

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0519- 06

铝合金在水玻璃-KOH-NaAlO₂ 体系中的微等离子体氧化^①

姜兆华¹, 辛世刚¹, 王福平¹, 吴晓宏¹, 清水纪夫²

(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001; 2. Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Japan)

[摘 要] 研究了水玻璃-KOH-NaAlO₂ 体系对 LY12 铝合金微等离子体氧化过程的影响, 考察了不同的 NaAlO₂ 浓度下, 氧化过程电压-时间曲线的变化特点, 测定了膜层的硬度、击穿电压。运用 XRD, SEM, EPMA 研究了膜层的相组成、形貌及元素分布, 发现膜层由莫来石相和 γ -Al₂O₃ 相组成, 具有疏松层和紧密层两层结构, 铝元素含量沿着从基体到膜层的方向逐渐减少, 而硅元素含量却逐渐增加。

[关键词] 微等离子体氧化; 铝合金; 陶瓷膜; 莫来石

[中图分类号] TB174. 453

[文献标识码] A

近年来兴起了一种新型的金属表面陶瓷化技术——微等离子体氧化技术。这种技术可在铝、镁、钛、铌、锆等金属及合金表层原位生长一层陶瓷膜^[1~4], 其厚度可达 200~ 300 μm , 显微硬度高达 3000 Hv, 具有耐磨、耐腐蚀、耐高温冲击性及较高的电绝缘性。此技术具有工艺简单、效率高、无污染等特点, 可广泛应用于化工、电子、航空航天等领域。

通过微等离子体方法可以用不同的电解液形成氧化膜, 如含有偏铝酸钠^[5]、水玻璃^[6]、六聚偏磷酸钠^[7]的碱性电解液, 以及包含碱、偏铝酸钠、六聚偏磷酸钠的三元体系^[8], 最常用的是水玻璃-氢氧化钾电解液体系^[9]。本文通过在水玻璃-氢氧化钾电解液中添加偏铝酸钠来研究其对微等离子体氧化过程以及膜层性能的影响。

1 实验方法

实验选择 LY12 铝合金作为试样, 采用宽 10 mm、厚 2.35 mm 的条形铝板, 用聚四氟塑料绝缘封装, 限制其反应区为 2.35 mm $\times$ 10 mm $\times$ 20 mm。在反应前用去污粉对试样表面进行清洗, 不必使用较烦琐的处理方法^[10]。反应过程中通过循环冷却装置使电解液温度保持在 20~ 30 $^{\circ}\text{C}$ 。本实验采用自制直流高压电源, 电压在 0~ 1500 V 之间, 功率为 3 kW。微等离子体氧化装置如图 1 所示:

电解槽由不锈钢做成, 容积为 1 L, 兼作阴极,

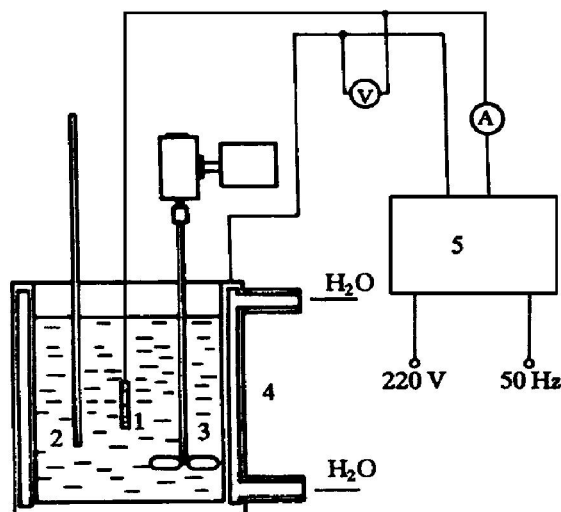


图 1 微等离子体氧化装置图

Fig. 1 Setting of microplasma oxidation

1—Sample; 2—Thermometer; 3—Stirrer;
4—Electrolyzer; 5—Power

铝合金试样作为阳极。实验过程中通过调节槽电压来保持电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 。反应完成后, 取出试样, 首先在自来水下冲洗, 然后用蒸馏水冲洗。洗净后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。

