

文章编号:1673-9981(2018)02-0098-04

# 7075 铝合金在硼酸钠溶液体系的微弧氧化 涂层性能表征\*

黄科里<sup>1</sup>, 陈兴驰<sup>1</sup>, 肖晓玲<sup>2</sup>, 张吉阜<sup>1</sup>

1. 广东省新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650;
2. 广东省工业分析检测中心, 广东 广州 510650

**摘要:**在以硼酸盐为主的碱性水溶液中对 7075 超高强度铝合金进行不同时间的微弧氧化表面处理, 通过 SEM 和 XRD 对氧化陶瓷层的组织结构进行了分析, 同时研究不同微弧氧化时间对涂层显微硬度的影响. 结果表明:制备的涂层由疏松层和致密层组成, 其中致密层占涂层总厚度的 80% 以上, 与基体材料形成冶金结合;涂层中出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  两相, 其中  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相含量较多;随着氧化时间的不同, 涂层显微硬度增大, 但表面粗糙度变化不大, 涂层的显微硬度为 1250~1300  $\text{Hv}_{0.1}$ .

**关键词:** 铝合金; 微弧氧化; 陶瓷涂层; 硼酸钠

**中图分类号:** TG174.45

**文献标识码:** A

铝合金是现代工业中应用最广泛的有色金属材料之一, 已在航空、航天、汽车、机械制造、船舶及化学工业等领域中大量应用. 7075 铝合金是一种冷处理锻压合金, 具有强度高、机械性能良好、抗腐蚀性能及抗氧化性能好等特点, 但其表面硬度较低, 显微硬度通常只有 170  $\text{Hv}_{0.1}$ , 难以满足高强度、高耐磨性使用工况的要求. 对其表面进行强化处理, 提高表面硬度、增加耐磨性是非常必要的. 一般采用表面喷涂、激光表面强化等技术, 提高 7075 铝合金表面性能, 达到抗磨损的效果.

铝合金作为一种有色金属, 其表面形成的氧化膜非常致密, 人们也常常通过阳极氧化技术在其表面制备氧化物涂层, 以提高其耐磨性. 但是, 通常阳极氧化制备的氧化涂层只有几个微米厚, 而且比较疏松, 远没有达到工业应用要求. 微弧氧化(MAO)技术就是在阳极氧化<sup>[1]</sup>技术的基础上, 增加电压和电流, 通过电解液与相应电参数的组合, 依靠弧光放电产生的瞬间高温高压, 在铝、镁、钛等合金表面生长出以基体金属氧化物为主的陶瓷涂层的技术. 微弧

氧化获得的氧化涂层更加致密坚硬, 具有广阔的应用前景.

本研究以四硼酸钠为主的辅以其它添加剂的水溶液作为电解液, 采用微弧氧化技术对 7075 铝合金表面进行处理, 对不同时间微弧氧化处理后的氧化涂层的组织和性能进行了研究, 为 7075 铝合金的表面处理工程化应用提供依据.

## 1 试验部分

### 1.1 基体预处理

试验材料为 7075 超高强度铝合金, 其化学成分列于表 1. 首先将试样加工成直径 25 mm×5 mm 的圆块, 侧面攻 M3×6 mm 的螺孔, 经 400 和 800 号砂纸打磨后, 除油, 清洗, 烘干. 然后通过铝导线将试样悬挂在制备好的电解液中, 以备进行微弧氧化处理.

收稿日期: 2018-05-17

\* 基金项目: 广东省科技计划项目(2017A070702016); 广州市科技计划项目产学研协同创新重大专项—燃气轮机关键零部件表面处理及维修

作者简介: 黄科里(1982-), 男, 广东高州人, 本科.

表1 7075 铝合金化学成分  
Table 1 The composition of 7075 Al alloy

组成成分	Zn	Mg	Cu	Zr	Cr	Mn	Al
含量 $\omega/\%$	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	0.15	0.1	0.10	余量

## 1.2 铝合金氧化涂层的制备

用 WHD-60 型微弧氧化设备对试样进行微弧氧化处理,外加冷却和搅拌装置,电流密度  $5\sim 50\text{ A/dm}^2$ ,电压在  $410\sim 480\text{ V}$  之间变化,氧化槽温度控制  $60\text{ }^\circ\text{C}$  以下.电解液是以四硼酸钠(浓度为  $10\text{ g/L}$ )为主的碱性水溶液,其中加入  $3\text{ g/L}$  的氢氧化钠、 $6\text{ g/L}$  的硅酸钠、 $4\text{ g/L}$  的乙二胺四乙酸二钠,氧化时间分别为  $30, 45, 60\text{ min}$ .

