

微弧氧化电流密度对 ZL205A 铝合金氧化膜层性能的影响

高广睿, 奚正平, 李争显, 杜继红, 李红战, 王培

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

[摘要] 采用微弧氧化技术,以 ZL205A 铝合金为基材,固定其它条件不变,只改变电流密度,制备多种氧化膜层,研究了电流密度对膜层的厚度、表面形貌、元素成分、相结构及耐磨性能的影响。结果表明:随电流密度的升高,膜层总厚度和致密层厚度均呈线性增长,同时膜层中的微孔直径增大,但数量减少;膜层的主要成分为 Al-Si-O 相,其含量随电流密度的增加而增加;氧化膜的磨损机制为磨粒磨损,电流密度对其摩擦因数的影响不大,但其耐磨性能随电流密度的增加而下降,这与外层疏松层的作用有关。

[关键词] ZL205A 铝合金;微弧氧化;电流密度;耐磨

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0088-04

Effects of Current Density on Micro-arc Oxidation Coatings of ZL205A Alloy

GAO Guang-rui, XI Zheng-ping, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, Li Hong-zhan, WANG-pei

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

[Abstract] Ceramic coating were prepared on ZL205A aluminium alloy by micro-arc oxidation (MAO) at different current density and fixed other conditions. The effects of anode current density on the thickness, morphology, phase composition and the wear resistance of oxidation coating were studied. The results show that the total thickness and dense layer of MAO coating increase linearly with the increasing of current density. The size of micro-pore of oxidation coating increases, while the micropores number decreases. The content of Al-Si-O, main phase composition in MAO coating is increased with the increasing of current density, because more SiO_3^{2-} are involved in the MAO reaction. The wear test shows that the wear mechanism of MAO coating is abrasive wear. The friction coefficient of MAO is higher than the substrate. The effect of the current density on friction coefficient isn't apparently. The wear resistance decreases with the increasing of current density.

[Key words] ZL205A aluminium alloy; micro-arc oxidation; current density; wear resistance

ZL205A 是目前强度最高的铸造铝合金,具有优异的塑性、切削和焊接性能,在航空、航天、兵器、核工业、汽车等领域的应用较广泛,特别是在大飞机上有广阔的应用前景^[1];但其耐磨性能较差,需要通过表面处理来提高使用性能和服役寿命。

铝合金常用的表面处理技术有阳极氧化、激光熔覆、微弧氧化、电镀等,其中,微弧氧化技术作为近年来发展的一种新技术,备受研究者关注。微弧氧化技术是在普通阳极氧化的基础上,进一步提高电压,使电压超出法拉第区,在阳极发生弧光放电,弧光放电产生瞬时高温高压作用,引起各种热化学反应,从而生长出一层陶瓷氧化膜^[2-4],膜层厚度可达 200~300 μm ,最高显微硬度超过 2 500HV,从而能大幅度提高铝表面的耐磨、耐蚀、绝缘性能。目前,国内外对铝合金的微弧

氧化主要集中在变形铝合金上^[5-8],对铸造铝合金的研究不多,对 ZL205A 铝合金的研究尚未见报道。文中研究了电流密度对 ZL205A 铝合金氧化膜层形貌、成分、相结构及摩擦磨损性能的影响,对了解微弧氧化机理和提高 ZL205A 铝合金的使用性能具有一定的现实意义。

1 实验

1.1 实验材料

所用基体材料 ZL205A 铝合金的化学成分(质量分数)为:4.6%~5.3%Cu,0.3%~0.5%Mn,0.15%~0.35%Ti,0.15%~0.25%Cd,0.05%~0.30%V,0.005%~0.060%B,Al 余量。将 ZL205A 铝合金

加工成 40 mm×30 mm×5 mm 的长方形试样,经 600# 砂纸打磨后备用。

1.2 微弧氧化膜制备

微弧氧化溶液采用硅酸钠体系(硅酸钠有利于铝合金氧化成膜),用去离子水配制,组成为:硅酸钠 20 g/L,六偏磷酸钠 15 g/L,氢氧化钠 1 g/L。所用试剂均为分析纯。

