

铸态铝硅合金在磷酸盐电解液中表面陶瓷化行为及结构特征

徐方涛,夏原

(中国科学院力学研究所,北京 100080)

摘要:采用等离子体电解氧化技术在铝硅合金表面制备了陶瓷层,电解液为磷酸盐系列。利用轮廓仪、SEM和XRD对陶瓷层的粗糙度、形貌和相组成进行了研究。结果表明,PEO处理过程可分为4个典型阶段。随处理时间延长,陶瓷层的厚度近似线性增长,表面缺陷增大增多,粗糙度显著增加,达到 $9.5\ \mu\text{m}$ 。PEO处理初期只生成 $-\text{Al}_2\text{O}_3$,一定时间后 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 出现,其相对含量逐渐增多。

关键词:等离子体电解氧化;铸态铝硅合金;磷酸盐;陶瓷层

中图分类号: TG148 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-6051(2008)08-0098-04

Plasma electrolytic oxidation of cast Al-Si alloys in phosphate electrolyte

XU Fang-Tao^{1,2}, XIA Yuan¹

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract: Ceramic coatings were prepared on cast aluminum-silicon alloys in phosphate electrolyte by plasma electrolytic oxidation (PEO). The value of current and voltage were collected by auto-PEO system. Surface roughness, morphologies and composition were studied by surface profiler stylus, SEM and X-ray diffraction. The results show that there are four different typical stages during PEO process. The thickness of coating grew linearly over time. The size of discharge channel and microcracks increased with the treatment time increasing, the roughness could reach $9.5\ \mu\text{m}$. The XRD investigation indicated that the coating was mainly composed of $-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Key words: plasma electrolytic oxidation; cast aluminum-silicon alloy; phosphate; ceramic coating

作者简介:徐方涛(1981—),男,山东青岛人,博士研究生,主要从事铸造铝硅合金等离子体电解氧化处理研究。联系电话:13810964501 E-mail: xu.fangtao@gmail.com 联系人:夏原,联系电话:010-2543858 E-mail: xia@imech.ac.cn
基金项目:国家自然科学基金(10772179);非线性力学国家重点实验室第二十一批开放课题
收稿日期: 2008-06-14

等离子体电解氧化(Plasma Electrolysis Oxidation, PEO),也称微弧氧化,是一种在Al、Mg、Ti等有色金属表面原位生长陶瓷层的新技术^[1-3]。它利用等离子体放电瞬间产生的高温高压以及烧结作用,直接在金属表面原位生长陶瓷层,与基体形成冶金结合,可显著提高基体合金的耐磨、耐蚀、耐热及绝缘等性能。近年来,作为轻型汽车零部件材料的铸造铝硅合金的等离

- [3] 殷美庆,王敏,蒋镜昱,等. 镀锌钢板点焊电极寿命研究[J]. 电焊机, 2003, 33(5): 14-17.
- [4] 董仕节. 点焊镀锌钢板时电极表面熔敷TiC沉积层对电极失效的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 184-191.
- [5] D T. The degradation of electrodes by spot welding zinc coated steels [J]. Welding in the World, 1999, 42(6): 58-68.
- [6] 董仕节,史耀武,雷永平等. $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 增强铜基复合材料的研究[J]. 材料工程, 2002, 7(6): 6-11.
- [7] 董仕节. 点焊电极用 TiB_2 增强铜基复合材料的研究[D]. 西安:西安交通大学, 1999.
- [8] 吴志生,廉金瑞. 离子注入钨的镀锌钢板点焊电极寿命试验研究[J]. 汽车技术, 2003(2): 35-37.
- [9] 白凤民,廉金瑞,单平等. 表面渗钽的镀锌钢板点焊电极寿命试验研究[J]. 电焊机, 2003, 33(4): 9-11.
- [10] 廉金瑞,尹程远. 点焊镀锌钢板的电刷镀电极的微观结构与点焊工艺[J]. 兵器材料科学与工程, 2002, 24(6): 29-33.
- [11] Luo Cheng, Dong Shijie, et al. Microstructure and Properties of TiC Coating by Vibrating Electrospark [J]. Key Engineering Materials, 2008, 373-374: 180-183.
- [12] 谢志雄,李怀君,黄华,等. 点焊电极表面电火花沉积复合涂层的组织和性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2007(4): 291-293.
- [13] Alexander V. The use of bipolar current pulses in electrospark alloying of metal [J]. Surface And Coatings Technology, 2003(168): 129-135.
- [14] Shemegon V. Effect of electrode material on formation of electrospark coatings on cutting tools and equipment parts [J]. Metal Science & Heat Treatment, 2007, 49(9/10): 457-461.
- [15] N J R, L S G. Advances in the electrospark deposition coating process [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 1986, 4(5): 2740-2744.
- [16] 程长坤,李怀君,谢志雄,等. 点焊电极电火花振动熔敷金属陶瓷TiC工艺研究[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2004, 18(2): 30-34.

