铝合金材料表面改性研究进展*

滕 敏 李 垚 赫晓东

(哈尔滨丁业大学复合材料研究所,哈尔滨 150001)

文 摘 评述了近年来铝合金表面改性技术取得的研究进展,重点介绍了溶胶 - 凝胶、稀土转化膜、激光熔覆、阳极氧化和等离子体微弧氧化等方法在铝合金表面制备膜层的原理、特点及研究成果,并对等离子微弧氧化技术提出了展望。

关键词 铝合金,表面改性,涂层

Recent Advance of Surface Modification of Aluminum Alloys

Teng Min Li Yao He Xiaodong

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Recent advances of surface modification of aluminum alloys are reviewed. The principle, characteristic and research results of the Sol-Gel, rare earth metal conversion coating, laser-fusion, anodic oxidation and PMAO methods are introduced. In addition, further research efforts of PMAO are briefly prospected.

Key words Aluminum alloy, Surface modification, Coate

1 前言

随着科技的进步和发展,一般的铝合金材料的表面性能难以满足各方面的技术要求。近年来,铝合金表面陶瓷化技术倍受人们关注[1~5],即以铝合金材料为基体,采用有效手段在其表面制备陶瓷膜层,使其与陶瓷材料互相复合,取长补短,制备出既有金属强度和韧性,又有陶瓷耐高温、耐磨损、耐腐蚀等优点的复合材料,因而表面陶瓷化技术的研究日益广泛。

常用的铝合金表面改性技术有溶胶 - 凝胶、稀土转化膜、激光熔覆、阳极氧化、等离子微弧氧化等,有关这些方法的研究均取得了较大成就。等离子微弧氧化是一种新型表面陶瓷化技术,近年来其相关文章报道较多,已成为铝合金表面改性技术研究的热点,具有广阔的发展前景。

2 常用的铝合金表面改性技术

2.1 溶胶-凝胶

溶胶 - 凝胶法(Sol - Gel 法)^[6]的基本原理:将金属醇盐或无机盐作为前躯体,溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均匀的溶液,溶质与溶剂产生水解或醇解反应,反应生成物聚集成几个纳米左右的粒子并形成溶胶,再以溶胶为原料对各种基材进行涂膜处理,溶胶膜经凝胶化及干燥处理后得到干凝胶膜,最后在一定温度下烧结即得到所需的涂层。

Sol - Cel 方法制备涂层应用于陶瓷上面研究很多。如:在 SC4 氧化铝基工程陶瓷上成功制备了 Al₂O₃/ ZrO₂ 涂层,明显改善了工程陶瓷的表面质量^[7];在硬质合金粉末表面涂覆一层氧化铝陶瓷,然后将涂层粉末热压烧结成型,切削试验表明,涂层粉末刀具切削高硬度材料时具有优良的切削性能^[8]。

收稿日期:2003 - 11 - 14

滕敏,1972年出生,硕士研究生,主要从事高温防热复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004年 第3期

^{*}黑龙江省博士后基金资助:LRB0047

该方法用于制备膜的研究也日益广泛,在铝合金表 面制备了 SiO2 和 SiO2 - Al2O3 膜层,研究表明这两种 膜层具有致密的结构和良好的化学惰性,能有效地 保护铝基体抵抗氯离子的侵蚀[9]。国外研究人员用 Sol - Cel 方法在铝合金表面制备的 SiO。膜、经铜盐 加速的醋酸盐雾试验(50 ,24 h),0.25 µm 厚的膜 层耐腐蚀性很好,其腐蚀面积仅为 0.02%~ 0.05 %^[10]。Lenhert 等在 6061 铝合金基体上制备了 无机 Si₃N₄ 陶瓷涂层,在含有交联催化剂的聚 N 甲 基硅氮烷溶液中浸涂,在3.5%NaCl溶液中暴露21 d后,极化电阻下降甚微,说明涂层抗蚀性得到提 高,点蚀敏感性下降[11]。文献[12]报道,在铝基体 上采用 Sol - Gel 方法制备多种无机涂层,其抗蚀性 和耐磨性均有很大提高,这是由干形成的涂层具有 交联网状结构,避免了开裂和起皮以及氧化铝膜层 的温度不稳定性。

