

## 2024 铝合金表面微弧氧化及封孔处理对其疲劳性能的影响

闻勃<sup>1</sup>, 郭兴伍<sup>1</sup>, 陈洁<sup>2</sup>, 吴松林<sup>2</sup>, 易俊兰<sup>2</sup>, 朱荣玉<sup>1</sup>, 丁文江<sup>1</sup>

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海飞机制造有限公司, 上海 200436)

**[摘要]** 对 2024 铝合金采用标准硬质氧化(依照我国现行航空用铝合金硬质氧化工艺标准)、微弧氧化、微弧氧化/封孔三种工艺进行处理,在典型应力比( $R=-1.0$ )条件下,对比了三种样品的疲劳性能。结果表明:硬质氧化后的 2024 铝合金,在低载荷和高载荷下的疲劳性能均比未处理的 2024 合金差;微弧氧化处理后的样品,在低载荷下的疲劳性能比未处理的 2024 铝合金好,在高载荷下的疲劳性能则相对较差;微弧氧化并封孔处理后的样品,在高载荷和低载荷下的疲劳性能均比未氧化处理的 2024 铝合金基材好。

**[关键词]** 铝合金; 硬质氧化; 微弧氧化; 疲劳

**[中图分类号]** TG174.453; TG111.8

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)05-0044-03

### Effect of Micro-arc Oxidation Coatings and Micro-arc Oxidation Coatings after Sealing Treatment on Fatigue Properties of 2024 Aluminium Alloys

WEN Bo<sup>1</sup>, GUO Xing-wu<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>2</sup>, WU Song-lin<sup>2</sup>, YI Jun-lan<sup>2</sup>, ZHU Rong-yu<sup>1</sup>, DING Wen-jiang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai Aircraft Manufacturing Co., LTD, Shanghai 200436, China)

**[Abstract]** 2024 aluminium alloys was treated by three methods: (1) hard anodic oxidation (the standard process used in Chinese aviation industry), (2) micro-arc oxidation and (3) micro-arc oxidation followed by sealing. The fatigue properties of three samples prepared by three methods were compared under typical stress ratio ( $R=-1.0$ ) conditions. The results show that the fatigue properties of 2024 aluminium alloy treated by hard anodic oxidation process are lower than that of 2024 alloy substrate both at high and low fatigue loads; The fatigue properties of 2024 aluminium alloy treated by micro-arc oxidation treatment are better than that of 2024 alloy substrate at low fatigue loads, but worse than that of 2024 alloy substrate at high fatigue loads; The fatigue properties of 2024 aluminium alloys treated by micro-arc oxidation and sealing treatment are better than that of 2024 aluminium alloy substrate without oxidation treatment.

**[Key words]** aluminium alloys; hard anodic oxidation; micro-arc oxidation; fatigue

微弧氧化可在铝、镁、钛等金属表面生成较厚(几十纳米或者上百微米)的氧化物陶瓷晶体层。微弧氧化陶瓷膜层具有耐腐蚀性好、抗磨损性好、高介电和隔热等特性,在航空、军用、电子、化工、石油、纺织、医疗、建筑和机械制造等领域得到了广泛的应用。

国内外对铝合金微弧氧化工艺的溶液配方、电流波形、溶液温度等已进行了大量研究<sup>[1-10]</sup>,研究主要集中在膜层厚度、膜层硬度、膜层生长速率以及膜层耐磨、耐热、耐蚀等性能方面。而由于存在疲劳试样加工精度要求较高、测试周期较长等困难,针对铝合金微弧氧化后的疲劳性能方面的研究不多见。

文中主要研究了航空用 2024 铝合金微弧氧化及

封孔处理后的疲劳性能,并与 2024 铝合金基材和采用我国现行航空用 2024 铝合金标准硬质氧化工艺处理后的 2024 铝合金进行了对比。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

所用铝合金为 2024 铝合金,它具有很高的强度和良好的切削加工性能,广泛应用于飞机结构(蒙皮、骨架、肋梁、隔框等)、铆钉、导弹构件、卡车轮毂、螺旋桨元件及其它各种结构件,其化学成分见表 1。