采用显微硬度计测量硬度, 测试方法见 GB 5934- 86。

通过膜层在空气中的耐压能力, 即击穿电压来评价陶瓷膜的电性能^[11]。

利用日本理光 D/max-rB 自动 X 射线衍射仪 (铜靶, K_{α} 射线) 研究表面相组成。用日立 S-570 型

① [基金项目] 黑龙江省回国人员基金资助项目(980741- 033)
[作者简介] 姜兆华(1956-), 男, 教授, 博士。

[收稿日期] 1999- 08- 11; [修订日期] 1999- 11- 24

扫描电子显微镜, 研究试样表面及截面形貌。由日本电子公司生产的 JCSA 型电子探针分析膜层元素分布。

2 结果与讨论

2.1 NaAlO_2 对槽压的影响

为了研究添加 NaAlO_2 对膜层性能的影响, 选择水玻璃浓度为 $9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, KOH 为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在此基础上向电解液中添加 NaAlO_2 , 反应时间间隔为 2 h, 其氧化过程的槽压-时间曲线如图 2 所示。从现象观察氧化过程分为 4 个阶段^[8], 分别为无火花阶段、火花阶段、微弧阶段及弧阶段。无火花阶段在施加电压之后立刻发生, 伴随火花的产生, 氧化过程进入火花阶段, 这个阶段电压上升得较快, 随反应时间的延续试样反应区表面会产生较密集的电弧, 反应进入微弧阶段, 最终氧化过程进入电弧较少而其体积较大的弧阶段。 NaAlO_2 浓度的不同使图形的外在表现形式发生了明显的变化。 NaAlO_2 浓度为 0, 1 和 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 无火花和火花阶段时间较短, 反应开始之后几分钟就进入火花阶段。 NaAlO_2 浓度的提高, 电压的上升速率降低, 而且氧化过程的终电压减小。 NaAlO_2 浓度为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其氧化过程分成 5 个阶段, 曲线的中间出现了一个平台。说明在此电解液氧化时, 出现了二次钝化, 无火花阶段时间较长, 反应经 60 min 之后, 才进入火花阶段。由于 NaAlO_2 浓度为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 铝合金的氧化过程一直停留在无火花阶段, 试样的极化电压较低, 未出现二次钝化。

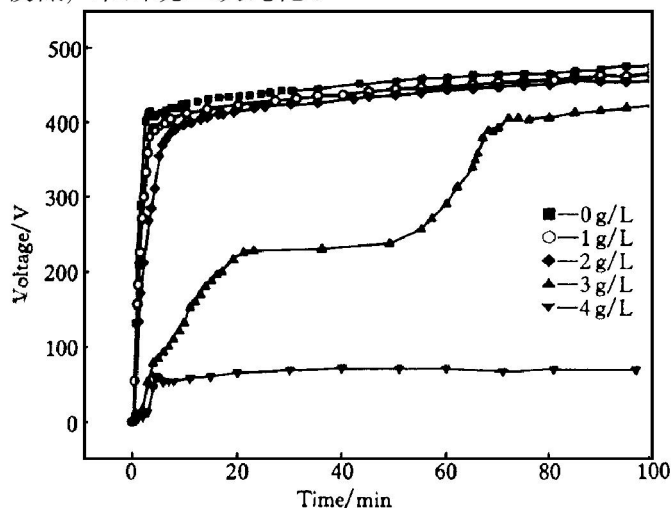
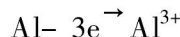


图 2 NaAlO_2 的浓度对槽压-时间曲线的影响

Fig. 2 Effect of concentration of NaAlO_2 on cell voltage-time curve

铝合金处于阳极状态下, 可发生如下阳极反应^[6, 12]:



Al^{3+} 在 KOH 溶液中经一段时间的积累, 达到一定浓度时, 即可发生以下反应, 形成胶体物质:



