图。由图 4 可知,铸铝合金微弧氧化膜的相组成非常复杂,包括铝的氧化物相, SiO_2 相, MgO , CuO 和 WO_3 相以及一些尚需证实的与基体合金元素和电解液组分相关的复杂化合物相。根据各衍射峰的累积强度值,可估算铝和硅的氧化物相占膜组分的 70% 以上。铝的氧化物中,最多的是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其次为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较少。铝的常规氧化膜为无定形氧化物,这些氧化物在 500 $^\circ\text{C}$ 时转化为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 900~1000 $^\circ\text{C}$ 时转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1200 $^\circ\text{C}$ 以上时转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。铸铝合金中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的出现,以及膜表面熔融状态形貌说明微弧氧化所产生的瞬间温度在 700~2000 $^\circ\text{C}$ 之间^[9]。膜中 WO_3 和过量 SiO_2 的存在,说明界面溶液中的电解质也参与了微弧氧化的成膜过程。由于铸铝合金微弧氧化膜中存在大量的 SiO_2 相,因而使得其表面显微硬度分布不均。其平均显微硬度值低于硬铝或纯铝微弧氧化膜的平均硬度值。

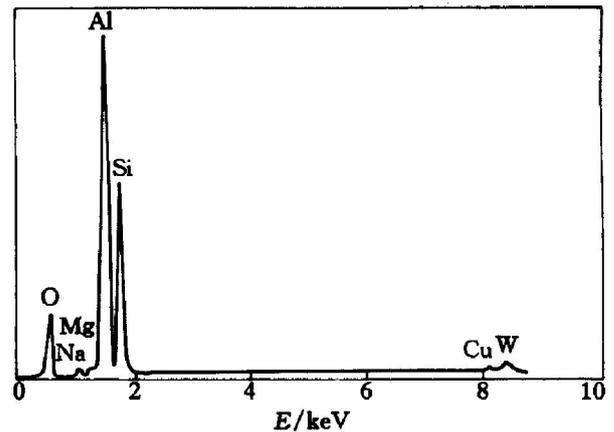


图 1 ZL109 合金微弧氧化膜原始表面组成元素的电子能谱图

Fig. 1 EDS spectrum of surface layer of ZL109 MAO film

2.3 ZL 系列铸铝合金微弧氧化膜的形成过程

图 5 所示为 ZL109 合金在微弧氧化不同阶段的表面微观形貌。图 5(a) 和 (b) 所示分别为刚出现火花放电时和微弧氧化 20 min 时的合金表面形貌。由图 5(a) 可知,试样表面刚出现火花放电时,膜表面密布许多大小均匀,平均直径约为 0.5 μm 、被电压击穿的小孔,相应的 EDS 和 XRD 分析表明,此时膜中 Si 摩尔分数仅有 6.2%,较氧化结束后低了

