

文章编号: 1000-324X(2006)01-0223-07

## 铝基复合材料微弧氧化陶瓷膜的组成与性能

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:** 微弧氧化是一种利用液相介质中阳极表面产生的等离子体放电合成氧化物陶瓷膜的技术. 本文利用微弧氧化技术在铝基复合材料表面制备了氧化铝陶瓷膜. XRD 和 SEM 分析结果显示, 陶瓷膜由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成, 与基体结合效果好, 陶瓷膜表面存在大量类似火山口的等离子体放电产物, 说明陶瓷膜是沿着放电通道生长. 陶瓷膜的最高硬度可达 21 GPa, 分布在距界面 12  $\mu\text{m}$  附近; 恒电位极化实验结果显示, 经微弧氧化后的铝基复合材料拥有非常好的耐腐蚀性能.

**关 键 词:** 铝基复合材料; 微弧氧化; 氧化铝; 陶瓷膜

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A

### 1 引言

铝基复合材料具有高的比强度、比刚度、良好的耐磨性, 被视为在航空航天及汽车领域中最具有应用前景的新型结构材料之一. 随着武器性能及航空航天制造技术水平的提高, 对铝基复合材料的耐高温、耐磨损、耐烧蚀、耐腐蚀性能提出了更高的要求. 对铝基复合材料进行表面处理, 可以在保证整体性能不变的条件下扩大应用范围, 满足在特殊环境下的需要<sup>[1~3]</sup>.

微弧氧化 (MAO) 是利用液相介质中电极表面产生的等离子体放电处理材料的一种方法. 等离子体放电通道内温度高达 2000~8000 °C (但电解液、基体的温度为室温)、压力可达 100 MPa 以上, 这种极限条件下的反应过程可赋予基体材料用其他技术难以获得的优异耐磨、耐腐蚀、耐热及电绝缘性能. 例如用此技术在铝合金上形成的氧化铝陶瓷膜显微硬度可达 2500 MPa, 绝缘电阻 >100 M $\Omega$ <sup>[4~6]</sup>. 液相中参与反应并形成陶瓷膜的粒子受电场力作用传输到基体附近的区域参与成膜, 使陶瓷膜的均匀性好, 不受基体尺寸形状的限制. 该陶瓷膜是在基体上原位生长, 与基体结合强度高; 并且, 陶瓷膜的厚度、组成、结构可以通过调节电参数与改变电解液的成分进行控制<sup>[7,8]</sup>. 以往的研究主要集中在铝、钛等均一金属 (合金) 表面进行, 对于具有无机非金属材料 / 合金、陶瓷 / 合金复合结构的铝基复合材料微弧氧化技术的研究还很少.

本文采用微弧氧化技术, 研究了铝基复合材料表面原位生长陶瓷膜的方法, 在偏铝酸钠溶液中得到了氧化铝陶瓷膜, 利用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM), 研究了

收稿日期: 2004-12-28, 收到修改稿日期: 2005-03-14

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

陶瓷膜的相组成及形貌特征,同时对陶瓷膜的生长过程、硬度及耐腐蚀性能进行了分析.

## 2 实验方法

实验材料为掺 26%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体的铝基复合材料,尺寸为  $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 2\text{mm}$ . 采用自制 10kW 交流微弧氧化装置(如图 1),它包含一个电解槽和一个能够提供振幅达 700V 的交流电源,电解槽由不锈钢材料制成,在微弧氧化过程中同时作为电极使用,电源的一个输出端接电解槽;另一端通过试样夹连接在试样上,然后浸在电解液中. 反应过程中电流密度为  $4\text{A}/\text{dm}^2$ ,冷却和搅拌系统使电解液温度保持在  $20\sim 30^\circ\text{C}$ <sup>[9]</sup>. 所用的电解液成分为  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAlO}_2$  水溶液.

使用时代公司生产的 GTC-10 电涡流测厚仪测量陶瓷膜厚度,每个试样测量 10 次,然后取平均值.