**[收稿日期]** 2012-05-11; **[修回日期]** 2012-06-14

**[基金项目]** 国家商用飞机制造工程技术研究中心创新基金项目(SAMC11-JS-07-223)

**[作者简介]** 闻勃(1978—),男,江苏人,工程师,主要研究方向为轻金属材料的表面改性。

表 1 2024 铝合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 2024 aluminium alloy

元素	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
质量分数/%	3.8~4.9	0.50	0.50	0.3~0.9	1.2~1.8	0.25	0.10	0.15	余量

所采用的疲劳试样为退火态的 2024 铝合金,依照 ASTM E466-07 标准进行制作,如图 1 所示。试样经线切割成型,再分别采用 500# 和 6000# 金相砂纸沿轴向打磨,再用 600# 刚玉抛光轮抛光处理,最终达到光洁度  $Ra=0.16 \mu\text{m}$  以上。

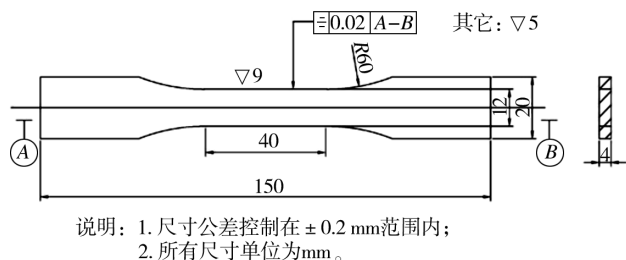


图 1 疲劳试样

Fig. 1 Sample of fatigue

## 1.2 硬质氧化、微弧氧化及微弧氧化后的封孔处理

硬质氧化处理依照 HB/Z 237—1993《航空产品铝及铝合金零件硬质阳极氧化方法》进行。为了可靠、严格地进行对比,文中研究的硬质阳极氧化样品由中航工业北京航空材料研究院提供。硬质阳极氧化条件如下:电解质槽液由硫酸和去离子水组成,氧化时进行搅拌,硫酸质量浓度 180 g/L,电流密度 3.5 A/dm<sup>2</sup>,温度在 -10 ℃~+5 ℃ 范围内。

微弧氧化处理液配方及工艺条件如下:KOH 1~15 g/L, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 2~45 g/L, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2~30 g/L,添加剂少量;电流密度 0.5~2 A/cm<sup>2</sup>,频率 500 Hz,占空比 30%。微弧氧化的电流波形如图 2 所示。

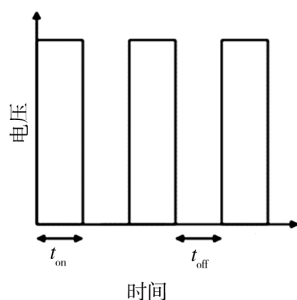


图 2 微弧氧化电流波形

Fig. 2 The wave form of electricity used in micro-arc oxidation

微弧氧化后的封孔处理工艺为:将微弧氧化处理好的样品清洗干净,放入 8% (质量分数) 的环氧树脂乳液中作阴极,用不锈钢板作阳极,在 200 V 的恒定电压下处理 2 min,处理好的样品依次经自来水、纯净水

冲洗干净,放入热风循环烘箱中于 180 ℃ 固化处理 30 min。

## 1.3 疲劳测试

疲劳试验所用设备为型号 Amsler100 HFP5100 的德国进口设备,采用典型应力比  $R=-1.0$ ,载荷如图 3 所示,加载频率 10 Hz,试验数值采用全电脑记录。

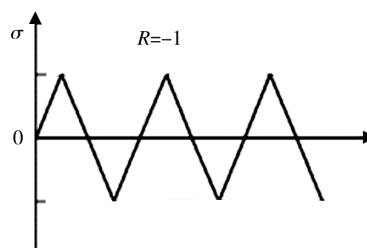


图 3 疲劳载荷

Fig. 3 Fatigue load

## 2 结果与讨论

硬质氧化、微弧氧化及微弧氧化/封孔三种试样的截面金相照片如图 4 所示。由图 4 可见,硬质氧化层(图 4a)厚约 50 μm,整个膜层较均匀、平整,但存在明显的裂纹,且裂纹较深,几乎贯穿整个膜层到达铝合金基材。微弧氧化层(图 4b)厚约 25 μm,并与通常的微弧氧化层组成结构类似,表面为多孔层,靠近基材处为致密层。对比图 4a 和 b 可见,微弧氧化层表面较粗糙,平整性不如硬质氧化层。由图 4c 和 d 可见,微弧