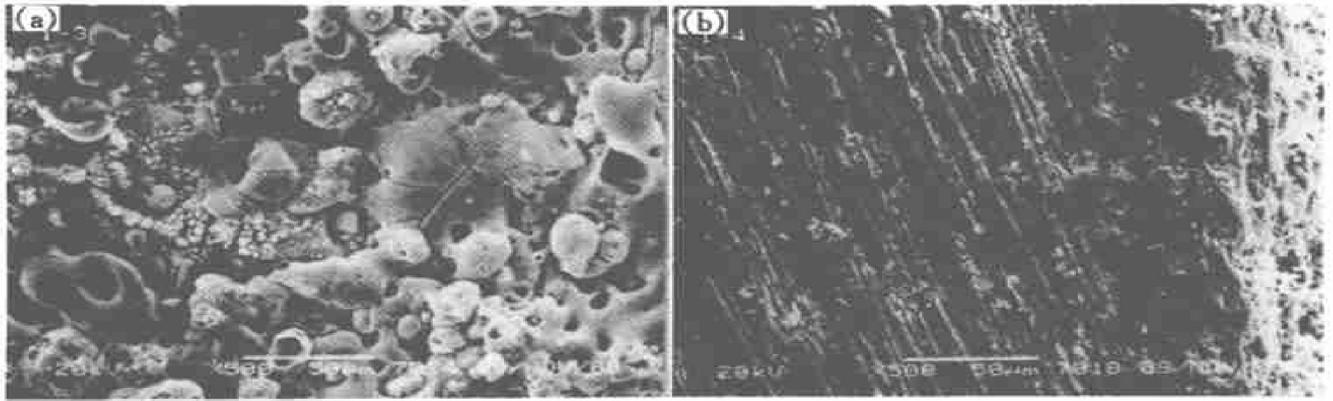


图 2 ZL109 合金微弧氧化膜原始表面和膜截面的扫描电镜图

Fig. 2 Surface (a) and cross-section (b) SEM micrographs of ZL109 MAO film

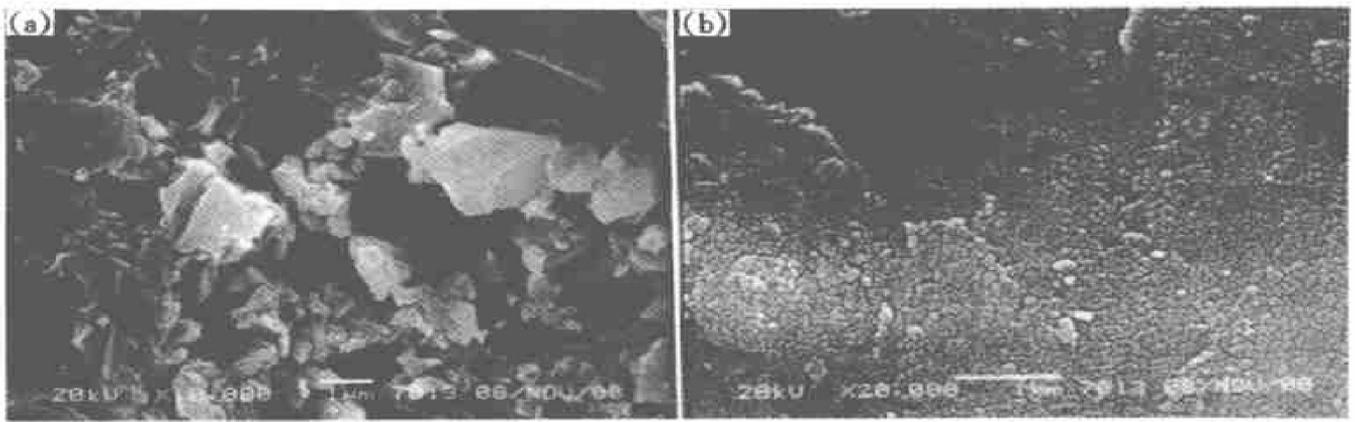


图 3 ZL109 铸铝微弧氧化膜疏松层与致密层的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of porous(a) and compact(b) layers of ZL109 MAO film

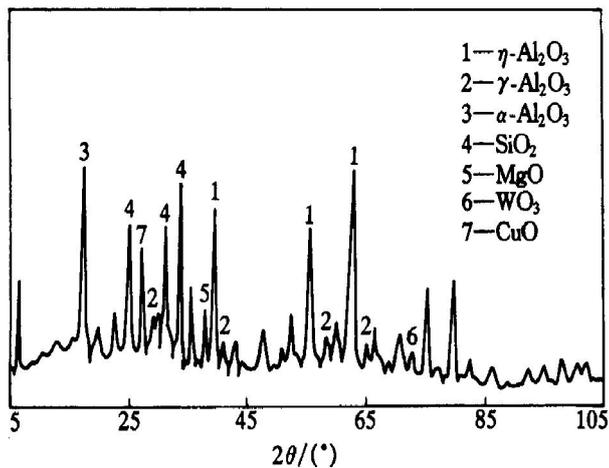


图 4 ZL109 铸铝合金微弧氧化膜的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD spectrum of ZL109 MAO film

许多; XRD 衍射峰主要为基底材料的 Al 峰, 说明此时氧化膜较薄, 为常规阳极氧化膜层。经 20 min 微弧氧化后(见图 5(b)), 膜表面孔密度降低, 但小孔直径增大, 表面有明显的小颗粒沉积层和局部熔融、凝固的痕迹。相应的 XRD 分析表明, 此时膜的主要成分为 γ - Al_2O_3 和 SiO_2 , 同时出现了少量的 η -

