

# 铸态 Al-Si 合金等离子体电解氧化过程放电特征研究

徐方涛<sup>1,2</sup>, 夏原<sup>1</sup>, 李光<sup>1</sup>, 吴振强<sup>1</sup>

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用等离子体电解氧化技术 (Plasma Electrolysis Oxidation, PEO) 在铸造铝硅合金表面制备了陶瓷层, 电解液为磷酸盐系列。利用 PEO 自动采集控制系统对工作电流、电压进行实时采集, 利用表面轮廓仪、SEM 对陶瓷层的粗糙度和表面形貌进行了研究。结果表明: PEO 过程中存在四个典型阶段性特征。所制备陶瓷层存在孔洞和微裂纹, 尺寸随处理时间延长而增大。瞬态伏安特性研究表明, PEO 存在阳极氧化和击穿放电两个重要特征, 陶瓷的生长主要在击穿放电阶段, 其陶瓷化过程为击穿放电、高温烧结、微弧熄灭、氧化物冷凝。

**关键词:** 等离子体电解氧化; 铝硅合金; 磷酸盐; 瞬态伏安特征

**中图分类号:** TG146.3; TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-6264(2009)03-0150-04

## Characteristics of plasma electrolytic oxidation on cast aluminum-silicon alloy

XU Fang-tao<sup>1,2</sup>, XIA Yuan<sup>1</sup>, LI Guang<sup>1</sup>, WU Zhen-qiang<sup>1</sup>

(1. Institute of Mechanics Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Ceramic coatings were prepared on cast aluminum-silicon alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) in phosphate electrolyte. The values of current and voltage were collected by an auto-PEO system. Surface roughness and morphology were studied by surface profiler stylus and SEM. The results show that there are four different typical stages during PEO process. The size of discharge channel and micro cracks increase with increasing treatment time. Transient F-V properties indicate that anodizing and microarc discharge are significant features during PEO process, and ceramic coatings are mainly obtained at the stage of micro arc discharge. The processes during a pulse period are microarc discharge, high temperature sintering, micro-discharge extinguished and oxides condensation.

**Key words:** plasma electrolytic oxidation; aluminum-silicon alloy; phosphate; transient current-voltage properties

等离子体电解氧化 (Plasma Electrolysis Oxidation, PEO), 也称微弧氧化 (Micro Arc Oxidation, MAO) 是一种在 Al、Mg、Ti 等有色金属表面原位生长陶瓷层的高新技术<sup>[1-3]</sup>。它利用等离子体放电瞬间产生的高温高压以及烧结作用, 直接在金属表面原位生长陶瓷层, 与基体形成冶金结合, 可显著提高基体合金的耐磨、耐腐蚀、耐热及绝缘等性能。

近年来, 作为轻型汽车零部件材料的铸造铝硅合金的等离子体电解氧化处理引起广泛关注。有研究表明<sup>[4-6]</sup>, 铸态铝硅合金中的 Si 阻碍 PEO 过程中 Al 和 O 反应, 导致其 PEO 处理难以实现, 并且在界面处易形成缺陷, 严重影响陶瓷层的整体性能。目前对铸

造铝硅合金 PEO 处理的研究主要集中在微观结构、力学性能等方面<sup>[7-11]</sup>, 研究表明, 结构上陶瓷层为致密层和疏松层双层多孔结构, 主要由  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成, 性能上陶瓷层硬度可达 25 GPa, 耐腐蚀和耐磨损性能较为优越。

在 PEO 过程中, 放电是陶瓷层生长和影响陶瓷层性能的关键, 文献<sup>[12]</sup>认为 PEO 过程中存在不同类型的放电, 包括辉光放电、微弧放电和火花放电。但是针对 PEO 过程中瞬态放电特征, 尤其是铸造铝硅合金 PEO 过程中的放电特征研究鲜见报道。本文采用磷酸盐电解液, 从放电特征角度对铸造铝硅合金 PEO 处理进行研究, 揭示铸造铝硅合金 PEO 机理, 提高铸造铝硅合金陶瓷层的品质。

## 1 实验材料与方法

实验材料为铸造 Al-Si 合金, 其成分为: 15.6 wt % Si, 余量为 Al。试样为 30mm × 5mm 圆片, 表面经 600 号金相砂纸打磨, PEO 电解液选择适当浓度的磷酸盐溶液。图 1 示出了等离子体电解氧化装置示意