在 MAO-60 型脉冲微弧氧化设备上进行了微弧氧化,以铝合金试样作为阳极,不锈钢板作为阴极,固定频率为 600 Hz,占空比为 20%,分别控制电流密度为 8,12,16,20 A/dm²,恒流氧化 1 h。实验溶液温度通过冷水机控制在 16~18 ℃。

1.3 氧化膜性能评价

采用 TT260 涂层测厚仪测量膜层总厚度和致密层厚度,在试样两面各测 10 个点,取平均值。测量致密层厚度前,用 400# 砂纸打磨掉膜层表面的疏松层。

用带 EDX 的 JSM6460 型扫描电镜观察样品的表面形貌及分析膜层的元素成分。用日本理学 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,40 kV)确定膜层的结构与组成,测试条件为:步长 0.02°,扫描速度 6 (°)/min,管流 40 mA,2θ 扫描范围为 10°~90°。

耐磨实验在 HT-1000 高温摩擦磨损试验机上进行,摩擦配副为 GGr15 钢球(φ4 mm,硬度 62HRC),载荷为 5.2 N,磨损直径 10 mm,实验温度为 25 ℃。耐磨实验完成后,采用日本三丰 CV-3100S4 型轮廓仪表征磨痕轮廓。

2 实验结果与讨论

2.1 电流密度对膜层厚度的影响

图 1 为氧化膜总厚度及致密层厚度随电流密度变化的曲线,可以看出,膜层厚度随着电流密度的增加而增大。

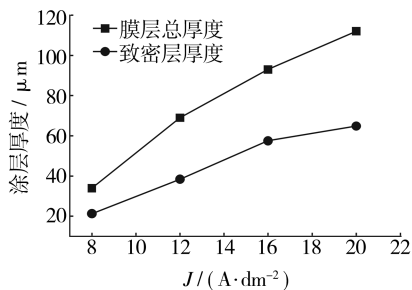


图 1 氧化膜厚度与电流密度的关系

Fig. 1 MAO coating thickness vs current density

对电流密度 $J(8 A/dm^2 \leq J \leq 20 A/dm^2)$ 和膜层总厚度 $d_{总}(\mu m)$ 的关系进行线性拟合,得到直线方程:

$$d_{总} = -13 + 6.4J \quad (1)$$

式(1)的线性相关系数为 0.990,表明氧化膜的厚度随着电流密度的增加而呈线性增大,这与其他研究者得出的结论一致^[9-10]。

对电流密度 $J(8 A/dm^2 \leq J \leq 20 A/dm^2)$ 和膜层致密层厚度 $d_{致密层}(\mu m)$ 的关系进行拟合,得到(2)式,其线性相关系数为 0.986。

$$d_{致密层} = -6.94 + 3.75J \quad (2)$$

从实验结果可以看出:在该实验条件下,微弧氧化膜层的总厚度和致密层厚度与电流密度具有良好的线性关系。

2.2 膜层形貌及元素成分分析

图 2 为 ZL205A 铝合金在不同电流密度下进行微弧氧化所得膜层的表面形貌,可见表面分布着较多微米量级的放电孔,随着电流密度的增加,放电孔的直径逐渐增大,但数量逐渐减少,这是因为电流密度增大,单个火花放电能量更大,放电更加集中。此外,膜层表面存在较多直径小于 1 μm 的放电孔,这是在氧化过程中,击穿反应优先发生在绝缘相对薄弱的地方而产生的孔。在微弧氧化过程中,试样表面可看到游动的微弧火花,氧化反应优先在膜层相对薄弱的地方发生,最终生成的陶瓷膜趋于均匀。

