

## Mn 元素对等离子体电解氧化陶瓷层相组成的影响

苗景国<sup>1,2</sup>, 陈秋荣<sup>3,4</sup>, 董香芸<sup>2</sup>, 郝康达<sup>2</sup>, 吴润<sup>2</sup>, 卫中领<sup>3</sup>

(1. 嘉兴南洋职业技术学院 机电工程系, 嘉兴 314003; 2. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081;  
3. 中国科学院嘉兴轻合金技术工程中心, 嘉兴 314006; 4. 嘉兴中科亚美合金技术有限责任公司, 嘉兴 314006)

**[摘要]** 在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{NaOH}$  体系的电解液中, 对 Mn 元素含量不同的 1070 纯铝及 3003 铝合金进行等离子体电解氧化。对所得陶瓷层的厚度及显微硬度进行了测试, 并分析了陶瓷层的微观形貌及相组成。结果表明: 1070 纯铝表面所形成的陶瓷层由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  及  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成, 而 3003 铝合金表面所形成的陶瓷层则由  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成; 处理时间相同时, 3003 铝合金所形成的陶瓷层较纯铝 1070 所形成的陶瓷层更厚, 但显微硬度更低, 致密性下降, Mn 元素对反应过程中高温氧化铝相的形成有一定的抑制作用。

**[关键词]** 等离子体电解氧化; 锰元素; 陶瓷层; 相组成

**[中图分类号]** TG174.45

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)03-0046-03

## Influence of Manganese Element on Phase Composition of Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings

MIAO Jing-guo<sup>1,2</sup>, CHEN Qiu-rong<sup>3,4</sup>, DONG Xiang-yun<sup>2</sup>, HAO Kang-da<sup>2</sup>, WU run<sup>2</sup>, WEI Zhong-ling<sup>3</sup>

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Jiaxing Nanyang Vocational Technology College, Jiaxing 314003, China; 2. Materials and Metallurgy College, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. Jiaxing Light Alloys Technology and Engineering Centre, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing 314006, China; 4. Jiaxing Zhongke Asia Magnesium Technology Co., Ltd., Jiaxing 314006, China)

**[Abstract]** Applying plasma electrolytic oxidation in condition of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{NaOH}$  solutions on pure aluminum 1070 and aluminum alloy 3003. The thickness and microhardness of ceramic coatings were tested, and microstructure and phase composition of ceramic layer were analyzed. Results showed that, ceramic coatings of pure aluminum 1070 was consisted of phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , while aluminum alloy 3003 contained phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  only; At the same processing time, the ceramic coatings of aluminum alloy 3003 were thicker but lower in micro-hardness and compactness than those of pure aluminum 1070. Manganese element inhibited the formation of high temperature alumina phase on the reaction process.

**[Key words]** plasma electrolytic oxidation; manganese element; ceramic layer; phase composition

铝及其合金具有质轻、比强度高、极端性能, 但较低的硬度及较差的耐蚀性严重制约了其应用<sup>[1-2]</sup>。等离子体电解氧化技术是基于 Al, Mg, Ti 等阀金属在电解质溶液中引起阳极上微等离子体击穿(火花放电或微弧), 并原位生长陶瓷膜的表面改性新技术<sup>[3-6]</sup>, 基体材料中的合金元素对陶瓷膜的组织 and 性能有着强烈的影响<sup>[7-8]</sup>。目前国内外关于 Cu 和 Si 元素的影响研究报道较多, Zn 和 Mg 元素的研究相对较少<sup>[9]</sup>, 而 Mn 元素的相关研究鲜见报道。

本文在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{NaOH}$  电解液体系中, 对纯铝 1070 (Mn 质量分数 0.03%) 和 3003 防锈铝合金 (Mn 质量分数 1.5%) 进行等离子体电解氧化处理, 研究

Mn 元素对陶瓷层厚度、显微硬度、微观形貌及相组成的影响, 以进一步探究其反应机理, 进而加快此项技术的开发和应用。

### 1 试验

基体材料 1070 纯铝和 3003 防锈铝合金的主要化学成分见表 1。

试样尺寸为 25 mm × 25 mm × 3.0 mm, 依次用 180#, 240#, 400#, 600# 和 800# 砂纸打磨至表面清洁、光亮, 经丙酮除油、酒精清洗后, 烘干。将前处理后的试样吊挂于电解液中作阳极, 不锈钢电解槽为阴极, 通过

**[收稿日期]** 2013-01-07; **[修回日期]** 2013-02-18

**[作者简介]** 苗景国 (1970—), 男, 黑龙江肇州人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为轻金属材料的表面改性。

表 1 基材材料的主要化学成分

Tab. 1 The main chemical composition  
of substrate materials

牌号	状态	元素的质量分数/%					
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
1070	H18	0.20	0.25	0.04	0.03	0.03	0.04
3003	H24	0.60	0.70	0.15	1.5		0.10