阳极极化时, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 在电场力的作用下, 向阳极表面迁移, 进而 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 失去 OH^- , 变成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而沉积在金属的表面。由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在膜层的沉积, 促进了阳极表面电阻的提高, 随过程进行而扩宽, 最后覆盖全表面。阳极表面形成这种沉积层, 电流强行流过该层可产生热量, 这个过程促进了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水转变为 Al_2O_3 。在这个过程中铝通过阳极溶解进入溶液中, 由 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为桥再沉积后脱水, 最终转变为 Al_2O_3 而沉积在试样的表面形成介电性高的障碍层。这会使人们产生一个错觉, 认为提高 OH^- 的浓度, 应该会加快 Al_2O_3 在表面的沉积。事实上却不是这样, 在碱性条件下, 膜层会被溶解, 产生溶解电流 I_s , 对膜层起到破坏作用, 降低了介电膜的电阻, 提高 OH^- 离子的浓度, 使成膜过程更加困难。所以在溶液中应该存在两个过程——膜层的生成过程和膜层的腐蚀溶解过程, 两个过程相互竞争。

槽压-时间曲线的变化可能与 NaAlO_2 的碱性有关。不同浓度的 NaAlO_2 电解液的 pH 数值如表 1 所示。

表 1 不同溶液的 pH 值比较

Table 1 Comparison of pH value of various solution

$\rho(\text{NaAlO}_2) / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	pH value
0	12.54
1	12.76
2	12.87
3	12.96
4	13.03

随着 NaAlO_2 浓度的提高, 溶液的 pH 值逐渐升高, 较高的 pH 值对阳极氧化所生成的钝化膜溶解能力增强, 介电膜的生成时间延长或很难生成, 结果使氧化过程的槽压减小、无火花阶段延长, 这个 pH 值结果与图 2 所反映的情况是一致的。

2.2 膜层的相组成

膜层的性能由其相组成所决定。在 NaAlO_2 浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 膜层的 X 射线衍射图如图 3 所示。

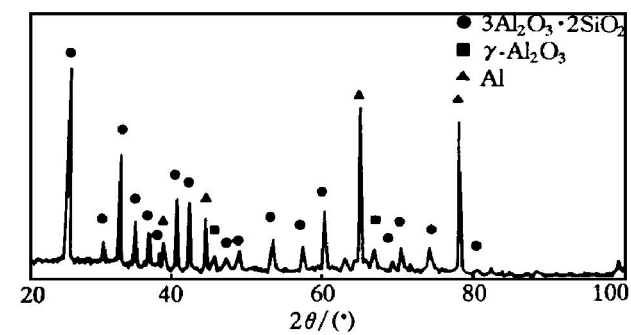


图 3 膜层的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of film layer

从图中可以看出, 表面含有大量莫来石相和少量 γ - Al_2O_3 相, 莫来石是一种耐高温物质(熔点 $1810\text{ }^\circ\text{C}$), 硬度较高, 具有很好的耐磨性。从 SiO_2 - Al_2O_3 的相图来看, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 为非稳定化合物。而在微等离子体氧化过程中, 它的生成可能是由于电化学过程中 SiO_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 或者硅铝的氧化物互相作用形成粘土类胶状物质在电极表面的沉积, 由于膜的击穿而引起放电, 利用微等离子体氧

化时的高温熔融生成。

2.3 膜层的元素分布

从图 4(b), (c) 的 EPMA 分析结果看, 合金中铝元素含量沿着基体-膜层边界向膜层方向含量逐渐减少。在紧密层中铝元素分布较多, 到达疏松层和紧密层界面, 铝元素的含量急骤减少, 而在疏松层中呈现均匀分布。对于 Si 元素, 如图 4(b), (d) 所示, 沿着基体-膜层方向含量逐渐提高。在紧密层中, Si 元素呈不均匀的点状和块状分布, 相应的块状分布与铝的面分布照片中的黑色区域或分布较小的部位相对应, 或者与图 4(a) 中黑色的空洞对应, 而且越接近疏松层, Si 元素的含量越高。而膜层中的 Cu 元素, 如图 4(e) 所示, 低于基体中的含量, 而且远离金属-氧化物边界的 Cu 含量减少, 呈扩散性分布。如图 4(b), 铝的线扫描有一个下降的峰值, 硅有一个向上的峰值, 而铜的线扫描近似为一条直线, 与图 4(e) 相似。

