

试验研究

铝及其合金表面处理的研究现状

吴敏, 孙勇

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 较系统地阐述了铝及其合金表面处理的研究现状。介绍了以硬质阳极氧化和复合阳极氧化为主的阳极氧化法、稀土转化膜法以及微弧氧化、激光处理和离子注入等方法。

[关键词] 铝; 铝合金; 表面处理; 阳极氧化

[中图分类号] TG174.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2003)03-0013-03

Development of Surface Treatment for Aluminum and its Alloys

WU Min, SUN Yong

(The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University
of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[Abstract] The progress of surface treatment for aluminum and its alloys is revealed that includes positive pole oxidization, cerium conversion coating, MAO, Laser treatment and ion implantation.

[Key words] Aluminum; Aluminum alloys; Surface treatment; Anodization

0 引言

铝在全球的产量仅次于铁, 它的合金材料具有比强度高特点, 但铝及其合金材料硬度低、耐磨性差、易产生晶间腐蚀, 应用受到了限制。铝在自然条件下表面形成一层氧化膜, 这种膜非常薄、易破损, 尤其在酸(碱)性条件下, 迅速溶解, 极大地降低它的抗腐蚀能力。因此, 国内外研究人员运用各种方法对其进行表面处理, 以提高它的综合性能, 并取得了很大进展。目前, 铝及其合金材料已广泛地应用于建筑、航空和军事等领域中。本文分类论述了铝及其合金材料表面处理的主要方法。

1 阳极氧化法

铝的阳极氧化法是把铝作为阳极, 置于硫酸等电解液中, 施加阳极电压进行电解, 在铝的表面形成一层致密的 Al_2O_3 膜, 该膜是由致密的阻碍层和柱状结构的多孔层组成的双层结构。阳极氧化时, 氧化膜的形成过程包括膜的电化学生成和膜的化学溶解两个同时进行的。当成膜速度大于溶解速度时, 膜才得以形成和成长。通过降低膜的溶解速度, 可以提高膜的

致密度。氧化膜的性能是由膜孔的致密度决定的。

1.1 硬质阳极氧化

铝的硬质阳极氧化是在铝进行阳极氧化时, 通过适当的方法, 降低膜的溶解速度, 获得更厚、更致密的氧化膜。常规的方法是低温(一般为 0℃左右)和低硫酸浓度(如 $< 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$)的条件下进行, 生产过程存在能耗大、成本高的缺点。当前对传统方法主要进行两个方面的改进: 一是通过改变电解液成分来实现, 大多做法是往电解液中添加有机化合物(包括有机酸和多元醇两类)。这些添加剂的有机官能团能够使阳极氧化过程的化学和电化学反应行为变化, 降低膜的溶解速度, 提高膜层的生长速度, 增加膜的致密度和厚度。杨哲龙等^[1]研究了电解液成分和工艺条件, 获得了理想的硬质氧化膜, 实验如表 1。

表 1 最佳溶液体系和工艺条件

电解液体系/(g L ⁻¹)	硫酸 140	草酸 20	S-2 26
实验温度/℃	30		
阳极氧化膜厚度/μm	34.5		
阳极氧化膜硬度	350HV		

添入特殊添加剂更可以显著地改变氧化膜的结

[收稿日期] 2003-03-12

[作者简介] 吴敏(1971-), 男, 辽宁兴城人, 硕士研究生, 从事材料表面改性与设计研究。

构。杨蔺孝等^[2]选择了草酸钴磺基水杨酸镧铈等化合物添加到硫酸氧化液中进行阳极氧化,氧化膜的莫氏硬度 9,耐烧蚀温度达到 2000℃,氧化膜的结构呈类等轴晶体,他们认为其机理是添加剂作为分子活化中心,其 4f 和 5d 电子轨道上的电子云不饱和,对邻近的电子云团有很大的吸引力,从而使氧化膜结构发生根本变化。

改善硬质阳极氧化膜的另一种方法是改变电源的电流波形。氧化膜的电阻很大,氧化过程中产生大量的热量,因此,传统直流氧化电流不宜过大,运用脉冲电流或脉冲电流与直流电流相叠加,可以极大地降低阳极氧化所需要的电压,并且可使用更高的电流密度,同时还可以通过调节占空比和峰值电压,来提高膜的生长速度,改善膜的生成质量,获得性能优良的氧化膜。

