

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0859- 05

铝合金表面陶瓷膜层形成机理^①

刘兆晶, 左洪波, 束术军, 李凤珍

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

[摘 要] 用等离子体增强电化学表面处理技术对铝合金表面进行陶瓷化处理, 在铝合金表面获得陶瓷膜层。采用 X 射线衍射、X 光电子能谱、扫描电镜、透射电镜等测试手段对陶瓷膜层进行了研究。结果表明: 该陶瓷膜层由 γ - Al_2O_3 、 AlPO_4 和 CoO 等组成; 通过对陶瓷膜层的表面形貌和显微结构观察及分析, 发现陶瓷膜层形成过程是一个离子运动, 表面层不断被击穿形成熔融区, 处理体系中的电解质不断向熔融区运动、成核并迅速烧结的过程; 陶瓷膜层呈现岛屿状; 陶瓷膜层与基体之间为冶金结合。

[关键词] 铝合金; 陶瓷膜层; 等离子体; 机理

[中图分类号] TG174. 453

[文献标识码] A

随着科技的进步和发展, 现有一般用途的材料难以满足人们的要求, 开发和有效利用高性能材料和功能材料令人瞩目。陶瓷材料具有高强高硬、耐磨耐蚀和耐高温等优点, 已成为新材料的研究热点。由于整体陶瓷存在脆性大、可加工性差和生产制造成本高等问题, 许多材料工作者将研究领域转向表面陶瓷化方向^[1~4], 即以可加工的金属及合金材料为基体, 采用有效手段在其表面制备陶瓷膜层, 使金属材料与陶瓷材料互相复合, 取长补短。因而目前表面陶瓷化技术的研究日益广泛。

等离子体增强电化学表面处理技术是一种采用等离子体弧光放电手段, 增强在液体介质中发生的电化学反应的表面处理技术。用此技术在铝合金表面获得的陶瓷膜层硬度高, 膜层与基体结合性能良好, 均匀性好, 能处理不同形状尺寸的基体^[5~7]。

然而, 对于表面陶瓷膜层的形成过程和形成机理的研究目前国内外尚无报道。本文论述等离子体增强电化学表面处理技术对铝合金表面进行陶瓷化处理获得的陶瓷膜层的形成过程和机理。

1 试验

1.1 试验材料

1.1.1 试样制备原理

图 1 是等离子体增强电化学氧化电解池的示意图。阳极材料为 LD31 型铝板, 阴极材料为

1Cr18Ni9Ti 不锈钢板。在此体系中, 外加等离子源。利用等离子体弧光放电的高密度能量增强在阳极上发生的电化学反应, 并将电化学反应的产物迅速烧结, 在阳极表面上形成一层陶瓷膜层。

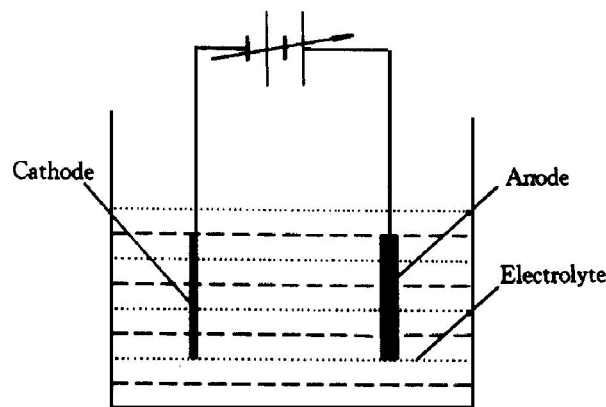


图 1 等离子体增强电化学电解池示意图

Fig. 1 Plasma enhanced electrochemical electrolyzer

1.1.2 试样制备

试样的处理工艺为: 前清洗 → 漂洗 → 表面陶瓷化处理 → 漂洗 → 烘干。

试样采用的基体材料为 LD31 型铝材, 其化学成分见表 1, 试样尺寸为 100 mm × 50 mm × 2 mm。

电化学氧化电解池采用的电解溶液成分见表 2。处理过程中溶液的温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 时间为 10 min。

1.2 陶瓷膜层的组织结构分析方法

采用 X 射线衍射 (XRD) 对试样进行物相分析,

① [基金项目] 哈尔滨市科委基金资助项目 (9561218026)

[收稿日期] 1999- 12- 07; [修订日期] 2000- 04- 10

[作者简介] 刘兆晶 (1956-), 男, 高级工程师

表 1 LD31 型铝合金化学成分

Table 1 Chemical composition of LD31 aluminum alloy (mass fraction, %)

Mg	Si	Fe	Cu	Cr	Mn	Zn	Al
0.54	0.42	0.167	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.019	Bal.