关于膜层中硅的来源, 总的可用下列方程表

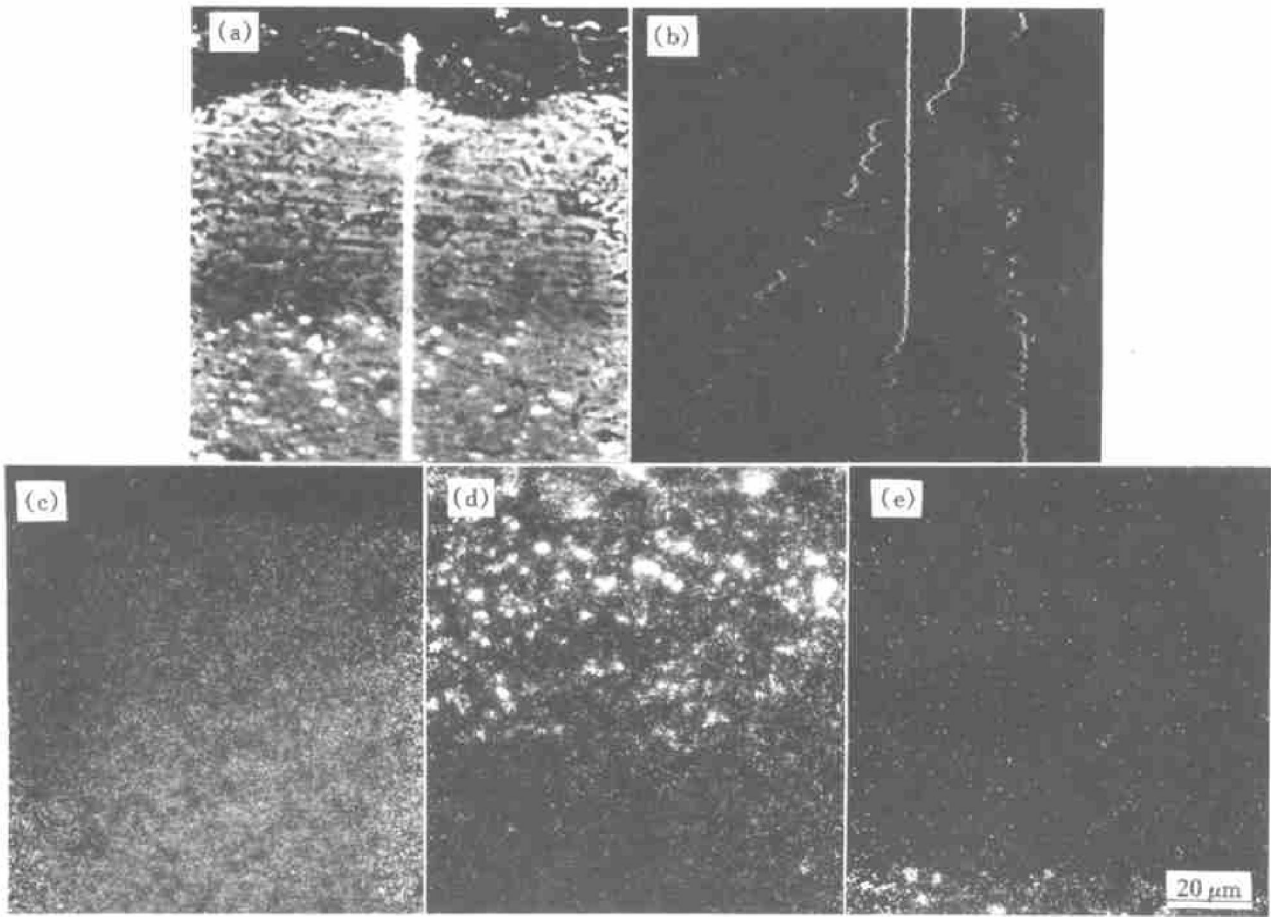
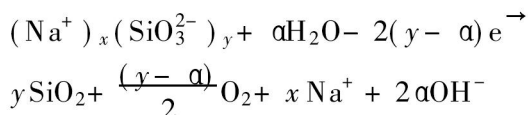


