

文章编号: 1000-324X(2006)02-0493-06

## 微弧氧化 Al-Si-O 陶瓷涂层的结构与结合强度

辛世刚, 宋力昕, 赵荣根, 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所特种无机材料研究发展中心, 上海 200050)

**摘要:** 使用微弧氧化方法在铝合金表面制备了包含 Al-Si-O 的复合氧化物陶瓷涂层. 利用 XRD 和 SEM 分析了陶瓷涂层的组成和结构, 通过机械冲击、热冲击和拉伸法评价了涂层与基体的结合强度. 结果显示, 陶瓷涂层由  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和莫来石组成. 涂层表面粗糙, 有大量等离子体放电产物. 陶瓷涂层能承受机械和 600°C 热冲击, 说明涂层与基体结合好, 具有很好的延展性、抗热震性. 拉伸结果显示, 涂层与基体结合强度高于 20MPa.

**关键词:** 铝合金; 微弧氧化; 陶瓷涂层; 结合强度

**中图分类号:** TG 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 材料的表面改性技术引起了人们极大的兴趣. 在零件表面涂覆陶瓷涂层, 既可避免材料的磨损破坏, 又可提高其耐腐蚀、耐热及介电性能. 大量的技术已用于陶瓷涂层的制备, 如等离子体喷涂、气相沉积、激光熔覆、溶胶-凝胶等方法. 然而, 这些方法都要求较高的处理温度, 这对于熔点较低的铝合金是不合适的<sup>[1~4]</sup>. 微弧氧化 (MAO) 是一种液相等离子体电化学处理技术, 可将铝及其合金表面直接转变成氧化物陶瓷涂层. 该涂层厚度可达 200 $\mu$ m, 具有优异的耐磨损性能. 此技术类似于阳极氧化, 其运行电压 (400~600V) 高于阳极氧化膜的击穿电压, 电流密度为 4~20A/dm<sup>2</sup>. 氧化膜的击穿导致大量等离子体放电火花出现在电极表面, 放电火花形成了一个高温 (可达 2000~8000K) 和高压 (可达 100MPa) 条件, 通过等离子体热化学和电化学反应, 金属氧化物产物直接在放电通道内生成<sup>[5,6]</sup>. 与阳极氧化不同, 微弧氧化一般使用包含硅酸盐、铝酸盐的碱性溶液. 硅酸根、铝酸根离子通过电极过程沉积在阳极表面. 沉积的阴离子在放电通道口附近参与陶瓷涂层的形成, 陶瓷涂层一般由基体材料的氧化物和电解液的成分构成<sup>[7,8]</sup>.

在直流电源条件下制备的 Al-Si-O 复合微弧氧化陶瓷涂层, 其硬度可达 2000HV, 缺点是孔隙率高, 与基体结合效果差. 为了提高陶瓷涂层与基体的结合强度<sup>[9]</sup>, 本文在制备 Al-Si-O 陶瓷涂层时使用了交流电源, 利用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM), 研究了陶瓷涂层的组成及形貌特征, 同时对陶瓷涂层的耐机械冲击、耐热冲击性能进行了分析, 利用拉伸法确定了涂层与基体的结合强度.

收稿日期: 2005-04-11, 收到修改稿日期: 2005-06-16

作者简介: 辛世刚 (1975-), 男, 博士后. E-mail: sgxin@mail.sic.ac.cn

## 2 实验方法

实验材料为  $\phi 50\text{mm} \times 2\text{mm}$  的铝合金, 其成分为 3.8%~4.9% Cu, 1.2%~1.8% Mg, 0.3%~0.9% Mn, 0.5% Fe, 0.5% Si, 0.3% Zn, 0.1% Ni, 0.15% Ti. 在氧化处理之前, 用 600# 的砂纸对其表面进行抛光, 使其达到  $R_a \sim 0.1\mu\text{m}$  的粗糙度. 为了使之与氧化装置接触良好, 试样的边缘钻孔 ( $\phi 3\text{mm}$ ), 然后通过螺钉和螺母连接在电源的一个输出端.

