

铝合金微弧氧化膜白色斑点成因分析

王青¹, 裴舒², 白利红¹, 武海玲¹, 苗成¹

(1. 中国兵器科学研究院 宁波分院, 浙江 宁波 315103;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要 用硅酸盐体系电解液进行铝合金微弧氧化时, 氧化膜表面出现白色斑点状物, 影响零件质量和外观, 对这种白色斑点状物进行EDS和XRD成分测试, 同时还对形成原因进行分析。结果表明, 白色斑点状物是由SiO₂聚集而成。

关键词 铝合金; 微弧氧化; SiO₂; 氧化膜; 硅酸盐电解液

中图分类号 TG174.45

文献标识码 A

文章编号 1004-244X(2011)04-0070-03

Analysis of white spot formation on the micro-arc oxidation coating of aluminum alloy

WANG Qing¹, PEI Shu², BAI Lihong¹, WU Hailing¹, MIAO Cheng¹

(1. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 264003, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract When micro-arc oxidation coatings were formed on aluminum alloy in silicate system electrolyte, white spots often appear on the coating, and the quality and appearance of work piece will be impaired. The composition of the white spots was analyzed by EDS and XRD. It is found that the white spots is SiO₂. Furthermore, the formation reason was analyzed.

Key words aluminum alloy; microarc oxidation; SiO₂; oxidation film; silicate electrolyte

微弧氧化技术也叫等离子体氧化或微等离子体表面陶瓷化, 是普通阳极氧化技术的延伸, 包括电化学过程与物理放电过程的共同作用。微弧氧化过程中, 外加电压未达到临界击穿电压前, 在金属表面发生普通的电化学反应, 生产一层很薄的非晶态氧化膜, 加大外加电压达到临界击穿电压后, 膜层上最薄的部位首先被击穿, 随着电压继续增加, 氧化膜表面出现微弧放电现象, 形成等离子体。微弧瞬间温度极高, 不仅使微弧区基体合金发生熔融, 也使周围的液体汽化并产生极高的压力。在高温高压作用下, 基体表面原有的氧化膜发生晶态转变。同时, 电解液中的氧离子和其他离子也通过放电通道进入微弧区, 和熔融的基体发生等离子化学反应, 反应产物沉积在放电通道的内壁上。随着微弧继续在基体表面其他薄弱部位放电, 均匀致密更厚的氧化膜逐渐形成。

微弧氧化技术是目前材料表面改性技术的研究热点之一。利用该技术可以在Al、Mg、Ti、Zr、Ta、Nb等金属及其合金表面以冶金结合的方式形成一层性能优异的陶瓷层, 从而极大地改善这些材料的耐腐蚀、耐高温氧化、耐磨损、绝缘等性能。因此, 微弧氧化技术在航空、航天、汽车、电子、医疗、民用等领域都有良好的应用前景^[1]。

用硅酸盐体系电解液进行铝合金微弧氧化时发现, 电解液经过一段时间使用后, 由澄清变得白色浑浊, 试件氧化膜逐渐发白, 出现肉眼可见的白色斑点。随着时间的延长, 白色斑点逐渐增大并增多, 形成的氧化膜粗糙疏松, 影响零件质量和外观。因此, 对此现象进行了测试分析。

1 材料与方法

试件基体材料采用LC4铝合金, 设备采用自制100 kW等离子体微弧氧化设备。

电解液成分的质量浓度及处理工艺为: 5~10 g/L NaSiO₃, 1~6 g/L NaOH, 添加剂适量; pH值8~10; 温度30~60 ℃; 电流密度2~10 A/dm²; 时间30~40 min。

电解液经过一段时间使用后, 试件表面逐渐发白, 出现不规则的白色斑点, 且斑点越发密集, 大小不均, 呈突起状。

用S360型扫描电镜(SEM)对试件进行表面形貌观察; 利用SEM附带的X-射线能谱仪(EDS)及X-射线波谱仪(WDS)对试件进行微区元素定性和半定量分析, 用X'Pert Pro多晶X射线衍射仪进行表面生成物结构分析。

