环境试验与评价

电源模式对 ADC12 高硅铝合金微弧氧化膜层组织与性能的影响

张广生', 丁伟国', 姜波', 王超', 宋仁国'2

(1.常州大学 a.材料科学与工程学院 b.江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 2.新昌县迪嘉轻金属科技有限公司, 浙江 绍兴 312500)

摘要:目的 探究三种电源模式对 ADC12 高硅铝合金微弧氧化膜层性能的影响,从中选择对其微弧氧化膜层性能较优的电源模式。方法 在三种不同电源模式(交流电源、单极性脉冲电源和双极性脉冲电源)的条件下,应用微弧氧化(MAO)技术在 ADC12 高硅铝合金表面制备了陶瓷膜层,并采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、显微硬度计、摩擦磨损试验机等手段表征 ADC12 铝合金微弧氧化膜层的显微组织与性能。结果 三种电源模式下微弧氧化膜层中都存在 α -Al $_2$ O $_3$ 、 γ -Al $_2$ O $_3$ 和 Al $_3$ Si 等物相;双脉冲模式下制备的微弧氧化膜层的致密性最好,厚度为 15 μ m,硬度达到 719 HV,摩擦系数为 1.2 左右,膜层与基体开始脱落的载荷为 25.8 N。交流模式下制备的微弧氧化膜层膜厚较低,厚度为 9 μ m,硬度达到 698 HV,摩擦系数为 1.35 左右,膜层与基体开始脱落的载荷为 19.5 N。单极性模式下制备的微弧氧化膜层厚度为 17 μ m,但硬度为 706 HV,摩擦系数为 1.35 左右,膜层与基体开始脱落的载荷为 13.09 N。结论 通过三种电源模式的比较,ADC12 高硅铝合金在双极性脉冲电源模式下制得膜层的综合性能较好。

关键词: 高硅铝合金; 电源模式; 微弧氧化; 陶瓷膜层; 组织; 性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.08.015

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)08-0097-07

Effects of Power Supply Modes on the Microstructure and Properties of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on ADC12 High Silicon Aluminum Alloy

ZHANG Guang-sheng¹, DING Wei-guo², JIANG Bo¹, WANG Chao¹, SONG Ren-guo^{1,2}

(1. a. School of Materials Science and Engineering, b. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Xinchang County Dijia Light Metals Science and Technology Co., Ltd, Shaoxing 312500, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of three power modes on the performance of micro arc oxidation coating on ADC12 high silicon aluminum alloy, so as to select the power mode leading to the better performance of micro arc oxidation

收稿日期: 2020-07-18; 修订日期: 2020-07-29 **Received:** 2020-07-18; **Revised:** 2020-07-29 基金项目: 国家自然科学基金(51871031)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51871031)

作者简介: 张广生(1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Guang-sheng (1995—), Male, Master, Research focus: metal corrosion and protection.

通讯作者:宋仁国(1965—),男,博士,教授,主要研究方向为材料腐蚀与防护、表面工程、计算材料科学。

Corresponding author: SONG Ren-guo (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material corrosion and protection, surface engineering, computational materials science.

coating. Under three different power supply modes (AC power supply, unipolar pulse power supply and bipolar pulse power supply), ceramic coatings were prepared on the surface of ADC12 high silicon aluminum alloy by micro arc oxidation (MAO) technology. The microstructure and properties of micro arc oxidation coating on ADC12 aluminum alloy were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), microhardness tester and friction and wear tester. α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ and Al₉Si phases existed in the micro arc oxidation coating under three power supply modes. The micro arc oxidation coating prepared under double pulse mode had the best compactness, with a thickness of 15 μ m, a hardness of 719 HV, a friction coefficient of about 1.2, and a load leading to falling of coating and substrate of 25.8 N. The MAO coating prepared under the AC power supply had the lowest thickness of 9 μ m, a hardness of 698 HV, a friction coefficient of about 1.35, and a load leading to falling of coating and substrate of 15.9 N. The MAO coating under the unipolar mode had a thickness of 17 μ m, a hardness of 706 HV, a friction coefficient of about 1.35, and a load leading to falling of coating and substrate of 13.09 N. Through the comparison of three power supply modes, the comprehensive performance of the coating on ADC12 high silicon aluminum alloy under bipolar pulse power supply mode is better.

