

影响 AZ91D 镁合金微弧氧化热损耗率和膜层质量的因素*

樊康乐^{a,b}, 阎峰云^{a,b}, 王财栋^{a,b}, 黄 旺^{a,b}

(兰州理工大学 a. 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室 b. 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 测量并分析了电解液中 NaOH 的质量密度、电源频率和反应时间对 AZ91D 镁合金微弧氧化过程中热损耗率、成膜速率和致密度的影响和作用机理。试验结果表明, 在 NaOH 的质量浓度为 2.0 g/L、频率为 500 Hz、反应时间为 20 min 时, 分别能使热损耗率降低到 8.65 %、5.34 %、8.63 %, 且以上各参数值对应的膜层质量能达到最好。

关键词: 微弧氧化; 镁合金; 热损耗率; 成膜速率; 致密度

中图分类号: TG156.9; TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)02-0095-05

Factors Influencing Heat Wastage Efficiency and Film Quality of Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy

FAN Kang-le^{a, b}, YAN Feng-yun^{a, b}, WANG Cai-dong^{a, b}, HUANG-Wang^{a, b}

(a. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials b. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, the Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract: The factors and mechanisms influencing heat wastage efficiency, the rate of ceramic coatings formation and density of micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloys were studied by measuring and analyzing treatment at different NaOH concentration, power supply frequency and treatment time. The experimental results show that the heat wastage efficiency can be decreased to 8.65 %, 5.34 %, 8.63 %. When the NaOH concentration is 2.0 g/L, the power supply frequency is 500 Hz, and the treatment time is 20 min, it also can get the best film with the parameters above.

Key words: micro-arc oxidation; magnesium alloy; heat wastage efficiency; the rate of ceramic coatings formation; density

0 引 言

微弧氧化 (MAO) 是一种新型的表面处理方法, 它利用微弧区瞬间高温作用直接在 Al、Mg、Ti 等金属表面原位生成陶瓷膜, 从而提高其耐蚀、耐磨、绝缘和抗高温氧化性能, 是一种很有前景的表面处理技术^[1]。目前限制微弧氧化技术大规模应用与主要障碍是其电能消耗很高, 表现为大量的能量消耗于电解液的发热。比如, 纯铝在微弧氧化过程中单位能耗 (单位面积上每生成 1 μm 厚度膜层性能的电能) 约为 0.13 (kW·h/ $\mu\text{m}\cdot\text{dm}^2$), LC4 硬铝合金单位能耗约为 0.1 (kW·h/ $\mu\text{m}\cdot\text{dm}^2$)^[2]; Bespalova OV^[3] 等认为, 在硅酸盐和磷酸盐中总电

流效率分别只有 24 % 和 13 %。微弧氧化过程, 要使成膜速率加快, 膜层致密度增大, 热损耗降低, 才能起到高效节能的作用。文中用自制的 MAO-300 双极性脉冲微弧氧化电源装置, 对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化试验, 围绕 NaOH 的质量密度、电源频率、氧化时间的变化对热损耗率和膜层质量的影响进行研究, 探索了有效降低热损耗, 提高膜层质量的途径。

1 试 验

试验中的试样为 AZ91D 镁合金, 试样尺寸为 $\Phi 47.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆盘。用丙酮清洗油脂, 再分别用 600 #、1200 # 砂纸依次打磨试样的表面, 用无水乙醇和蒸馏水清洗和吹风机吹干后, 放入容器中进行微弧氧化处理。试验采用硅酸钠电解液体系

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-05

基金项目: 甘肃省重大科技专项 (0702GKDA024)

作者简介: 樊康乐 (1984—), 男 (汉), 甘肃平凉人, 硕士生。

的溶液。其主要成分为: Na_2SiO_3 浓度为 13.0 g/L, KF 8.0 g/L, NaOH 的变化范围为: 1.0~3.0 g/L, 另外加入少量的甘油等有机溶剂作为稳定剂。试验采用兰州理工大学自行研制的 MAO-300 双极性脉冲微弧氧化电源, 最大输出功率 220 kW, 最高输出电压 500 V, 最大输出电流 400 A。固定参数为: 占空比 15%; 正负脉冲个数比 1:1; 电流密度控制在 2 A/dm^2 。调节频率和处理时间, 使其在以下范围内变化: 频率 300~700 Hz; 处理时间 5~20 min; 整个过程采用恒流模式。