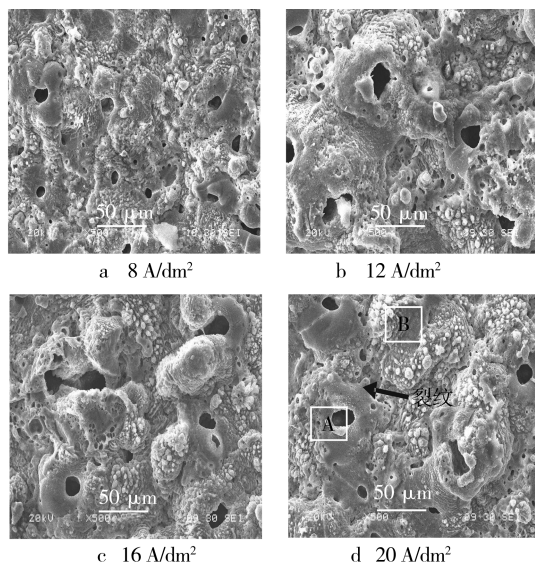


图 2 在不同电流密度下所得氧化膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of MAO coating at different current density

对放电孔边缘(图 2d 上 A 处)及远离放电孔位置(图 2d 上 B 处)的成分进行分析,结果见表 1。数据表明,放电孔边缘膜层中的 Al 含量明显高于远离孔的位置,而 O,Na,Si,P 的含量则低于远离孔的位置,这证实了在强电场作用下,熔融的铝合金从大的放电孔中飞溅出来,与溶液发生反应。

在不同电流密度下获得的氧化膜层,其表面各元

表 1 膜层不同位置的元素成分

Tab.1 Chemical compositions at different position of MAO coating

位置	元素的原子数分数/%				
	O	Na	Al	Si	P
孔边缘处	66.46	0.42	23.80	8.57	0.75
远离孔的位置	71.57	1.18	4.86	19.88	2.51

素的含量分析见表 2。不难看出,随着电流密度的增加,膜层中 Al 和 P 元素的相对含量逐渐降低,而 Si 元素的相对含量增加。 SiO_3^{2-} 具有很强的界面吸附能力和成膜能力,随着电流密度增加,火花放电能量增强,氧化反应更加剧烈,溶液中有更多的 SiO_3^{2-} 参与反应;所以,电流密度增大,膜层中 Si 的相对含量增加。

表 2 不同电流密度下所得氧化膜的元素成分

Tab.2 Chemical composition of MAO coatings at different current density

元素	原子数分数/%			
	8 A/dm ²	12 A/dm ²	16 A/dm ²	20 A/dm ²
Al	11.64	8.30	6.73	6.75
Si	18.11	21.50	21.61	21.85
O	67.52	66.93	68.40	67.90
P	2.05	1.99	1.74	1.62
Na	0.69	1.28	1.51	1.88

2.3 膜层的相结构

图 3 为在不同电流密度下所得氧化膜层的 X 射线衍射结果。从图 3 可以看出,膜层主要由 Al-Si-O 相组成,并含有少量的 Al, SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。随着电流密度增大,Al-Si-O 相特征峰的强度增加,Al 相的特征峰强度降低,亦即氧化膜中 Al-Si-O 相的相对含量增加,Al 相的相对含量降低。这一方面是受氧化膜厚度的影响,电流密度大时,氧化膜更厚,能够被检测到的基体相也就越少;另一方面,随着电流密度的增加,溶液中更多的 SiO_3^{2-} 参加反应,从而形成更多的 Al-Si-O 相。

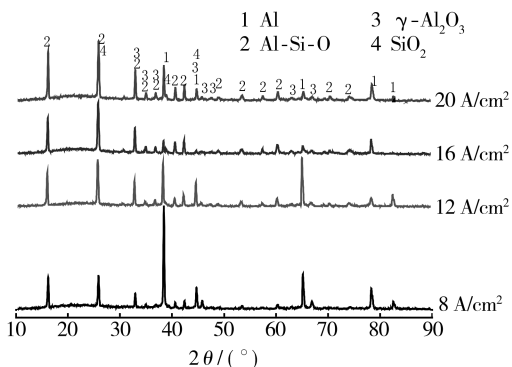


图 3 氧化膜层的 X 衍射分析

Fig. 3 XRD patterns of MAO coatings

2.4 膜层的耐磨性能

对 ZL205A 铝合金基体及在电流密度 20 A/dm² 下生成的微弧氧化膜的耐磨性能进行对比,磨损形貌见图 4。可以看出,基体与 GCr15 的磨损机制为粘着磨损,见图 4a;图 4b 中可以观察到大量磨屑,这是因为氧化膜硬度高、脆性大、表面粗糙,在反复的研磨作用下,氧化膜碎裂,形成硬质颗粒磨屑,其磨损机制为磨粒磨损。