KEY WORDS: high silicon aluminum alloy; power supply mode; micro arc oxidation; ceramic coating; microstructure; property

铝合金一般具有质量轻、导热性好、密度小、塑性高等特性,被广泛用于各个行业,比如航天航空、冶金、现代兵器、汽车行业等[1-3]。但是,铝合金也有一定的缺陷,如硬度低,摩擦系数大等[4],这些因素会在一定程度上影响铝合金的使用范围。在众多改变表面性能的方法中,微弧氧化处理可以改善铝合金的性能,如提高硬度等。目前,大多数研究主要集中于低硅铝合金(<1.5%Si)^[5-7]。当 Si 含量超过 3%时,很难进行微弧氧化表面处理^[8-10]。随着铝合金工业的发展,高硅铝合金的用途也越来越广泛,许多学者对高硅铝合金的表面处理进行了研究^[11]。铸造 ADC12高硅铝合金又被称为环保铝,在日本,环保铝基本上都是使用废旧铝合金再生的,并且发布了废铝再生相关标准。随着 ADC12 的广泛运用,对其表面处理的研究也越来越多。

微弧氧化(MAO)又称为等离子体电解氧化(PEO),是一种高效、低能耗、保护环境的有色金属表面改性方法^[12-13]。它通过电源、电解液以及其他参数的组合,在 Al、Mg、Ti 等金属及其合金表面,依靠电源发生弧光放电产生的瞬时高温高压作用,生长出以基体金属氧化物为主的陶瓷膜层^[14-16]。微弧氧化后制得的膜层是原位生长膜层,膜层与基体之间的结合力较强。李小晶等^[17]研究双脉冲电源负电压对微弧

氧化陶瓷层耐磨性能的影响发现,负电压为-100 V时, 2A50 铝合金的微弧氧化陶瓷层具有良好的耐磨性。

本研究的主要目的是在同一电解液下,探索不同电源模式(单级性脉冲恒流模式、双级性脉冲恒流模式、交流模式)对 ADC12 高硅铝合金微弧氧化膜层的影响。通过比较膜层厚度,硬度,粗糙度,与基体的结合力、摩擦等,来探究三种电源的差异性,并通过扫描电镜(SEM)和 XRD 表征样品的形貌以及相组成。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验使用 ADC12 铝合金作为基体, ADC12 的化学成分见表 1。将材料切割成规格为 20 mm×20 mm×5 mm 的试样,实验前通过 600 目、800 目、1000 目砂纸依次打磨,并用超声波清洗干净。实验使用的硅酸盐电解液由 10 g/L 硅酸钠、1.5 g/L 氢氧化钾、5 g/L 六偏磷酸钠、2 g/L 钨酸钠以及 1 g/L 乙二胺四乙酸二钠组成。在微弧氧化过程中,电解液在 36 ℃下测得电导率为 12.04 S/cm, pH 值为 12.35。

表 1 ADC12 高硅铝合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of ADC12 high silicon aluminum alloy

%

化学成分	Si	Cu	Mn	Mg	Fe	Ni	Zn	Sn	Al
质量分数	9.6~12.0	1.5~3.5	≤0.5	≤0.3	≤0.9	≤0.5	≤1.0	≤0.3	Bal.

1.2 微弧氧化膜层制备与表征

采用三种电源(单级性脉冲恒流模式、双级性脉冲恒流模式、交流模式)分别对 ADC12 试样进行微弧氧化。根据刘金忠[18]对不同电源模式下,电参数对微弧氧化的影响发现,从双极性脉冲和单极性脉冲的

脉冲频率的定义可知,要使加载的载荷等效,必须满足条件:双极性脉冲电源的脉冲频率和是单极性脉冲的两倍,且双极性脉冲的负电压为零。因此,实验中使用的双极性脉冲电源的脉冲频率为 100 Hz,负电压为 0 V;单极性脉冲电源的脉冲频率为 50 Hz。交流

电源的脉冲频率为 50 Hz。微弧氧化过程中,在冷却系统的作用下,保持电解液的温度为 15 ℃。双极性脉冲和单极性脉冲都使用恒流模式(46 A)进行微弧氧化,时间持续 50 min。