Al_2O_3 , 但无 α - Al_2O_3 相存在。衍射峰仍伴有较强的基底铝的衍射峰, 说明膜仍然较薄。由此可以推断, 在微弧氧化的前期阶段, 随着氧化电压的升高和等离子微弧放电的逐步加强, 铸铝表面初始形成的常规氧化膜在界面局部位置发生了熔融和相转化过程, 同时由于界面高温对表面溶液的汽化、蒸发作用, 使溶液中的 SiO_3^{2-} 等发生浓缩、凝固而沉积于膜表面。图 2(a) 所示为微弧氧化结束后(90 min)的膜表面 SEM 照片。微弧氧化结束后, 膜表面的小孔密度进一步降低, 小孔直径进一步加大, 表面留下了明显的烧结熔融痕迹并变得较为光滑, 同时膜表面还产生了许多因应力作用导致的微裂纹。相应的 XRD 分析结果表明, 此时膜的相组成主要为 η - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 和 SiO_2 , 基底 Al 的衍射峰已消失。说明此时常规氧化膜均已发生了熔融和相转化; 膜厚度测量表明, 此时疏松层已达到 $42 \mu\text{m}$, 而致密层厚度达到了 $76 \mu\text{m}$ 。综上所述, 可以认为 ZL 系列铸铝合金虽然因 Si 含量较高, 合金中存在许多硅相, 一般情况下会导致阳极氧化过程中的局部

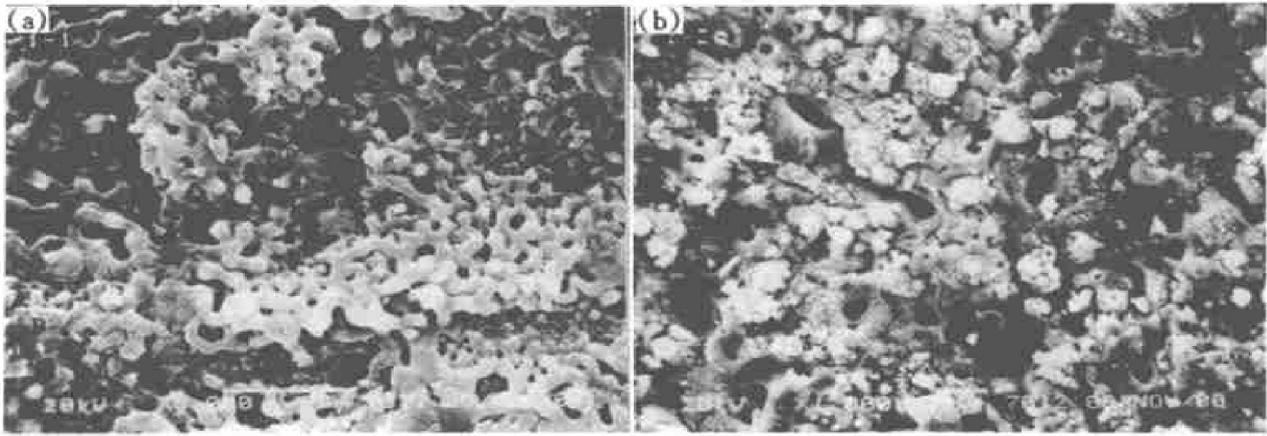


图5 微弧氧化不同阶段 ZL109 合金的表面 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of ZL109 MAO film at different oxidation stages

(a) -3 min(at the beginning of MAO process); (b) -20 min

溶解^[10]。但在以硅酸盐为基础电解质的溶液中进行微弧氧化时,由于电解液与界面的相互作用,可使硅相和合金基体同时形成致密的氧化层。其过程首先经历了常规阳极氧化阶段,所形成的氧化膜在高压交变电场的作用下产生击穿放电,由于等离子弧光产生的界面高温,使初始形成的氧化膜在局部位置发生熔融和相转化,形成以 η - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 为主要成分的氧化膜层;随着微弧氧化的不断进行,该转化膜的覆盖面不断扩大,厚度不断增加,直至覆盖整个铝基表面。当转化层达到一定厚度后,膜内场强难以再使其发生击穿放电,弧光消失,微弧氧化结束。此外由于等离子弧光产生的高温使表面液层发生气化而导致电解质的浓缩、凝聚和沉积,并覆盖于微弧氧化膜的表面而形成具有一定厚度的疏松层。

