

微等离子体氧化 Al_2O_3 陶瓷膜的组织结构与形成过程

辛世刚^{*1} 姜兆华² 赵荣根¹ 宋力昕¹ 胡行方¹

(¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(² 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: 铝合金 微等离子体氧化 陶瓷膜 氧化铝
分类号: O614.3⁺¹ TG174.4

微等离子体氧化是一种新型的铝合金表面陶瓷化技术,因能赋予基体材料十分优异的耐磨损、耐腐蚀性能,而倍受人们关注^[1-3]。目前的研究表明,利用微等离子体氧化法,在铝基体上可以得到由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成的氧化铝陶瓷膜^[4,5]。由于使用的电解液不同,Руднев 等人还得到了包含 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的氧化铝陶瓷膜^[6]。研究发现,形成的氧化铝陶瓷膜由疏松的外层和致密的内层构成^[7],外部的疏松层多孔、硬度低、易磨损,内部的致密层是磨损速率最小的区域^[8]。

目前,大量研究主要侧重于探讨陶瓷膜的组成和性能,对微等离子体氧化法陶瓷膜的生长过程研究较少。本文通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微(SEM)等技术,分析了不同氧化时间形成的氧化铝陶瓷膜的相组成及表面与横截面的形貌特征,在此基础上研究了陶瓷膜的生长过程,并对陶瓷膜的生长速率进行了分析。

1 实验方法

试样为 $\Phi 15\times 5$ 的 LY12 铝合金圆饼。采用自制 20 kW 交流微等离子体氧化装置,该装置包含一个频率为 50 Hz、能够提供振幅达 1 500 V 的交流电源,电源的一个输出端接电解槽,电解槽由不锈钢材料制成,同时在微等离子体氧化过程中作为电极;另一端通过试样夹连接在试样上,浸在电解液中。反应过程中保持电流密度恒定,利用冷却和搅拌系统使

电解液温度保持在 20~30 $^{\circ}\text{C}$ ^[9],所用的电解液为 0.08 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾。

利用日立 S-570 型扫描电子显微镜研究微等离子体氧化陶瓷膜表面及截面形貌。截面观察试样制备方法是带有陶瓷涂层的试样用环氧胶封装做成样件,再用 1000# 的砂纸对试样的截面进行抛光。

利用日本理学 D/max-rB 自动 X-射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 射线,加速电压 50 kV,电流 50 mA,扫描速度 8 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$),研究不同氧化时间形成的陶瓷膜的表面相组成。

使用 CTG-10 电涡流测厚仪(德国 EPK 探头)测量陶瓷膜厚度,测量 8~10 次后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷膜的厚度

不同电流密度条件下形成的氧化铝陶瓷膜的厚度随时间的变化关系如图 1 所示。

可见,在实验所采用的电流密度下,陶瓷膜的厚度-时间曲线都可以分成两个阶段。第一阶段为陶瓷膜厚度的形成期。陶瓷膜的厚度随着氧化时间的延长而增大,其最大厚度随所施加电流密度的升高而增加,电流密度为 12 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时,陶瓷膜厚度为 107 μm ,电流密度为 4 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时,厚度为 68 μm 。电流密度的数值越大,达到最大厚度的时间也就越短。一旦达到最终厚度之后,即进入第二阶段。延长氧化时间对陶瓷膜的厚度提高没有意义,有时还可能引起

收稿日期:2003-08-20。收修改稿日期:2004-02-17。

国家自然科学基金资助项目(No.50171026)和哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金项目(No.HIT.MD.2001.23)。

* 通讯联系人。E-mail: xin_shigang@yahoo.com.cn

第一作者:辛世刚,男,29岁,讲师;研究方向:铝、钛及镁等合金微等离子体氧化。

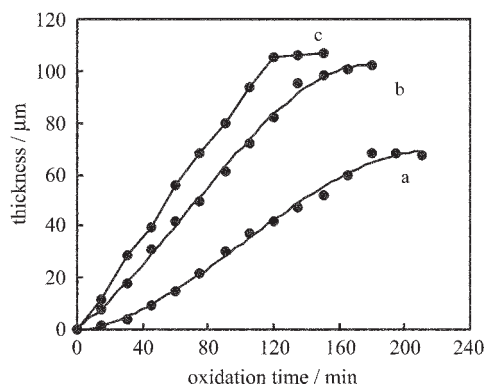


图1 不同电流密度下形成陶瓷膜的厚度

Fig.1 Thickness of ceramic coatings formed at
a: $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; b: $8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; c: $12 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