循环冷却水及磁力搅拌器的不断搅拌,控制电解液温度在 30 ℃ 以下。采用 MAOI-50 型等离子体电解氧化电源,电参数选取为:阳极电流密度 10 A/dm<sup>2</sup>,阴、阳极电流密度比 0.6,正占空比 15%,负占空比 15%,脉冲频率 300 Hz。在 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-NaOH 电解液体系中,对基材分别进行 15,25,35,45,55 min 的等离子体电解氧化处理。

用 Oualscope 便携式测厚仪测定陶瓷膜的厚度,用 HXS-1000A 显微硬度计测定陶瓷膜的显微硬度,通过 S-4700 型扫描电镜观察陶瓷层的截面及表面形貌,借助 D/max-2200VPC X 射线衍射仪分析陶瓷层的相组成,以此研究 Mn 元素的影响。

2 结果及分析

2.1 Mn 元素对陶瓷层厚度及显微硬度的影响

1070 纯铝和 3003 铝合金表面陶瓷层厚度、显微硬度的测定结果见图 1 及图 2。可以看出,随着处理

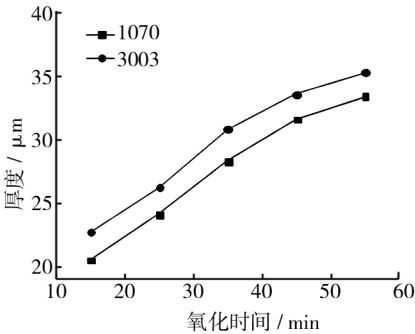


图 1 陶瓷层厚度随处理时间的变化

Fig. 1 Thickness changes of ceramic coatings with oxidation time

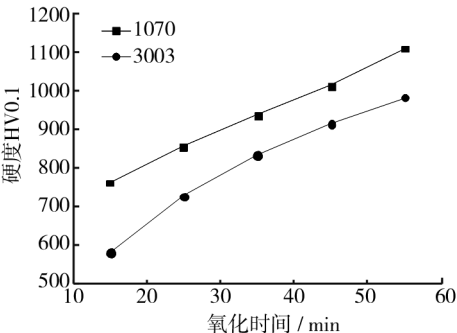


图 2 陶瓷层显微硬度随处理时间的变化

Fig. 2 Hardness changes of ceramic coatings with oxidation time

时间的延长,陶瓷层厚度及显微硬度均不断增加,处理时间相同时,相比之下,3003 铝合金表面的陶瓷层较厚,但显微硬度较低。在等离子体电解氧化过程中,随着时间的延长,有更多的熔融氧化铝从放电通道喷出,沉积在试样表面,使陶瓷膜不断增厚。由于有更多的 Mn 元素参与了反应,因此 3003 铝合金表面形成的陶瓷层相对较厚。Mn 元素为体心立方晶格,对低温态  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有较高的相容性,可抑制高温稳定型  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成,同时由于在反应过程中形成了低硬度的氧化锰类晶态物质,使 3003 铝合金表面的陶瓷膜比较疏松,显微硬度相对较低。而由于 Mn 元素的抑制作用,在 1070 铝合金中更容易形成高温氧化铝相, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变的过程中,体积会收缩 20% 左右<sup>[10]</sup>,这也导致了 1070 铝合金表面形成的陶瓷膜相对较薄。

2.2 Mn 元素对陶瓷层表面及截面形貌的影响

若处理时间达到 55 min,极易发生弧光放电现象,陶瓷膜的表面状况会较差,因此对处理 45 min 的样品进行表面和截面形貌观察,如图 3 所示。从图 3a,c 可见,膜层表面凹凸不平,类似火山口状,膜层表面分布着大量直径为几微米的孔洞,孔洞周围有大量圆饼状堆积。这是由于在微等离子体弧放电微区产生瞬间高温,并伴有气体产生,所形成的氧化膜在微区内瞬时熔化,沿放电通道流出,在电解液的冷却下凝固所致<sup>[11]</sup>。同时,由于 Mn 元素参与等离子体氧化过程,形成了更多的晶态物质,因而在 3003 铝合金陶瓷膜表面存在更多的堆积。由图 3b,d 可知,3003 铝合金比 1070 纯铝所形成的陶瓷膜稍厚些,但相对疏松,与 2.1 小节中的分析相吻合。