2 结果及分析

2.1 微弧氧化膜表面形貌

表面氧化层表面形貌,如图1所示。可以看出,不规则、密集、大小不均、呈突起状的斑点。

2.2 测试与分析

图2为斑点和非斑点区的EDS图谱。斑点和非斑

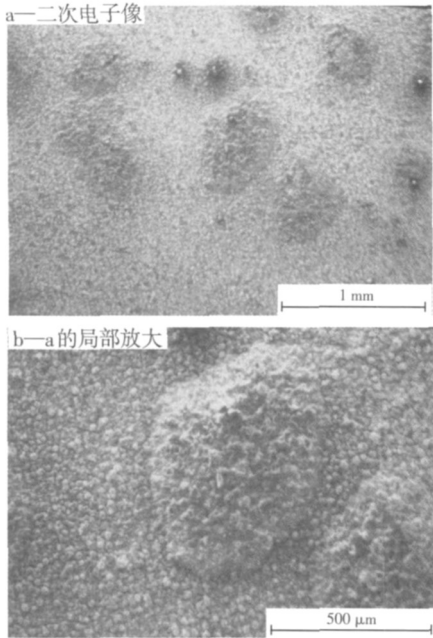


图1 试件微弧氧化膜表面形貌(SEM)
Fig.1 SEM images of micro-arc oxidation film

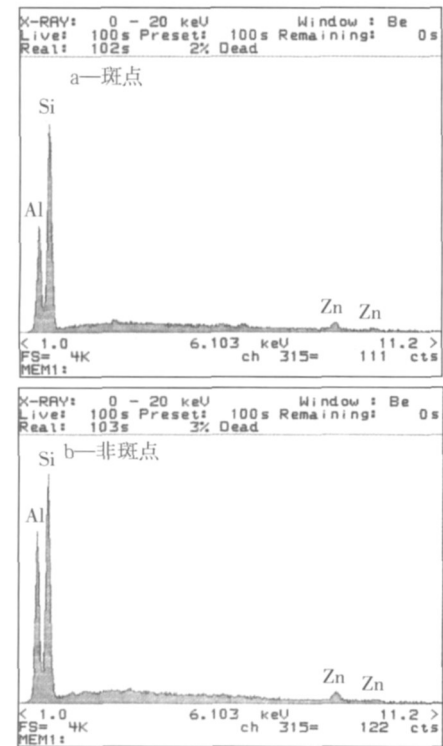


图2 斑点和非斑点EDS定性分析图谱
Fig. 2 EDS qualitative analysis on with spots and without spots

表1 斑点和非斑点区成分的EDS半定量分析结果
Table 1 Result of half quantitative ESD qualitative analysis on area with spots and without spots

检测部位	w(Al)/%	w(Si)/%	w(Zn)/%	w(Mn)/%	w(Fe)/%
斑点	27.582	62.348	4.725	0.844	1.578
非斑点区	34.242	58.151	6.787	0.485	0.405

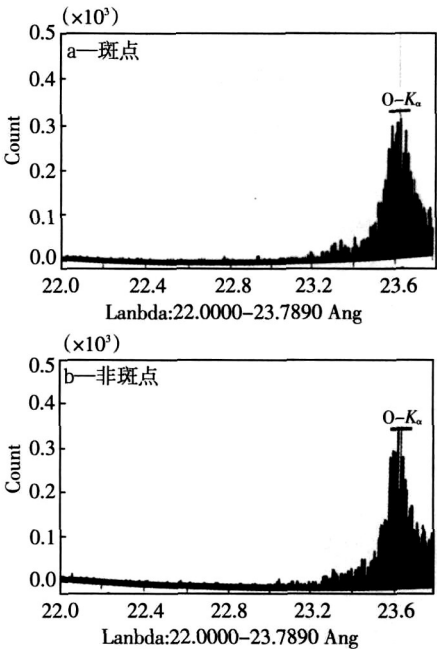


图3 斑点和非斑点区WDS定性分析图谱
Fig.3 WDS qualitative analysis on area with spots and without spots

点区成分均以Al、Si和Zn元素为主,且都含有少量的Mn和Fe元素。其中,斑点中的Si与Al比较,含量明显偏高。表1为分析数据。可知非斑点区Si含量与Al相比高24%,而斑点Si含量与Al相比高55%,相差高达31%。

对斑点和非斑点区分别进行WDS定性分析,图谱见图3。分析结果表明,斑点和非斑点区都含有较高的O元素。

试件的微弧氧化膜EDS定性分析图谱中出现了Si元素,且含量较高,说明Si元素以一定的形式存在于微弧氧化膜中。白色斑点处Si元素含量明显高于其它区域,白色斑点主要由Si或其化合物形成。

硅有结晶硅和无定形硅,晶体硅为钢灰色,无定形硅为黑色。晶体硅属于原子晶体,硬而有光泽,化学性质非常稳定,在常温下,除氟化氢以外,很难与其他物质发生反应。因此,排除了硅以单质形式存在于微弧氧化膜中。