## 1.3 测试方法

用 JSM-5910 型扫描电镜(SEM,配有 X-射线能谱仪(EDS))对试件进行表面形貌观察和微区元素定性分析,加速电压  $20\text{ kV}$ ;用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析陶瓷涂层的相成分,测试条件为  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,小角度衍射,  $\omega=1^\circ$ ,扫描速度  $1.5\text{ 秒/步}$ ,步长为  $0.04^\circ$ ;用 MH-5D 显微硬度计测量涂层的截面硬度,载荷  $100\text{ g}$ ,加载时间  $15\text{ s}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 微弧氧化涂层的形貌及成分

将 7075 铝合金在硼酸盐体系的电解液中进行不同时间的微弧氧化,其表面形貌如图 1 所示.从图 1 可见,试样表面有云状堆积物,而且没有剥落现象,堆积物中出现无规则的孔洞,孔洞大小约为  $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ .堆积物的形成说明在硼酸盐体系的电解液中进行微弧氧化处理形成了氧化涂层,孔洞的出现是由于微弧氧化过程所引起的,微弧氧化过程是放电—形成氧化涂层—电压击穿熔化—溶液冷却凝固的反复循环的过程.微弧氧化过程中,介电击穿总是发生在膜的最薄弱位置<sup>[2-3]</sup>,放电火花在电解液中也是瞬间出现的,看起来像游动状态,经过不断的击穿—涂层熔化冷却堆积,涂层厚度不断增加,表面存在凹凸不平的疏松层.

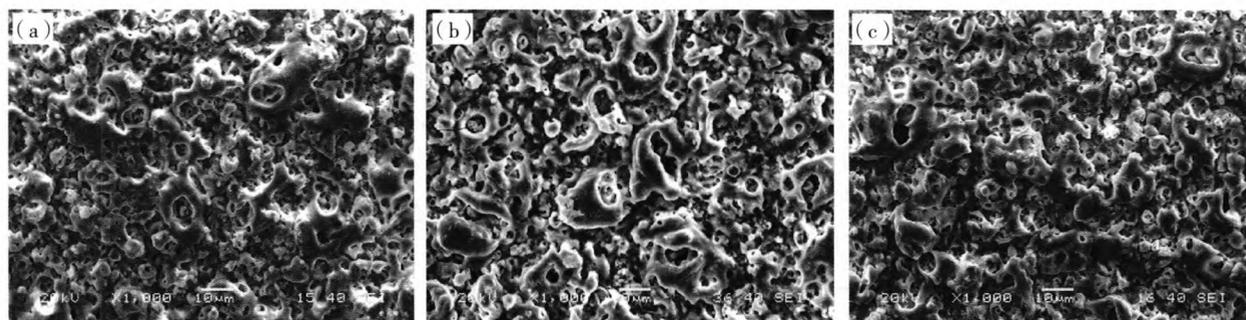


图1 不同氧化时间的涂层表面形貌  
(a)30 min;(b)45 min;(c)60 min

Fig. 1 Surface image of coating, MAO

试样通过不同时间的微弧氧化,其表面粗糙度列于表 2.由表 2 可知,微弧氧化  $30$  和  $60\text{ min}$  的试样表面粗糙度约为  $1.84\text{ }\mu\text{m}$ ,而氧化  $45\text{ min}$  的试样表面粗糙度为  $1.95\text{ }\mu\text{m}$ .说明在微弧氧化开始阶段(氧化时间  $< 30\text{ min}$ ),氧化涂层生长较慢且放电火花均匀细腻;到了  $45\text{ min}$  时放电电流较大,放电火花比较粗大,涂层增厚最快,试样表面粗糙度增大;  $60\text{ min}$  时随着涂层增厚,绝缘性增强,电流变小,放电火花又变的细腻,粗糙度降低.