收稿日期: 2008-05-13; 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(10572141); 非线性力学国家重点实验室第 21 批开放课题

作者简介: 徐方涛(1981—), 男, 中国科学院力学研究所博士研究生, 主要从事铸造铝硅合金等离子体电解氧化处理研究, 电话: 010-82544266, E-mail: xu.fangtao@gmail.com。

通讯作者: 夏原, 研究员, 010-82543858, E-mail: xia@imech.ac.cn。

图,采用 5kW 交流脉冲电源,脉冲频率为 50Hz,脉冲电压峰值为 500V。试样作为阳极,不锈钢槽作为阴极,电流密度为  $0.6\text{mA}/\text{mm}^2$ ,电解液温度通过搅拌冷却系统控制在 30 以下。

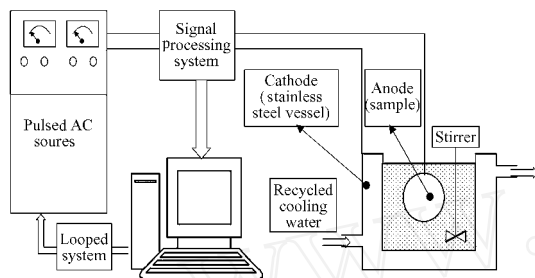


图1 等离子体电解氧化(PEO)装置示意图

Fig. 1 Schematic of PEO equipment

采用 USB 接口的多功能采集控制器 AQU1216 对电流/电压信号进行采集和反馈控制,信号采集频率为 6000Hz。采用 HCC-25A 型涡轮测厚仪测量陶瓷层厚度,AF-LI04 型轮廓仪测试陶瓷层表面粗糙度,FEI Sirion400 NC 型扫描电镜对表面进行形貌观察。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 PEO 阳极电压变化特征及放电现象

图 2 示出了磷酸盐电解液中 Al-Si 合金 PEO 处理的阳极电压变化曲线。PEO 处理初期,阳极电压在 1min 内快速上升至 40V 左右,试样有大量密集气泡产生。PEO 处理 2~20min 内,电压由 40V 升到 90V,试样表面产生大量细小密集的白色微弧,并在试样表面不断游走。随处理时间延长(20~200min),微弧数量不断减少,单一微弧尺寸逐渐增大,颜色由白色逐渐变为橘黄色。当处理时间超过 200min 后,电压波动很大,试样表面分布着少量放电火花,尺寸较大且比较稳定,伴有很大的击穿放电声音。

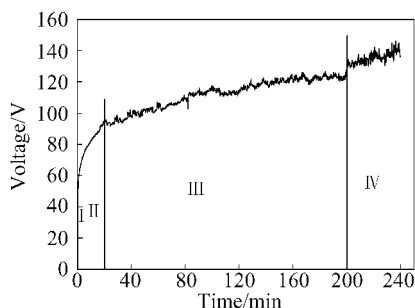


图2 阳极电压变化曲线

Fig. 2 Anodic voltage curves

由此可见,磷酸盐电解液体系 PEO 处理过程中,随时间延长,陶瓷层生长呈现为不同现象,表现为传

统阳极氧化、微弧游走、集中放电等阶段性典型特征。

图 3 示出了不同阶段某一时间两个周期的瞬态脉冲电压波形,由脉冲波形变化可以看出,随处理时间延长,脉冲电压的峰值从 450V 增长到近 400V,脉宽从 4ms 增长到 10ms。在 PEO 过程中,设备不断调节其输入脉冲的峰值和脉宽,为维持试验所设定的恒流模式,由欧姆定律可知,试样电阻不断增大,即陶瓷层在不断生长。可以推断,当输入脉冲的峰值和脉宽达到极限之后设备将无法为陶瓷层生长提供更高的能量,陶瓷层将会停止生长。