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)确定铝基复合材料微弧氧化陶瓷膜的相组成. 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及截面形貌. 截面试样的制备方法是将带有陶瓷膜的试样用环氧胶封装,然后用 1000# 砂纸抛光试样的截面. 制得的截面样件同时进行硬度分析,使用 HVS-1000 显微维式硬度计(使用努普压头)测量陶瓷膜截面的硬度分布. 抗腐蚀能力测量采用三电极体系,利用 CHI1140 电化学分析仪与 IBM586 计算机组成的电化学测试系统,测定陶瓷膜在 3.5% 的 NaCl 溶液中的恒电位极化曲线来评价陶瓷膜的耐腐蚀性能,测试软件为 CHI1140;参比电极为饱和甘汞电极;辅助电极为铂电极;测试面积为  $1\text{cm}^2$ .

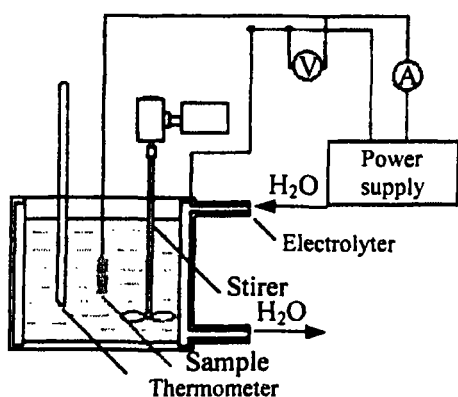


图 1 微弧氧化装置图

Fig. 1 Scheme of experimental arrangement

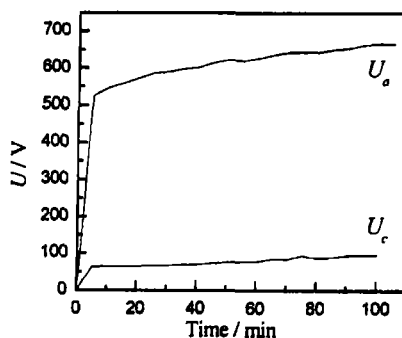


图 2 微弧氧化过程槽压与时间的关系

Fig. 2 Dependence of the voltage on the time of MAO treatment

$U_a$ : Voltage of anodic process;  $U_c$ : Voltage of cathodic process

## 3 结果和讨论

使用  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAlO}_2$  溶液作为电解液,正相电流密度( $j_a$ )和负相电流密度( $j_c$ )均为  $4\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . 铝基复合材料微弧氧化过程中槽电压与时间关系如图 2 所示,图中  $U_a$  曲线为阳极过程槽压-时间关系,  $U_c$  曲线为阴极过程槽压-时间关系.

微弧氧化过程在反应现象上可分为四个阶段: 无火花阶段(普通阳极氧化), 火花阶段, 微弧放电氧化阶段和弧放电氧化阶段<sup>[10]</sup>. 由图中可见, 在无火花阶段正、负相电压均上升较快, 达到一定数值后表面开始出现放电火花, 此后电压上升速率变缓, 略有波动. 阳极电压远远高于阴极电压, 最高可达 660V.

阳极过程的电压对陶瓷膜的生成具有决定性的作用, 只有施加的电压高于陶瓷膜的击穿电压时, 涂层中薄弱的区域才能被击穿, 在放电通道内发生等离子体化学反应, 生成更加致密而较厚的陶瓷涂层, 所以维持一定的电压是引发微弧氧化反应的必要条件. 生成产物的量与氧化过程中的电流有关, 在研究中发现如果维持氧化过程的电压不变, 氧化过程的电流逐渐减小, 最终火花消失, 电流为零. 所以在氧化过程中必须维持一定的电压和电流.

微弧氧化过程中阴极电压较低, 这是贵金属(阴极的单向导通性)的重要特征. 在反应中阴极电流具有阻断阳极电流的作用, 使氧化过程中产生均匀细小的火花, 避免形成破坏性的大火花; 另外一个作用是溶膜, 使之更加致密、均匀.