表 2 电解质溶液成分

Table 2 Composition of electrolyte solution (mass fraction, %)

(NaPO ₃) ₆	Na ₂ WO ₃	CoSO ₄
0.7	0.2	0.1

试样表面利用扫描电镜(SEM)进行形貌观察。

将试样切成 15 mm × 15 mm 的小片,清洗后放置在美国物理电子公司生产的 FHI-5700 型 X 光电子能谱(XPS)仪中,分析膜层中的元素、成分和化学组成。

将喷金处理后的试样放在 S-570 型扫描电镜下观察陶瓷膜层的表面形貌,利用其 X 射线能谱仪(EDAX)做表面微区成分分析,并做面扫描。

通过一系列陶瓷膜层的减薄技术完成 TEM 样品的制备。将穿孔的 TEM 样品放在 Philips EM420 型(TEM)电子显微镜下,观察材料的组织结构,进行电子衍射结构分析。

2 试验结果

2.1 陶瓷膜层的相结构

图 2 为陶瓷膜层的 X 射线衍射图谱,其相组成为 γ -Al₂O₃ 和 AlPO₄。

2.2 陶瓷膜层的表面形貌

图 3 为 1500 倍率下陶瓷膜层的表面形貌照片。从图 3 可以看出陶瓷膜层的组织是均匀的,但含有一定数量的孔洞(图片上的黑孔处为孔洞)。这些孔洞是膜层迅速烧结后残留下来的,它们所处的位置就是成膜过程中能量密度的集中区。对孔洞周围的膜层进行成分分析,得到了表 3 所示的结果(忽略少量杂质)。

图 4 为扫描电镜 10000 倍率下的陶瓷膜层表面形貌。从图 4 可明显看出,在孔洞四周是蜂窝状的膜层。这是由热影响区造成的,热影响区中的能量会影响烧结后陶瓷膜层的形貌,图中的细小浅色颗粒是在烧结过程中由于烧结能量极高,在瞬间烧结时发生溅射,溅射后经过烧结形成的产物。EDAX 对这些粒子进行的成分分析表明,它们和附着体(称粒子附着的膜层为附着体)的成分基本保持一

表 3 孔洞周围膜层的成分

Table 3 Composition of coating around hole (mole fraction, %)

Element	Al	P	O	Co
Near the hole	22.92	9.20	65.24	2.64
Far from the hole	22.71	10.19	65.89	1.21