由于溶液的散热, 试验不用搅拌系统, 且反应容器外部裹有绝热材料, 以减少热量的散失, 试验过程中的电解液温度始终保持在 16~46 °C。微弧氧化过程中, 在电解槽内的不同位置和深度插入温度计, 记录电解液的温度变化, 每隔 1 min 读一次数, 最后取平均值; 采用 JSM-6700F 扫描电镜观察陶瓷膜表面的形貌; 用 TT230 数字式覆盖测厚仪测量试样表面陶瓷膜的厚度; 利用 DT2000 图象分析软件^[4], 对 JSM-6700F 电子显微镜 (SEM) 微弧氧化膜层表面微观形貌照片进行微观孔隙率及平均孔隙直径测量, 据此计算出陶瓷膜层表面的致密度。

电解液的热损耗可近似认为: 起弧中心区微弧氧化产生的热和电流通过溶液电解水产生的热两部分构成。热损耗率即在一定反应时间内溶液产生的焦耳热与反应总能量的比值。表达式如公式(1)所示:

$$\frac{cm \Delta T}{\int_0^t UI dt} \quad (1)$$

式中: c 为电解液的比热容 [$\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$]; m 为电解液的质量 (kg); ΔT 为电解液的温度差 ($^\circ\text{C}$); U 为作用在电解液体系上的电压 (V); I 为通过电解液的电流 (A); t 为微弧氧化的时间 (min)。

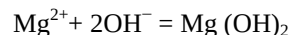
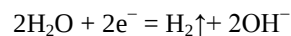
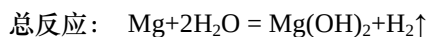
2 试验结果及分析

2.1 NaOH 质量浓度的影响

图 1(a)、(b)、(c) 是频率为 700 Hz、反应时间为 20 min 时, NaOH 质量浓度变化对热损耗率、成膜速率和致密度的影响。当 NaOH 质量浓度在 1.0~2.0 g/L 内增大, 热损耗率从 7.86 % 增加到 8.65 %; 成膜速率从 $1.34 \mu\text{m}/\text{min} \cdot \text{dm}^2$ 上升到 $1.75 \mu\text{m}/\text{min} \cdot \text{dm}^2$; 致密度从 62.09 % 增加到 79.97 %。但是, NaOH 质量浓

度增大到一定程度 ($\geq 2.0 \text{ g/L}$), 热损耗率急剧增大, 在 NaOH 质量浓度是 3.0 g/L 时, 热损耗率迅速上升到 10.51 %; 成膜速率变化范围很小; 而致密度从 79.97 % 降低到 67.93 %。

溶液中加入 NaOH 对反应主要有两方面的影响: 首先, NaOH 能够提高溶液的导电能力, 因为 NaOH 是强电解质, NaOH 的浓度越高, 溶液的电导率越高; 其次, NaOH 呈强碱性, 而微弧氧化膜的生成是一个生长和溶解的动态过程, 反应生成的氧化膜在溶液有 NaOH 时要发生部分溶解。主要反应如下^[4]:



Khaselev^[5]等的计算表明, 微弧氧化膜层生长过程中, 起弧中心区瞬间温度超过 2000 °C。Krysmann^[6]等人计算得出温度可达 8000 °C。工件表面杂质聚集或缺陷位置造成局部高电场强度, 电流分布局部集中并伴随局部焦耳热的产生, 中心区和局部位置受热可能扩散到邻近位置, 使电解液温度升高。由于, 微弧氧化过程中阴离子将依据放电特性不同而有选择地跃出富集区进入强电场, 其中 OH^- 离子较含氧酸根等离子优先放电, 产生活性氧^[7]。因此, 增大 NaOH 质量浓度 (1.0~2.0 g/L), 溶液产生的活性氧数量增多, 熔融的镁基体与大量的活性氧以及微量的氟在微孔内发生等离子体氧化与化学沉积的反应加剧, 放出大量的热, 导致中心区和局部受热扩散加快, 溶液的温度上升较快, 热损耗率持续增加。随着 NaOH 加入量的增多, 溶液电导率增大, 在低电压值下放电微区电流增大, 容易满足放电条件, 使反应加剧, 膜层被反复击穿而持续增厚, 对应的成膜速率持续增大。同时, 由于反应加剧, 反应过程中放电火花变的越来越密集, 即单位时间内微弧数目增多, 使得工件表面最终成膜的微孔尺寸减小, 膜层表面显得比较平整, 因此, 膜层的致密度随 NaOH 质量浓度的增大而增大。