### 3.1 陶瓷膜的厚度变化

铝基复合材料微弧氧化陶瓷膜的厚度随氧化时间变化如图 3 所示. 由图中可见, 陶瓷膜的厚度随氧化时间大致可分成两个阶段, 第一阶段为陶瓷膜的迅速生长阶段, 在此阶段陶瓷膜厚度均匀地增加(氧化 80min 之前), 最大厚度达 75 $\mu\text{m}$ , 生长速率大约为 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ . 在第二阶段陶瓷膜的厚度不再增加, 反而有所降低, 这可能是由于氧化时等离子体放电火花体积较大, 陶瓷膜受高温高压的作用产生了剥落.

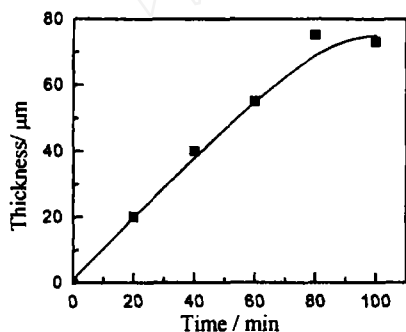


图 3 陶瓷膜的厚度随微弧氧化处理时间的变化  
Fig. 3 Dependence of the coating thickness on the time of MAO treatment

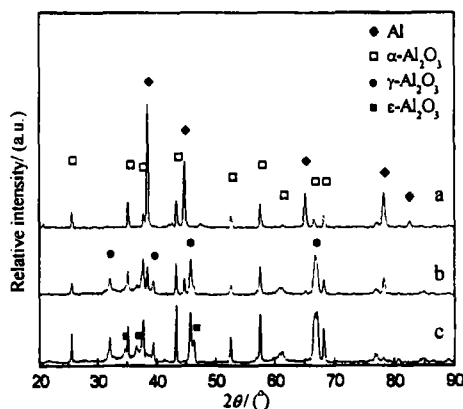


图 4 基体与微弧氧化陶瓷膜的组成  
Fig. 4 Phase composition of substrate and MAO ceramic coatings  
a: Substrate; b: After 80min oxidation; c: After 150min oxidation

### 3.2 陶瓷膜的相组成

铝基复合材料基体和微弧氧化后形成的陶瓷膜的 X 射线衍射分析结果如图 4 所示. 铝基复合材料的衍射谱中包含铝和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰, 而且铝的衍射峰强度较高, 但经过 80min 的微弧氧化处理之后, 基体铝的衍射峰强度明显降低, 衍射谱中出现了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰, 而且  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰强度较高, 陶瓷膜由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相组成.

延长氧化时间, 陶瓷膜的成分也发生了变化, 氧化 150min 形成的陶瓷膜层中出现了  $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 此时基体铝的衍射峰完全消失, 而且  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰强度明显增大成为陶瓷膜的主晶相.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相是热力学非稳定相, 在  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$  时可以转变为热力学上稳定的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变过程中, 还会产生大量的中间态, 在本研究中则出现了  $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$  相. 由以上结果可知, 在陶瓷膜的迅速成长阶段 (在厚度-时间曲线上是氧化 80min 之前), 在等离子体微弧放电反应过程中,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相优先生成; 在这之后, 氧化时间延长陶瓷膜厚度不再增加, 但在微弧氧化过程中火花放电产生的高温高压环境下, 陶瓷膜中的低熔点物质受到了热处理 (高温熔炼过程), 使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向热力学稳定相转变, 于是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰强度降低, 陶瓷膜中出现了  $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$  中间相, 而且  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量也明显提高.

### 3.3 陶瓷膜的形貌

微弧氧化陶瓷膜的形成是由于在较高的电极极化条件下 (根据计算电场强度可达  $10^6\sim 10^7\text{V/m}$ ), 铝基复合材料表面形成的障碍层被击穿, 产生了等离子体放电的结果. 等离子体