图 4 EPMA 结果分析

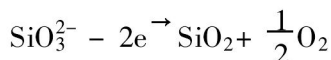
Fig. 4 EPMA result of oxygen

(a) —Backward scatter pattern; (b) —Line scanning profiles of element;
(c), (d), (e) —Respectively planar patterns of Al, Si and Cu

示^[5, 14]:



在 $\alpha = 0$ 时, 方程可简化为



由于 SiO_2 从溶液向表面的沉积, 而形成了许多块状结构分布在膜层中, 这种沉积而使 SiO_2 含量较多的区域分布在膜层-电解液的分界处。

2.4 NaAlO_2 浓度的改变对膜层形态的影响

将 NaAlO_2 引入电解液后, 使膜层的状态发生了改变。如图 5 所示为不同的 NaAlO_2 浓度下所得试样表面的扫描电镜照片。从图中可以看出, 随着 NaAlO_2 引入量的提高, 膜层孔隙率逐渐降低, NaAlO_2 浓度为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 所得的试样表面有许多小晶粒、呈网状结合、孔较多, 主要是由于将反应限定在电流密度 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 时间间隔为 2 h 的条件。导致反应过程中无火花阶段时间较长、微弧氧

化时间较短, 使得膜层反应时间过短所造成的。如果延长氧化的时间, 应该会有较好的反应效果。

上述试样的截面扫描电镜照片见图 6。从图中可以看出膜层与基体呈犬牙形结合, 膜层在基体表面呈点状渗透, 对于 NaAlO_2 浓度为 1 和 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所得试样反应较完全, 可以看出膜层有两层组成, 底层呈多孔状, 但与基体结合牢固, 疏松层与底层有明显的分界线夹有许多大孔隙, 从膜层的厚度上看, 由 NaAlO_2 的浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的电解液所得试样膜层较厚, 可达 $130\text{ }\mu\text{m}$ 。而 NaAlO_2 浓度为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 膜层仅由一层多孔膜组成。

2.5 NaAlO_2 的浓度对膜层显微硬度的影响

NaAlO_2 的引入, 为膜层的充分生长提供了条件。表 2 列出于 NaAlO_2 的引入量对膜层硬度的影响。从表中可以看出, 向水玻璃-KOH 体系电解液中引入 NaAlO_2 , 有助于膜层硬度的提高, 而且随 NaAlO_2 引入量增加而增加。但 NaAlO_2 为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 从图 2 中的电压-时间曲线看, 微弧氧