采用 JSM-6510 扫描电子显微镜(SEM)和金相显微镜分析 ADC12 高硅铝合金膜层的形貌和截面特征。采用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪分析膜层的物相组成。

表面显微硬度测量选用 25 g+10 s 的参数测量铝合金膜层不同的区域 10 次,取平均值。采用 JH-240 粗糙度仪测量每个样品的同一个区域,分别测试 5 次,取平均值。采用 HT-600 高温摩擦磨损试验机对三种电源制得的膜层进行磨损测试,实验参数为: 磨损半径 3 mm,载荷 250 g,时间 30 min。采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪分析膜层的临界载荷 (L_c) 。

2 结果与讨论

2.1 微弧氧化膜层表面形貌观察

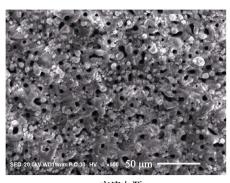
图 1 为单极性脉冲电源、双极性脉冲电源和交流 电源分别制得的微弧氧化陶瓷膜层的 SEM 照片。由 图 1 可知,在三种电源下膜层都有微孔,呈现火山形 貌。三种模式下的膜层中微孔的孔径为 2~6 µm。其 中,交流模式的微孔(图 1a)较多,孔隙率较大, 而双极性脉冲电源的微孔(图 1c)较少,单极性脉 冲模式下的膜层还出现了微裂纹(图 1b),将倍镜放到 2000 倍时,可以明显看出微裂纹(图 1d)。

微弧氧化处理后,通过金相显微镜观察截面,如图 2 所示。从图 2 中可以观察到单脉冲电源模式下(图 2c)的膜层相对较厚,达到 17 μm 左右,双极性脉冲电源模式下(图 2b)的膜层厚度为 15 μm 左右,交流模式下的膜厚较低,为 9 μm 左右。这与使用测厚仪测的数据(见表 2)基本保持一致,上下偏差不大。从表 2 中可以看出,单极性脉冲电源下 ADC12 铝合金膜层(图 2c)厚度较大,但是其表面的粗糙度为1.586 μm,膜层表面较为粗糙。双极性脉冲模式下的膜层厚度、硬度、粗糙度与其他两种模式相比较为平衡。Wang^[19]在对 Al-17%Si 合金微弧氧化的研究中发现,膜层中 Al-Si-O 的含量增加,膜层的孔隙率高,致密性差。在 Mikhail^[20]的研究中也发现硅颗粒会阻碍膜层生长,减薄膜层厚度,增加孔隙率,降低膜层与基体的结合力和硬度。

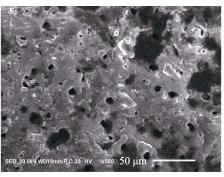
表 2 微弧氧化膜层的膜厚、硬度、粗糙度

Tab.2 Thickness, hardness and roughness of micro arc oxidation coating

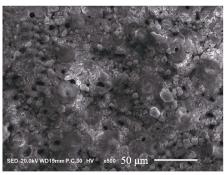
电源模式	厚度/μm	硬度(HV)	粗糙度/μm
交流电源	9	698	1.458
单极性脉冲电源	17	706	1.354
双极性脉冲电源	15	719	1.286



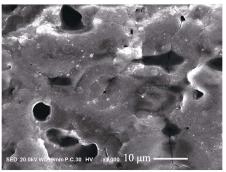
a 交流电源



b单极性脉冲电源



c双极性脉冲电源



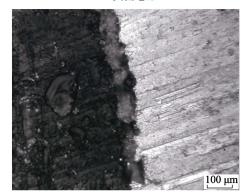
d 单极性脉冲电源 (高倍)

图 1 不同电源模式下微弧氧化膜层表面形貌

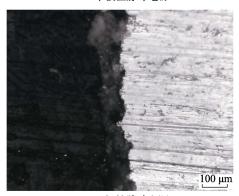
Fig.1 Surface morphology of MAO coatings under different power supply modes: a) AC power supply; b) unipolar pulse power supply; c) bipolar pulse power supply; d) unipolar pulse power supply (high magnification)



a 交流电源



b 单极性脉冲电源



c 双极性脉冲电源

图 2 三种电源下 MAO 截面金相显微图 Fig.2 Metallographic micrograph of MAO section under different power supply: a) AC power supply; b) unipolar pulse power supply; c) bipolar pulse power supply