Sol - Cel 方法制备涂层的优点是制备设备要求 低,晶相转化温度低,制品纯度好。不足之处是制备 的陶瓷涂层相对比较薄,一般单次涂覆厚度为10 μm~30 μm,要获得较厚的涂层需多次积层、烧结, 因此工序复杂、生产周期延长、成本较高,离工业应 用仍有一段距离:而且涂层的成分受限(多为氧化 物)。另外,烧结温度过高时,也限制了基体材料的 选择范围。

2.2 稀土转化膜

20世纪80年代,美国的Hinton等人发现在处 理液中加入少量的 CeCl。 就能显著降低 7075 铝合金 在 NaCl 溶液中的腐蚀速度[13,14]。此发现促使研究 者进一步研究铝合金表面形成稀土转化膜的机理。 有关稀土金属转化膜形成机理迄今还不十分清楚, 一般认为,铝表面的微阳极溶解和溶液中 Oo 或 H⁺ 等去极剂在微阴极还原,造成界面局部 pH 值上升 而趋于碱性,使得 Ce3+、Pr3+、La3+等形成不溶性氢 氧化物附着铝表面,随浸泡时间的延长,界面 pH继 续上升,铝合金表面原来形成的氧化物被逐渐溶解, 最终被稀土氧化物所取代[15]。从 1984 年到现在, 铝合金表面稀土转化膜成膜工艺的研究取得了很大 的进展,从单一稀土盐溶液的长时间浸泡法,发展到 含强氧化剂浸泡法和化学 - 电化学联合处理法。

铝合金表面稀土转化膜工艺有如下几种。

(1)稀土溶液长时间浸泡处理工艺。早期铝合 宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

金表面稀土转化膜都是通过在稀土盐溶液中长期浸 泡形成的,这种处理方法很简单,但所需时间太长, 所形成的转化膜较薄。

- (2)稀土转化膜的阴极电解工艺。Hinton 等人 在不同阴极电流密度下,把 7075 铝合金作为阴极在 1.0 g/L CeCl₃ 溶液中进行阴极极化,得到了黄色的 稀土转化膜,同时大大缩短了成膜所需时间(0.5 h).但所得转化膜耐蚀性和稳定性较差[16]。
- (3) 含强氧化剂、成膜促进剂和其他添加剂的处 理工艺。引入强氧化剂如 H₂O₂、KMnO₄、(NH₄)₂S₂O₃ 等,使成膜速率显著提高,把成膜时间缩短到 0.5 h 以内甚至几分钟,同时处理温度较低,某些专利中处 理方法在室温下即可成膜。
- (4) 波美层处理工艺。先将铝合金在热水中煮 沸一段时间,预先形成波美层,然后再浸入稀土盐溶 液中。该工艺不需氧化剂,处理时间短,但处理所需 温度较高[17,18]。
- (5) 铈 钼处理工艺。Mansfeld 发明的铈 钼处 理工艺是目前铝合金稀土转化膜研究领域中报道最 多的一种处理方法,其特点是高温浸泡和电化学方法 相结合,使处理时间缩短;缺点是处理温度过高,需把 处理液维持在沸腾状态,给实际生产带来很大困 难[5]。
- (6) 熔盐浸泡法工艺。Mansfeld 等人把 6061 铝 合金在 200 下的 NaCl - SnCl₂ - CeCl₃ 熔融体系中 浸泡 2 h,在 6061 铝合金表面获得了含铈的转化膜, 此膜在 0.5 mol/L NaCl 溶液中 30 d 不出现点蚀,具 有一定的抗腐蚀能力[19]。

稀土转化膜技术的优点:主要手段是浸泡处理, 工艺简单、易于维护:稀土化合物价格低廉,生产成 本低:废液无污染。不足之处:稀土盐溶液长期浸泡 工艺处理时间太长:铈-钼处理工艺温度太高.需要 把处理液维持在沸腾状态,给实际生产带来较大困 难;熔盐浸泡工艺温度更高,不易维护;阴极电解工 艺所成膜层结构疏松,耐蚀性差。相比较而言成膜 时间短,常温处理的含氧化剂或成膜促进剂工艺及 波美层工艺更具开发潜力,但这两种处理液配方还 有待进一步调整,工艺稳定性也要进一步加强[5]。