NaOH 质量浓度较高时 ($\geq 2.0 \text{ g/L}$), 膜层的生长速率增加的同时, 生成的膜层在 NaOH 溶液作用下的溶解速率也加快。此时, 电流通过溶液主要发生水的电解和阳极氧化, 由于 NaOH 质量浓度较高, 溶液电导率很大, 使水电解产生大量的焦耳热, 这

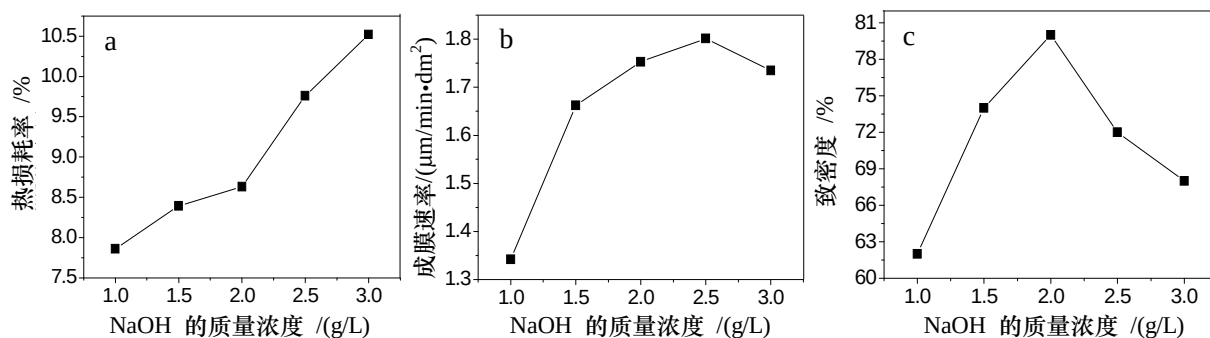


图1 NaOH 质量浓度对热损耗率(a)、成膜速率(b)和致密度(c)的影响

Fig.1 Influences of different NaOH concentration on heat wastage efficiency (a) the rate of ceramic coatings formation (b) and density (c)

种持续放热的积累,使得溶液温度急剧升高,热损耗率迅速增长。由于,当NaOH的加入量较多时,膜层溶解速度加快,膜层增长变得缓慢,所以,成膜速率变化很小,可能当膜层的溶解速率大于增长速率时,会使成膜速率甚至有所减小。同时,电解液的温度升高很快,高温氧化后残余的放电通道或膜层内许多薄弱的孔隙遭到进一步破坏,膜层表面的孔隙进一步增大,数目增多,细小的颗粒消失,表面上甚至会形成大小不等的块状结构,所以,在NaOH质量浓度过高时,相应的膜层致密度会减小。因此,NaOH质量浓度为2.0 g/L时,热损耗率较低,而且生成的膜层质量较好。

2.2 频率的影响

图2(a)、(b)、(c)是NaOH质量浓度是2.0 g/L、反应时间为20 min时,频率的变化对热损耗率、成膜速率、致密度的影响。电源频率增大时,热损耗率一直呈增大趋势的趋势,从3.57%增加到8.49%。频率变化较小时(300~500 Hz),成膜速率从1.38 μm/min·dm²增加到1.82 μm/min·dm²;致密度从68.47%增加到83.79%。但是,当频率过高时(500~700 Hz),成膜速率从1.82 μm/min·dm²降低到1.74 μm/min·dm²;致密度从83.79%降低到79.87%。