2.2 物相分析

对三种电源模式下制得的膜层进行 XRD 分析,如图 3 所示。三种不同电源模式下制得的 ADC12 陶瓷膜层主要是由 Y-Al₂O₃ 和少量的 α-Al₂O₃ 组成。Al 相的吸收峰最强,Al 物相的存在是由于膜层薄且多孔导致。由于 ADC12 铝合金的 Si 含量高,所以在图谱中可以看到有 Si 相以及 Al₉Si 相存在。Si 相的存在会阻碍膜层的生长,使孔隙率增大。

2.3 微弧氧化膜层的摩擦性能

在三种模式下制得膜层的摩擦系数如图 4 所示。 从图 4 中可看出,交流模式的摩擦系数在三者中最大,双极性脉冲的摩擦系数在三者中最小。研究其原因,一方面,交流模式下膜层的孔隙率较高、孔径较 大, 膜层的致密性在一定程度上影响着膜层的摩擦系数。另一方面, 交流模式下膜层的表面粗糙度比其他两种模式膜层的大, 不利于膜层的摩擦性能。其次, 硬度对膜层的摩擦性能有很大的影响: 硬度越大, 摩擦系数越小。

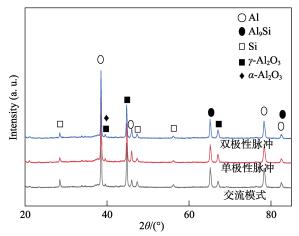


图 3 不同电源模式下膜层的 XRD 图 Fig.3 XRD patterns of coatings under different power supply modes

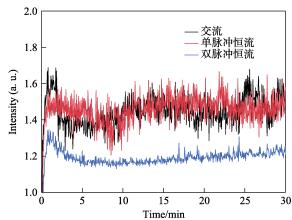


图 4 不同电源模式下膜层摩擦系数随时间的变化曲线 Fig.4 Variation trend of friction coefficient with time under different power supply modes

前期在三种模式下, 膜层摩擦系数随时间的变化都比较小。这是因为在前期, 膜层形貌上的突起与对磨材料接触面积较小。随着时间的增长, 在 1~2 min之间, 摩擦系数迅速生长, 这是因为膜层与对磨材料接触面积越来越大。到了 2 min后, 摩擦系数在一个平稳区域内, 这是因为对磨材料填充在材料的孔隙内, 不会有突起与对磨材料摩擦, 这时摩擦系数在一个平衡区域内上下波动。三种模式下的摩擦系数在一个平衡区域内上下波动。三种模式下的摩擦系数都超过 1.0, 从 ADC12 铝合金的化学成分以及膜层的 XRD图谱中发现, 由于 Si 含量超过 7%, 根据 G.sabatini^[21]的研究, ADC12 高硅铝合金膜层的生长很大程度上受到基体微观结构的影响, 在膜层的共晶区域, 膜层与基体之间的界面会显得不规整, 这会对 AI 的熔融量产生影响: 共晶 Si 使 AI 的熔融量减少, 最终导致膜层厚度减少、硬度不高且耐磨性较差。

2.4 膜层与基体的结合力

膜层与基体的结合力也是 MAO 陶瓷膜层的重要指标之一,基体与膜层之间存在一定的结合力,才能保证膜层在工作环境中不会轻易脱落,不影响ADC12 铝合金的使用性能。定义膜层与基体开始脱离时的载荷为临界载荷(L_c),即膜层的承载能力。图 5 是三种不同电源模式下(单级性脉冲恒流模式、双级性脉冲恒流模式、交流模式), MAO 膜层的声信号强度和加载力的关系曲线以及对应样品的划痕照

片。照片中箭头指示线段代表膜层覆盖在基体上,剩余划痕能够看到基体。根据显微照片与声信号的强度随着加载力的变化的关系曲线图,可以大概确定临界载荷。从图 5 中可以看出,箭头指示线段的长度分别大约占了总划痕长度的 1/3、1/4、3/7。将声信号的强度随着加载力的变化的关系曲线图中的横坐标也按照此比例——对应,从附近坐标点中找到较高峰值点,就可以大概确定膜层的临界载荷。三种电源模式(交流模式、单极性脉冲、双极性脉冲)下膜层的临界载荷分别是 19.5、13.09、25.8 N(见表 3)。从表 3