对试样微弧氧化膜进行了XRD射线测试,图谱见图4。可以看出,微弧氧化膜主要由Al₂O₃和SiO₂组成,硅以氧化物形式存在于氧化膜中。X射线穿透到基体,图谱中有Al。

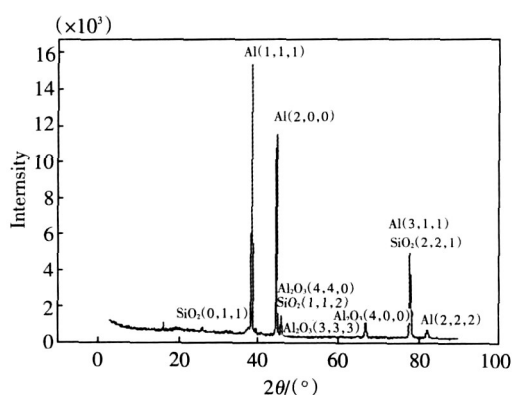


图4 铝合金微弧氧化膜XRD射线图谱

Fig.4 XRD pattern of micro-arc oxidation film on aluminum alloy

纯的 SiO_2 为白色粉末状物,具有硬度大、耐高温、耐震、电绝缘的性能。

综上所述,白色斑点是由 SiO_2 聚集形成的。

3 讨论

文献[5]的研究认为微弧氧化膜一般由以下3层组成:

1)过渡层。紧贴铝表面的薄层,厚为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 。由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和正长石 $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 组成。

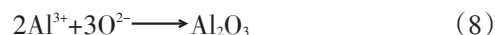
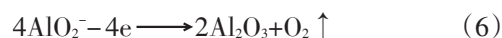
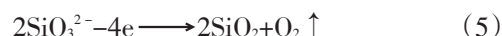
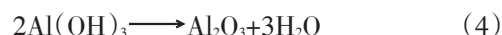
2)工作层。这是微弧氧化的主体,厚可在 $150\sim 250\ \mu\text{m}$ 。其成分以刚玉 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主,也有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这一层空隙率很小,硬度极高。

3)表面层。这一层比较疏松粗糙,在含硅酸盐的溶液中,则微弧氧化的表面层含硅酸铝 Al_2SiO_5 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

硅酸铝(Al_2SiO_5)为白色,Al的质量分数为33.8%,Si的质量分数为16.3%,试件反应时间较短即出现斑点,尚不足以形成表面层。从EDS和XRD数据来看,微弧氧化膜中也不存在 Al_2SiO_5 。

微弧氧化膜的成分和结构与普通阳极氧化完全不同,可以认为是物理放电与电化学过程协同作用,实际反应机理并不是非常清楚,本研究使用的硅酸盐体系

微弧氧化溶液,可能发生的化学反应有^[3]:



由反应(5)可看出,阳极上发生的反应有 SiO_2 生成。当生成的 SiO_2 还没来得及进入溶液或者当溶液中的 SiO_2 的含量过高时(溶液由澄清逐渐浑浊也进一步证实了这一现象), SiO_2 就被新生成的氧化膜夹杂在其中共同沉积,聚集并形成白色斑点。

4 结论

斑点和非斑点区均含Al、Si、Zn和O元素,其中,斑点中的Si含量偏高明显。零件氧化膜表面的白色斑点主要是由 SiO_2 聚集形成。

5 参考文献

- [1] 邓志为,来永春,薛文彬,等.微弧氧化材料表面陶瓷化机理的探讨[J].原子核物理评论,1997,14(13):193-195.
- [2] 胡正前,马晋.硅酸盐电解液铝合金微弧氧化陶瓷膜层的结构与性能[J].金属热处理,2003;28(3):23-28.
- [3] 白基成,郭永丰,张海龙,等.铝合金表面微弧放电陶瓷化改性新技术—原理、应用和国内外研究现状与动向[C]//2005年中国机械工程学会年会第11届全国特种加工学术会议专辑.2005.
- [4] 薛文斌,邓志威,来永春,等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程[J].电镀与精饰,1996,18(5):3-6.
- [5] 朱祖芳.铝合金阳极氧化与表面处理技术[M].化学工业出版社 工业装备与信息工程出版中心,158
- [6] 高玉周,严立,杜克勤,等.微弧氧化陶瓷膜的形貌及相组成分析[C]//首届中国热处理活动周论文集.2002.