由电工学基本知识可知,脉冲平均能量 E_p 计算公式如下:

$$E_p = \int_0^{t_p} U_p I_p dt \quad (2)$$

其中 U_p 、 I_p 、 t_p 分别代表脉冲电压、脉冲电流和脉宽。

由(2)式可知,当脉冲电压幅度固定时,单脉冲的放电能量由脉宽决定^[8]。由占空比与脉宽的关系式 $\alpha = t_p f$ (α 是占空比, f 是脉冲频率)可知,在占

空比不变的情况下,频率增大,单脉冲的放电时间缩短即脉宽减小,导致能量减小,随着 E_p 的减小,微弧氧化总能量 ($\int UI dt$) 相应减小,但是,随频率的增大,反应加剧,微弧氧化中心区持续产生高温,使溶液的温度保持上升,电解液的总发热量在持续增加,结合(1)式可得,热损耗率随着频率的增大而陡然增大。

随着频率增加(300~500 Hz),单位时间内脉冲次数增加,因而试样表面可能发生击穿的部位及同一部位发生的击穿次数都会增加,因此,陶瓷层整体增厚较明显,成膜速率会随着频率的增加而增加。同时,随频率的增加,膜层表面的火花变得均匀而细密,击穿陶瓷层后形成的小颗粒和放电微孔孔径都变小,因此膜层的致密度随之增大。但是,当频率从500 Hz增加到700 Hz,尽管单位时间内脉冲次数会增加,但频率的增加所引起的单个脉冲能量的减小成为主导因素,小能量的脉冲不足以每次都击穿陶瓷层,生长速率减缓,所以陶瓷层厚度降低^[9]。因此,成膜速率有所降低。由于,单个脉冲能量的减小,使得微弧击穿变得很困难,每次击穿产生的熔融氧化区较大,生成的膜层表面较疏松,导致其致密度减小。因此,频率为500 Hz时,热损耗率较低,成膜速率较高,膜层的致密度较好。

2.3 反应时间的影响

图3(a)、(b)、(c)是NaOH质量浓度为2.0 g/L、频率为700 Hz时,反应时间的变化对热损耗率、成膜速率和致密度的影响。当反应时间较短时(5~15 min),热损耗率从5.32%增至9.16%,成膜速率从0.86 μm/min·dm²增加到1.34 μm/min·dm²。反应时间继续增加(15~20 min),热损耗率随之减小

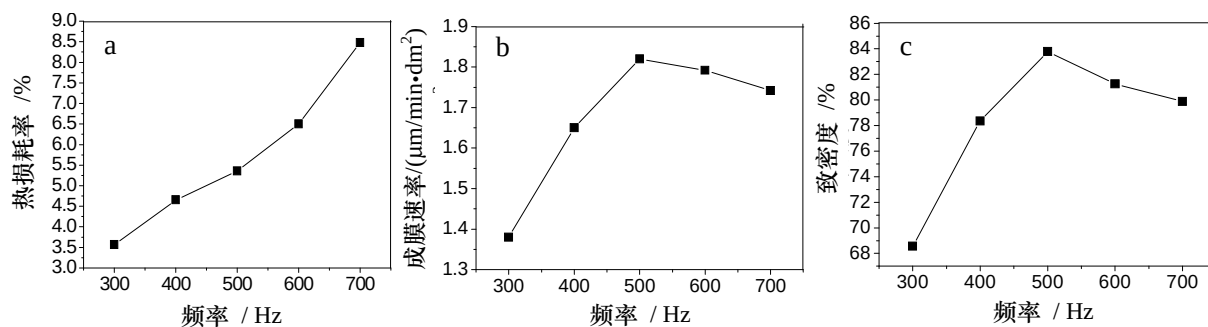


图2 频率对热损耗率(a)、成膜速率(b)和致密度(c)的影响

Fig.2 Influences of different power supply frequency on heat wastage efficiency (a), the rate of ceramic coatings formation (b) and density (c)

