

【文章编号】 1004-1540(2010)02-0174-05

铝及铝合金表面处理研究进展

张高会, 黄国青, 徐 鹏, 于明洲
(中国计量学院 理学院, 浙江 杭州 310018)

【摘要】 铝合金耐磨性差、特殊条件下耐蚀性差的缺点限制了它的进一步利用,对铝合金进行表面处理长期以来一直是扩大铝合金使用范围行之有效的方法。文章综述了铝合金的各种表面处理方法,比较了它们的优缺点,指出表面氧化是铝合金表面处理的主流,复合处理、纳米化处理将是今后铝合金表面处理的主要研究方向。

【关键词】 铝合金;耐磨性;耐蚀性

【中图分类号】 TG146.2⁺3

【文献标识码】 A

Research progress in surface treatment of aluminum alloys

ZHANG Gao-hui, HUANG Guo-qing, XU Peng, YU Ming-zhou
(College of Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The applications of aluminum alloy have been limited by its poor wear resistance and corrosion resistance under special conditions. Surface treatment technology has been a method for a long time as an effective solution to extend the application area. Various surface treatment methods of aluminum alloy have been reviewed, and their advantages and disadvantages have been discussed in detail. The surface oxidation has been indicated as the current mainstream of the surface treatment of aluminum alloys, and complex treatment as well as nanotechnology will be the main research directions of the future surface treatment of aluminum alloys.

Key words: aluminum alloy; wear resistance; corrosion resistance

铝及铝合金密度较小,强度高,导电、导热性优良,塑性和成型性好,无低温脆性,易加工。目前,铝及铝合金材料已广泛地应用于建筑、航空、军事、汽车、航海、医疗等领域中。然而,铝的耐磨性差,腐蚀电位较负,腐蚀比较严重。采用表面处理可以提高防护性、装饰性和功能性,克服铝合金表面性能方

面的缺点,扩大应用范围,延长使用寿命^[1-6]。

1 电化学方法

1.1 电镀

作为传统的表面处理方法电镀也用在了铝合金的表面处理上。铝合金的电镀一般是为了改善

【收稿日期】 2010-03-19

【基金项目】 浙江省科技厅资助项目(No. 2007C21139),国家青年基金资助项目(No. 10802083)

【作者简介】 张高会(1964-),男,山西绛县人,教授。主要研究方向为钛合金、铝合金、镁合金的表面改性。

装饰性,提高表面硬度和耐磨性,降低摩擦因数改善润滑性,提高表面导电性和反光率.由于铝和铝合金的电位较负,在酸性和碱性溶液中电镀时皆可发生不同类型的氧化反应产生铝盐或偏铝酸盐,所以电镀前必须进行预处理,包括机械处理、有机溶液除油等.同时为了达到铝合金表面处理具有光亮银白色表面的目的,石磊^[7]等人认为应该采用浸锌、镀锌二次钝化的方法进行处理.但电镀技术污染严重,工作环境恶劣的缺点又限制了该技术的应用.

1.2 氧化处理

氧化处理目前仍然是铝合金表面处理的主要方法,主要有化学氧化、阳极氧化、维弧氧化等.高纯铝在酸性或弱碱性电解液中进行阳极氧化,能够得到纳米孔排列高度有序的多孔型阳极氧化铝膜.铝合金阳极氧化处理主要有两种,一是硬质阳极氧化,另一种是复合阳极氧化.

1.2.1 硬质阳极氧化 铝合金硬质阳极氧化是将工件作为阳极,放入硫酸溶液中,阴极起导电作用,在外加电压的作用下,溶液中的 OH^- 放电而析出氧,氧与阳极上的铝作用生成氧化膜.杨茜孝等^[8]指出在硫酸氧化液中添加草酸钴、磺基水杨酸镧铈等化合物,在 $25\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件进行氧化,可使氧化膜的莫氏硬度 ≥ 9 (金刚石的莫氏硬度为10),耐烧蚀温度达到 $2\ 000\text{ }^\circ\text{C}$.另一途径是变传统的直流氧化为脉冲或交直流叠加氧化.