陶瓷涂层的制备采用 10kW 交流微弧氧化装置, 该装置包含交流电源、电解槽、冷却和搅拌系统. 电源的一个输出端接试样, 另一端接电解槽, 电解槽由不锈钢材料制成, 在氧化过程中同时作为电极使用. 电解槽容积为 10L, 电解液为 10g/L 的硅酸钠、3g/L 的铝酸钠和 5g/L 的氢氧化钾水溶液, 通过循环水使电解液温度保持在 20~30°C, 反应过程中保持电流密度为  $4\text{A}/\text{dm}^2$ <sup>[10]</sup>. 利用日本理学公司生产 Dmax-3B 型 X 射线衍射仪 (铜靶,  $\text{K}\alpha$  射线) 确定铝合金微弧氧化陶瓷涂层表面及内部的相组成, 对于陶瓷涂层内部相组成的测量, 用 600# 的砂纸抛光陶瓷涂层表面, 然后逐层分析. 测试条件为: 加速电压 50kV, 电流 50mA, 扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ .

利用日立 S-570 型扫描电子显微镜, 研究试样表面、截面及内表面形貌. 截面试样的制备方法是带有陶瓷涂层的试样镶嵌在环氧树脂中, 然后用 1000# 砂纸抛光试样的截面. 为了观察陶瓷涂层的内表面, 采用化学腐蚀的方法, 利用溴与甲醇的混合溶液, 在 50°C 下将 LY12 铝合金基体溶解去除, 剥离后的陶瓷涂层在自来水下冲洗干净, 然后在 120°C 下干燥 2h.

使用可控硅高温电炉作为加热装置评价陶瓷涂层的耐热冲击性, 先将电炉加热到所要求温度, 将试样放进电炉中, 加热 1min 后迅速取出试样并将其投入到冷水中, 用 100 倍的显微镜观察试样表面形态. 如果试样经一次热冲击后无任何变化, 应按上述方法继续进行热冲击.

陶瓷涂层的耐冲击性能的评价方法是, 一直径  $\phi 30\text{mm}$  的钢球自由下落, 垂直冲击陶瓷涂层. 将经受冲击后的试样在 100 倍显微镜下观察, 如未发现细裂纹、破裂等破坏现象, 即为通过.

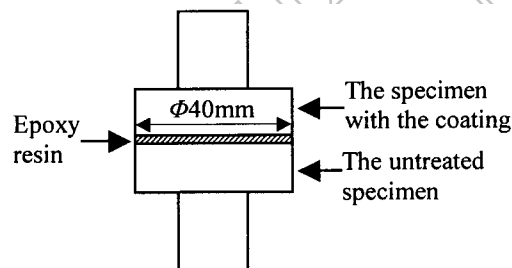


图 1 拉伸试样的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a tensile specimen

利用拉伸法评价陶瓷涂层与基体的结合强度, 以环氧树脂胶作为粘接剂, 将粘接好的

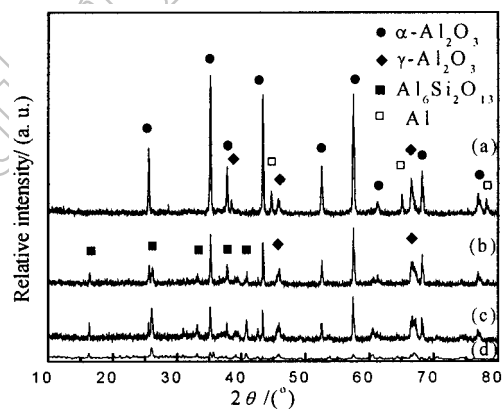


图 2 Al-Si-O 陶瓷涂层表面和内部的相组成

Fig. 2 Phase composition of surface and inner layer of Al-Si-O ceramic coatings

(a) 60 $\mu\text{m}$  from interface; (b) 90 $\mu\text{m}$  from interface;