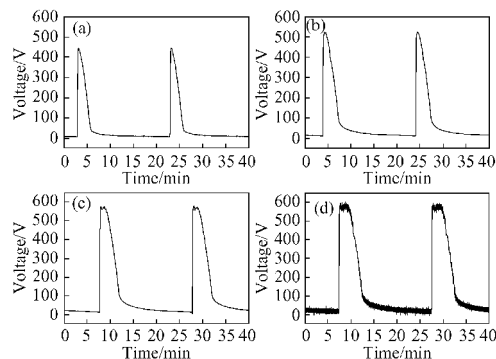


图3 PEO 不同阶段脉冲电压波形

Fig. 3 Pulse voltage waveforms during different PEO stages

(a) 1min; (b) 10min; (c) 120min; (d) 225min

### 2.2 陶瓷层表面形貌

图 4 示出了随 PEO 处理时间延长陶瓷层的表面形貌变化。由图 4(a) 看出,在陶瓷层生长初期,陶瓷表面基本平滑,伴随微弧的产生,出现一定数量的细小孔洞(尺寸  $1\sim 3\mu\text{m}$ )。随时间延长,进入完全微弧放电阶段,微弧颜色由白色过渡至橘黄色,表明放电强度升高。陶瓷层表面孔洞数量减少,尺寸变大,同时表面残留了细小的陶瓷颗粒。显然微弧放电过程既存在对已有陶瓷层的放电击穿,也存在陶瓷层的反应生成、烧结冷凝等一系列复杂的物理化学过程。进一步延长时间至 120min,如图 4(c) 所示,陶瓷层表面孔洞数量明显减少,出现明显微裂纹和烧结的陶瓷颗粒,研究发现,由于电压变化较小,所以这一阶段持续时间较长。PEO 处理时间超过 200min 后,如图 4(d) 240min 时,陶瓷层表面孔洞数量虽然很极少,但是孔洞尺寸已由几个微米扩大至直径  $40\sim 50\mu\text{m}$ ,而且陶瓷颗粒和裂纹都明显大于持续微弧阶段的陶瓷层。

### 2.3 陶瓷层生长动力学特征及粗糙度变化

图 5 为 Al-Si 合金 PEO 陶瓷层的厚度生长及粗糙度变化曲线。由图 5 可知,陶瓷层在前三个阶段内近似于线性生长,大约为  $0.66\mu\text{m}/\text{min}$ ,到第四阶段,陶瓷

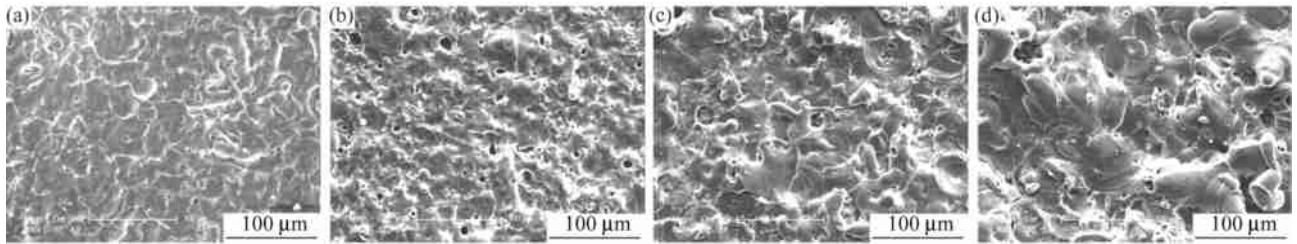


图4 不同处理时间 PEO 陶瓷层表面 SEM 图片

Fig. 4 SEM micrographs of the surface of ceramic coatings prepared by PEO for different time

(a) 15min; (b) 30min; (c) 120min; (d) 240min

层生长趋于缓慢。结合前述脉冲电压波形,设备能够稳定提供能量阶段,即持续微弧阶段是陶瓷层生长的主要时期,随后陶瓷层将会由于能量不足而生长变慢,最后停止生长。

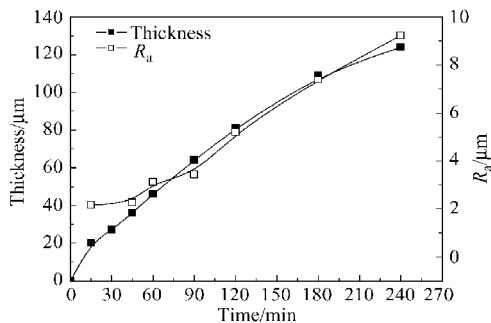


图5 陶瓷层厚度生长及粗糙度变化曲线

Fig. 5 Curves of thickness and  $R_a$  of PEO coatings vs. time

陶瓷层表面的粗糙度曲线显示,90min前, $R_a$ 值变化不大,平均值约为 $3\mu\text{m}$ 。超过90min后, $R_a$ 随时间快速增长,到240min时可达 $9.5\mu\text{m}$ 。结合图4所示表面形貌变化可知,随PEO时间延长,放电逐渐剧烈,放电通道和烧结的陶瓷颗粒逐渐变大,导致PEO陶瓷层的表面粗糙度快速增大。