子体电解氧化处理引起广泛关注。Krishtal M M 等人的研究表明^[4-6],铸态铝硅合金中的 Si 阻碍 PEO 过程中 Al 和 O 反应,导致其 PEO 处理较其它铝合金困难。目前,国内外学者^[7-11]对铸造铝硅合金的 PEO 处理的研究,其电解液局限于硅酸盐系列,主要是由于铸造铝硅合金在其他电解液中难以形成初期钝化膜,使微弧放电难以进行。本文正是在此基础上,探索铝硅合金在磷酸盐电解液中的 PEO 处理方法,制备一定厚度的陶瓷层,并对陶瓷层的形貌、结构和成分进行了较详细的研究。

1 试验材料与方法

试验材料为铸造 Al-Si 合金,其成分为 15.6wt% Si,余量为 Al。试样尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,表面经 600 号金相砂纸打磨,PEO 电解液选择适当浓度的磷酸盐溶液和添加剂。图 1 示出了等离子体电解氧化装置示意图,采用交流脉冲电源,试样作为阳极,不锈钢槽作为阴极,电流密度为 0.6 mA/mm^2 ,电解液温度通过搅拌冷却系统控制在 30 以下。

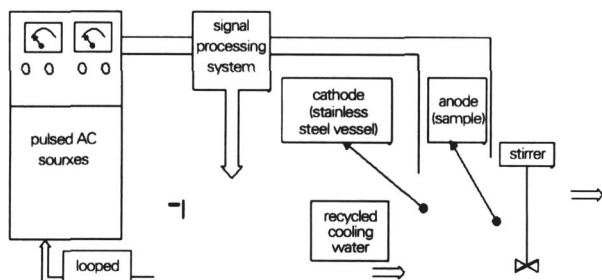


图 1 等离子体电解氧化 (PEO) 设备示意图

Fig. 1 Schematic of PEO equipments

采用 HCC-25A 型涡轮测厚仪测量陶瓷层厚度,AF-L D4 型轮廓仪测试陶瓷层表面粗糙度,FEI siron400 NC 型扫描电镜对陶瓷层表面进行形貌观察,X Pert PRO X 射线衍射仪 (Cu 靶, K 射线, 40 kV, 120 mA, 石墨单色滤波器, 2 %/min) 测试陶瓷层的相组成。

2 试验结果与讨论

2.1 阳极电压变化特征

图 2 示出了磷酸盐电解液中 Al-Si 合金 PEO 处理的阳极电压变化曲线。PEO 处理初期,阳极电压在 1 min 内快速上升至 40 V 左右,试样有大量密集气泡产生。PEO 处理 2~20 min 内,电压由 40 V 升到 90 V,试样表面产生大量细小密集的白色微弧,并在试样表面不断游走。随处理时间延长 (20~200 min),微弧数量不断减少,单一微弧尺寸逐渐增大,颜色由白色逐渐变为橘黄色。当处理时间超过 200 min 后,电压波动很大,试样表面分布着少量放电火花,尺寸较大且比较