(c) 120 $\mu\text{m}$  from interface; (d) Surface

试样(图 1 为剖面图)装在 Instron5569 电子万能材料实验机上进行拉伸实验, 拉伸速率为 1mm/min, 拉伸强度由计算机直接给出。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 陶瓷涂层的组成

铝合金经 2h 处理后形成的微弧氧化陶瓷涂层厚度可达 200 $\mu\text{m}$ , 较直流条件下形成的陶瓷涂层 (30 $\mu\text{m}$ ) 厚, 涂层为白色。图 2 为涂层表面和内部的 X 射线谱。由图中可见, 涂层表面主要由莫来石组成, 同时还含有少量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 所得 X 射线衍射谱有较大的衬底, 说明涂层中有大量非晶态物质存在。在研究直流条件下形成的 Al-Si-O 涂层组成时发现, 非晶态物质为硅的氧化物<sup>[9]</sup>。

经一次减薄后, 陶瓷涂层变为灰色, 厚度为 120 $\mu\text{m}$ , 涂层中出现了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 而且衍射峰强度较高, 衬底减小, 说明涂层内层中非晶态硅的氧化物含量降低。当厚度为 90 $\mu\text{m}$  时, 涂层中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量提高, 莫来石的含量降低。陶瓷涂层变为黑白相间的颜色, 说明氧化铝和莫来石相互夹杂在一起。

当陶瓷涂层的厚度降为 60 $\mu\text{m}$  时, 陶瓷涂层完全变为黑色, 表面较为平整。莫来石相在陶瓷涂层中消失,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相成为陶瓷涂层的主成分。在衍射图中出现了铝的衍射峰, 正常 X 射线衍射的最大检测深度可达 76 $\mu\text{m}$ , 这时陶瓷涂层厚度为 60 $\mu\text{m}$ , X 射线穿过陶瓷涂层打在了铝基体上。

从 Al-Si-O 陶瓷涂层表面和内部的 X 射线衍射分析结果可以看出, 在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaAlO}_2\text{-KOH}$  电解液体系中, LY12 铝合金表面微弧氧化陶瓷涂层的组成表现为梯度分布的特点, 涂层的外层包含莫来石和少量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 从陶瓷涂层表面到内层方向, 莫来石相的含量逐渐减少,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量逐渐提高。陶瓷涂层厚度为 60 $\mu\text{m}$  时, 莫来石相在陶瓷涂层中消失,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相成为涂层的主成分, 而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相分布在整个涂层范围内。

#### 3.2 陶瓷涂层的形貌

LY12 铝合金表面经不同氧化时间形成的 Al-Si-O 陶瓷涂层的表面及横截面形貌如图 3 所示。氧化 15min 后形成的涂层表面有很多近似于圆形的孔洞, 直径不大于 5 $\mu\text{m}$ , 这些都是未封闭的等离子体放电通道, 说明在氧化的初始阶段, 由于产生的放电火花较小, 释放的能量低, 不足以使放电通道完全封闭。由截面的形貌(图 3(a'))可见, 这些孔洞只存在于涂层的表面, 并不是穿过涂层的通孔。涂层表面还有许多凸起的点, 直径最大可达 10 $\mu\text{m}$ , 其中一部分是等离子体放电产物, 另一部分可能是通过电极过程在涂层表面沉积的胶体粒子<sup>[11]</sup>。

随着氧化时间的延长, 表面越来越粗糙, 陶瓷涂层表面孔洞数量减少, 孔洞的直径为 5~10 $\mu\text{m}$ 。涂层表面出现了大块的平滑区域, 这是因为在反应的后期, 放电火花数量减少, 在维持同样的电流密度的前提下, 单个放电通道释放的能量提高, 放电产生的高温对表面所生成氧化物进行了高温熔炼, 在接近等离子体放电通道区域的瞬间的加热和冷却, 导致沉积在表面的物质熔融、极冷、再结晶, 而形成了这种平滑的形貌。

由陶瓷涂层截面的形貌可见, 氧化初期形成的陶瓷涂层厚度不均匀, 有的地方厚度可达 20 $\mu\text{m}$ , 有的地方厚度只有 1~2 $\mu\text{m}$ , 但涂层与基体的结合状态好。氧化 15min 形成的陶瓷涂层内部存在大量的孔, 直径为 2~3 $\mu\text{m}$ , 分布在整個涂层中。氧化 60min 时, 涂层内层孔洞较少, 外层孔洞及裂纹增多, 氧化 120min 形成的莫来石陶瓷涂层可明显地分为外部的疏松层

和内部致密层两层结构.