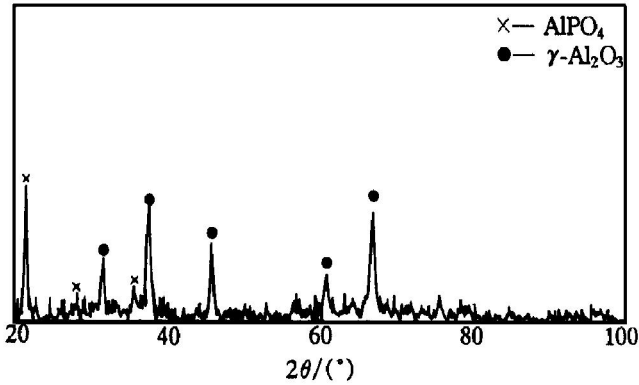


图 2 陶瓷膜层的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of ceramic coating

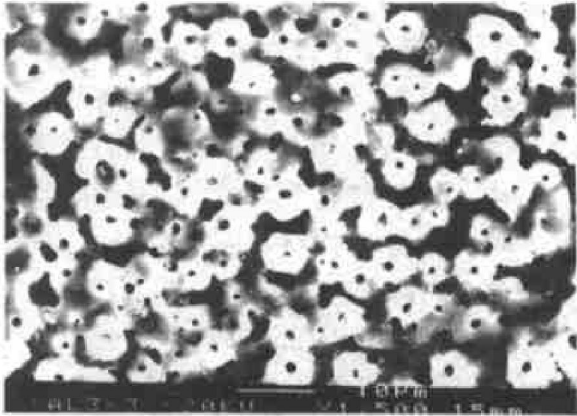


图 3 陶瓷膜层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of ceramic coating

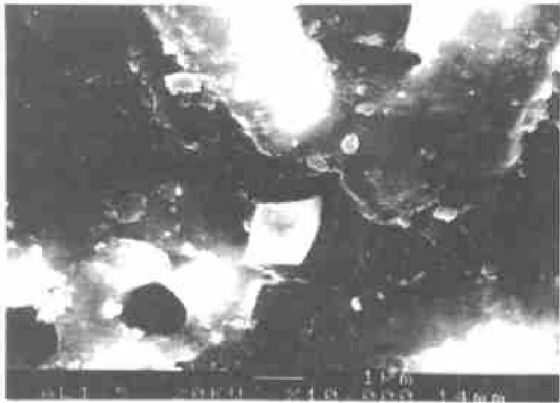


图 4 陶瓷膜层的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of ceramic coating

致,也恰恰证实了这一点。

2.3 陶瓷膜层的成分

对试样进行了 XPS 表面分析, 图 5 为试样的表面成分分析全谱图。结果表明: 陶瓷膜层的主要成分为 Al, O, P 和 Co。试样表面陶瓷膜层的主要成分含量(摩尔分数, %) 为: Al 16.98, O 66.50, P 14.47, Co 1.56。

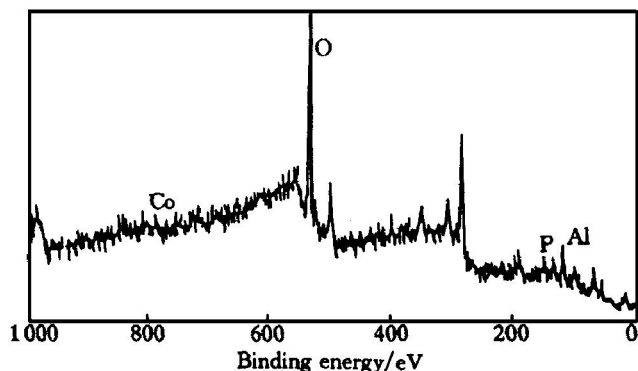


图 5 试样表面成分分析全谱

Fig. 5 Pattern of EDAX analysis on surface of sample

2.4 陶瓷膜层的显微结构分析

图 6 为陶瓷膜层的透射电镜图。可见, 膜层与基体呈冶金结合。观察陶瓷膜层与基体的界面并做选区电子衍射, 经过选区电子衍射与指数标定, 膜层主要由 γ - Al_2O_3 组成。

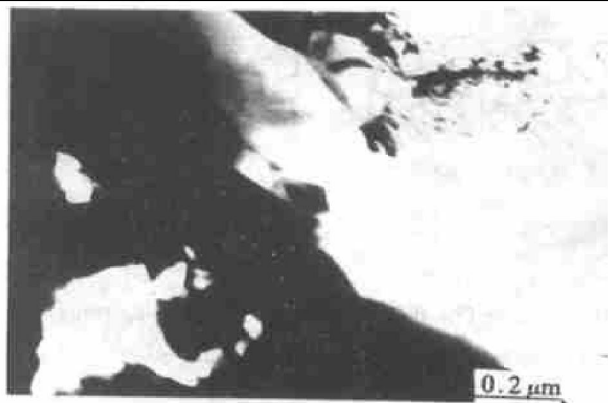


图 6 试样膜基结合处的形貌

Fig. 6 Photograph of integration of coating and matrix

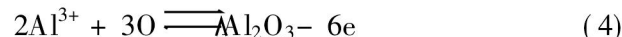
3 陶瓷膜层的形成过程及物理模型的建立

纯金属 Al 在空气中于短时间内生成氧化膜, 铝氧化膜厚度为 20~ 50 Å^[8]。在常温大气中的自然氧化膜结构由二层构成, 一是接近金属的厚度为 10

~ 20 Å 的阻挡层, 二是厚度为 50~ 100 Å 的多孔外层氧化膜^[9]。从微观角度来看, 这层氧化膜是粗糙不平的。对铝合金试样而言, 为了后续的表面处理, 应该对表面进行清洗处理, 使基体表面的氧化膜和污物洗掉, 基体的活性表面袒露出来。

3.1 等离子体增强电化学处理体系中发生的化学反应

在氧化电解池中, 基体铝作为阳极, 通过一定密度的能量, 在阳极区发生下列反应:



在处理体系中, 加入等离子源, 由于等离子体弧光放电具有极高的能量密度, 增强了电解池中阳极区的电化学反应, 促使电化学反应向产物生成方向进行, 提高了反应速度, 并且将化学反应的产物迅速烧结形成陶瓷膜层。它是一个集水化、脱质子、架桥的复杂过程^[10]。

3.2 陶瓷膜层的形成过程及物理模型的建立

在等离子体增强电化学表面处理过程中采用的电解液在电流的作用下, 发生化学反应 (1) ~ (5), 生成的氧化铝分子位于活性基体表面。由于等离子体弧光放电具有高密度能量, 使得形成的氧化铝粒子在基体表面迅速烧结。此时在铝基体表面形成一层薄的氧化铝陶瓷膜层, 此陶瓷膜层称为预制层。

由于预制层的分布是不均匀的, 当预制层两端场强高于预制层最薄处击穿场强时, 预制层最薄处被击穿, 形成击穿区。在电流的作用下, 电解液中的氧离子、钴离子、铝离子、磷酸根离子等都向此处运动, 发生化学反应 (4) 和 (5), 生成物陶瓷相粒子成核后, 在等离子体弧光放电的高密度能量作用下进行迅速烧结。此时, 在电击穿区质量转换迅速增强, 膜层厚度与膜层表面电压的比例关系急剧增加, 膜层快速增长、烧结, 形成陶瓷相。

当基体表面电压持续增加时, 在预制层的次一级薄处又发生击穿并形成熔融区。在熔融区内发生强烈的化学反应, 生成陶瓷相粒子成核后, 在高密度能量作用下又迅速烧结, 形成陶瓷相。重复这一过程直至预制层被陶瓷相完全覆盖。

当表面的电压持续增加至大于第一层陶瓷相最薄处的击穿电压时, 在该处又发生击穿并形成熔融

区。在电流的作用下,溶液中的物料离子向此处运动,发生化学反应形成陶瓷相粒子,生成物经高密度能量作用迅速烧结,产生陶瓷相。

由于等离子体弧光放电的高密度能量,在两个或数个陶瓷相粒子接触处发生润湿、熔融,随之产生结合。大的陶瓷相粒子生长较快,小的陶瓷相粒子生长较慢,和大粒子接触而部分消失,形成了岛屿状陶瓷粒子,直至处理结束,在铝基体表面形成岛屿状的陶瓷膜层。图7为岛屿状陶瓷膜层的形貌照片,图8为形成陶瓷膜层的示意图。

在生成氧化铝和氧化钴的化学反应的同时,由于在电解氧化池中存在铝离子和磷酸根离子,两者之间可以发生化学反应(6),生成磷酸铝。磷酸铝随着氧化铝及氧化钴的烧结,留在陶瓷膜层中。

击穿区的示意图如图9(a)。当膜层两端电压达到预制层最薄处的击穿电压时,在预制层的最薄处发生电击穿,区域为图中虚线以内。处理体系中的离子(包括铝离子、钴离子、磷酸根离子等)在电场力的作用下,向此处运动并发生化学反应。由于等离子体弧光放电的高能量,使得化学反应的产物处于熔融态,形成熔融区(如图9(b)所示),熔融区内的物质(化学反应的产物)在高温的作用下迅速烧结形成陶瓷膜层(图9(c)所示)。

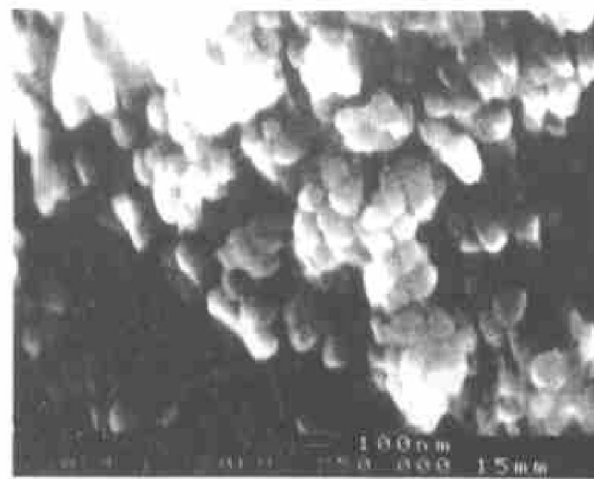


图7 岛屿状陶瓷层的形貌

Fig. 7 Morphology of island- and islet-like ceramic coating

陶瓷膜层形成后,单个能量微区的陶瓷膜层示意图如图10所示,图10(a)为俯视图, (b)为侧视截面图。

3.3 陶瓷膜层与基体的结合

在等离子体增强电化学处理过程中,膜层中的陶瓷相粒子是在铝基体上直接生长起来的。氧化铝中的铝离子和氧离子是以离子键结合的,而且氧化钴中的钴离子和氧离子及磷酸根离子也是以离子键