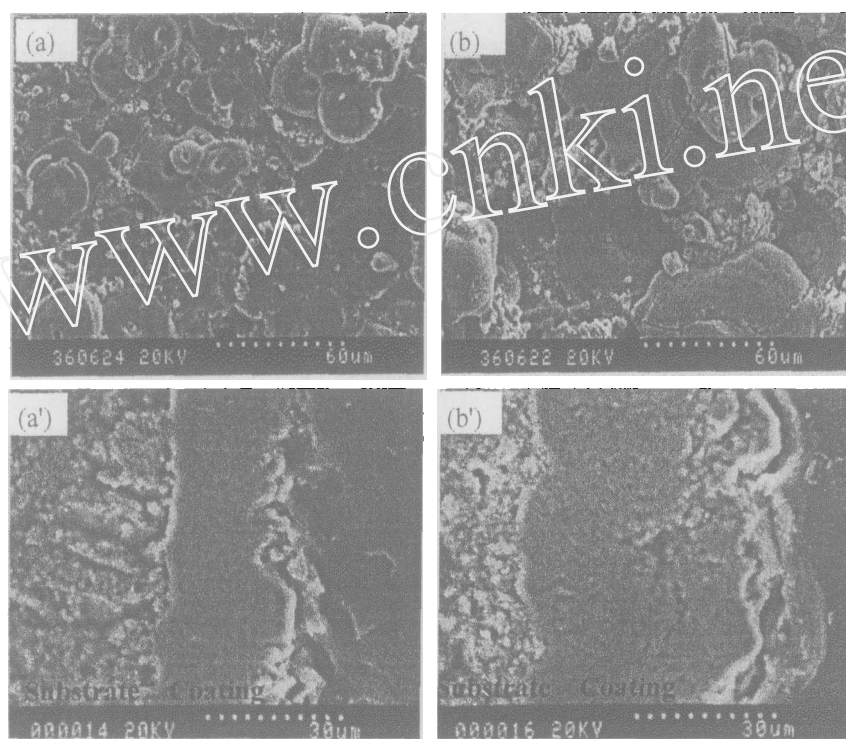


图 5 铝基复合材料微弧氧化陶瓷膜表面与截面形貌

Fig. 5 Surface(a, b) and cross section (a', b')morphologies for ceramic coatings on aluminium matrix composite by MAO

a,a': The sample deposited for 30min; b,b': The sample deposited for 60min

放电通道内温度高达  $2000\sim 8000\text{K}$ , 压力可达  $100\text{MPa}$  以上, 溶液中的离子和基体金属在放电通道内发生等离子体化学、电化学和热化学反应, 这个过程实际上非常复杂, 但最终的结果是生成了氧化铝这种高熔点且不溶于电解液物质, 导致放电通道被填补烧结, 最终等离子体放电火花熄灭. 等离子体放电火花存在时间较短, 在材料表面迅速的扫描, 结果

必然会在样品表面留下大量放电产物. 铝基复合材料经微弧氧化处理后形成的陶瓷膜表面与截面形貌如图 5 所示.

由图中可见, 陶瓷膜表面有大量类似于火山喷发口的放电产物. 氧化 30min 形成的陶瓷膜表面放电产物较多 (如图 5(a)), 体积分布不均匀, 大的直径可达  $30\mu\text{m}$ , 小的直径在  $10\sim 15\mu\text{m}$  范围内. 氧化 60min 形成的陶瓷膜表面放电产物较少, 直径可达  $50\sim 80\mu\text{m}$ , 而且一个放电通道经过了多次的放电击穿, 放电产物相互熔合叠加在一起, 这实际上证明了等离子体放电存在高温熔炼过程.

放电是一个绝缘击穿过程, 每个等离子体放电均产生在陶瓷膜中比较薄弱的位置 (如图 5(a), (b) 中的孔洞、裂纹等缺陷), 放电产物在陶瓷膜表面生成使放电位置被强化 (陶瓷膜厚度提高或缺陷被修补), 由于这种修补作用导致放电火花在陶瓷膜表面迅速扫描, 整个试样表面都得到了增强, 所以放电痕迹分布是比较均匀的. 放电痕迹的大小与放电时产生的能量直接相关, 而能量决定于施加在放电通道内的电压和电流. 产生放电的通道可以看作是无数个并联的支路, 这样作用于每一个放电通道的电压均是相等的, 放电时产生的能量决定于放电时的电流. 所以放电通道内流过的电流越大, 释放的能量就越多, 形成的等离子体放电产物越多, 放电产物的体积就越大.