1.2.2 复合阳极氧化 铝合金的复合阳极氧化是一种新型的阳极氧化技术.日本的吉村长藏^[9]首先进行了这方面的尝试,他们分别在硫酸、草酸和磷酸三钠电解液中添加如 Fe_3O_4 、 CrO_2 、 TiO_2 等磁性粉,以及 Al_2O_3 、 SiC 、 SiN 等超硬粉体和石墨等导电性粉体(微米级),使其悬浮于电解液中进行阳极氧化.顾德恩^[10]等人提出了采用溶液浸渍方法在低压腐蚀铝箔表面沉积一层 Ti 氧化物,然后通过阳极氧化在阳极箔表面生成高介电常数的含 Ti 复合阳极氧化膜,以提高阳极箔的比容.大连海事大学材料工艺研究所的刘世永^[11]等人提出在常规铝合金硬质阳极氧化液中添加聚四氟乙烯颗粒,在 6063 铝合金表面形成含有聚四氟乙烯颗粒的复合硬质阳极氧化层,其滑动干摩擦条件下与淬火钢对磨的平均摩擦因数为 0.11,比常规硬质阳极氧化层的摩擦因数降低 17%.

2 化学处理

2.1 化学镀

应用最广的化学镀是镍磷合金.采用次亚磷酸盐作还原剂将水溶液中的镍离子催化还原为金属镍,并沉积到零件上.化学镀镍赋予了铝合金良好的表面性能.它不仅使其抗蚀性、耐磨性、可焊性和电接触性能得到提高,镀层与铝基体间结合力好,镀层外观漂亮;而且通过镀覆不同的镍基合金,可以赋予铝及铝合金各种新的性能,如磁性、润滑性能等^[12].燕山大学的王艳芝^[13]以铝合金为基体,在碱性镀浴中得到了低磷含量的 $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{B}$ 镀层,镀层主要为非晶态结构.

2.2 化学转化膜处理

铝合金的化学转化膜是表面铝原子通过界面化学或电化学反应与介质的阴离子或原子结合而生成一层与基底结合良好并具有一定防护性能的薄膜.铝合金早期的化学转化膜多为铬酸盐,但是铬酸盐处理使用了对人体有致癌作用的六价铬离子,而且若经铬酸盐处理的废液处理不当,将对环境造成严重污染.目前开发了无铬转化处理的绿色工艺取得了较大进展,铝合金无铬化学转化有钛锆体系、钛酸盐体系、锰酸盐体系、钼酸盐体系、稀土体系、锂盐体系、钴盐体系、丹宁酸盐体系等^[14].

2.2.1 稀土转化膜 最初 HinTon^[15]、Mansfeld^[16]等发现将铝合金浸于含有稀土元素氯化物(如 CeCl_3 、 LaCl_3 、 YCl_3 、 PrCl_3 等)的溶液中一定时间后,表面可形成一层含稀土金属氧化物或氢氧化物的转化层.这种转化膜层的耐蚀性,尤其是耐氯离子侵蚀性等于或优于铬酸盐转化膜.华南理工大学的吴桂香^[17]等针对常见的 6063 铝合金型材试样,采用铈盐作为处理液的主要成分制备铝合金表面化学转化膜,并考虑到稀土转化膜成膜速度较慢而常需要在高温下进行的问题,加入 KMnO_4 作为转化膜处理液的成膜氧化剂以提高成膜效率,降低成膜温度.发现利用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为主的处理液处理 6063 铝合金,可在其表面生成金黄色的化学转化膜.该膜耐腐蚀性较好,同时发现在稀土转化膜生成与耐腐蚀性能的影响因素中, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的含量影响最大,其次是 KMnO_4 的含量,再次是温度.稀土在我国有着丰富的储量,稀

土转化膜有着广泛的开发前景。

2.2.2 锰酸盐转化膜 将铝合金置于含高锰酸钾、钼酸钠、钨酸钠和磷钨酸钠^[18]溶液中进行化学或电化学处理,可得到表面含这种金属氧化物的转化膜层。这种膜层赋予铝合金较好的耐蚀性。北京化工大学吕勇武等^[19]选用锰酸盐、钛盐作为成膜主盐,采用正交试验得到 LY12 铝合金化学转化膜的处理工艺。所制备转化膜的颜色为金黄色,呈针叶状结构。华南理工大学机械工程学院材料研究所的陈东初^[20]等采用钼酸盐、高锰酸钾作为成膜氧化剂,对 LY12 铝合金的化学转化膜工艺进行研究,处理溶液不含六价铬,符合环保要求,而且成膜速度快,可在室温下成膜,膜的耐蚀性能好。转化膜的主要成分为镁、铝、氧、氟、锰等元素。