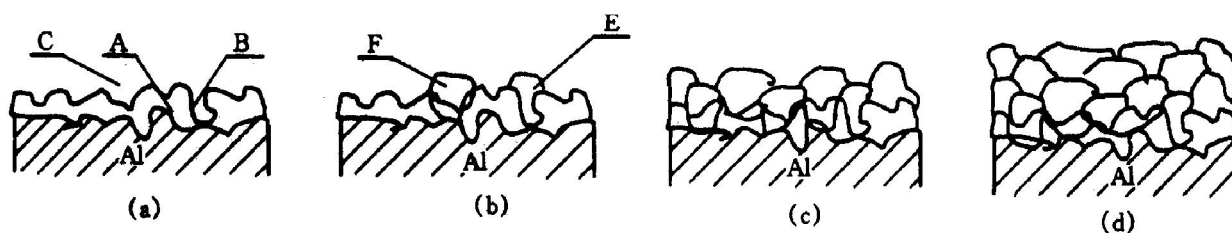


图8 陶瓷膜层的形成示意图

Fig. 8 Formation of ceramic coating

A—Pre-made coating; B—The thinnest place of pre-made coating; C—The thinner place of pre-made coating;
E—Ceramic particle sintered in the thinnest place; F—Ceramic particle sintered in the thinner place

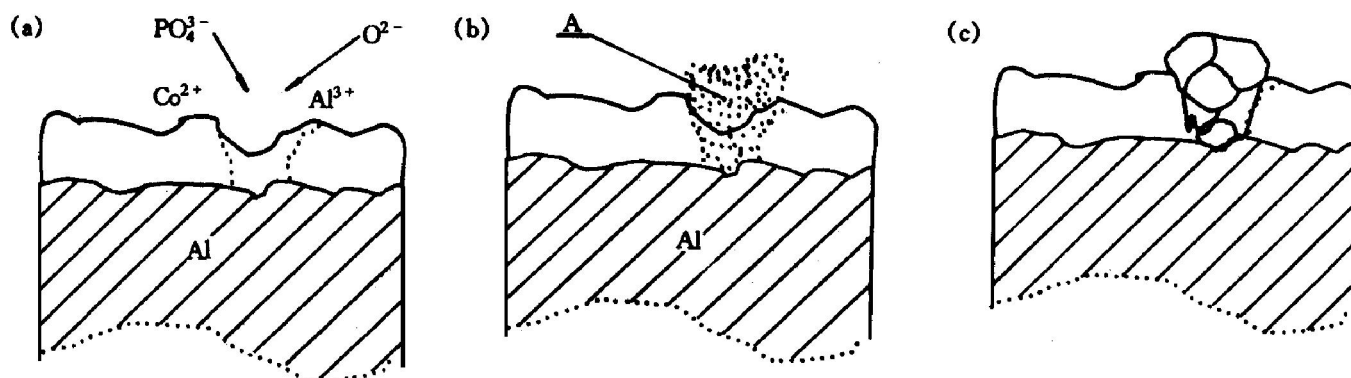


图9 击穿区(a), 熔融区(b)及熔融区内陶瓷膜层(c)示意图

Fig. 9 Schematic of penetrating zone (a), melting zone (b) and ceramic coating in melting zone (c)