陶瓷膜厚度的降低(如电流密度为 $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时)。由于 LY12 铝合金微等离子体氧化陶瓷膜的厚度在第二个阶段基本不随时间而变化,可以忽略,只考虑第一阶段的影响。因厚度-时间曲线近于直线,故可通过求解其斜率就能近似估算出陶瓷膜厚度随时间的变化率。表 1 列出了陶瓷膜的生长速率。可见,不同电流密度下陶瓷膜厚度的生长速率不同,氧化过程中使用的电流密度越大,等离子体放电时产生的能量越高,陶瓷膜的生长速率就越快,但陶瓷膜的生长速率并不与电流密度的增加成正比。在实验中观察到,电流密度高于 $20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,则不能得到有应用价值的陶瓷膜。

表 1 不同电流密度下形成膜的生长速率

Table 1 Growth Speed of Ceramic Coatings Formed at Different Current Densities

current density / ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	4	8	12
growth speed / ($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.378	0.711	0.892

2.2 陶瓷膜的相组成分布

由陶瓷膜厚度变化可知,电流密度为 $8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 和 $12 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时形成的陶瓷膜厚度相当,故在下面的研究中选择的电流密度均为 $8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。图 2 为陶瓷膜的 X 射线衍射分析结果。

从 LY12 铝合金微等离子体氧化 30 min 形成陶瓷膜的 X 射线衍射图中可见,陶瓷膜由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成,衍射图中铝的衍射峰强度较高,说明这时陶瓷膜中孔隙较多,不能完全地覆盖基体。氧化时间 60 min 后,陶瓷膜中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的衍射峰强度提高,但 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的衍射峰强度提高最多,基体的衍射峰强度急剧降低,铝[111]、[220]、

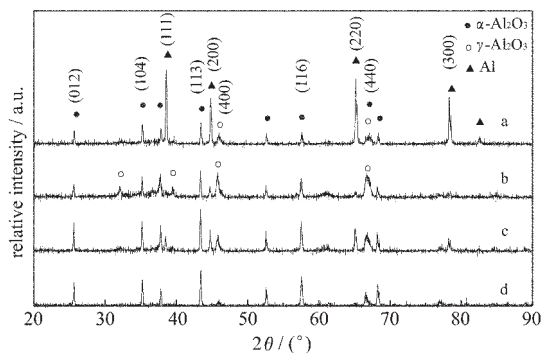


图2 不同氧化时间铝合金表面形成陶瓷膜的相组成

Fig.2 Phase composition of ceramic coatings formed on aluminum alloy after a: 30min; b: 60min; c: 120min; d: 150min

[311]晶面的衍射峰基本上消失,[200]晶面衍射峰强度降低。随着氧化时间的延长, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相在陶瓷膜中的含量逐渐减少, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量提高(氧化时间 120 min),但铝的衍射峰强度又提高,说明由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的减少,陶瓷膜对基体的覆盖效果下降。氧化 150 min 后所得陶瓷膜 X 射线衍射结果说明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相在陶瓷膜中基本消失,陶瓷膜由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。

2.3 陶瓷膜的表面形貌

LY12 铝合金表面不同氧化时间形成的氧化铝陶瓷膜的表面形貌如图 3 所示。由图中可见,氧化 15 min 形成的陶瓷膜表面有很多孔洞(如图 3(a)),孔洞的直径一般小于 $5 \mu\text{m}$,在整个陶瓷膜表面分布比较均匀,同时,表面上还存在大量条形的孔道。氧化 30 min 形成的陶瓷膜表面存在大量等离子体放电所遗留下来的类似火山口状的放电痕迹,直径在 $10\sim 15 \mu\text{m}$ 左右,大部分呈封闭状态,只有少量没有封闭,未封闭的孔直径为 $1 \mu\text{m}$ 左右,封闭的放电喷发口经历了 2~3 次的放电烧结过程,由于试样表面产生的等离子体放电火花在试样表面扫描烧结,使放电喷发物互相连接在一起而构成了整个表面。依此类推,图 3(a)中陶瓷膜表面的大量孔洞是等离子体放电所遗留下来的痕迹,由于此时氧化过程中产生的火花体积较小,火花反应维持时间短,形成的火山口状的等离子体放电痕迹小,而且等离子体放电通道没有得到充分的氧化烧结,所以在试样表面留下大量的圆形孔洞。试样表面长条形孔道则是由等离子体放电生成物痕迹未连接在一起而形成的间隙构成。