稳定,伴有很大的击穿放电声音。

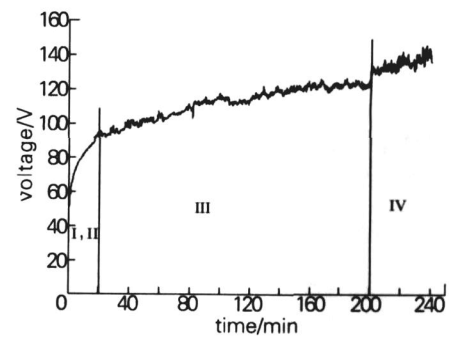


图 2 阳极电压变化曲线

Fig. 2 Anodic voltage curves

由此可见,铝硅合金在磷酸盐电解液 PEO 处理过程中,随时间延长,陶瓷层生长呈现为不同现象,表现为传统阳极氧化、辉光放电、微弧放电、弧光放电等阶段性典型放电特征,放电强度依次增强,说明维持陶瓷层生长所需能量逐渐增大。

2.2 陶瓷层表面形貌

图 3 示出了随 PEO 处理时间延长陶瓷层的表面形貌变化。由图 3a 可以看出,在陶瓷层生长初期,陶瓷表面基本平滑,伴随微弧的产生,出现一定数量的细小孔洞 (尺寸 1~3 μm)。随时间延长,进入完全微弧放电阶段 (图 3b),微弧颜色由白色过渡至橘黄色,表明放电强度升高。陶瓷层表面孔洞数量减少,尺寸变大,同时表面残留了细小的陶瓷颗粒。显然微弧放电过程既存在对已有陶瓷层的放电击穿,也存在陶瓷层的反应生成、烧结冷凝等一系列复杂的物理化学过程。进一步延长时间至 120 min,如图 3c 所示,陶瓷层表面孔洞数量明显减少,出现明显微裂纹和烧结的陶瓷颗粒,研究发现,由于电压变化较小,这一阶段持续时间较长。PEO 处理时间超过 200 min 后,如图 3d 所示,处理 240 min 时陶瓷层表面孔洞数量虽然极少,但是孔洞尺寸已由几个微米扩大至直径 40~50 μm ,而且陶瓷颗粒和裂纹都明显大于持续微弧阶段的陶瓷层。

2.3 陶瓷层生长动力学特征

图 4 为 Al-Si 合金 PEO 陶瓷层的厚度生长及粗糙度变化曲线。由图 4 可知,陶瓷层在前 3 个阶段内近似于线性生长,大约为 $0.66 \mu\text{m/min}$,到第四阶段,陶瓷层生长趋于缓慢。陶瓷层表面的粗糙度曲线显示,PEO 处理时间少于 90 min, R_a 值变化不大,平均值约为 $3 \mu\text{m}$ 。超过 90 min 后, R_a 值随时间快速增长,PEO 处理达 240 min 时, R_a 值可达 $9.5 \mu\text{m}$ 。