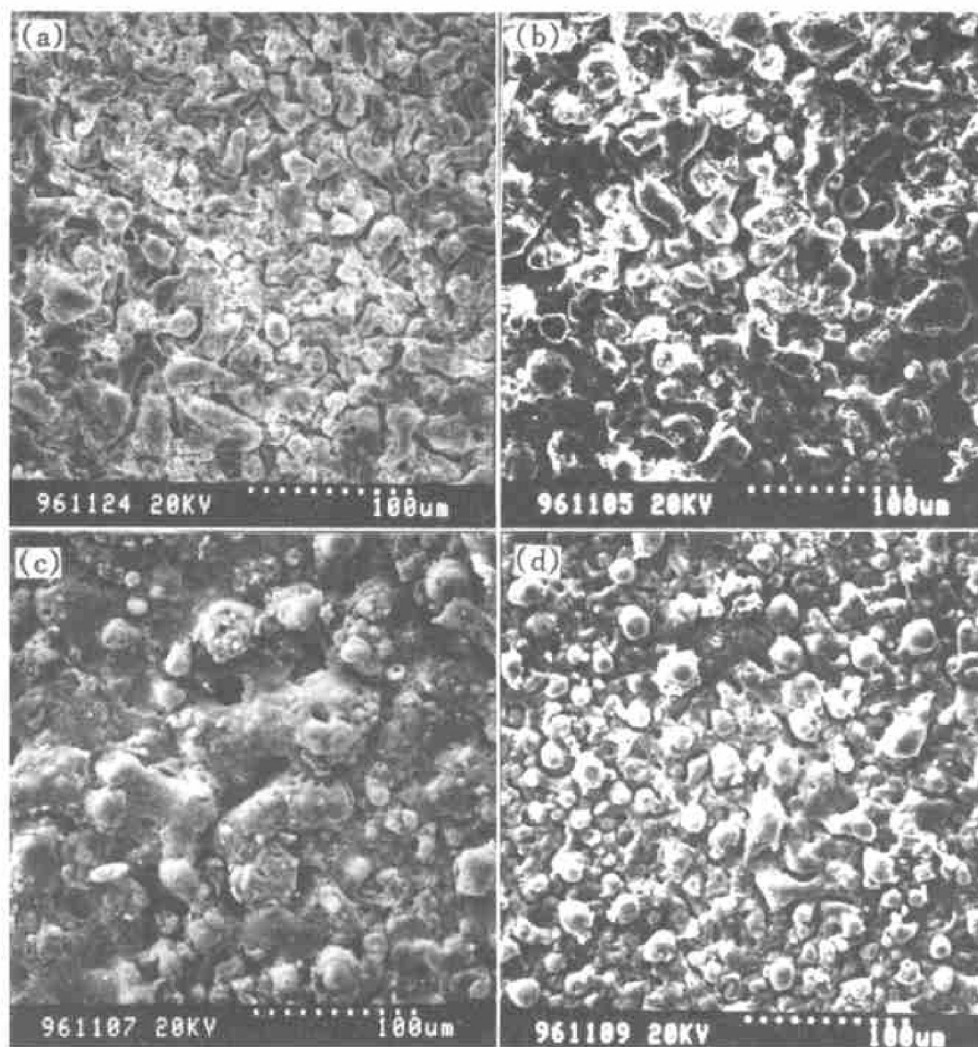


图 5 在不同浓度的 NaAlO_2 中所得膜层表面的 SEM 图

Fig. 5 SEM for front side of the film layer obtained at different concentrations of NaAlO_2