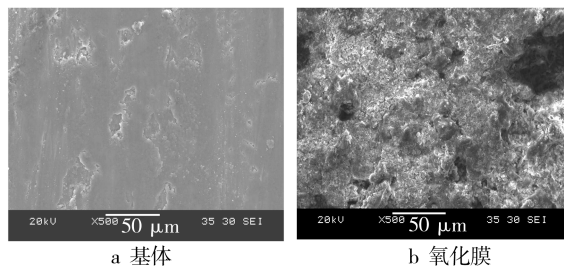


图 4 基体及氧化膜样品的磨损表面形貌

Fig. 4 SEM photographs of wear surface of substate and MAO coating

基体及在不同电流密度下生成的微弧氧化膜的摩擦因数见图 5。基体的摩擦因数在磨损实验开始时较高,约为 0.50,随着磨损的进行逐渐降低,13 min 后降至 0.41 左右,并趋于稳定。摩擦因数逐渐降低是因为在摩擦过程中,粘着脱层的铝屑在配副之间起到一定的固体润滑作用。微弧氧化膜摩擦因数的变化趋势与基体不同,在磨损初期的前 10 min,摩擦因数逐渐增大,10 min 后基本稳定在 0.5~0.6 之间。氧化膜的摩擦因数先低后高,其原因在于膜层表面粗糙,在磨损初期,摩擦副之间的接触面积小,摩擦力小,随着磨损的进行,摩擦力逐渐增大。此外,从图 5 可知,电流密度对氧化膜摩擦因数的影响不大。磨损实验中还发现,磨损 30 min 后,膜层均没有磨穿。

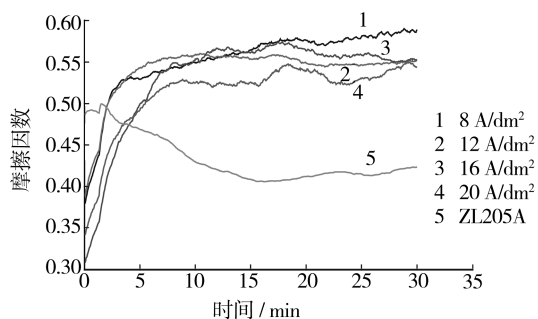


图 5 电流密度对氧化膜摩擦因数的影响

Fig. 5 Effect of current density on friction coefficient of MAO coatings

图 6 为基体和氧化膜磨损后的磨痕轮廓形貌,进行对比后可以发现:基体的磨痕深度大,轮廓光滑,呈球面形状;而氧化膜的磨痕轮廓波动大,底部较平。这

是因为与 GCr15 配副相比, ZL205A 铝合金基体的硬度较低(148HV), 而微弧氧化膜的硬度较高(大于 780HV), 因此在磨损过程中, 基体磨损严重, 氧化膜磨损相对较轻微。对比不同电流密度所得膜层的磨损轮廓可见, 电流密度较大时, 所得氧化膜的磨痕更深且底部更宽, 亦即膜层与配副的磨损均变得更严重; 此外, 在较大电流密度下生成的氧化膜, 磨痕底部轮廓起伏变大, 这是由于在较大电流密度下生成的膜层表面更为粗糙, 会在磨损过程中破碎成较大的氧化物颗粒, 从而引发更深的划痕。