2.3 激光熔覆

激光熔覆技术是采用高能激光束将金属 - 陶瓷 复合粉末熔于基材表面,获得金属陶瓷复合层的工 艺。其工艺方法有两种:预置涂层法和同步送粉法。 预置涂层法是先将粉末与粘接剂混合后涂于基体表面,干燥后进行激光加热;同步送粉法是在激光照射 到基体的同时侧向送粉,粉末熔化而基体微熔,冷却 后得到熔覆层。二者方法不同但效果相近,即熔覆 层通常与施加的合金粉末的化学成分相近,熔覆层 与基体之间为冶金结合,只有在界面结合层的较窄 范围内.施加合金粉末才受到基体的稀释^[20]。

激光熔覆是一个复杂的工艺过程,工艺参数较多,可分成4类:(1)激光系统本身,如光束模式、功率稳定性等;(2)基体,如基体材质、表面状态等;(3)涂层材料的特性及涂置工艺;(4)处理条件,包括光束大小与形状、功率大小及扫描速度等^[21]。对于铝合金的激光熔覆,根据覆层种类和厚度,正确选择激光参数很重要。如果能量输入不足,不仅得不到熔化良好、凝固致密的覆层,更得不到良好的冶金结合层;如果输入的能量密度过大,覆层又会因铝合金基材过多熔化稀释,使性能显著恶化,而且还增多了涂层的气孔等缺陷^[22]。

用于铝合金激光熔覆处理的粉末类型有 Ni 基、 Cu 基、Co 基、Fe 基等,不同的粉末基体,激光熔覆以 后的组织和性能有很大差异。R. Volz 等人用 Ni 基 粉熔覆于铝合金上,获得了无裂纹的熔覆层。采用 Ni 基 N60 粉,熔覆层的硬度在 700HV ~ 1 000HV 之 间;用 Ni 基的 PEX23 粉,熔覆层硬度在 750HV~ 1 100HV之间;用 Ni 基的 44 粉,熔覆层的硬度为 450HV^[23]。P. Sallamand 等人对 Ni 基 Ni - 4%(原子 分数) Al 粉以及加入 TiC 的 Ni - Al 粉熔覆于铸 Al - Si 合金上进行了一些研究,获得无孔、无裂纹的熔 覆层,厚度为 1 mm,硬度达到 800HV,熔覆层的微观 结构是枝晶,它是由 Al₃Ni 和 Al₃Ni₂ 组成, TiC 未熔 化呈随机分布,熔覆层未发现非平衡相^[24]。用 Cu 基粉末熔覆于 3003 铝合金上,获得无裂纹、冶金结 合良好的熔覆层,其厚度在 1.2 mm ~ 2.5 mm 之间, 硬度为 335HV。W. M. Steen 等人对 Co 基的 Stellite # 6 粉熔覆于铝合金上做过一些研究,结果表明,Stellite # 6 粉熔覆在 AlCu4SiMg(H15) 上是很困难的,难 以形成冶金结合界面,易开裂,基体预热温度低于 300 时根本熔覆不上去,只有加热到400 以上时 才可以,但此温度下基体变形较大[20]。Fe 基激光熔 覆层的研究报道较少,仅 R. Volz 等人用 Fe 基的 41C 粉熔覆于 Veral Si10Mg 上,得到的熔覆层的硬度在400HV 左右^[23]。

激光熔覆金属表面陶瓷层的优点:可以使陶瓷涂层和金属基体达到冶金结合,提高陶瓷层和基体的结合强度;消除陶瓷层中大部分孔洞和裂纹,提高陶瓷层的致密度;釉化陶瓷表面,大大提高表面硬度,改善材料的耐磨性能^[25]。不足之处:界面的稀释度较大;界面上易形成脆性相和裂纹;实际应用中涂层的尺寸精度、对基体复杂形状的容许度、表面粗糙度等问题未能很好地解决。

2.4 阳极氧化

铝合金阳极氧化工艺是将铝合金作为阳极置于 电解液中,通以电流,在其表面生成一层氧化膜。铝 合金阳极氧化实质上就是水的电解^[26]:(1)电解液 通电后在电流作用下发生水解,在阴极放出氢气; (2)带负电荷的阴离子向阳极移动,在阳极释放电 子;(3)一部分新生(原子)氧与阳极铝反应,生成无 水氧化铝膜。即:

$$H^+ + e \overline{} 1/2H_2 \tag{1}$$

$$4OH^{-} - 4e^{-}2H_{2}O + 2O_{2}$$
 (2)

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} - Al_2O_3 +$$
 4. (3)