陶瓷层的生长以及孔洞、陶瓷颗粒和裂纹的产生都是放电的结果,并随放电逐渐剧烈而尺寸变大。

#### 2.4 瞬态放电特征

微弧的产生与熄灭与瞬态伏安特性变化有直接关联,下文从瞬态放电的角度对放电机制进行研究。

为确定电流密度和电压的关系,把电流密度和电压的波形表示为时间 $t$ 的函数: $U = U(t)$ ,  $i = i(t)$ 。

上述关于 $t$ 的参数方程代表 $(U, i)$ 平面下的轨迹曲线,即伏安关系曲线。因此对高频、实时采集记录下的放电信号进行处理,即可实现对PEO放电的瞬态伏安特性的原位测量。

对一个脉冲周期而言,其伏安关系揭示了放电过

程,图6示出了不同阶段某一时间一个周期的瞬态伏安曲线。由曲线的整体变化过程可知,一个周期内试样两端电压存在加载和卸载两个阶段,其过程是不可逆的。加载阶段,电流密度随电压升高而迅速增大,直到峰值,此时陶瓷层被击穿,产生放电电流;卸载阶段,随电压降低,试样表面处双电层的电场强度逐渐减小,电流减弱直至为零。在卸载阶段存在阈值电压,阳极氧化阶段存在一个阈值电压 $U_2$ ,当电压低于阈值电压,电流为零;而其他阶段存在两个阈值电压,第一个阈值电压 $U_1$ 是放电过程转入阳极氧化的阈值电压,第二个阈值电压和第一阶段相同,为阳极氧化的阈值电压 $U_2$ 。

曲线表明,此时为传统阳极氧化阶段,仅存在一个阈值电压,当发生击穿放电时(曲线),其峰值电流密度增大,即放电击穿电流高于阳极氧化电流。随着PEO处理时间增加(曲线),阈值电压 $U_2$ 近似相等,但峰值电流逐渐变小,阈值电压 $U_1$ 不断增大且其对应的电流密度不断减小,这说明随PEO进行,陶瓷层持续生长过程中击穿放电所需能量越来越高,尤其超过200min后(曲线),薄弱可击穿点数量很少,虽然其放电能量更大,表现为放电孔洞尺寸增大(图4(d)),但试样整体的击穿电流变小。

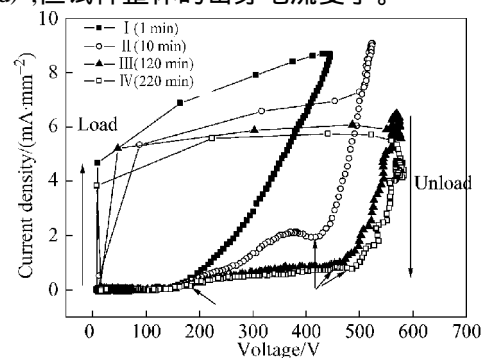


图6 PEO不同阶段原位瞬态伏安特性

Fig. 6 In situ transient  $FV$  property during different PEO stages

### 3 讨论

铸造铝硅合金的 PEO 处理,初始为传统阳极氧化阶段,持续时间大约为 60s。随后 PEO 进入辉光放电和微弧放电阶段,此阶段持续时间较长,为陶瓷层生长的主要阶段。最后陶瓷层表面出现集中的弧光放电,陶瓷层质量迅速下降。

PEO 进入放电阶段后,每一个脉冲周期都存在放电生长和阳极氧化生长两个阶段,其中放电是陶瓷层生长的主要驱动力,基本过程为击穿放电、高温烧结、微弧熄灭、烧结物冷凝。一个脉冲开始,随电压升高试样表面的电场强度逐渐升高,当高于陶瓷层薄弱处的临界击穿电压时发生击穿放电,形成内高温高压等离子体氛围的放电通道<sup>[1]</sup>,通道内包含来自基体的粒子、来自电解液的粒子以及电解产生的氧,它们之间形成氧化物或其他化合物。脉冲电压越过最高峰开始下降后,当电场强度低至无法维持通道内的电离状态,微弧熄灭,放电结束,同时由于外界电解液的低温环境,生成物迅速冷凝,填充在放电通道内部或周围,形成陶瓷层,从表面形貌可以看到孔洞、熔池及颗粒状产物。由于前期陶瓷层较薄,击穿放电能量低,所以孔洞数量大尺寸小,粗糙度低。到了后期,放电能