3 热喷涂

针对铝合金硬度低、耐磨性差,受损时失效快等缺点,热喷涂的高抗磨性正好可以弥补它的这些缺点。热喷涂层中所含的氧化物、氮化物等第二相粒子均可增加涂层硬度,提高耐磨性,而涂层孔隙尚能保持一层润滑膜,还能容纳因磨损所产生的碎屑,从而使接触面积保持清洁,起到减磨作用^[21]。

清华大学李言祥^[22]等研究了铝基体首先等离子喷涂复合陶瓷涂层,然后激光二次熔覆氧化铝粉末。大连理工大学的徐荣正等^[23]采用电弧喷涂工艺在 6061 铝合金基体表面喷涂高纯铝涂层,结果表明,电弧喷涂技术可以在 6061 铝合金基体表面形成均匀、致密、孔隙率低、结合良好的高纯铝涂层;高纯铝涂层耐腐蚀性较好,对铝合金基体起到了保护作用,涂层经过封孔工艺处理后保护作用更好。

4 离子束处理

4.1 等离子体浸没离子注入

针对铝合金早期离子注入技术主要用于氮离子注入,注入层较浅,改性效果有限的缺点^[24]。近几年的研究中人们发现在离子注入氮的同时注入 Ti、Ta、Zr 等强氮化合物形成元素,可以改善注入效果,金属等离子体基离子注入对此提供了有效的方法。哈尔滨工业大学的廖家轩等^[25]在离子注

入氮的基础上进行了等离子体基离子复合注入氮和钛的尝试,发现铝合金表面硬度、摩擦系数及耐磨性都显著改善,粘着磨损程度显著减轻。此外,哈尔滨工业大学的汤宝寅^[26]等人通过在不同温度下对 6061 铝合金分别进行了氮、氧等离子体浸没离子注入处理,氮与氢混合气体等离子体浸没离子注入处理,以及在氮气氛中的钛或铝等离子体浸没离子注入与沉积处理,通过对得到的表面改性层的分析研究发现经氧离子注入处理后,抗磨性能显著改善;经高温氧离子注入试样的耐磨寿命最长;经氮、氢离子混合注入处理后铝合金的表面性能更优,摩擦系数可降到至 0.1,耐磨寿命提高了约 5 倍。

4.2 磁控溅射

磁控溅射是一种高速率低基片温升的成膜新技术,沉积颗粒一般在纳米级,应用非常广泛。王齐伟等^[27]通过直流平面磁控溅射系统,在 6063 铝合金上镀覆一层 $(\text{Ti}_x\text{Al}_y)\text{N}$ 硬质薄膜,来增强了铝合金的表面强度。薄膜的成分主要以 TiN、 Ti_3AlN 形式存在,结合良好;显微硬度明显提高,膜层表面均匀且致密性良好。李华平^[28]等利用磁控溅射系统在 6061 铝材上制备了 $3\ \mu\text{m}$ 的 AlN 薄膜,达到了纳米级。XRD、椭圆测试及耐压测试结果表明,AlN 膜为具有良好取向的多晶薄膜,击穿电压高达 $100\ \text{V}/\mu\text{m}$ 。利用自动划痕仪对 AlN 膜进行剥离实验,临界载荷为 6 N 左右。

4.3 双层辉光离子渗金属

双层辉光离子渗金属技术是太原理工大学徐重教授^[29]发明的一项具有自主知识产权的创新性技术。该技术已经在美、英、澳、日等国取得了专利权,其原理是在真空室内设置阴极和源极,利用辉光放电现象溅射出源极上的金属粒子,沉积到阴极(工件)上,利用轰击和热扩散在工件表面形成渗镀合金层,达到改善材料表面性能的目的。利用该技术在铝合金的表面渗镀钛等合金元素达到了改善铝合金表面性能的目的。

5 激光表面强化

铝合金的激光表面强化主要有激光冲击硬化、激光重熔、激光熔覆和激光合金化等多种方法^[30,31]。

5.1 激光重熔

用激光直接作用于铝合金表面,使其达到熔点温度以上并在表面形成熔池,在光移走后由于熔池快速凝固导致表面组织和性能的变化。上海交通大学的蔡珣等^[32]采用CO₂激光器对ZL109合金进行了激光重熔(Laser Remelting)处理,改性层的平均显微硬度在116~203 HV,相对于基底材料提高了约100 HV,表现出较好的改性效果。其强化机理与晶粒细化、过饱和固溶这两种效应有关,改性层的磨损是基底的一半左右。