实验中观察到, 当陶瓷膜较厚时, 等离子体放电火花数量减少, 陶瓷膜变得难以击穿, 如果陶瓷膜一旦被击穿, 由于使用恒电流氧化, 所以此时流过放电通道的能量增加, 形成的放电产物的尺寸增大, 而且需要多次的放电熔结过程才能将放电通道闭合, 导致生成的放电产物叠加在一起 (如图 5(b)).

从图 5(a)、(b) 中可见, 大部分放电通道口都是封闭的, 只有少量是敞开的. 由陶瓷膜截面形貌 (图 5(a')、(b')) 可知, 陶瓷膜中没有通孔, 这说明开口的放电痕迹内部是封闭的. 陶瓷膜与基体呈犬牙状结合, 说明二者结合效果好. 短时间形成的涂层厚度较均匀, 在反应现象上火花均匀扫描; 长时间形成的陶瓷膜厚度分布不均匀, 此时火花数量减少、分布不均, 有时维持时间长达几秒, 导致局部厚度增加. 陶瓷膜厚度的变化从另一角度说明陶瓷膜表面较粗糙.

### 3.4 陶瓷膜的硬度

在硬度实验中选择载荷的质量为 100g, 维持时间为 10s, 在这种情况下陶瓷膜截面的硬度分布如图 6 所示. 图中横坐标的零点为陶瓷膜与基体交界的位置, 正方向为陶瓷膜方向. 从图中可以看出, 陶瓷膜的硬度分布不均匀, 较硬的区域分布在靠近基体 / 陶瓷膜界面  $10\sim 40\mu\text{m}$  范围内, 最高硬度可达 21GPa. 随着远离基体, 陶瓷膜的硬度逐渐降低, 陶瓷膜硬度的变化可能是由于其内层致密, 外层疏松多孔造成的. 在陶瓷膜内部靠近基体的位置, 在硬度测量时能够得到规则的菱形压痕 (如图 7 所示), 菱形的周围没有裂纹产生, 说明陶瓷膜的韧性较好, 但陶瓷膜的外侧疏松多孔而变得较脆, 所得菱形压痕的周围有裂纹产生.

### 3.5 陶瓷膜的耐腐蚀性

铝基复合材料是由铝和氧化铝颗粒复合而成, 耐腐蚀性能较铝合金差, 易产生晶间腐蚀, 经微弧氧化处理后其表面能够形成一层致密的陶瓷膜, 这有利于提高基体材料的耐腐蚀性能. 图 8 为不同电解液中形成的微弧氧化膜的恒电位极化曲线. 由图中可见, 未处理的铝基复合材料腐蚀电位为  $-0.9\text{V}$ , 经微弧氧化处理后, 其腐蚀电位得到了提高, 在

NaAlO<sub>2</sub>-NaF 溶液中形成的陶瓷膜耐腐蚀性能最优, 腐蚀电位达到了 -0.5V. 由图中可见, 带有微弧氧化陶瓷膜试样的腐蚀电流较低, 这说明微弧氧化方法能够提高铝基复合材料的耐腐蚀性能.

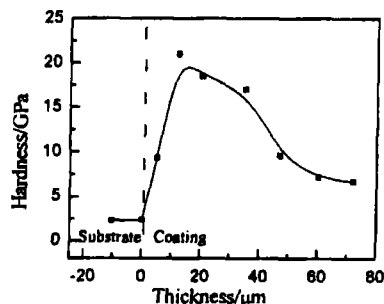


图 6 铝基复合材料微弧氧化陶瓷膜截面的硬度分布

Fig. 6 Cross sectional hardness profile of the MAO ceramic coating formed on aluminium matrix composite

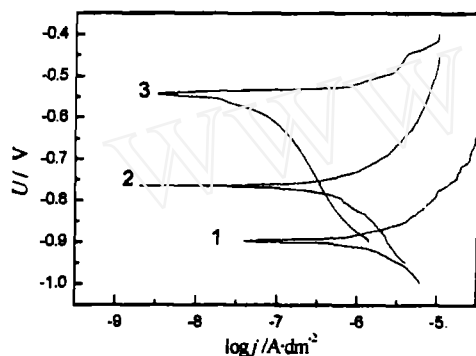


图 8 基体和涂覆微弧氧化膜试样的极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of substrate and MAO coated specimens

1: Substrate; 2: Specimen formed in NaAlO<sub>2</sub> solution;  
3: Specimen formed in NaAlO<sub>2</sub>-NaF solution

陶瓷膜表面有大量类似于火山喷发口的放电产物. 每个等离子体放电均产生在陶瓷膜中比较薄弱的位置(孔洞、裂纹处), 放电产物在陶瓷膜表面生成使放电位置被强化. 放电产物的大小与放电时产生的能量有关, 陶瓷膜中没有通孔, 与基体结合效果好.