结合放电现象以及图 3 所示表面形貌变化可知,随 PEO 时间延长,放电逐渐剧烈,导致放电通道和

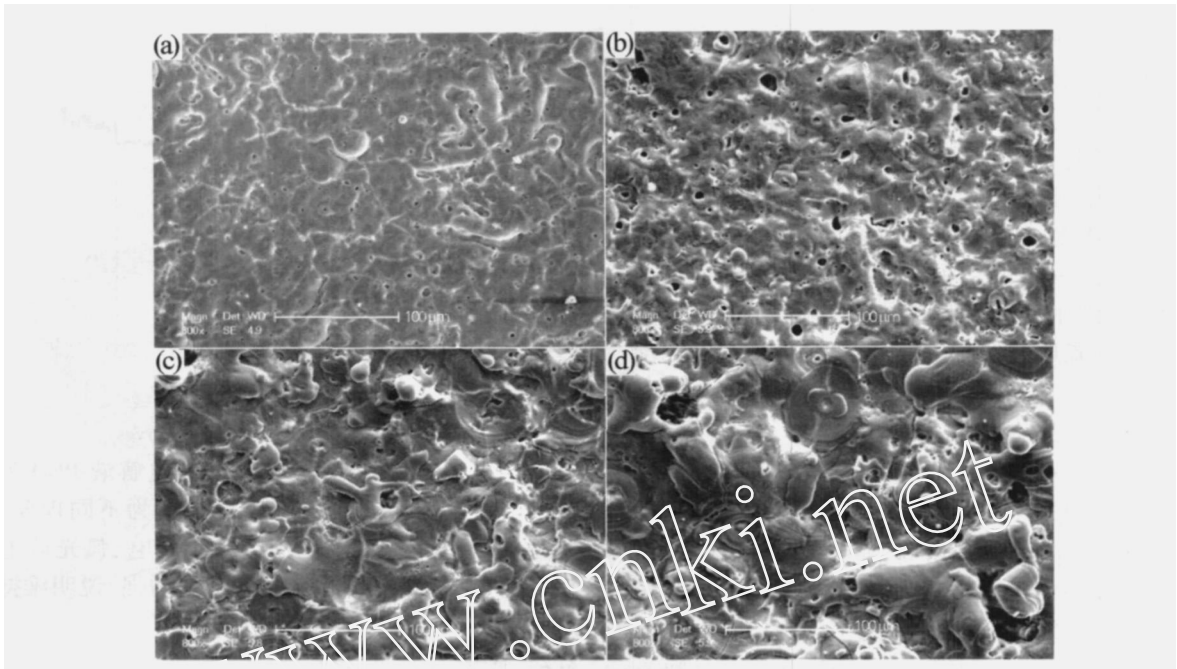


图 3 经不同时间 PEO 处理的陶瓷层表面 SEM 图片

Fig. 3 SEM micrographs of the ceramic surface treated by different time

(a) 5 min (b) 30 min (c) 120 min (d) 240 min

烧结的陶瓷颗粒逐渐变大,表现为 PEO 陶瓷层的表面粗糙度快速增大,同时由于设备不能提供足够的能量,将导致陶瓷层生长逐渐缓慢。

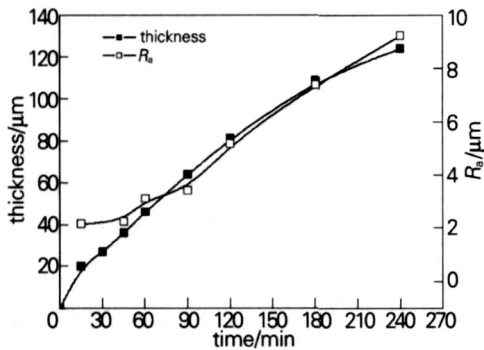


图 4 陶瓷层厚度生长曲线

Fig. 4 The thickness growth curves of the ceramic layer

2.4 陶瓷层的相结构

图 5 示出了不同 PEO 处理时间的 XRD 分析结果。PEO 处理 30 min (图 5a) 制备的陶瓷层主要由 γ - Al_2O_3 组成,同时由于陶瓷层较薄,主要呈现为基体 Al 和 Si 的衍射峰。PEO 处理 90 min (图 5b) 时得到的陶瓷层,其氧化产物除了 γ - Al_2O_3 还有 α - Al_2O_3 ,图 5c 是处理时间为 180 min 得到的陶瓷层 XRD 结果,出现大量相对较强的 α - Al_2O_3 的衍射峰。

采用 X'pert Highscore 程序对物相含量进行半定量分析(表 1),由表 1 可知,随着 PEO 处理进行,陶瓷中先生成 γ - Al_2O_3 ,然后生成 α - Al_2O_3 ,而且 γ - Al_2O_3 的含量不断增多。在 PEO 特殊的处理环境下,氧化产

物经历了放电高温烧结和电解液急速冷却的过程,极易生成不稳定的 γ - Al_2O_3 ,然后 γ - Al_2O_3 在处理过程中逐渐转变为稳定的 α - Al_2O_3 。与文献 [7] 相比,在本试验条件下陶瓷中不含有莫来石相,而含有较多的 γ - Al_2O_3 。

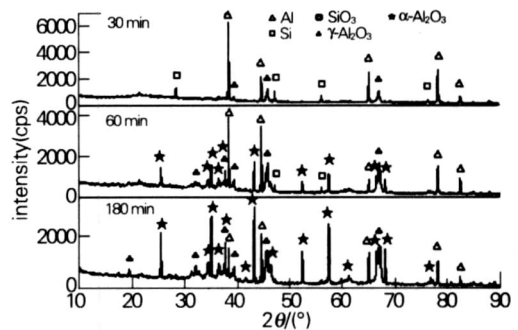


图 5 不同处理时间 Al-Si 合金 PEO 陶瓷层的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns of the PEO ceramic layers