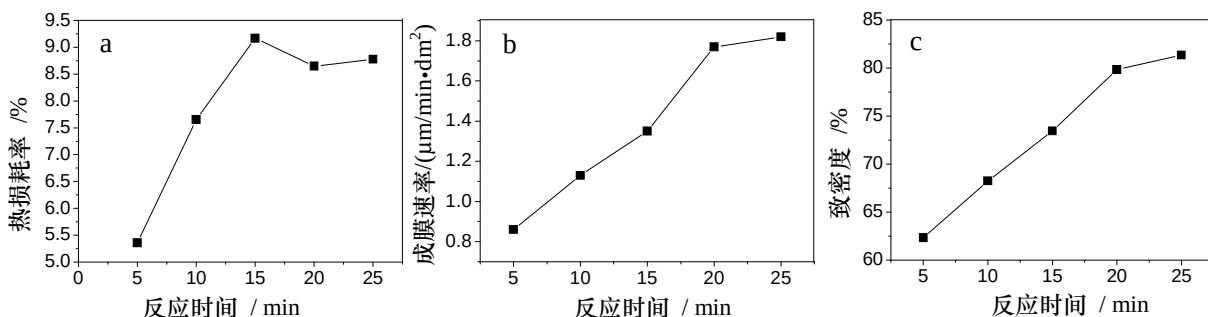


图3 反应时间对热损耗率 (a)、成膜速率 (b) 和致密度 (c) 的影响

Fig.3 Influences of different treatment time on heat wastage efficiency (a) the rate of ceramic coatings formation (b) and density (c)

到8.63 %;但成膜速率仍持续增加,最终达到 $1.76 \mu\text{m}/\text{min}\cdot\text{dm}^2$ 。在反应的末阶段(20~25min),成膜速率和热损耗率都变化甚微。而反应时间延长的整个过程,膜层的致密度一直增大,从62.25 %增至81.17 %。

微弧氧化的初级阶段,主要发生镁合金的溶解和阳极氧化过程,偶发的电子放电导致电极表面已生成薄而密的无定形氧化膜局部受热,引起小范围的放热。随着反应时间的延长(5~15 min),膜层厚度达到某一临界值时,小范围的电子放电发展为大范围的持续电子雪崩,反应主要处于微区电弧放电,使膜层局部区域的温度迅速升高,导致热损耗率急剧增大。膜层局部被高温熔融击穿,氧化膜厚度持续增加,成膜速率相应增大。随反应时间的继续增加(15~20 min),膜层不断增厚,因此,成膜速率继续增大,表面陶瓷膜层的反复电击穿,使膜层表面聚集的能量越来越多,试样表面电压增大幅度较大,在恒流模式下,反应总能量($\int UI dt$)急剧增大,可能此阶段电解液的发热量增加比较缓慢,由(1)式知,随着时间的延续,此阶段的热损耗

率有减小的趋势。微弧氧化的末阶段(20~25 min),膜层已增厚到一定程度,膜层击穿变的非常困难,膜层的增长速度非常缓慢,膜层表面聚集的能量变化很小,因此,溶液的温度上升缓慢,所对应的成膜速率和热损耗率都变化甚微。

图4(a)、(b)、(c)是不同反应时间内膜层显微形貌。反应初始阶段($\leq 10 \text{ min}$),样品表面游离弧点较大,部分熔融物向外喷出,形成空隙率高的疏松层^[10],由图4(a)可以看出,此时膜层表面微孔孔径较小(孔径在 $1.5 \mu\text{m}$),但微孔数量较多。因此,膜层的致密度比较差。随着反应时间的延长(10~25 min),膜层不断的增厚,膜层表面反复被击穿,生成新的陶瓷相填充击穿孔,而先前生成陶瓷相则在熔融后继续填充击穿孔余下的空隙,多余的则溢出击穿孔,堆积在孔的周围,并迅速均匀凝固,经过击穿、熔融、反应、凝固等不断反复的修整过程,主要生成了表面比较厚的致密层。由图4(b)、(c)可看到,微孔的孔径尺寸随着时间的延长而逐渐变大,从 $2.1 \mu\text{m}$ 增大到 $3.4 \mu\text{m}$,但微孔数量逐渐减少,因此,致密度在这段时间内持续增大。因此,