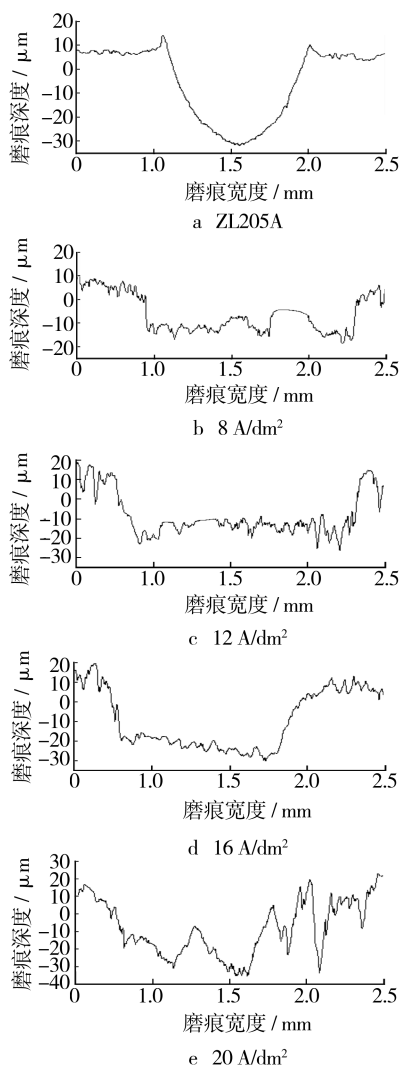


图 6 摩擦磨损轮廓曲线
Fig. 6 Wear track profile

3 结论

1) 在 ZL205A 铝合金表面进行微弧氧化, 所得膜层的总厚度和致密层厚度随电流密度的升高而呈线性增加, 膜层表面粗糙, 可观察到放电孔, 且放电孔的直径随电流密度的升高而增大。

2) 微弧氧化膜中主要含有 Al-Si-O 相, 电流密度越大, 所得氧化膜的 Al-Si-O 相含量越高, 这是由于膜层生长过程中溶液中有更多的 SiO_3^{2-} 参与成膜反应。

3) 微弧氧化膜层与 GCr15 的磨损机制为磨粒磨损, 改变了基体的粘着磨损机制。电流密度对摩擦因数的影响不大, 但电流密度较大时生成的膜层致密性较低, 氧化物颗粒更大, 使得其耐磨性能相对差一点。

[参 考 文 献]

- [1] 贾洋江, 陈邦峰. ZL205A 合金高强优质铸件在大飞机上的应用[J]. 材料工程, 2009(1): 77—80.
- [2] 高广睿, 李争显, 杜继红. 微弧氧化技术在钛合金中的应用[J]. 新技术新工艺, 2008(2): 65—67.
- [3] Anita V, Saito N, Takai O. Microarc Plasma Treatment of Titanium and Aluminum Surfaces in Electrolytes[J]. Thin Solid Films, 2006, 506/507: 364—368.
- [4] Raj V, Mubarak Ali M. Formation of Ceramic Alumina Nanocomposite Coatings on Aluminium for Enhanced Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009(209): 5341—5352.
- [5] 吴振东, 姜兆华, 姚忠平. 反应时间对 LY12 铝合金微弧氧化膜层组织及性能的影响[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 555—559.
- [6] 薛文斌, 华铭, 杜建成. LC4 超硬铝微弧氧化膜的生长及表征[J]. 航空材料学报, 2008, 28(2): 34—38.
- [7] 丁红燕, 戴振东, 周飞. LY12 微弧氧化膜在不同水溶液中的摩擦学行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1389—1394.
- [8] Voevodin A A, Yerokhin A L, Lyubimov V V, et al. Characterization of Wear Protective Al-Si-O Coatings Formed on Al-based Alloys by Micro-arc Discharge Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87: 516—521.
- [9] 贺子凯, 唐培松. 电流密度对微弧氧化膜层厚度和硬度的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 21—24.
- [10] 谢发勤, 陈仲昌, 胡宗纯. 电流密度对 Ti6Al4V 微弧氧化膜形貌和性能的影响[J]. 电镀与环保, 2007, 27(3): 31—34.