(a) $0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

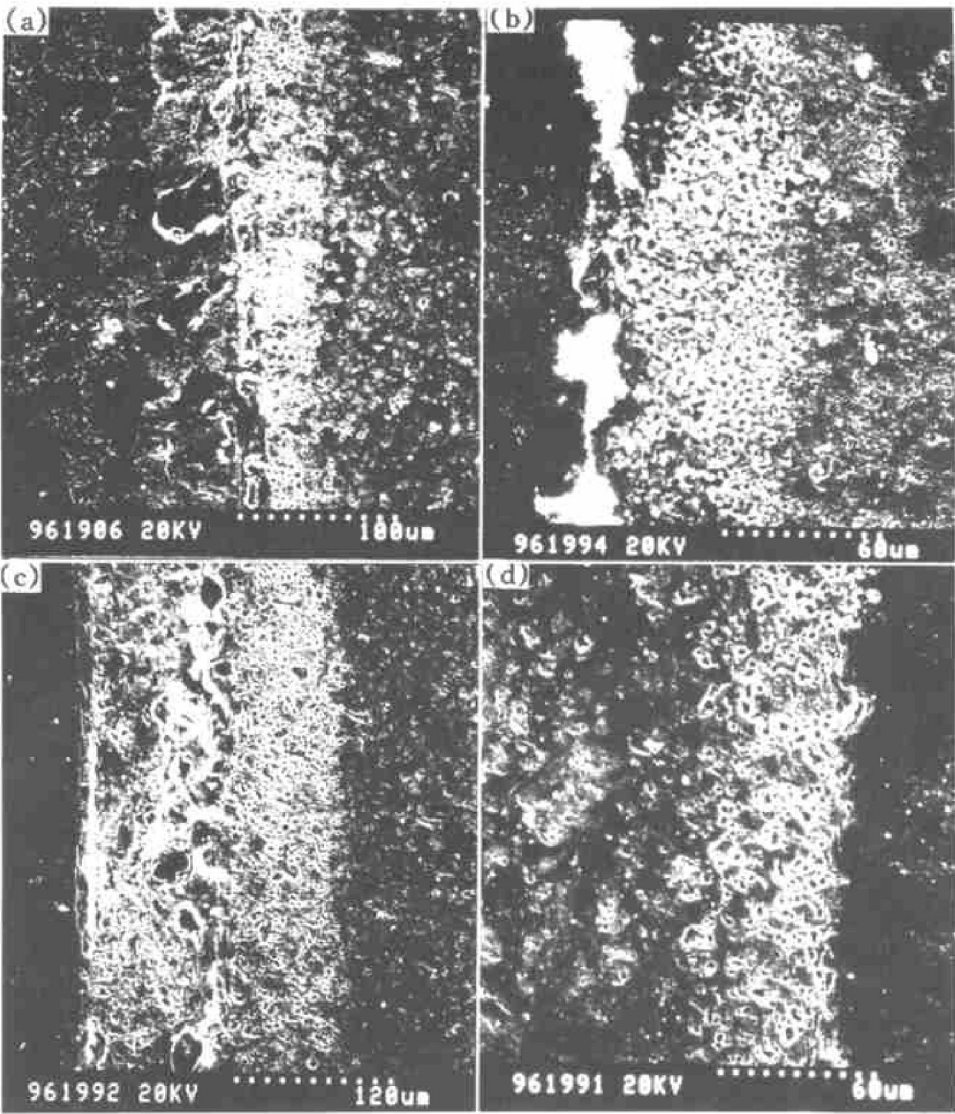


图 6 不同浓度 NaAlO₂ 中所得膜层截面的 SEM 图

Fig. 6 SEM for cross-section of film layer obtained at different concentrations of NaAlO₂
(a) 0 g·L⁻¹; (b) 1 g·L⁻¹; (c) 2 g·L⁻¹; (d) 3 g·L⁻¹

化烧结时间短,膜层未反应完全,硬度无法测量。

时,击穿电压较小,与试样的氧化时间有关。

表 2 不同浓度 NaAlO₂ 中所得膜层性能

Table 2 Properties of the film layer obtained at different concentrations of NaAlO₂

$\rho(\text{NaAlO}_2)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Hv	Breakdown voltage/V
0	—	372
1	880	416
2	1 276	440
3	—	326

2.6 NaAlO₂ 的浓度对膜层耐压性的影响

与 NaAlO₂ 的浓度对应的膜层击穿电压的数值也列于表 2 中。由表 2 可以看出,NaAlO₂ 浓度的提高,有利于击穿电压的提高,而 NaAlO₂ 为 3 g·L⁻¹

3 结论

- 1) 在水玻璃-氢氧化钾体系中引入偏铝酸钠,对膜层的生长有利。随 NaAlO₂ 浓度的提高膜层的厚度、显微硬度、击穿电压也升高。NaAlO₂ 的浓度不能高于 3g·L⁻¹, 否则将不能成膜。
- 2) 经 X 射线衍射分析,发现膜层含有莫来石和 γ-Al₂O₃ 相,莫来石相的存在对膜层性能的提高有显著作用。
- 3) 通过 SEM 分析发现膜层具有双层结构。
- 4) 经 EPMA 分析发现,沿着基体-膜层边界向着膜层方向铝的含量逐渐减少,硅的含量增多,而