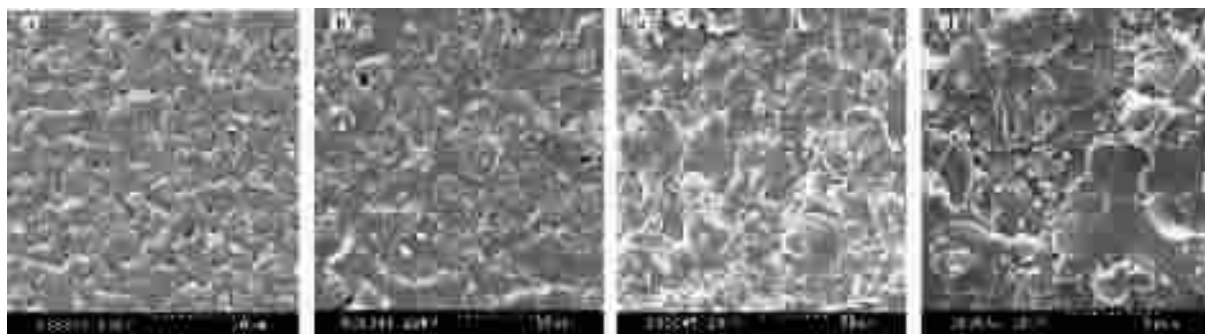


图3 不同氧化时间铝合金表面形成氧化铝陶瓷膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of alumina ceramic coatings formed on aluminum alloy after a: 15 min; b: 30 min; c: 60 min; d: 120 min

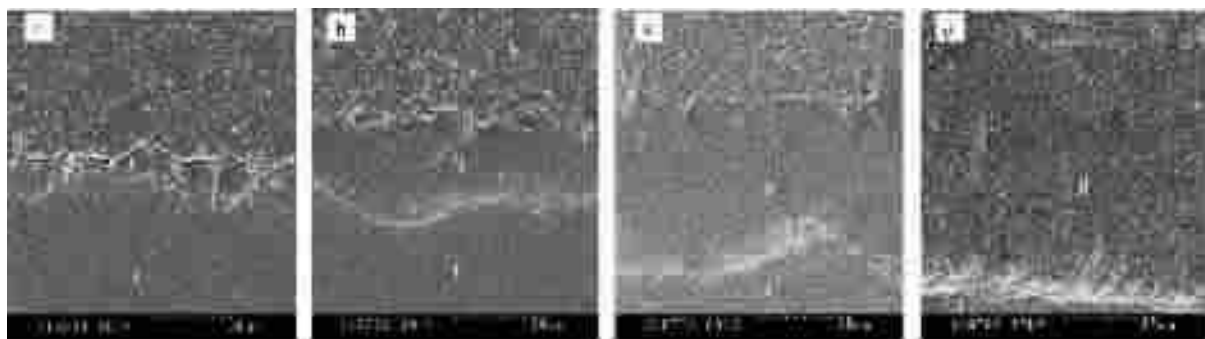


图4 氧化铝陶瓷膜的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphology of alumina ceramic coatings formed on aluminum alloy after a: 15 min; b: 30 min; c: 60 min; d: 120 min

I: substrate; II: ceramic coatings

氧化 60 min 形成的陶瓷膜表面几乎没有孔洞(如图 3(c)),呈火山口状的等离子体放电喷发口直径大小分布不均,小的直径在 10~15 μm 左右,大的直径可达 30 μm ,有的火山喷发口经过重复多次放电而互相叠加在一起,表面粗糙度明显提高。氧化 120 min 形成的陶瓷膜表面更加粗糙,膜中有裂纹产生,等离子体放电所遗留下来的痕迹的体积更大,直径可达 50 μm ,另从图中可看出喷发口经历了十多次的击穿放电。

2.4 陶瓷膜的截面形貌

不同时间形成的氧化铝陶瓷膜的截面形貌如图 4 所示。由图中可见,反应初期(图 4(a))形成的陶瓷膜厚度在整个表面上分布极不均匀,有的区域甚至有穿过陶瓷膜的通孔。陶瓷膜的内层呈半球型结构,这与基体金属参与等离子体放电通道内的热化学反应有关,半球型结构的形成导致陶瓷膜与 LY12 铝合金基体之间呈现犬牙交错状结合。随着氧化时间的延长陶瓷膜的厚度提高,在整个表面上厚度逐渐趋于相等,陶瓷膜内层的半球型结构消失,界面处陶