量极大而且集中,高温烧结物喷出放电通道在其周围形成陶瓷颗粒,导致放电通道尺寸较大,表面粗糙度较高。因此,为获得质量较高的铸造铝硅合金 PEO 陶瓷层,应尽量将 PEO 处理控制在微弧放电阶段,同时缩短击穿放电时间,例如采用高频率脉冲电源。

### 4 结论

1) 采用磷酸盐电解液在 Al-Si 合金表面制备了 PEO 陶瓷层。其 PEO 处理全过程具有四个典型现象,即阳极氧化、辉光放电、微弧放电和火花放电;

2) 表面形貌 SEM 结果显示,PEO 陶瓷层存在孔洞和微裂纹,并随处理时间延长孔洞和微裂纹逐渐增大,尤其超过一定时间后其孔洞尺寸可达 50 $\mu\text{m}$ 。因此,将 PEO 控制在具有“微弧放电”特征的阶段将有效提升陶瓷层的品质;

3) 瞬态伏安特性研究证实,PEO 处理存在“阳极氧化”和“击穿放电”两个重要特征。初期  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成的基本过程是阳极氧化,击穿放电阶段则是陶瓷生长的主要阶段。瞬态伏安特性及 SEM 分析均表明,在一个脉冲周期中,表面陶瓷化过程为击穿放电、高温烧结、微弧熄灭、氧化物冷凝。

### 参 考 文 献

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surf Coat Tech, 1999, 122: 73 - 93.
- [2] 关永军,夏原. 等离子体电解沉积的研究现状[J]. 力学进展, 2004, 34(2): 237 - 249.  
GUAN Yong-jun, XIA Yuan. Review on plasma electrolytic deposition[J]. Advanced in Mechanics, 2004, 34(2): 237 - 249.
- [3] 吴振强,夏原,张春杰,等. 钢基铝镀层转化为陶瓷层的演变规律研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 534 - 538.  
WU Zhen-qiang, XIA Yuan, ZHANG Chun-jie, et al. Evolution of aluminium layer transformed into ceramic coating on steel substrate[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(3): 534 - 538.
- [4] Krishnal M M. Effect of structure on aluminium-silicon alloys on the process of formation and characteristics of oxide layer in microarc oxidizing[J]. Met Sci Heat Treat, 2004, 46(9 - 10): 377 - 384.
- [5] Nykyforchyn H M, Klavkiv M D, Poshvailo V M. Properties of synthesised oxide-ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys[J]. Surf Coat Tech, 1998, 100 - 101: 219 - 221.
- [6] Chigrinova N M, Chigrinov V E, Kukharev A A. Formation of coatings by anodic microarc oxidation and their operation in thermally-stressed assemblies[J]. Powder Metall Met Ceram, 2001, 40(5 - 6): 213 - 220.
- [7] 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.
- [8] XUE W, SHI X, HUA M, et al. Preparation of anti-corrosion films by microarc oxidation on an Al-Si alloy[J]. Appl Sur Sci, 2007, 253(14): 6118 - 6124.
- [9] 薛文斌,王超,陈如意,等. ZL101 铸造铝合金微弧氧化陶瓷层的组织和性能[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(2): 20 - 23.  
XUE Wen-bin, WANG Chao, CHEN Ru-yi, et al. Structure and performance of ceramic coating deposited on ZL101 casting aluminum alloy by microarc oxidation[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2003, 24(2): 20 - 23.
- [10] 张永君,李文芳,王福会. 高 Si 压铸 Al 合金 ADC12 的微弧氧化表面改性[J]. 金属学报, 2005, 41(12): 1289 - 1292.  
ZHANG Yong-jun, LI Wen-fang, WANG Fu-hui. Surface modification of die casting Al alloy ADC12 with high Si content by micro-arc oxidation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(12): 1289 - 1292.
- [11] 罗胜联,周海晖,陈金华,等. ZL 系列铸铝合金的微弧氧化[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 491 - 495.  
LUO Sheng-lian, ZHOU Hai-hui, CHEN Jin-hua, et al. Microarc oxidation of ZL cast aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 491 - 495.
- [12] Terleeva O P, Belevantsev V I, Slonova A I. Types of discharges in electrochemical microplasma processes[J]. Prot Met, 2003, 39(1): 57 - 61.