铜呈扩散性分布。

[REFERENCES]

- [1] Slonova A I, Terleeva O I, Shulenko E K, et al. Certain specific features of the formation of microarc coatings [J]. Elektrhimiya, (in Russian), 1992, 28(9): 1280–1285.
- [2] DENG Zhi-wei (邓志威), LAI Yong-chun (来永春) and XUE Wen-bin (薛文彬). The properties of coating formed by microplasma oxidation on magnesium alloy [J]. Material Science & Technology (材料科学与技术), 1997, 5 (2): 89– 92.
- [3] Gordiyenko P S, Skorobogatova T M, Hrisanfiva O A, et al. Steel-titanium bimetal corrosion prevented with microarc oxidizing [J]. Zashch Met, (in Russian), 1992, 28(1): 117– 121.
- [4] Kadary V and Klein N. Electrical breakdown during the anodic grown of tantalum pentoxide [J]. J Electrochem Soc, 1980, 127(1): 139– 151.
- [5] Brown S D, Kuna K J, Tran Bao Van. Spark deposition from aqueous solution of NaAlO_2 and Na_2SiO_3 [J]. J Amer Ceram Soc, 1977, 54(8): 384– 390.
- [6] Snezhko L A, Tikhaya L S, Udovenko Yu E, et al. Silicate anodic-sparking deposition with a c [J]. Zashch Met, (in Russian), 1991, 27(3): 425– 428.
- [7] Rudnev V S, Gordienov P S and Yarovaya T P. Element composition of coatings formed in phosphate solution by micro-plasma anodizing [J]. Zh Prikl Khim, (in Russian), 1993, 66(7): 1456– 1460.
- [8] Markov G A, Belevantsev V I, Slonova A I, et al. Stepwise character of anodic-cathodic microplasma processes [J]. Elektrhimiya, (in Russian), 1989, 25(11): 1473 – 1479.
- [9] Fedorov V A, Belozerov V V, Velikosel'skaya N D, et al. Composition and structure of hardened surface layer on aluminum alloys specimens formed under microarc oxidation [J]. Fiz i khim Obrab Mater, (in Russian), 1988(4): 92– 97.
- [10] Mironova M K. Factors influencing the process of oxide film formation by microarc anodizing [J]. Zashch Met, (in Russian), 1990, 26(3): 320– 323.
- [11] Rudnev V S, Gordienko P S, Kurnosova A G, et al. Effect of electrolyte on result of microarc oxidation of aluminum alloys [J]. Zashch Met, (in Russian), 1991, 27(1): 106– 110.
- [12] Timoshenko A V, Gut S, Opara V K, et al. The influence of silicates in sodium hydroxide solution on the structure of oxide coating formed on D16T alloy by microarc oxidation [J]. Zashch Met, (in Russian), 1994, 30(2): 175– 176.
- [13] Belevantsev V I, Terleeva O P, Markov G A, et al. Micro-plasma electrochemical process review [J]. Zashch Met, (in Russian), 1998, 34(5): 469.

Micro-plasma oxidation of aluminum alloy in sodium silicate-KOH- NaAlO_2

JIANG Zhao-hua¹, XIN Shi-gang¹, WAN Fu-ping¹, WU Xiao-hong¹, Tadao Shimizu²

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China;

2. Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Japan)

[Abstract] The effect of sodium silicate-KOH- NaAlO_2 system on the microplasma oxidation process of LY12 aluminum alloy has been studied. The features of the voltage-time curve of oxidation process were studied under different concentration of NaAlO_2 . The hardness of the film layer and the breakdown voltage were also measured. Finally by SEM and XRD and EPMA analysis, The characters of the composition, the distribution, and the content of the elements in the film were obtained. At the same time, it was found that the film is composed of mullite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and there are two kinds of layer structure on ceramic film layer, which are surface porous zone and compact zone. The content of aluminum increases from the base to film, but the content of silicon decreases.

[Key words] microplasma oxide; aluminum alloy; ceramic film; mullite

(编辑 朱忠国)