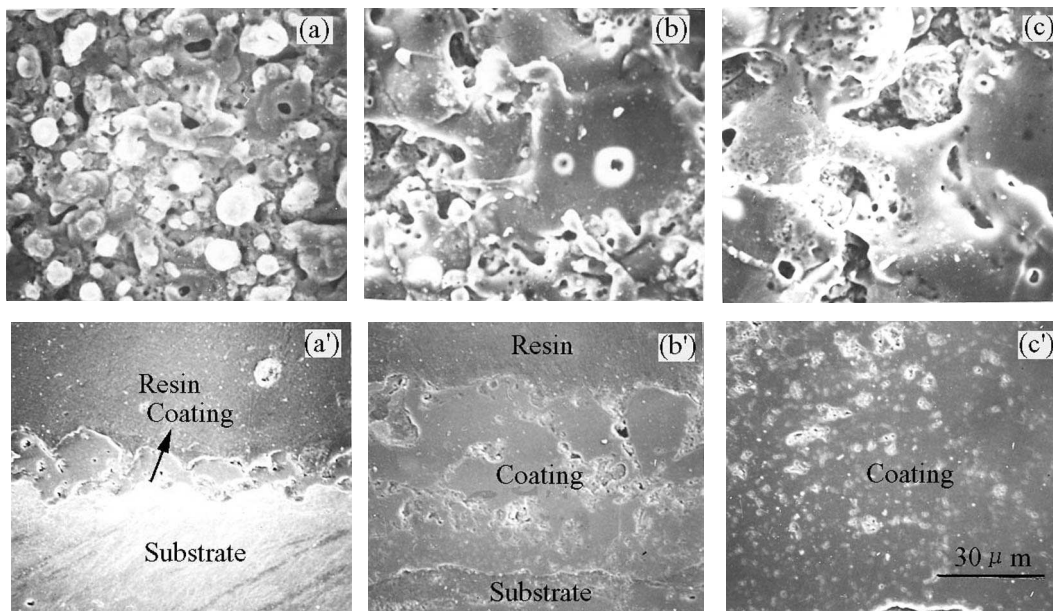


图3 不同氧化时间形成的陶瓷涂层表面和截面形貌

Fig. 3 Surface (a, b, c) and cross sectional (a', b', c') morphologies of ceramic coatings formed at different oxidation time

(a, a') The sample formed after 15min; (b, b') The sample formed after 60min;

(c, c') The sample formed after 120min

氧化初期, 涂层与基体呈犬牙交错状结合, 基体上则会出现突起的尖峰, 这种结构导致电场分布不均, 尖峰处就会成为放电的引发点. 放电击穿过程总是在膜层比较薄弱的地方进行, 经等离子体化学和热化学的作用, 放电通道被烧结填补, 这种烧结填补以熄灭放电为自身的终止时刻, 被填补后的放电通道电绝缘性能提高. 一处放电的停止, 必然会引发膜层的另一薄弱部位的击穿放电. 这个过程循环往复, 在宏观上表现为等离子体放电火花沿着表面迅速地扫描. 随氧化时间的延长陶瓷涂层的内侧逐渐变平整, 厚度也趋向均一.