表2 微弧氧化涂层厚度和表面粗糙度随氧化时间的变化

Table 2 Showing the change of thickness and surface roughness of ceramic layer with the increasing oxidation time

氧化时间/min	氧化涂层厚度/ $\mu\text{m}$	粗糙度/ $\mu\text{m}$
30	50~55	1.84
45	62~64	1.95
60	71~74	1.85

图2为不同氧化时间的陶瓷涂层的截面形貌。从图2可见:陶瓷涂层的厚度随氧化时间的延长而缓慢增加,氧化30 min时氧化涂层厚度为50  $\mu\text{m}$ ,氧化60 min时氧化涂层厚度增加到73  $\mu\text{m}$ ;氧化涂层由致密层和疏松层构成,经测量氧化30~60 min的致密层厚度分别为45,62和70  $\mu\text{m}$ ,远大于疏松层的厚度,约占氧化涂层总厚度的80%以上,并且与基体结合良好,形成冶金结合,未见任何缺陷。图2(c)为氧化60 min时氧化涂层截面线扫描成分分

析,结果显示:涂层的成分由Al, O, Mg和Zn元素组成,电解液中的B和Si元素没有出现在涂层中,初步分析这些元素没有参与氧化涂层的形成。基体材料中Zn元素含量比Mg元素的高,但是涂层中Mg元素含量却比Zn元素的高,这是在氧化涂层的形成过程中Zn元素的烧损比较严重造成的。涂层的主要组成成分为Al和O元素,这也是微弧氧化制备的目标成分。

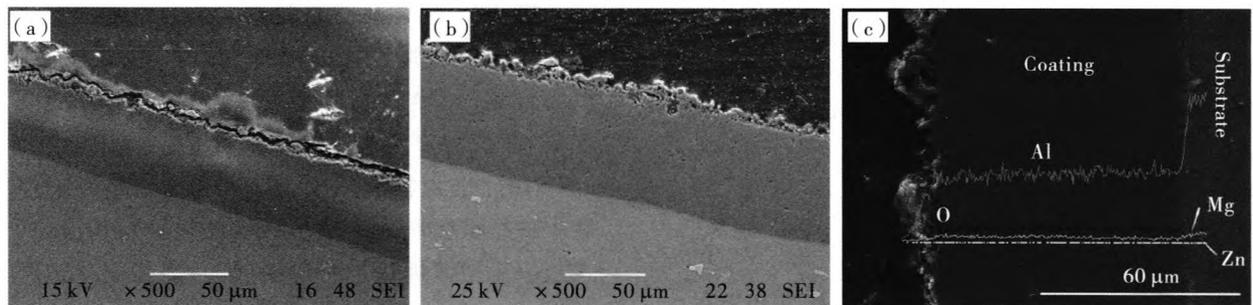


图2 陶瓷涂层的截面形貌

(a)30 min;(b)45 min;(c)60 min 涂层成分分布图

Fig. 2 Cross-sectional image of MAO coating

(a) 30 min;(b)45 min;(c)composition profiles of microarc oxidaiton coating, MAO 60 min

## 2.2 XRD 物相测定

图3为7075铝合金微弧氧化涂层的XRD谱线。从图3可见:衍射峰比较尖锐,说明涂层结晶化程度较高;涂层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两相组成, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的含量高。这是由于氧化铝在结晶的过程中首先生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,在反应微区的高温作用下,当瞬间温度高于1200 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\gamma$ 相可转变为 $\alpha$ 相,但是在液体冷却的作用下,高温时间

很短, $\gamma$ 相转变为 $\alpha$ 相的机率变小;另外,7075铝合金中Zn元素的含量超过5%,Zn元素对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形成有强烈的阻碍作用<sup>[4]</sup>,因此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量相对较少。由XRD物相分析可知,涂层主要是由Al和O元素组成,与氧化涂层截面线扫描成分分析结果相吻合。