董丽珠、王敏^[3]在加入添加剂的电解液中运用直流叠加脉冲电源进行铝合金硬质阳极氧化,得到的氧化膜耐磨性好、熔点高。

1.2 复合阳极氧化

复合阳极氧化法是一种新型的阳极氧化技术。日本的吉村长藏等^[4]往铝阳极氧化液中添加一些难溶粉体,发现氧化膜的厚度、硬度均有很大变化。曾凌三、梁东^[5]也做了类似的实验,结果发现这些难溶粉体表面带电状态和膜层表面之间发生电化学反应,粉体沉积在膜层中,同时也有一部分粉体在机械搅拌作用下进入膜孔内,氧化膜的性能改变取决于粉体的性质和悬浮浓度。例如添加 Al_2O_3 、 TiO_2 可显著提高氧化膜的硬度和耐磨度;而 CB 粉体是导电体,可以降低氧化槽压。

2 稀土转化膜

把铝置于铬酸盐、锰酸盐、钼酸盐等溶液中数分钟,表面即可形成与铝基体表面结合良好的转化膜。其中应用最广泛的是铬酸盐转化膜,但六价铬有剧毒和致癌作用,在使用上受到严格限制,稀土转化膜正是适应当前环保的要求而受到研究人员的关注。

Hinton 等^[6]首先把 7075 铝合金置于含有少量 Ce-Cl_3 的 NaCl 溶液中一段时间,发现铝合金表面形成具有高耐蚀性的转化膜。这种方法得到的转化膜需要一周时间。在此后,国内外的研究集中在减少成膜时间和改善膜层质量上,并且已取得很大进展。目前,稀土转化膜工艺大致可以分成三类^[7]: (1) 含强氧化剂等成

膜促进剂的化学法; (2) 化学法与电化学相结合的工艺; (3) 稀土 bohmite 层工艺。加入强氧化剂如 H_2O_2 、 KMnO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等可大大减少处理时间,溶液处理温度也不高,含低温短时成膜的强氧化剂的化学法工艺是最有开发潜力的;而化学法与电化学相结合的工艺处理步骤繁琐,并且溶液处理温度也在沸腾状态;稀土 bohmite 层工艺也存在处理温度较高的缺点。

Arnott 等^[8]利用俄歇、X 射线光电子能谱仪对铈转化膜的结构进行检测,指出膜是由结晶型的 CeO_2 和不同氧化态的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 组成。这种膜的成膜机理目前还不能得到一致的解释。Arnott 等^[9]提出阴极成膜机理,他们认为,由于铝合金表面的自然氧化膜和成分的差异,形成了微电池,微阳极溶解和溶液中 O_2 或 H^+ 等去极剂在微阳极还原,造成界面局部 pH 上升,当 pH 值达到 8,就会产生不溶性氢氧化物或氧化物附着在铝表面, pH 值继续上升,铝合金表面原先的自然氧化膜在碱性条件下溶解,最终被稀土氧化物取代。Hinton 等^[9]在阴极成膜机理基础上,进一步指出,稀土氧化膜阻碍 O_2 的运输电子传递,因而阴极还原反应受到抑制,减缓金属的腐蚀。总之,稀土转化膜在机理、工艺方面还不成熟,有待于进一步研究,但它以其优良的抗蚀性和工艺上无毒无污染的特点,显示了良好的应用前景。我国稀土资源丰富,更应有广泛的应用价值。

3 微弧氧化

微弧氧化又称等离子体氧化,是在阳极氧化基础上,在金属基表面原位生长陶瓷层的一种表面处理技术。当阳极氧化电压达到某一临界时,材料表面氧化层被击穿,产生弧光放电,并产生瞬间高温 ($> 2000^\circ\text{C}$),氧化膜在高温高压作用下熔融,等离子弧消失后,熔融物激冷而形成非金属 Al_2O_3 陶瓷层^[10]。该陶瓷层厚达 $200\mu\text{m}$ 以上,最高硬度达 3000HV 以上,并且耐磨、耐腐蚀、耐高温冲击等性能均优于阳极氧化膜。薛文彬等^[11]在 LY12 铝合金上进行微弧氧化陶瓷层,指出:陶瓷层主要是由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成,该膜层由表面层、致密层、界面层三层组成,表面层和致密层部存在垂直于表面的细小放电孔道。微弧氧化的机理目前还不完全清楚,但它具有工艺简单,不引入毒物,氧化膜性能优良而受到人们重视。

4 激光处理

利用高能激光器在铝合金表面进行熔覆处理是近几年发展起来的一种表面改性技术,通过激光处理,可以提高其耐磨性、耐蚀性和耐热性。激光处理通常有两种方法:一种是对预涂覆的涂层进行激光重熔处理。李言祥、李炜^[12]对铝合金 LY12CZ 试样进行等离子喷涂氧化铝陶瓷层,厚度为 100 μ m,再进行激光重熔处理,对此发现:等离子喷涂层的陶瓷颗粒为点状或小面积结合,其间存在大量空穴;而经激光扫描后,涂层表面发生了熔化和再结晶,相结构变得非常致密。通过扫描电镜分析,涂层由熔层、烧结层、残余层组成。梁工英等^[13]采用 5kWCO₂ 激光器对 ZA111 合金表面的 Ni-WC 等离子涂层进行激光处理,得到的涂层耐磨性为铝合金基底的 2.83 倍,等离子预喷涂试样的 1.75 倍。另一种进行激光熔覆的方法是直接送粉熔覆。由于铝对红外激光的高反射率直接送粉进行激光熔覆是