### 3.3 陶瓷涂层热和机械冲击性能

铝合金的熔点为  $660^{\circ}\text{C}$ , 在进行热冲击实验时, 避免铝合金在高温下熔化, 热处理温度设定为  $600^{\circ}\text{C}$ . 热处理制度为, 在  $600^{\circ}\text{C}$  下加热 1min, 然后将试样取出放在空气中自然冷却. 带有 Al-Si-O 陶瓷涂层的铝合金试样经过循环处理 30 次后, 表面陶瓷涂层无裂纹及脱落现象. 保持热处理制度不变, 将空冷变成  $10^{\circ}\text{C}$  的水冷来强化处理. 通过研究发现, 经过循环处理 30 次, 陶瓷涂层仍无脱落现象, 说明 Al-Si-O 陶瓷涂层具有很好的抗热震性能. 用化学腐蚀的方法将 LY12 铝合金基体腐蚀去除, 得到了单一的陶瓷涂层. 图 4 为 Al-Si-O 陶瓷涂层内表面的形貌. 由图中可见, 陶瓷涂层内表面呈颗粒状, 有大量的坑及凸起的点, 根据陶瓷涂层内表面的这种形貌特征可以说明陶瓷涂层与铝合金基体之间结合效果较好.

用落球法研究了涂层的抗冲击性能, 钢球 (直径 30mm 的轴承钢球) 从 40、60、80 和 100cm 高度落下冲击陶瓷涂层的表面, 在冲击试验过程中陶瓷涂层没有发生与基体之间的脱落及破坏, 说明陶瓷涂层有很好的强度、可延展性及与基体之间较高的粘结强度. 钢球从

不同高度落下时, 在涂层表面砸出弹坑, 这些弹坑近似于圆形. 随高度的增加, 弹坑的面积增大, 冲击高度为 100cm 时, 弹坑的直径可达 3mm.

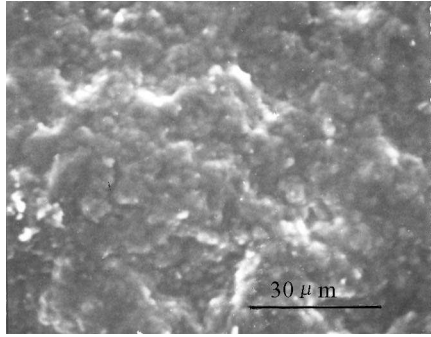


图 4 Al-Si-O 陶瓷涂层内表面形貌

Fig. 4 Inner surface morphology of Al-Si-O ceramic coatings

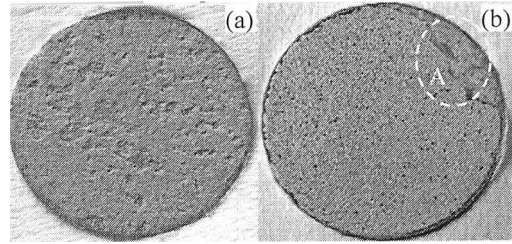


图 5 拉伸后带有陶瓷涂层试样的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of specimens with ceramic coating after first (a) and second (b) tensile test

### 3.4 陶瓷涂层与基体的结合强度

利用拉伸法研究了陶瓷涂层与基体的结合强度, 图 5 为拉伸断裂后带有陶瓷涂层试样表面的形貌图. 图 5(a) 为第一次拉伸后表面的形貌图, 由图中可知, 破坏发生在陶瓷涂层内部, 疏松层以块状形式脱落. 由涂层截面形貌可知, 疏松层中存在大量的孔洞和裂纹, 这是涂层断裂破坏的根源. 说明基体与陶瓷涂层之间的结合强度高于涂层自身的强度. 测得的拉伸强度为 18.3MPa, 由于仅是一小部分涂层发生了层间分离, 陶瓷涂层与基体之间的结合强度应该大于 18.3MPa.

将上述拉伸后发生层间脱落的试样与一空白试样粘结进行第二次拉伸, 测得的结合强度为 20.36MPa, 形貌如图 5(b) 所示. 表面许多位置已经漏出了银白色的金属基体, 陶瓷涂层几乎完全脱落, 漏出的金属基体呈点状分布在整个试样表面. 20.36MPa 的结合强度的数值并不能完全反映莫来石陶瓷涂层与基体之间的结合力, 由图中可见仍有一小部分陶瓷涂层未与基体分离 (如 A 点所示), 陶瓷涂层与基体之间的结合强度要大于 20MPa.