铝合金阳极氧化方法有硫酸法、草酸法、铬酸 法、磷酸法、有机酸法和混合酸法等。现有的阳极氧 化工艺大都采用酸性电解液,根据电解液的种类不 同,可以得到阻挡型氧化膜和多孔型氧化膜。在含 有硼酸 - 硼酸钠混合水溶液的中性溶液 (pH 值 5~ 7) 中和在酒石酸铵、柠檬酸、马来酸、乙二醇等水溶 液中进行阳极氧化时,可得到阻挡型的氧化膜。因 为这些水溶液溶解氧化物的能力较弱,所以在铝合 金表面形成致密的氧化薄膜。阻挡型氧化膜的厚度 取决于阳极氧化时的电压,电压越高,膜越厚。但阳 极氧化电压不能无限升高,临界值为500 V~700 V; 如果超过临界值,铝合金表面会发生火花放电而破 坏氧化膜的绝缘性。铝合金在硫酸、铬酸、磷酸、草 酸等酸性溶液中阳极氧化时,可得到多孔质型氧化 膜。多孔质型氧化膜也称为复合氧化膜,是由两层 膜组成的,紧靠铝基体的一层叫阻挡层,外面的一层 叫多孔质层。多孔质层的厚度取决于电解时间。阻 挡型氧化膜与多孔型氧化膜相比较,不同点就是前 者氧化膜的厚度不受电解时间和电解液温度过高的 影响[26]。

宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

阳极氧化使用的电源从开始时的直流发展到交 流、交直流叠加、方波脉冲电源。使用直流电源可以 省去添加剂及其他的外加设备,但是这种方法所产 生的膜生长速度较慢,膜层的整体性能一般。采用 交流电源或方波脉冲电源后,使阳极氧化呈周期性 变化,这时阴极放出的热量大为减少,能耗降低,成 膜速度较快。使用方波脉冲电源,电源瞬时冲击电 压很大,在较小的电流密度下就可以进行硬质阳极 氧化,使阻挡层增厚、膜层厚度增加、孔隙率增 10^{127}

阳极氧化膜具有蜂窝状结构,膜层的孔隙率常 常由于电解液的溶解能力和膜层的生长速率不同而 不同。氧化膜的硬度大约在 196HV ~ 490HV^[27],厚 度一般为几个微米到几十个微米。阳极氧化膜组织 结构受电解液类型、工艺参量及氧化前处理等多种 因素影响。近年来在硫酸法氧化液中添加卤化胺类 - 金属(半金属) 卤化物的络合物,可提高铝合金表 面氧化层的沉积速度,并可使用更高的阳极电流密 度而不烧损氧化膜,所得到的氧化膜均匀致密,有更 好的光泽性、耐磨性和抗腐蚀性,且易于着色。铝合 金尤其是高硅铝合金,由于硅组元偏析,氧化膜溶解 速度大及铝制件边角氧化膜易烧损等,很难形成优 质氧化膜。目前人们试验将木质素、木质素酸或其 他盐类加到酸性阳极氧化电解液中,可以提高氧化 膜的厚度和硬度[28]。铝合金硬质阳极氧化工艺,氧 化膜厚度可达 35 µm~40 µm^[29]。脉冲阳极氧化膜 的最大厚度可达 100 µm ~ 200 µ m 以上,硬度为 450HV~650HV.而且氧化膜厚度的波动性较小、分 散均匀[27]。

阳极氧化不仅改进和提高了铝合金表面性能, 如耐磨性、耐蚀性、表面硬度等,而且可以赋予表面 各种颜色,大大提高铝合金的装饰性[30],但阳极氧 化膜上有时会出现色泽不均、黑斑点、烧蚀、表面粗 糙、流痕、膜厚不均匀以及剥落等缺陷[26]。按照外 观形态,可将阳极氧化表面缺陷分成三大类:(1)条 纹(带)状缺陷:(2)斑点状缺陷:(3)不均匀(不正常) 表面[31]。这些缺陷的产生与材质、预处理、阳极氧 化、后处理以及封孔、着色过程的工艺参数和操作有 着密切关系。

2.5 等离子体微弧氧化

等离子体微弧氧化(PMAO)又称微等离子体氧 宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

化(MPO)、阳极火花沉积(ASD)或火花放电阳极氧 化(ANOF)或称为等离子体增强电化学表面陶瓷化 (PECC).这是一种直接在有色金属表面原位生长陶 瓷层的新技术[32]。它是近十几年在阳极氧化基础 上发展起来的,但两者在机理、工艺及膜层性质上有 许多区别。其原理是将 Al、Mg、Ti 等有色金属或合 金置于电解质水溶液中,利用电化学方法在材料表 面微孔中产生火花放电斑点,在热化学、等离子体化 学和电化学的共同作用下,生成陶瓷膜层的方 法[33]