5.2 激光熔覆

目前,用于铝合金激光熔覆处理的粉末类型主要有Ni基、Cu基、陶瓷粉末等。吉林工学院陈华等^[33]采用HGL284型5 kW横流电激励连续CO₂激光器在ZL108上熔覆了Ni60、Al包Ni及Ni包Al三种粉末,结果表明熔覆层厚度可达15~110 mm,形成了Ni₂Al硬质相,硬度显著提高。卢长亮等^[34]利用CO₂连续激光器在LY12基材表面进行铝基合金粉末熔覆试验,获得了表面平整且内部无明显缺陷的熔覆层,从而为激光熔覆修复螺旋桨叶提供了可行的工艺。

5.3 激光表面合金化

预置粉末法激光表面合金化是在铝合金表面先用电镀、火焰喷涂、等离子喷涂等方法预置一层粉末,然后进行激光处理;送粉法激光表面合金化是在激光处理的同时同步送粉至熔池。目前国内外多采用预置粉末法对铝合金进行合金化处理。

6 复合技术

现在使用更多的是一种所谓的复合技术,就是集合各种技术的优点,避免其缺点,从而得到更加理想的表面处理结果。如加弧辉光技术、离子束联合溅射技术等,离子束联合溅射技术中将磁控溅射与离子注入,离子溅射结合有速度快、温度低、结合力好等优点,还有将激光与溅射结合等。

7 结 语

随着现代化工业的高速发展,特别是航空航天、汽车、建筑等领域的飞速发展,铝合金在各行各业中的应用将更加广泛;一些特殊条件、极端条件的特殊性要求,使得对铝合金的表面处理有更高的要求,迫使人们对铝合金的性能研究越来越高。一

些成本低、污染少、多元素、多层次的表面复合技术必将成为未来发展的主要方向。

【参 考 文 献】

- [1] GUZMAN L, BONINI G, ADAMI M, et al. Mechanical behaviour of nitrogen implanted aluminum alloys[J]. Surf Coat Technol, 1996,83:284.
- [2] WATKINS K G, LIU Z, MEMAHON M, et al. Influence of the overlapped area on the corrosion behaviour of laser treated aluminum alloy[J]. Materials Science and Engineering, 1998, A252:292-300.
- [3] 吴敏,孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术, 2003,32(3):13-15.
- [4] THOMAS G E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications[J]. Thin Solid Films, 1997, 297:192.
- [5] PATERMARAKIS G, PAPANDREADIS N. Effect of the structure of porous anodic Al₂O₃ films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment[J]. Electrochimica Acta, 1993,38(10):1413.
- [6] ZHOU W Q, SHAN D, HAN E H, et al. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on diecast AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2008,50(2):329-337.
- [7] 石磊,石勇,董新民. 铝及铝合金电镀[J]. 表面技术, 2007,36(4):87-88.
- [8] 杨简孝,杨岑. 铝材耐磨耐蚀特种氧化成膜机理的研究与应用[J]. 电镀与环保,1992,12(2):131.
- [9] 李素琴,段绍范,段晓楠,等. 铝合金脉冲硬质阳极氧化工艺与膜层性能的研究[J]. 材料保护,1994,27(3):61.
- [10] 顾德恩,陈金菊,冯哲圣,等. 铝箔表面复合阳极氧化膜研究[J]. 功能材料,2004,5(35):600-602.
- [11] 刘世永,张会臣,高学敏,等. 6063铝合金复合硬质阳极氧化及摩擦行为研究[J]. 轻合金加工技术,2004,32(4):42-44.
- [12] 赵斌,董世知. 铝合金化学镀Ni-P合金的研究进展[J]. 电镀与涂饰,2008,27(1):24-26.
- [13] 王艳芝. 铝合金化学镀Ni₂Fe₂P₂B,工艺研究[J]. 电镀与环保,2002,22(4):20-22.
- [14] 郭瑞光,杨杰,康娟. 铝合金表面钛酸盐化学转化膜研究[J]. 电镀与涂饰,2006,25(1):46-48.
- [15] HINTON B R, AMOTT O R, RYAN N E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum[J]. Mater Forum, 1986,9(3):162-165.
- [16] MANSFELD F, KIM L, SHIN H. Surface modification of Al alloys and Al based metal matrix composites by chemical passivation[J]. Corros Sci, 1987,27(9):997.
- [17] 吴桂香,陈东初,李文芳,等. 铝型材表面环保型稀土转化膜制备与工艺优化[J]. 轻合金加工技术,2006,34(10):40-43.