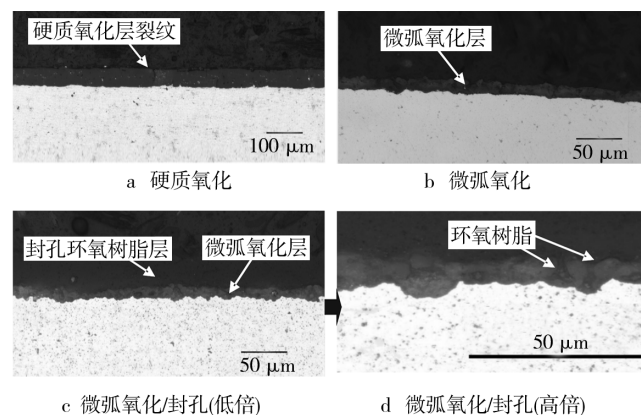


图 4 硬质氧化、微弧氧化及微弧氧化/封孔试样的截面形貌

Fig. 4 Cross images of hard anodic oxidation coating, micro-arc oxidation coating and the coating of micro-arc oxidation followed by sealing

氧化层封孔处理后,表面有一层环氧树脂层,且环氧树脂已渗入到微弧氧化层的孔隙之中。

未氧化处理的 2024 铝合金及三种处理试样的疲劳性能测试结果见图 5。硬质氧化、微弧氧化和微弧氧化/封孔三种试样在 3.5 kN 和 4.0 kN 载荷下进行疲劳试验时,无法使其破坏。微弧氧化试样未在 6.5 kN 载荷下进行试验。

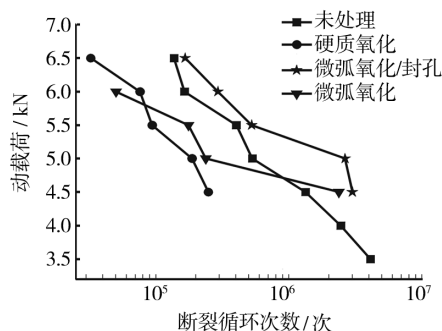


图 5 疲劳寿命

Fig. 5 Fatigue life time

由图 5 可见,根据标准 HB/Z 237—1993 处理的硬质氧化试样在低载荷和高载荷下的疲劳性能,均比未处理的 2024 合金差;与未处理的 2024 铝合金相比,微弧氧化试样在低载荷下的疲劳性能较好,而在高载荷下的疲劳性能较差;微弧氧化/封孔试样在高载荷和低载荷下的疲劳性能,均高于未氧化处理的 2024 铝合金。

图 6 为未处理的 2024 铝合金及三种处理后的试样经疲劳试验后的断口形貌。由图 6a 可见,未处理的 2024 铝合金的疲劳断口产生了严重的颈缩塑性变形,裂纹起源位置在样品的边缘处。由图 6b 可见,硬质氧化试样的疲劳断口较平齐,没有明显的颈缩塑性变形特征。从裂纹扩展痕迹可以发现,在硬质氧化试样边缘处存在多处裂纹起源位置,而且裂纹从硬质氧化层