铝基复合材料经微弧氧化后, 硬度和耐腐蚀性能得到了较大的提高. 此陶瓷膜有别于其他陶瓷材料, 韧性较好, 测量硬度时能够得到规则的菱形压痕, 菱形的周围没有裂纹产生.

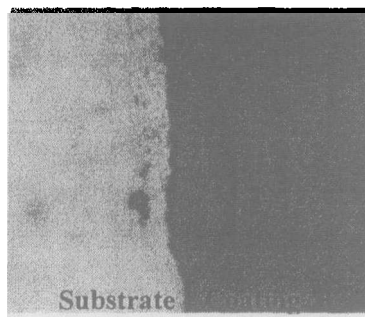


图 7 微弧氧化陶瓷膜截面的压痕形貌

Fig. 7 Cross sectional indenting morphology of the MAO ceramic coating

#### 4 结论

掺 26%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的铝基复合材料在偏铝酸钠水溶液中可以发生微弧氧化反应, 氧化过程中阳极过程电压较高可达 660V, 阴极过程电压低于 100V.

陶瓷膜主要由  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成, 在陶瓷膜的厚度生长阶段 (氧化 80min 之前), 等离子体放电促进了大量  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的生成. 然后陶瓷膜厚度不再增加, 此阶段为陶瓷膜的高温熔炼过程, 由于火花放电的热处理作用, 使  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向热力学稳定相转变, 于是陶瓷膜中出现了  $\epsilon$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间相,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量也明显提高.

## 参考文献

- [1] 欧阳求保, 王文龙, 吴军华. 汽车工艺与材料, 2002, (8/9): 92-95.
- [2] Imbeni V, Hutchings I M, Breslin M C. *Wear*, 1999, **233-235**: 462-467.
- [3] Kang Yung-Chang, Chan Sammy Lap-Ip. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **85(2-3)**: 438-443.
- [4] Ashenford D E, Long F, Hagston W E, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **119**: 699.
- [5] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **122**: 73-93.
- [6] Sundararajan G, Rama Krishna L. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **166(2-3)**: 269-277.
- [7] Yerokhin A L, Leyland A, Matthews A. *Applied Surface Science*, 2002, **200(1-4)**: 172-184.
- [8] Nie X, Leyland A, Song H W. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **116-119**: 1055.
- [9] Xin S G, Jiang Z H, Wang F P. *J. Materials Science and Technology*, 2001, **17(6)**: 657.
- [10] Б е л е в а н е в В Н, Т е р л е с в а О П, М а р к о в Г А. *З а щ и т а М е т а л л о в*, 1998, **34(5)**: 469-485.

## Phase Composition and Properties of the Micro-arc Oxidation Coating on Aluminium Matrix Composite

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

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

**Abstract:** Micro-arc oxidation (MAO) is a novel surface ceramic coating technique, based on a plasma discharge treatment in aqueous electrolyte on aluminium surface by using high polarized voltage. An alumina coating was produced by MAO on aluminium matrix composite. The results of XRD and SEM show that the alumina coating consists of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\epsilon$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The adhesion of the coating to the substrate is fine. Many crater-mouth like products formed by the plasma discharge observed on the coatings surface, indicate that the plasma discharge products can be generated in the discharge channels. The maximum hardness value detected at around  $12\mu\text{m}$  from interface of substrate/coating is 21GPa. The potentiodynamic polarization analysis results of the coating indicate that the MAO coated aluminium matrix composite possesses excellent corrosion resistance.

**Key words** aluminium matrix composite; micro-arc oxidation; alumina; ceramic coating