- [18] COHEN S M. Review: Replacements for chromiump re-treatment on aluminum[J]. Corroision, 1995,51(1):711.
- [19] 吕勇武,熊金平. 铝合金表面无铬化学转化膜工艺研究[J]. 电镀与涂饰,2007,26(12):25-28.
- [20] 陈东初,黄柱周,李文芳. 铝合金表面无铬化学转化膜的研究[J]. 表面技术,2005,34(6):38-39.
- [21] 孙国平,杨向明. 改善铸铝基体性能的热喷涂技术[J]. 铁道机车车辆工人,1997(5):28-29.
- [22] 李言祥,马 剑. 铝基体表面等离子喷涂后激光二次熔覆陶瓷层的研究[J]. 应用激光,1998,18(6):245-248.
- [23] 徐荣正,宋 刚,刘黎明. 铝合金表面电弧喷涂铝涂层工艺与性能[J]. 焊接学报,2008,29(6):109-113.
- [24] 战再吉,马欣新,冯莉丽,等. 铝合金等离子体淹没氮离子注入层的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学报,1998,18(4):3002304.
- [25] 廖家轩,夏立芳. 铝合金等离子体基离子注入氮/钛层的结构[J]. 中国有色金属学报,2001,11(3):450-453.
- [26] 汤宝寅,张更伟,王小峰,等. 氮、氧及金属离子注入铝合金表面改性层摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学报,2003,123(4):287-290.
- [27] 王齐伟,左秀荣. 直流磁控溅射在铝衬底上沉积(Ti_xAl_y)_N薄膜及其性能研究[J]. 真空科学与技术学报,2008,28(4):351-354.
- [28] 李华平,柴广跃,彭文达,等. Al 薄膜覆 Al 基板的物理特性[J]. 电子元件与材料,2007,10:54-56.
- [29] 徐 重,张高会,张平则,等. 双辉等离子表面冶金技术的新进展[J]. 中国工程科学,2005,7(6):73-78.
- [30] 赵 新,金 杰,姚健铨. 激光表面改性技术的研究与发展[J]. 光电子·激光,2000,11(3):324-328.
- [31] 纪 红,许 越. 铝合金激光表面强化的研究进展[J]. 材料科学与工艺,2003,11(2):220-224.
- [32] 蔡 珣,杨晓豫. ZL109 激光表面改性处理——激光表面重熔[J]. 上海交通大学学报,1999,33(7):804-812.
- [33] 陈 华,孟繁晶. 铝合金激光熔覆[J]. 吉林工学院学报,1998,19(4):312-314.
- [34] 卢长亮,胡芳友. 变形铝合金激光熔覆工艺研究[J]. 中国表面工程,2007,20(6):44-47.
- [35] 蔡 珣,杨晓豫,卜晓梅,等. ZL109 激光表面改性处理-激光表面合金化[J]. 上海交通大学学报,1999,33(7):36-40.

(上接第 151 页)

- [9] BRADFORD M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. Analytical Biochemistry, 1976,72:248-254.
- [10] PATIL S R, DAYANAND A. Production of pectinase from deseeded sunflower head by *Aspergillus niger* in submerged and solid-state conditions [J]. Bioresource Technology, 2006,97:2054-2058.
- [11] MASSA C, DEGRASSI G, DEVESCOVI G, et al. Isolation, heterologous expression and characterization of an endo-polygalacturonase produced by the phytopathogen *Burkholderia cepacia* [J]. Protein Expression and Purification, 2007,54:300-308.
- [12] BRIAND N S M, BRIAND C G Y, MICHAUD P. Production, purification and characterization of an endopolygalacturonase from *Mucor rouxii* NRRL 1894[J]. Enzyme Microbial Technology, 2007,41:800-805.
- [13] GADRE R V, DRIESSCHE G V, BEEUMEN J V, et al. Purification, characterization and mode of action of an endo-polygalacturonase from the psychrophilic fungus *Mucor flavus*[J]. Enzyme Microbial Technology, 2003,32:321-330.
- [14] PANDEY A. Solid state fermentation [J]. Biochemical Engineering Journal, 2003,13:81-84.
- [15] 杨 茜,张朝晖,单 宁. 自产碱性果胶酶的酶学性质与精炼应用[J]. 浙江化工,2009,40:16-20.