## 2.3 陶瓷涂层的硬度

图4为7075铝合金微弧氧化涂层的平均显微

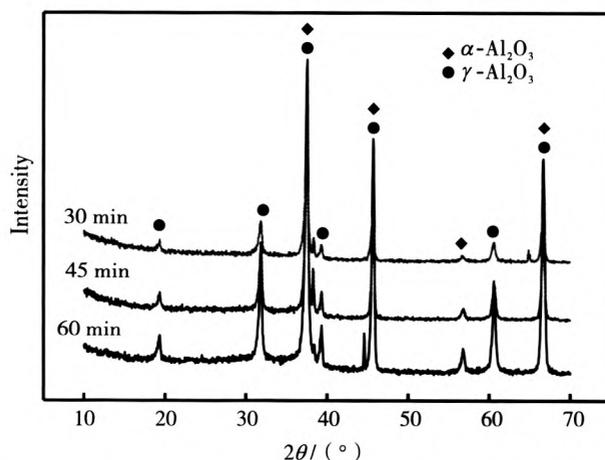


图3 7075铝合金微弧氧化不同时间涂层的XRD谱线

Fig. 3 XRD patterns for micro-arc oxidation films with different MAO time

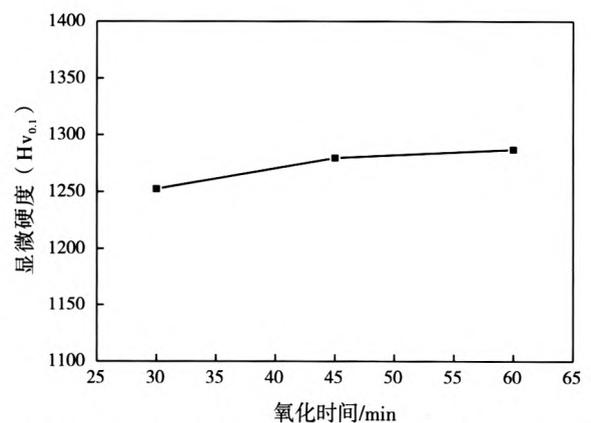


图4 7075铝合金经不同微弧氧化时间涂层显微硬度的变化

Fig. 4 Hardness variation as a function of microarc oxidation time on 7075 Al alloy

硬度随氧化时间不同而变化的情况.从图4可知,7075铝合金经微弧氧化后,涂层截面的平均显微硬度随氧化时间的延长略有增加,显微硬度( $H_{V_{0.1}}$ )值在1250~1300之间变化,当氧化时间达到60 min时,涂层截面平均显微硬度 $H_{V_{0.1}}$ 最大为1291.基体7075铝合金的显微硬度 $H_{V_{0.1}}$ 约为170,可见7075铝合金经微弧氧化后,涂层硬度远高于基体硬度.

### 3 结 论

7075铝合金在硼酸盐体系的电解液中经不同时间微弧氧化后,对其涂层的表面形貌、物相构成、显微硬度进行了研究,得出如下结论:

(1)微弧氧化涂层由疏松层、致密层组成,致密层占涂层总厚度的80%以上,且与基体结合较好;不同微弧氧化时间的氧化涂层的粗糙度变化不大,当氧化时间45 min时涂层的粗糙度值最高.

(2)氧化涂层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两相组成,其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量较多.

(3)氧化涂层截面的显微硬度值( $H_{V_{0.1}}$ )可达1250以上,随着微弧氧化时间的延长显微硬度有所增大.

#### 参考文献:

- [1] 石小超,陈朝章,徐晋勇,等.铝合金微弧氧化技术研究概况[J].兵器材料科学与工程,2012,35(6):92-95.
- [2] 李忠盛,吴护林,潘复生.7A55铝合金微弧氧化陶瓷膜的组织 and 性能[J].航空材料学报,2010,30(5):54-57.
- [3] 郝康达,苗景国,陈秋荣.铝酸钠浓度对7075铝合金微弧氧化膜层特性的影响[J].表面技术,2013,42(3):49-51.
- [4] 吴振东,姜兆华,姚忠平.纯铝及其合金的微等离子体氧化成膜特征[J].稀有金属材料与工程,2006,35(2):148-151.

## The property characterization of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on 7075 aluminum alloy using sodium borate solution system

HUANG Keli<sup>1</sup>, CHEN Xingchi<sup>1</sup>, XIAO Xiaoling<sup>2</sup>, ZHANG Jifu<sup>1</sup>

1. Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China; 2. Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510650, China

**Abstract:** Ceramic oxide coatings were fabricated on 7075 ultra high strength aluminum alloys by micro-arc oxidation (MAO) using different oxidation time in an alkaline aqueous solution of sodium borate. The microstructure and the effect of different oxidation time on micro hardness were investigated by SEM and XRD. The results indicated that the ceramic oxide coatings are composed of loose layer and dense layer, and the dense layer accounted for more than 80% of the total layer thickness. Ceramic oxide coatings combined with the substrate very well. Both  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phases were observed in the ceramic coatings, while the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase was high content. While the roughness of the surface changed little. The ceramic layer has high micro hardness (1250-1300 $H_{V_{0.1}}$ ).

**Key words:** aluminum alloy; micro-arc oxidation; ceramic coatings; sodium borate