## 4 结论

通过微弧氧化, 在铝合金表面制备了包含  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 莫来石和少量非晶态氧化硅的复合 Al-Si-O 陶瓷涂层. 从表面到内层方向, 莫来石相的含量逐渐减少,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的含量逐渐提高. 距界面  $60\mu\text{m}$  时, 莫来石相在陶瓷涂层中消失, 而  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  分布在整个涂层中.

陶瓷涂层表面有大量等离子体放电产物出现, 形貌类似于火山喷发口, 未封闭的等离子体放电通道呈圆形, 直径在  $5\mu\text{m}$  左右. 陶瓷涂层的生成与放电通道内发生的等离子体化学和电化学反应有关, 它直接导致了高熔点金属氧化物在放电通道内生成. 微弧氧化的另一个特点是放电产生的高温对表面所生成氧化物进行了高温熔炼过程, 长时间的处理使表面形成了平滑的形貌.

陶瓷涂层的内层呈颗粒状, 有大量的坑及凸起的点, 这种形貌决定了涂层与基体具有很好的结合效果. 陶瓷涂层能承受机械和  $600^\circ\text{C}$  的热冲击, 而无脱离现象. 涂层的外层较疏

松, 基体与陶瓷涂层之间的结合强度高于涂层外层与内层的结合强度, Al-Si-O 陶瓷涂层与基体之间的结合强度要大于 20MPa.

## 参考文献

- [1] Taschner C, Ljungberg B, Alfredsson V. *Surf. Coat. Technol*, 1998, **109**: 257.
- [2] Ashenford D E, Long F, Hagston W E. *Surf. Coat. Technol*, 1999, **119**: 699.
- [3] Kear B H, Kalman Z, Sadangi R K. *J. Thermal Spray Technol*, 2000, **9** (4): 483.
- [4] Butyagin P I, Khokhryakov Ye V, Mamaev A I. *Materials letters*, 2003, **57**: 1748-1751.
- [5] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. *Surf. Coat. Technol*, 1999, **122**: 73-93.
- [6] Dearnley P A, Gummersbach J, Weiss H. *Wear*, 1999, **225-229**: 127-134.
- [7] Rudnev V S, Yarovaya T P, Boguta D L. *J. Electroanal. Chem*, 2001, **497**: 150-158.
- [8] Rudnev V S, Morozova V P, Yarivaya T P. *Protect. Met*, 1999, **35** (5): 524. (in Russian)
- [9] Xin S G, Jiang Z H, Wang F P. *J. Mater. Sci. Technol*, 2001, **17** (6): 657-661.
- [10] 辛世刚, 姜兆华, 吴晓宏. 稀有金属材料与工程, 2004, **33** (1): 27-31.
- [11] Morlidge J R, Skeldon P, Thompson G E. *Electrochim. Acta*, 1999, **44**: 2423-2427.

## Microstructure and Adhesion Strength of Al-Si-O Micro-arc Oxidation Coating

XIN Shi-Gang, SONG Li-Xin, ZHAO Rong-Gen, HU Xing-Fang

(Research and Development Center of Special Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** A complex Al-Si-O ceramic coating was deposited on aluminium alloy by micro-arc oxidation (MAO). The composition and structure were analyzed by XRD and SEM, and the adhesion strength of the coating to substrate was investigated by thermal impact, mechanical impact and tensile tests. The results show that the coating consists of a mixture of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mullite. The coating surface is rough with a number of the plasma discharge products. The coating can suffer mechanical impact and thermal impact of 600°C, it indicates that the coating possesses of good ductibility, thermal shock resistant and adhesion strength to the substrate. The tensile test shows that the adhesion strength of the coating to substrate is higher than 20MPa.

**Key words** aluminium alloy; micro-arc oxidation; ceramic coating; adhesion strength