极为困难的,李言祥、沈文指出了激光熔覆陶瓷层的机理和工艺条件^[14]:在激光辐照铝表面的同时,送粉位置适当情况下,在基体上方产生等离子弧,该弧与激光束(功率密度 $5 \times 10^4 \text{ kW/cm}^2$) 共同作用,可成功实现陶瓷熔覆。

5 离子注入

离子注入法是 70 年代发展起来的一种表面改性技术,目前已成功地在钢、钛合金等基体表面注入 Ti、C、N 等元素,提高了基体材料的耐磨性和耐蚀性,并已投入到生产中。近几年,研究人员也进行了在铝材表面进行离子注入的研究,取得了一定进展。司云森、孙勇等^[15]研究了在 H₂SO₄ 溶液中,表面注入 Pb 的铝电极的电化学性能,所得结果如表 2 所示。

表 2 H₂SO₄ 溶液中表面改性铝电极的电化学性能

试样	试样处理方法	电化学腐蚀参数 $i_{\text{corr}}/(\text{mA cm}^{-2})$
1 [#] Pb 离子注入铝的铝电极	离子注入剂量 1×10^{17}	3.18×10^{-3}
2 [#] 表面涂层的铝电极	铝表面涂铅复合材料	12.4×10^{-2}
3 [#] 纯铝		178.67×10^{-3}

注: i_{corr} 是以电流密度表示腐蚀速率。

该实验表明:在 H₂SO₄ 溶液中,离子注入铝的铝电极具有良好的耐腐蚀性能,有望把铝或铝合金的应用范围推广到湿法冶金和电镀等行业。

6 结 语

随着铝合金应用的日益广泛,对铝合金表面处理的要求也会越来越高,对铝合金表面处理的机理、制备工艺、基体与表面层的界面行为的研究会更加深入,性能更优良的表面保护膜在生产中得到进一步应用。

[参 考 文 献]

- [1] 杨哲龙. 铝合金常温硬质阳极氧化工艺研究[J]. 材料保护, 1998, 31(12): 8~9.
- [2] 杨荫孝. 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): 13.
- [3] 董丽珠, 王敏. 铝合金常温脉冲硬质阳极氧化新工艺[J]. 昆明理工大学学报, 1999, 24(3): 126~130.
- [4] 吉村长藏. アルミニウムのミエ酸浴阳极酸化 において、難溶性粉体の添加効果[J]. 表面技术, 1989, 40(1): 150.
- [5] 曾凌三, 梁东. 难溶粉体对铝阳极氧化膜交流电解着色的影响[J]. 材料保护, 1997, 30(3): 14~16.
- [6] Hinton BR, Amott oR, Ryan Ne. Cerium conversion Coating for the corrosion protection of aluminum[J]. Mater. Forum, 1986, 9(3): 163.
- [7] 李国强, 李荻. 铝合金稀土转化膜的研究进展[J]. 材料工程, 1998, 7: 3~5, 8.
- [8] Atnott, Auger and xps studies of cerium Corrosion inhibition on 7075 Aluminum Alloy[J]. Application of Surface Science, 1985, (22/23): 236.
- [9] Hinton B R W. Cerium Conversion Coatings for Corrosion Protection of Aluminum[J]. Materials forum, 1989, 9(3): 162~165.
- [10] 邓志威. 铝合金表面微弧氧化技术[J]. 材料保护, 1996, 29(2): 15.
- [11] 薛文彬. 铝合金微弧氧化陶瓷层膜的形貌及相组成分析[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1996, 32(1): 67~70.
- [12] 李吉祥, 李炜. 用等离子喷涂加激光重熔方法在铝合金表面溶覆陶瓷[J]. 表面技术, 1996, 25(3): 35~37.
- [13] 梁工英. 铝合金激光熔覆 Ni-WC 涂层的组织及耐磨性[J]. 中国激光, 1988, 25(10): 950~954.
- [14] 李言祥, 沈文. 铝表面激光溶覆陶瓷原理和工艺的研究[J]. 表面技术, 1997, 26(6): 7~8, 30.
- [15] 司云森, 孙勇. H₂SO₄ 溶液中表面改性铝电极的电化学性能研究[J]. 昆明理工大学学报, 2001, 26(2): 94~96.