目前,俄罗斯在等离子体微弧氧化技术的研究 规模和水平上处领先地位,我国从90年代开始研究 此技术。北京师范大学邓志威等人在这方面的研究 较为系统,他们自行设计了微弧氧化设备,对制备过 程、能量转换、陶瓷膜的形貌结构以及应用等进行了 有益的探讨[34~38]。哈尔滨环亚微弧技术有限公司 已申请了国家专利,已经由实验阶段转向小批试生 产,并建立了一条半自动生产线[39,40]。

由于等离子体弧光放电具有高密度能量,可以 在基体与外来陶瓷膜层物料间形成气相搅拌,使之 充分混合、反应并烧结,通过合理控制沉积速率、反 应速度及烧结能量,即可在基体(阳极工件)表面上 获得具有较高硬度、膜层与基体结合性能良好的陶 瓷化膜层:同时,由于参与反应并形成陶瓷相的物料 离子在液体中受到电场力作用可均匀传输到基体附 近的空间,在膜层的均匀性、对基体形状尺寸允许程 度等方面有较好保证。通过改变电解液成分及工艺 参数,可以制备出不同化学成分配比、晶体结构类型 及性能的陶瓷膜层[40]。所得陶瓷膜厚度可达 200 µm~300 µm,氧化膜致密层中显微硬度大于 1 500HV, 极值点硬度达到 2 300HV; 陶瓷层主要由 - Al₂O₃ 相和 - Al₂O₃ 相组成,从膜表层到里层, - Al₂O₃ 含量逐渐减少, - Al₂O₃ 含量相对逐渐增 加,可占50%以上[41]。膜层和基体直接在离子键的 作用下结合在一起,等离子体弧光放电的高密度能 量使基体表面微区内形成熔融区,使膜层与基体之 间形成微区冶金结合,提高了膜层与基体之间的结 合能力[42]。

由于等离子体微弧氧化技术具有工艺简单、处 理效率高、工艺成本低、无污染等特点,所制得的陶 瓷膜除具有一般结构陶瓷涂层的耐磨、耐蚀、耐高温 等优异特点外,还可以根据不同的性能要求,制备出具有装饰、磁电屏蔽、电绝缘等功能性膜层。因此该技术已成为国际材料研究的热点之一,在航空、航天、建筑、纺织、电子工业等领域具有广阔的应用前景。该技术的推广应用一定会推动我国表面处理行业、轻合金加工制造行业及相关行业的技术进步。

3 结语

利用等离子体微弧氧化技术在铝合金表面获得的陶瓷膜层具有硬度高、与基体结合好、耐磨耐蚀耐高温等特点。但是目前人们对于陶瓷膜层的形成过程和形成机理还并不十分清楚,这将是该项技术今后研究的重要方向。

参考文献

- 1 Wirtz G P , Brown S D , Kriven W M. Ceramics coating by anodic spark deposition. Mater. Mauf. Process. , 1991 ;6(1) :87 \sim 115
- 2 Zhou X B ,De Hosson J Th M. Metal ceramic interfaces in laser coated aluminum alloys. Acta. Metal Mater. ,1994;42 (4): $1.155 \sim 1.162$
- 3 曾晓雁,陶曾毅等.激光制备金属陶瓷复合层技术的现状及展望.材料科学与工程,1995;13(4):8~14
- 4~ Butyagin P I , Khokhryakov Ye V ,Mamaev A I. Microplasma system for creating coating on aluminum alloys. Materials Letter , $2003\::\!57\::\!1\:748\sim1\:751$
- 5 于兴文,曹楚南,林海潮等.铝合金表面稀土转化膜研究进展.中国腐蚀与防护学报,2000;20(5):298~307
- 6 曾庆冰,李效东,陆逸.溶胶-凝胶法基本原理及其在陶瓷材料中的应用. 高分子材料科学与工程,1998;14(2):138~143
- 7 张勤俭 ,吴春丽. 溶胶 凝胶工艺制备 Al_2O_3 涂层对工程陶瓷表面改性的研究. 工具技术 ,2001 ;35(7):19~25
- 8 奚红霞,黄仲涛. 氧化锆膜的制备与表征. 无机材料 学报,1996;11(4):627~633
- 9 李海滨,梁开明,顾守仁.溶胶-凝胶法制备定向排开的纳米结构二氧化锆薄膜.清华大学学报(自然科学版), 2001;41(4):48~50
- 10~ Masklski J , Guszek J , Zabrzeski J . Improvement in corrosion resistance of the 3161 stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method. Thin Solid Films , 1999 ; 34 $(9):\!186 \! \sim \! 190$
- 11 Pierre A C. Porous sol-gel ceramic. Ceramics International ,1997;23(3): 229 ~ 238
- 12~ Khobai M , Reynolds L B , Donley M S. A comparative evaluation of corrosion protection of sol-gel based coatings systems. Surface and Coatings Technology ,2001 ; 140 (1) :16 ~ 23