A—Melted Al_2O_3 , CoO , AlPO_4 , etc

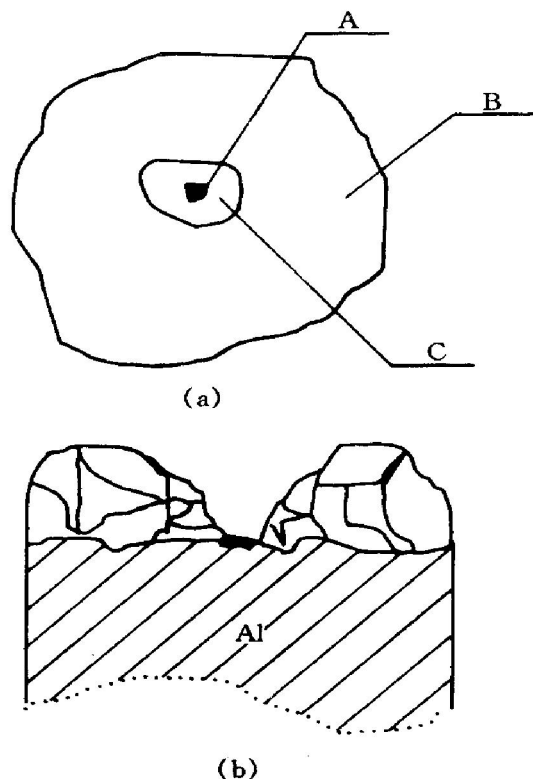


图 10 单个能量区域内的陶瓷膜层示意图

Fig. 10 Schematic of ceramic coating in single energy-zone

A—Hole; B—Ceramic coating containing more AlPO_4 ;

C—Ceramic coating containing more Al_2O_3

形式结合的, 所以膜层和基体直接在离子键的作用下结合在一起。由于等离子体弧光放电的高密度能量使得基体表面微区内形成熔融区, 因此陶瓷膜层与基体之间形成微区冶金结合(如图 6), 提高了膜层与基体间的结合性能。

[REFERENCES]

[1] ZHU Wei-han(朱维翰), ZHAO Pi-rshun(赵平顺) and

CHEN Rong-xian(陈荣仙). The New Development of Metal Material Surface Intensifying Technology(金属材料表面强化技术的新进展)[M]. Beijing: Arm Press, 1992.

[2] Kato R, Diao D F and Tsuysumi M. The wear mechanism of ceramic coating film in repeated sliding friction [A]. Ludema K C, Bayer R G, ed. Wear of Materials [M]. New York: ASME, 1991.

[3] ZENG Xiaoyan(曾晓雁), TAO Zeng-yi(陶曾毅), SONG Bei-di(宁蓓蒂), et al. 激光制备金属陶瓷复合层技术的现状及展望[J]. Material Science and Engineering(材料科学与工程), 1995, 13(4): 8-14.

[4] Zhou X B and De Hosson J Th M. Metal ceramic interfaces in laser coated aluminium alloys [J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(4): 1155-1162.

[5] DI Ba-rlin(邸柏林). 论等离子体在表面技术中的应用[J]. Surface Technology(表面技术), 1995, 24(1): 1-5.

[6] ZUO Hong-bo(左洪波), KONG Qing-shan(孔庆山) and SHANG Ji-rqi(尚久琦). 等离子体增强电化学表面陶瓷化[J]. Materials Protection(材料保护), 1995, 28(7): 21-22.

[7] NI Ha-rshu(倪海曙). Gas-Discharge-Plasma Physical Application(气体放电—等离子体物理上的应用)[M]. Shanghai: Knowledge Press, 1988.

[8] LI Yan-xiang(李言祥) and LI Wei(李炜). 用等离子喷涂加激光重熔方法在铝合金表面熔覆陶瓷[J]. Surface Technology(表面技术), 1996, 25(3): 35-37.

[9] Fellows F C. Deposition of silica coating on Incoloy 800H substrates using a high power laser. Surface and Coating Technology, 1991, 45: 425-434.

[10] ZHANG Ji-r-yuan(张九渊). 铝阳极氧化膜的组成与结构[J]. The Machining Technology of Light Alloy(轻合金加工技术), 1998, 8: 43-46.

Formation mechanism of surface ceramic coating on aluminum alloy

LIU Zhao-jing, ZUO Hong-bo, SHU Shu-jun, LI Feng-zhen

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, P. R. China)

[Abstract] The ceramic coatings were developed by plasma enhanced electrochemical reaction technology. The surface ceramic coating on aluminum alloy was investigated by means of XRD, XPS, SEM and TEM. The phase structure of the ceramic coating includes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlPO_4 and CoO . The forming process of the ceramic coating includes iron movement, melting of surface layer, movement of electrolyte towards the melting-zone and the final nucleus-forming and sintering. The ceramic coating looks like islands and islets. The ceramic coating and the matrix are integrated metallurgically.

[Key words] aluminum alloy; ceramic coating; plasma; mechanism

(编辑 袁赛前)