瓷膜变得比较平坦。陶瓷膜的外层中分布着一些微孔及微裂纹,膜的内层结构较致密,膜中没有大的孔洞及直通基体的裂纹产生。

试样表面等离子体放电所遗留下来的火山口痕迹的出现,说明陶瓷膜沿着放电通道进行生长。当等离子体放电产生时,LY12 铝合金基体与电解液物质之间在放电通道内发生等离子体热化学和电化学反应,基体提供的铝元素与电解液提供的氧及其他离子在放电通道内发生等离子体热化学反应,由于放电通道内压力可达 100 MPa 以上,生成物沿放电通道的内壁被推出,在放电通道的内壁和接近放电通道的外表面凝聚而形成陶瓷膜。由于试样表面产生了大量的等离子体放电痕迹,这些放电痕迹互连接在一起而构成了整个表面,放电痕迹之间必然会留下很多间隙。放电击穿过程总是在膜层比较薄弱的区域(未封闭的放电通道及间隙)进行,经等离子体化学作用,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。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,结果使铝合金基体表面形成了一定厚度的陶瓷膜。

3 结 论

利用微等离子体氧化方法在 LY12 铝合金表面得到了氧化铝陶瓷膜,陶瓷膜厚度随着氧化时间的延长呈现阶段性增长,其最大厚度随所施加电流密度的提高而增加,达到最大厚度的时间随电流密度的提高而缩短。

陶瓷膜由 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 相组成,随氧化时间的延长, γ - Al_2O_3 相在陶瓷膜中的含量先增加后减小,最后基本消失,而高温态 α - Al_2O_3 相的含量随氧化时间的延长逐渐提高。

SEM 结果显示,陶瓷膜表面有大量呈火山口状的等离子体放电痕迹,这表明陶瓷膜的形成与氧化过程中产生的等离子体放电直接相关。在反应过程中当等离子体放电发生时,基体提供的铝元素与电解液提供的氧及其他离子在放电通道内发生等离子体热化学反应,生成物沿着放电通道的内壁被推出,

在放电通道的内壁和接近放电通道的外表面凝聚而形成陶瓷膜。

参 考 文 献

- [1] Patel J. L., Saka N. *Fiz. i Khim. Obrab. Mater.*, **2001**, (3), 31.
- [2] Patel J. L. *Materials Technology*, **2001**, **16**(1), 19.
- [3] Rudnev V. S., Boputa D. L., Yarovaya T. P., Morozova B. П., Rudnev A. S. *Zashch. Met. (in Russian)*, **1999**, **35**(5), 520.
- [4] Nie X., Leyland A., Song H. W., Yerokhin A. L., Dowey S. J., Matthews A. *Surf. Coat. Technol.*, **1999**, **116**~**119**, 1055.
- [5] Xue W. B., Deng Z. W., Lai Y. C. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1998**, **81**(5), 1365.
- [6] Rudnev V. S., Gordienko P. S., Yarovaya T. P. *Zh. Prikl. Khim. (in Russian)*, **1993**, **66**(7), 1456.
- [7] Markov G. A., Slonova A. E., Jerleeva O. I. *Zashch. Met. (in Russian)*, **1997**, **33**(3), 289.
- [8] Nie X., Meketis E. I., Jiang J. C., Leyland A., Yerokhin A. L., Matthews A. *Surf. Coat. Technol.*, **2002**, **149**, 245.
- [9] Xin S. G., Jiang Z. H., Wang F. P., Wu X. H., Zhao L. C., Shimizu T. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2001**, **17**(6), 65.

Microstructure and Formation Process of Alumina Ceramic Coatings by Micro-plasma Oxidation

XIN Shi-Gang^{*1} JIANG Zhao-Hua² ZHAO Rong-Gen¹ SONG Li-Xin¹ HU Xing-Fang¹

(¹Shanghai Institute of Ceramic, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

(²Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

The alumina ceramic coatings were prepared on aluminum alloy using micro-plasma oxidation. The structure and morphologies of ceramic coatings were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), and then its formation process was investigated. The results of XRD reveal that with increasing oxidation time the content of γ - Al_2O_3 in the ceramic coatings decreases, and in which the content of α - Al_2O_3 increases. The results of SEM show that many crater-mouth like traces formed by the plasma discharge are observed on the coatings surface, it indicates when the plasma is discharging, a plasma thermal chemical reaction occurs between the aluminum from the substrate and the oxygen and other ions from the electrolyte. The reaction products then are propelled away from the inner-wall of the discharging channels. Finally, these products agglomerate in the inner-wall of the discharging channels and on the surface near the discharging channels to produce the ceramic coatings. The change of ceramic coatings thickness with increasing oxidation time divides into two stages, and the final thickness is formed in first stage. With increasing current density the final thickness of ceramic coatings increases.

Keywords: aluminum alloy micro-plasma oxidation ceramic coatings alumina