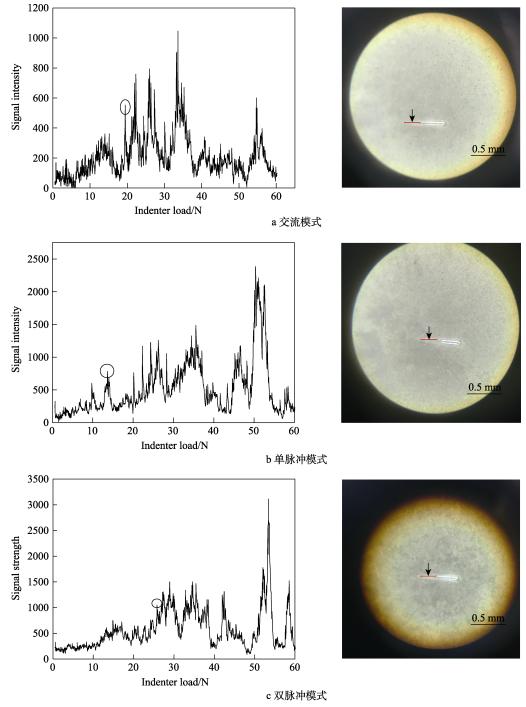


图 5 不同电源模式下 MAO 膜层的声信号强度以及对应样品的划痕图

Fig.5 Acoustic signal intensity of MAO coatings and the scratch pattern of corresponding samples under different power supply modes: a) AC power supply; b) unipolar pulse power supply; c) bipolar pulse power supply

表 3 不同电源模式下形成的 MAO 膜层的 L_c 值 Tab.3 L_c of MAO coatings formed under different power supply modes

电源模式	交流电源	单极性脉冲电源	双极性脉冲电源
临界载荷/N	19.5	13.09	25.8

中可以看出,双极性脉冲电源模式下制得膜层的 $L_c=25.8 \,\mathrm{N}$,此时可以获得膜层的结合度较好。

3 结论

- 1)对高硅铝合金 ADC12(Si介于 9.6%~12.0%)进行微弧氧化时,尽管双极性脉冲电源制得的膜层厚度在 15 μm左右,比单脉冲电源下制得的膜层薄 2 μm左右,比交流模式下的厚 6 μm 左右,但是双脉冲模式下的陶瓷层硬度以及粗糙度都比另外两种模式要好。
- 2)由于 ADC12 高硅铝合金中 Si 含量较高,在 膜层的物相组成中,存在 Al 相、Si 相、 α -Al₂O₃、Al₉Si 以及 γ -Al₂O₃。双脉冲模式下制得的膜层孔隙率较小,致密性较好。
- 3) 双脉冲模式下陶瓷层的膜层与基体的结合力较好,其 L_c =25.8 N,且双极性脉冲电源模式下膜层的摩擦系数较低,约为 1.2。
- 4)三种电源模式中,ADC12高硅铝合金在双极性脉冲电源下制备的微弧氧化膜层性能较优。

参考文献:

- [1] QU Shou-jiang, FENG Ai-han, LIN Geng. Silicon Nitride Whisker-reinforced Aluminum Matrix Composites: Twinning and Precipitation Behavior[J]. Metals, 2020, 10(3): 420.
- [2] SONG Ze-kai, WANG Xu-dong, LI Rong-bo, et al. Black Ceramic Coatings Prepared in Phosphate-based Electrolyte Containing Fe³⁺ Complexes on ZK61M Mg Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Surface and Interface Analysis, 2019, 51(5): 552-557.
- [3] ZHU Qiang, HE Ning, ZHANG Yan-chao, et al. Effect of Current Density on Micro-arc Oxidation of Q235 Steel and Corrosion Resistance in Liquid Pb-Bi[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(7): 1171-1178.
- [4] 雷欣, 林乃明, 邹娇娟. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 10-22.
 LEI Xin, LIN Nai-ming, ZOU Jiao-juan. Research Progress of Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 10-22.
- [5] 易奎杨. 不同硅含量铝合金微弧氧化膜层的制备及耐磨耐腐蚀性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
 YI Kui-yang, Preparation and Wear-resisting and Corrosion-resisting Property of Coatings on Different Silicon Content Aluminum Alloy by Microarc Oxidation[D].

- Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [6] 李康,李文芳,张果戈.不同硅含量铝合金的微弧氧化及膜层特性研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2015, 43(7): 1-7.
 - LI Kang, LI Wen-fang, ZHANG Guo-ge. Micro Arc Oxidation and Layer Characteristics of Binary Al-Si Alloys of Different Si Contents[J]. Journal of South China University of Technology (natural science edition), 2015, 43(7): 1-7.
- [7] 李康. 铝硅合金微弧氧化工艺及硅的影响机制研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2016. LI Kang. Micro Arc Oxidation (MAO) Processing of
 - Al-Si Alloys and the Investigation of the Influence of Silicon on Their MAO Layers[D]. Guangdong: South China University of Technology, 2016.
- [8] XUE Yu-na, PANG Xin, JIANG Bai-ling, et al. Corrosion and Corrosion Fatigue Performances of Micro-arc Oxidation Coating on AZ31B Cast Magnesium Alloy[J]. Materials and Corrosion, 2018, 70(2): 268-280.
- [9] KAI Li, LIU Shi-yu, YANG Xue, et al. A Superparamagnetic Fe₃O₄-TiO₂ Composite Coating on Titanium by Micro-arc Oxidation for Percutaneous Implants[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(34): 5265-5276.
- [10] DU Qing, WEI Da-qing, WANG Shao-dong, et al. Rapidly Formation of the Highly Bioactive Surface with Hydroxyapatite Crystals on the Titania Micro Arc Oxidation Coating by Microwave Hydrothermal Treatment[J]. North-Holland, 2019, 487: 708-718.
- [11] ZIGTERMAN B G R, BORRE C V D, BRAEM A, et al. Titanium Surface Modifications and Their Soft-tissue Interface on Nonkeratinized Soft Tissues—A Systematic Review (Review)[J]. Biointerphases, 2019, 14(4): 040802.
- [12] 庄俊杰, 宋仁国, 项南, 等. 6063 铝合金微弧氧化膜层的腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(5): 492-498.
 - ZHUANG Jun-jie, SONG Ren-guo, XIANG Nan, et al. Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on 6063 Aluminum Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(5): 492-498.
- [13] XU Zhao, LIU Jun-li, ZHU Jian-feng, et al. Preparation and Characterization of Melamine-resin/Organosilicon/ Na⁺-montmorillonite Composite Coatings on the Surfaces of Micro-arc Oxidation of Aluminum Alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 249-254.
- [14] TANG Hui, GAO Yang. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Containing Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Elsevier, 2016, 688: 699-708.
- [15] YIN Jia-heng, CAO Yong-zhi. Research of Laser-induced Damage of Aluminum Alloy 5083 on Micro-arc Oxidation and Composite Coatings Treatment[J]. Optics Express, 2019, 27(13): 18232-18245.
- [16] TANG Hui, TAO Wei, WANG Hong, et al. High-perform

- ance Infrared Emissivity of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on Titanium Alloy for Aerospace Applications[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2018, 15(3): 579-591.
- [17] 李小晶, 文帅, 符博洋, 等. 负电压对 2A50 铝合金微 弧氧化陶瓷层微观结构和耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 135-141.
 - LI Xiao-jing, WEN Shuai, FU Bo-yang, et al. Effect of Negative Voltage on Microstructure and Wear Resistance of MAO Ceramic Coatings on 2A50 Aluminum alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 135-141.

cro-arc Oxidation Coatings on AM60B Under Different

[18] 刘金忠. 不同电源模式下电参数对 AM60B 微弧氧化膜的影响[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019. LIU Jin-zhong. Effects of Electrical Parameters on Mi-

- Power Supply Modes[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019.
- [19] WANG L, NIE X. Silicon Effects On Formation of EPO Oxide Coatings on Aluminum Alloys[J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1-2): 211-218.
- [20] KRISHTAL M. Oxide layer Formation by Micro-arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloy and Applications for Large-sized Articles Manufacturing[J]. Advanced Materials Research, 2008, 59(2): 204-208.
- [21] SABATINI G, CESCHINI L, MARTINI C, et al. Improving Sliding and Abrasive Wear Behaviour of Cast A356 and Wrought AA7075 Aluminium Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Materials & Design, 2010, 31(2): 816-828.