- 13 Hinton B R W. The inhibition of aluminum corrosion by cerium cations. Metal Forum ,1984;7(4):211 ~ 217
- 14 Hinton B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by rare earth metal cations. Corrosion Australas ,1985 ; 10(3): $12 \sim 17$
- 15 旷亚非,许岩,李国希. 铝及其合金材料表面处理研究进展. 电镀与精饰,2000;22(1):16~20
- 16 Hinton B R W. Cerium conversion coating for the corrosion protection of aluminum. Materials Forum , 1986; 9 (3) : $162 \sim 173$
- 17 Andrew K. Chromium-free method and composition to protect aluminum. US Pat. 5 192 374 ,1993
- 18 Ravi R. Coating with alumina-ceria film for corrosion resistant barrier on aluminum alloys. US Pat. 5 362 335,1994
- 19 Mansfeld F. Surface modification of aluminum alloys in molten salts containing CeCl $_3$. Thin Solid Films ,1995;270(1 ~ 2): 417 ~ 421
- 20 范长刚,王爱华,谢长生.铝合金表面激光熔覆的新进展.激光技术,1996; 20(6):366~369
- 21 周香林,叶以富,于家洪等.激光熔覆陶瓷涂层的有 关理论及工艺.中国机械工程,1995;6(6):50~52
- 22 赵文轸,王汉功. 国外铝合金激光表面改质研究进展. 中国表面工程,1996;9(1):43~47
- 23 Volz R. Laser deposition of carbide reinforced coatings. Surface and Coatings Technology ,1991 ;49 (2) :40 \sim 45
- 24 Sallamand P , Pelletier J M. Wear studies of variable composition seellite-TiC laser clad deposites. Key Engineering Materials ,1990 : $46(4):447 \sim 454$
- 25 王涛,郑启光,陶星之,辜建辉.金属表面陶瓷层的激光熔覆.华中理工大学学报,1995;23(8):70~73
- 26 高云震,任继嘉,宁福元编著.铝合金表面处理.冶金工业出版社,1991:16
- 27 崔昌军,彭乔. 铝及铝合金的阳极氧化研究综述. 全面腐蚀控制. 2002:16(6):12~17
- 28 马胜利,井晓天. 铝及铝合金阳极氧化结构及其应用. 兵器材料科学与工程,1998;21(4):54~57
- 29 杨旭江,姚茂年. 铝合金硬质阳极氧化工艺试验. 材料保护,1996;29(5):36~37
- 30 朱祖芳. 铝合金阳极氧化技术的新进展. 表面工程 杂志, 1997;34(1):14~15
- 31 朱祖芳. 铝合金阳极氧化的常见缺陷. 轻合金加工技术,1998;26(4):29~32
- 32 张欣宇,石玉龙,阎凤英.铝及其合金等离子微弧氧化技术.电镀与涂饰,2001;20(6):24~27
 - 33 刘凤岭,骆更新,毛立信.微弧氧化与材料表面陶瓷宇航材料工艺 2004年 第3期

- 化. 材料保护 .1998:31(3): 22~24
- 34 邓志威,薛文彬等.铝合金表面微弧氧化技术.材料保护,1996;29(2):15~16
- 35 薛文彬,邓志威,来永春等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性.电镀与精饰,1996;18(5):3~6
- 36 邓志威,来永春,薛文彬等.微弧氧化材料表面陶瓷化机理的探讨,原子核物理评论,1997:14(3):193~195
- 37 薛文彬,邓志威,来永春等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形貌及相组成分析. 北京师范大学学报,1996;32(1):67~70
- 38 薛文彬,邓志威,来永春等. 铝合金微弧氧化过程中的能量转换的实验研究. 表面技术,1997:26(3):21~23