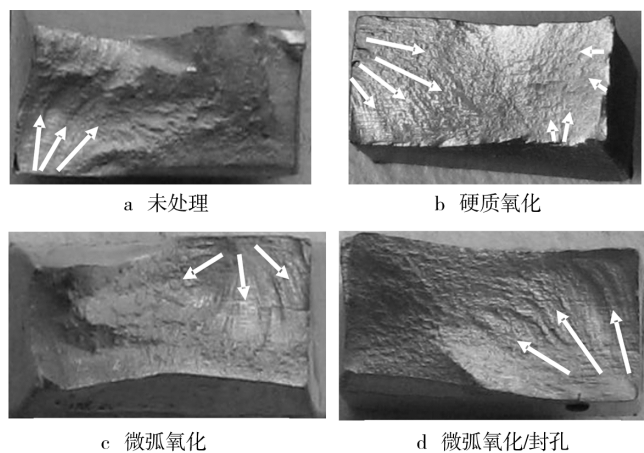


图 6 试样的疲劳断口形貌

Fig. 6 The images of fracture morphology of samples

直接通过氧化层/基材界面扩展进入基材内部,导致最终断裂,因此硬质氧化试样的疲劳强度比基材低。这可能还与硬质氧化层与基材的结合强度较高,硬质氧化层内存在拉应力和许多微裂纹有关<sup>[11]</sup>。由图 6c 可见,微弧氧化试样的疲劳断口不像硬质氧化试样那样平齐,存在少量的颈缩塑性变形;裂纹起源位置没有硬质氧化膜层多,只存在 1~2 处裂纹源,而且裂纹的起源不是在涂层最表面,而是在靠近基材的涂层处。由图 6d 可见,微弧氧化/封孔试样的疲劳断口比微弧氧化试样平齐,而且裂纹起源位置不明显。由膜层的截面形貌(图 4d)可见,由于环氧树脂封孔后渗入到微弧氧化层的微孔之中,形成了所谓的“协和涂层”,产生了协同效应,因此微弧氧化层的综合性能大为改善,从而抑制了裂纹的萌生和扩展,极大地提高了疲劳寿命。

### 3 结论

1) 依照标准 HB/Z 237—1993 处理后的 2024 铝合金,由于氧化层与基材的结合强度高,氧化层内存在拉应力和较多的微裂纹,因此其在低载荷和高载荷下的疲劳性能均比未处理的 2024 合金差。

2) 微弧氧化处理的样品,由于氧化层内不存在明显贯通至基材的微裂纹,且裂纹源没有硬质氧化层多,因此在低载荷下的疲劳性能好于未处理的 2024 合金,但在高载荷下的疲劳性能比基材差。

3) 对微弧氧化层进行封孔处理后的样品,由于环氧树脂封孔后渗入到微弧氧化层的微孔之中,形成了所谓的“协和涂层”,产生了协同效应,从而抑制了裂纹的萌生和扩展,使得其在高载荷和低载荷下的疲劳性能均比未处理的 2024 铝合金好。

### 致谢

本项目得到了国家商用飞机制造工程技术研究中心创新基金的资助。感谢中航工业北京航空材料研究院孙志华高工为本研究提供硬质阳极氧化样品;感谢清华大学航空航天学院工程力学系王习术教授和南京工程学院材料工程系贺显聪老师在疲劳测试方面给予的大力支持和帮助。

### [参 考 文 献]

- [1] YEROKHIN A L, SNIZHKO L O, GUREVINA N L, et al. Discharge Characterization in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium[J]. J Phys D: Appl Phys, 2003, 36: 2110—2120.

(下转第 63 页)

蚀条件下较小。

各腐蚀条件下,样板涂层的耐冲击性随着聚合物比例的增加呈线性回归趋势, $H_4$  和  $H_6$  是两个线性回归点。这主要是因为涂层的耐冲击性与其结构具有十分密切的关系, $H_4$ — $H_6$  的配比区间内,聚合物和水泥共同起作用,其中任何一个部分的变化都会影响二者的互交网状结构。前面的分析中已经提到过,盐水浸泡实验对涂层的结构影响最大,因此其耐冲击性的变化也最大。而紫外老化和户外暴晒影响涂层主要是影响水泥水化程度和聚合物的老化,因此这两组的变化相对较小。