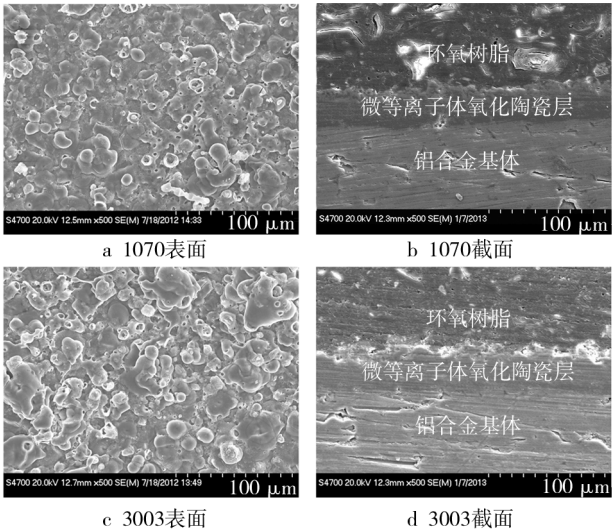


图 3 陶瓷层表面及截面形貌

Fig. 3 The surface and the section morphology of ceramic coatings

2.3 Mn 元素对陶瓷层相组成的影响

对 1070 纯铝及 3003 铝合金处理 45 min 所得的陶

瓷膜进行 XRD 相组成分析,结果如图 4 所示。

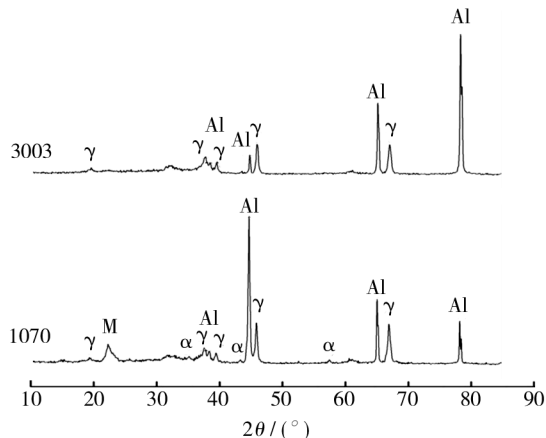


图 4 1070 纯铝和 3003 铝合金陶瓷层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of ceramic coatings of pure aluminum 1070 and aluminum alloy 3003

等离子体氧化所生成的氧化膜在等离子体高温高压的作用下会发生相和结构的变化,从而使无序结构的氧化膜变成含有一定  $\alpha$  相或  $\gamma$  相的氧化膜,低温条件下形成的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 1200  $^{\circ}\text{C}$  以上可转变为高温稳定型  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有最稳定的结构和较高的硬度<sup>[12]</sup>。从图 4 中可以看出,两种基体材料制备出的陶瓷层相组成特点突出,3003 铝合金表面的陶瓷层中氧化铝相只存在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而 1070 铝合金表面的陶瓷层含有少量高温硬质  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相,使得其显微硬度高于 3003 铝合金表面的陶瓷层,与图 2 所描述的规律一致。这主要是由于 1070 纯铝和 3003 铝合金的化学成分不同,3003 铝合金中含有更多的 Mn 元素,对膜层中形成高温氧化铝相的抑制作用更大。

### 3 结论

1) 由于 Mn 元素在反应过程中会形成晶态物质,使得陶瓷层致密性下降,因此含 Mn 更多的 3003 铝合金表面形成的陶瓷层相对 1070 铝合金陶瓷层虽然更厚,但显微硬度较低。

2) 不同基体材料表面形成的陶瓷层均呈“火山口”状,由于 Mn 元素参与反应形成了更多晶态物质,3003 铝合金表面的陶瓷层片头堆积更加明显。

3) 3003 铝合金表面制备的陶瓷层中,氧化铝相只存在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而 1070 铝合金表面制备的陶瓷层含有少量高温硬质  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相,Mn 元素对膜层中高温氧化铝相的形成有一定的抑制作用。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] WANG Zhi-jiang, LI Na, CAI Wei, et al. Effects of Fluoride on the Structure and Properties of Microarc Oxidation Coating on Aluminium Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505: 188—193.
- [2] 李玉海, 赵艳, 李宝毅, 等. 不同电解液对 2A12 铝合金微弧氧化膜耐磨性能的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(增刊 II): 354—357.
- [3] WEN Lei, WANG Ya-ming, ZHOU Yu, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Modified 2024 Al Alloy Using Surface Mechanical Attrition Treatment Combined with Microarc Oxidation Process[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 473—480.
- [4] RAJ V, ALI M Mubarak. Formation of Ceramic Alumina Nanocomposite Coatings on Aluminium for Enhanced Corrosion Resistance [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209: 5341—5352.
- [5] SABATINI G, CESCINI L, MARTINI C, et al. Improving Sliding and Abrasive Wear Behaviour of Cast A356 and Wrought AA7075 Aluminium Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation [J]. Materials and Design, 2010, 31: 816—828.
- [6] 韩东锐, 张波, 欧家才, 等. 微弧氧化 6061 铝合金的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 29—35.
- [7] 吴振东, 姜兆华, 姚忠平, 等. 纯铝及其合金的微等离子体氧化成膜特征[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 946—951.
- [8] 但敏, 童洪辉, 沈丽如, 等. Mg 元素对铝合金微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(10): 1776—1785.
- [9] XUE Wen-bin, WANG Chao, TIAN Hua, et al. Corrosion Behaviors and Galvanic Studies of Microarc Oxidation Films on Al-Zn-Mg-Cu Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8695—8701.
- [10] 李华平, 柴广跃, 彭文达, 等. 微弧熔区的淬冷过程及其对氧化铝膜微观结构的影响[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 114—120.
- [11] 鲍爱莲, 刘万辉. 铝合金表面微弧氧化陶瓷层耐磨性[J]. 表面技术, 2007, 36(6): 48—49.
- [12] 索相波, 邱骥, 张建辉. 7A52 铝合金表面微弧氧化陶瓷层摩擦学特性[J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 61—65.