- 39 孔庆山,尚久琦. 等离子体增强电化学表面陶瓷化技术. 材料保护.1995:28(7): 21~22
- 40 左洪波,郝相君,孔庆山,李欣.一种新型表面改性技术——等离子体增强电化学表面陶瓷化(PECC).中国表面工程.1999;43(2);38~40
- 41 薛文彬,来永春,邓志威等.LY12 铝合金等离子体氧化陶瓷膜的相分布及显微硬度分析.材料科学与工艺,1999;7(2):18~20
- 42 刘兆晶,左洪波,束术军等.铝合金表面陶瓷膜层形成机理,中国有色金属学报,2000:10(6):859~863

(编辑 任 涛)

(上接第4页)

- 11 Pascal C ,Marinr-Ayral R M. Simultaneous synthesis and joining of a NiCrAlY layer to a superalloy substrate by self-propagating high-temperature synthesis. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2001;9(6): $375 \sim 381$
- 12 Nitta Yasuhiro, Ikenaga Akira, Makoto Kawamoto. SHS joining of cast iron and Cu alloy. Bulletin of the University of Osaka Prefecture. Series A Engineering and Natural Sciences, 1996; 45 (2):105~109
- 13 Taughi K, Ayada M, Ishihara KN, Shingu P H. Nearnet shape processing of TiA1 intermetallic compounds by pseudo-HIP-SHS. In: Processings of the TMS '95 Annual Meeting on Camma. Titanium Aluminides Nevada, USA, 1995:619 ~ 626
- 14 胡道雄等. Ni₃Al 的 SHS 焊接 ——接头形成机理分析. 焊接技术,2001;30(2):13
- 15 Hawk J A et al. Self-propagating , high-temperature synthesis as a technique to join metals. Materials Research Society Symposium Proceedings , 1993 ;314:183 \sim 194
- 16 韦维,张建强,施雨湘. 自蔓延高温合成(SHS)焊接试验. 机械工程材料,2000;24(3):8~10
- 17 刘建平. (TiB₂ + Fe) / Fe 叠层梯度材料的 SHS/ QP 制备. 武汉:武汉理工大学 ,2001
- 18 何代华,付正义,王 皓,张金咏. 自蔓延高温合成技术焊接制备 ($TiB_2 + Fe$)/Fe 结构材料. 陶瓷学报,2001;22 (3):147~152
- 19 Yoshinari Miyamoto ,Takashi Naka Moto ,Mitsue Koizumi. Ceramic to-metal welding by a pressurized combustion reaction. J . Mater. Res. , 1986 ;1 (1) :7 \sim 9

- 20 Messler R W J R ,Orling T T. Ceramic and metal Jointed by functionally gradient alloy. Advanced Materials & Processes , $1995;147(6):48\sim50$
- 21 孙德超,柯黎明,刑丽等.陶瓷与金属梯度过渡层的自蔓延高温合成.焊接学报,2000;21(3):44~47
- 22 Rabin B H, Moore GA. Reaction processing and properties of SiC to SiC joints. Materials Research Society Symposium Proceedings ,1993;314:197 ~ 203
- 23 Rabin B H. Joining of fiber reinforced SiC composites by in situ reaction methods. J. Mater. Sci. & Eng. , 1990:A130(1)1 ~ 5
- 24 Rabin B H .Joining of SiC/ SiC composites and dense SiC using combustion reaction in the Ti-C-Ni system. J Amer. Ceram. Soc. , 1991; (1):131 ~ 135
- 25 Rabin B H ,Moore GA. Joining of SiC based ceramics by reaction bonding methods. Journal of Materials Synthesis and Processing ,1993 ;1 (3) :195
- 26 李树杰,刘深,段辉平等. SiC 陶瓷/ SiC 陶瓷及 SiC 陶瓷/ Ni 基高温合金 SHS 焊接中的接口反应及微观结构研究. 硅酸盐学报, 1999;127(6):757~762
- 27 段辉平,李树杰,张永刚等. SiC 陶瓷与镍基高温合金的热压反应烧结连接. 稀有金属,1999;23(5):326~329

(编辑 任涛)