随着聚合物比例的升高,样板涂层抗弯折性的变化呈增大趋势,并且是从  $H_4$  开始变大。而在这几种情况中,盐水浸泡实验的变化最小,户外暴晒实验次之,紫外老化实验变化最大。这主要是因为涂层的抗弯折性取决于材料的柔韧性,这与聚合物的关系较为紧密,在全寿命防腐材料结构体系中,聚合物为材料提供柔韧性,并填补水泥水化后形成的孔隙,而水泥则提供必要的强度,所以涂层的抗弯折性在一定程度上可以说是由聚合物的性能所决定。在这三组实验中,盐水浸泡实验主要影响水泥组分;户外暴晒实验和紫外老化实验则会造成聚合物的老化,进而影响涂层的柔韧性,而紫外老化实验中聚合物的老化效果最为明显,因此其抗弯折性变化最大。

## 4 结论

1) 涂覆全寿命防腐材料前后的金属铁板经常温养护、紫外老化、盐水浸泡和户外暴晒实验后,腐蚀情

况对比明显,直观地证明了聚合物水泥基复合材料的防腐效果。

2) 样板涂层经腐蚀实验后,各项物理性能的拐点在  $m_{\text{水泥}} : m_{\text{乳液}} = 100 : 20$  时,此为聚合物水泥基复合材料用于防腐的最佳配比。

3) 揭示了涂层性能变化的原因:盐水浸泡实验使水泥成分溶解,造成涂层结构疏松,导致附着力和耐冲击性变化较大;户外暴晒实验和紫外老化实验则会造成聚合物的老化,进而影响涂层的柔性,其中紫外老化实验中聚合物的老化效果最为明显,因此其抗弯折性变化最大。

## [参 考 文 献]

- [1] 钟世云,袁华. 聚合物在混凝土中的应用[M]. 第 1 版. 北京:化学工业出版社,2003: 108.
- [2] 周昌盛. 新型聚合物改性水泥基复合材料的性能与应用[J]. 建筑技术开发,2000,27(6):32—35.
- [3] 沈春林. 聚合物水泥防水涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2003:33—42.
- [4] 刘志勇. 聚合物水泥基材料研究综述[J]. 新型建筑材料,2000(1):26—28.
- [5] OHAMA Yoshihiko. Principle of Latex Modification and Some Typical Properties of Latex-modified Mortars and Concrete[J]. ACI Material Journal Titlen, 1987, 84(6): 511—518.
- [6] OHAMA Y, DEMURA K, KOBAYASHI K, et al. Pore Size Distribution and Oxygen Diffusion Resistance of Polymer-modified Mortar[J]. Cement and Concrete Research, 1991, 94(21):309—315.
- [7] YEROKHIN A L, SNIZHKO L O, GUREVINA N L, et al. Spatial Characteristics of Discharge Phenomena in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium Alloy[J]. Surf Coat Technol, 2004, 177/178:779—783.
- [8] SHRESTHA S, DUNN B D. Advanced Plasma Electrolytic Oxidation Treatment for Protection of Light Weight Materials and Structures in a Space Environment[J]. Surface World, 2007. (余不详)
- [9] WU Xiao-hong, QIN Wei, BO Cui, et al. Black Ceramic Thermal Control Coating Prepared by Microarc Oxidation[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2007, 4(3):269—275.
- [10] SNIZHKO L O, YEROKHIN A L, PILKINGTON A, et al. Anodic Processes in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Alkaline Solutions[J]. Electrochim Acta, 2004, 49:2085—2095.
- [11] 张文华,胡正前,马晋. 俄罗斯微弧氧化技术研究进展[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(1):25—29.
- [12] 张欣宇,方明,吕江川,等. 电解液参数对铝合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(8):39—41.
- [13] 陈宏,郝建民. 负脉冲对铝合金微弧氧化膜耐蚀性影响的研究[J]. 材料保护, 2007, 40(9):17—19.
- [14] 李军. 工艺参数对等离子体电解氧化着色的影响[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2009, 25(5):65—66.
- [15] 徐丽,陈跃良,郁大照,等. LY12 铝合金微弧氧化后疲劳特性研究[J]. 新技术新工艺, 2006(11):28—30.
- [16] LONYUK B, APACHITEI I, DUSZCZYK J. The Effect of Oxide Coatings on Fatigue Properties of 7475-T6 Aluminium Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201:8688—8694.