3 结论

1) ZL 系列铸铝合金在以硅酸盐为主要成分的复合电解液中,经不对称交变电压的阳极氧化,表面可形成一层性能优异的微弧氧化膜层。

2) 微弧氧化膜由表面疏松层和内层致密层构成。疏松层多孔,致密层光滑并具有较高的硬度和耐磨耐蚀性能。膜的相组成主要由 η - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 和 SiO_2 构成,并含有少量的 W, Cu 和 Mg 等金属元素的氧化物。

3) ZL 系列铸铝合金的微弧氧化经历了常规氧化膜形成的初始阶段,氧化膜被强电场击穿,产生等离子弧光放电后,在界面高温和化学、电化学反应的共同作用下,发生了熔融、相变,而形成 η -

Al_2O_3 , α - Al_2O_3 和 SiO_2 为主要成分的陶瓷氧化膜层。同时由于界面高温的作用,表面附近的溶液也发生了浓缩、脱水、凝聚沉积的物理过程,并在膜表面形成疏松的多孔层。

[REFERENCES]

- [1] Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coating by anodic spark deposition [J]. Mater & Manu Proc, 1991, 6(1): 87- 115.
- [2] Kure P, Krysmann W, Schneider H G. Application fields of ANOF layers and composites [J]. Cryst Res & Technol, 1986, 21(12): 1603- 1609.
- [3] Kure P, Krysmann W, Schreckenbach J, et al. Coloured ANOF layers on aluminum [J]. Cryst Res & Technol, 1987, 22(1): 53- 58.
- [4] Fedorov V A, Belozero V V, Velikoselikaya N D, et al. Composition and structure of the hardened surface layer on Al alloys obtained during microarc oxidation [J]. Fiz Khim Obrab Mater, 1988(4): 92- 97.
- [5] Nykyforchyn H M, Klapiv M D, Posuvailo V M. Properties of synthesized oxide ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminum alloys [J]. Surf Coat Technol, 1998, 100- 101(1- 3): 219- 221.
- [6] Skeldon P, Shimizu K, Thompon G E, et al. Selective interfacial processes and the incorporation of electrolyte species into anodic films on aluminum [J]. Phil Mag B, 1995, 74(4): 391- 400.
- [7] Timosheko A V, Opara B K, Kovalev A F. Microarc Oxidizing of D16T Al alloy in alkaline solution using an alternating current [J]. Zashch Met, 1991, 27(3): 425 - 430.
- [8] Albella J M, Montero I, Martinez-Duart J M. A theory

- of avalanche breakdown during anodic oxidation [J]. Electrochim Acta, 1987, 32(2): 255– 258.
- [9] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition [J]. J Am Ceram, 1977, 56(6): 563– 566.
- [10] Unno P, Imai K, Muramoto S. Dissolution reaction effect on porous-silicon density [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(3): 645– 648.

Microarc oxidation of ZL cast aluminum alloys

LUO Sheng-lian, ZHOU Hai-hui, CHEN Jir-hua, KUANG Ya-fei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

[Abstract] The microarc oxidation (MAO) process and the corresponding film structure and properties of ZL cast aluminum alloys containing 8% ~ 12% of Si were investigated. Using nonsymmetric AC potential source, a MAO film with good properties can be obtained on the surface of ZL alloys in mixed electrolyte solutions containing sodium silicate (Na_2SiO_3). According to the results of energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD), the elements of MAO film are Al, Si and O, and the corresponding phase structure are $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and oxides of Mg, W and Cu are also observed. Scan electron microscopy (SEM) results show that MAO film can be divided into two layers: compact(inner) and porous (outer) layers. MAO films have high hardness and excellent antiwearing and anticorrosion properties.

[Key words] cast aluminum alloy; microarc oxidation; film properties

(编辑 何学锋)