表 1 陶瓷层物相含量半定量分析结果

Table 1 The results of semi-quantity analysis of phases in ceramic layer

| 成分 | 含量 (%) | | |
|------------------------------------|--------|--------|---------|
| | 30 min | 90 min | 180 min |
| 铝 | 50 | 14 | 6 |
| 硅 | 9 | 2 | 0 |
| γ - Al_2O_3 | 41 | 55 | 46 |
| α - Al_2O_3 | 0 | 29 | 48 |

3 结论

(1)本文在磷酸盐电解液中成功制备了等离子体电解氧化(PEO)陶瓷层,其PEO处理过程可分为4个阶段,即传统阳极氧化、辉光放电、微弧放电和弧光放电,放电强度依次增强。

(2)陶瓷层厚度随处理时间近似线性增加,表面存在大量孔洞和微裂纹。处理时间超过200 min,孔洞尺寸可达40~50 μm,粗糙度值达到9.5 μm,陶瓷层质量严重下降。将PEO控制在具有“微弧放电”特征的阶段将有效提升陶瓷层的品质。

(3)PEO处理前期,陶瓷层主要由 $-Al_2O_3$ 组成,随后处理时间延长,出现 $-Al_2O_3$,其含量不断增加。陶瓷层中不含有莫来石相,这与硅酸盐电解液中铝硅合金PEO陶瓷层的结果有所不同,因此其陶瓷层微观力学性能会有所提高。

参考文献:

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surf. Coat. Technology, 1999, 122: 73-93.
- [2] 关永军,夏原. 等离子体电解沉积的研究现状 [J]. 力学进展, 2004, 34(2): 237-249.
- [3] 吴振强,夏原,张春杰,等. 钢基铝镀层转化为陶瓷层的演变规律研究 [J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 534-538.
- [4] Krishtal M M. Effect of structure of aluminium-silicon alloys on the process of formation and characteristics of oxide layer in microarc oxidizing [J]. Met. Sci. Heat Treat, 2004, 46(9-10): 377-384.
- [5] Nykyforchyn H M, Klapkiv M D, Posuvailo V M. Properties of synthesised oxide-ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys [J]. Surf. Coat. Technology, 1998, 100-101: 219-221.
- [6] Chigrinova N M, Chigrinov V E, Kukharev A A. Formation of coatings by anodic microarc oxidation and their operation in thermally-stressed assemblies [J]. Powder Metall Met Ceram, 2001, 40(5-6): 213-220.
- [7] Wang L, Nie X. Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys [J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1-2): 211-218.
- [8] Xue W, Shi X, Hua M, et al. Preparation of anti-corrosion films by microarc oxidation on an Al-Si alloy [J]. Appl. Sur. Sci., 2007, 253(14): 6118-6124.
- [9] 薛文斌,王超,陈如意,等. ZL101铸造铝合金微弧氧化陶瓷层的组织和性能 [J]. 材料热处理学报, 2003, 24(2): 20-23.
- [10] 张永君,李文芳,王福会. 高Si压铸Al合金ADC12的微弧氧化表面改性 [J]. 金属学报, 2005, 41(12): 1289-1292.
- [11] 罗胜联,周海晖,陈金华,等. ZL系列铸铝合金的微弧氧化 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 491-495.

美国 PPST 公司

美国 PPST 公司位于美国加州硅谷,采用先进的 MOSFET 模块技术,由于领先的设计,精良的制造和较低的价格,使我们成为美国各大知名感应加热设备厂的长期供应商。现应中国市场的强大需求来到中国,直接向中国感应设备制造商和用户提供高性价比的感应电源,规格从 1.5~300 kW,频率范围从 35~400 kHz,可运用在焊接、淬火、退火、调质、回火等领域。欢迎来电来函联系洽谈。

美国领先的 PPST 公司 MOSFET 高频感应电源!

Precision Power Systems and Technology, Inc 中国代表处

联系电话: 021-50583579, 13901912719, 13916002716

地址: 上海市共和新路 3388 号 501 室

网址: www.ppstinc.com; www.ppstinc.com.cn E-mail: ppstchina@yahoo.com.cn