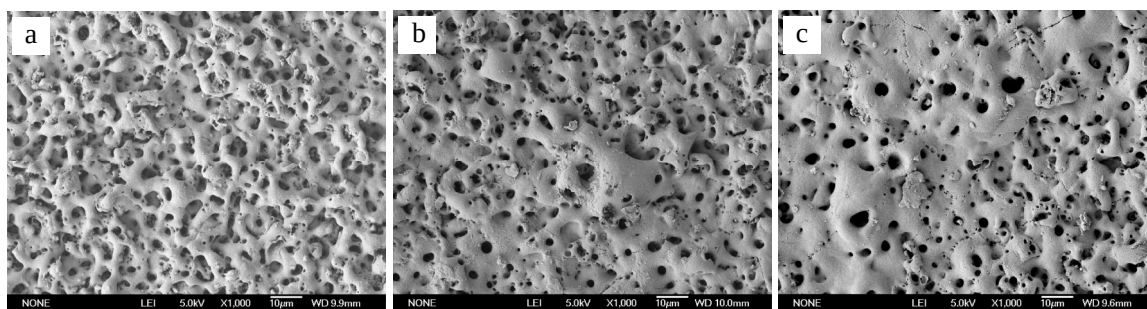


图4 不同反应时间下(10、15、20 min)膜层的形貌

Fig.4 Coating morphologies of different treatment time (a) 10 min (b) 15 min (c) 20 min

反应时间控制在 20 min 内, 能够起到节能的作用, 而且生成的膜层质量较好。

3 结 论

(1) 当 NaOH 质量浓度在较小范围内变化时 (1.0~2.0 g/L), 热损耗率、成膜速率和致密度均随之增大而增大。但是, NaOH 质量浓度增大到一定程度 (≥ 2.0 g/L), 热损耗率急剧增大, 成膜速率变化很小, 甚至会减小, 而致密度随之减小。NaOH 质量浓度为 2.0 g/L 时, 热损耗率能降低到 8.65 %, 生成的膜层质量最好。

(2) 电源频率增大时, 热损耗率一直呈增大的趋势。频率变化较小时 (300~500 Hz), 成膜速率和致密度随之增大而增大; 但是, 当频率过高时 (≥ 500 Hz), 成膜速率和致密度会减小。当频率为 500 Hz 时, 热损耗率能降低到 5.34 %, 生成的膜层质量最好。

(3) 在反应时间较短时 (≤ 15 min), 热损耗率和成膜速率随之增大; 随着反应时间延长 (15~20 min), 成膜速率持续增大, 但热损耗率有减小的趋势; 在反应的末阶段 (20~25 min), 成膜速率和热损耗率都变化甚微。反应时间延长的整个过程, 膜层的致密度持续增大。当反应时间控制在 20 min 内, 热损耗率可以降低到 8.63 %, 而且生成的膜层质量较好。

参考文献:

- [1] 鄧 青, 高 瑾, 董超芳, 等. AZ91D 镁合金微弧氧化膜的腐蚀行为研究 [J]. 金属学报 2008, 8 (44): 986-990.
- [2] 徐 勇. 国内铝和铝合金微弧氧化技术研究动态 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(4): 154-157.
- [3] Bepalova O V, Borisov A M, Michurina V P, et al. Study of the governing law of micro-arc oxidation and filling of MAO-coatings on aluminum alloys with the use of proton NBS spectrometry [J]. Fizi-kai Khimiya Obrabotki Materialov, 2003, (1): 66-70.
- [4] 霍宏伟, 李 瑛, 王赫男, 等. 镁合金的腐蚀与防护 [J]. 材料导报, 2001, 15 (7): 25-27.
- [5] Khasolev O, weiss D, Yahalom T. Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions underparking [J]. ElectrochemSoc, 1999, 146 (50): 1757-1761.
- [6] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) [J]. Cryst Res Technol, 1984, 19(7): 973-979.
- [7] 杨 巍, 蒋百灵, 鲜林云, 等. 溶质离子在铝合金微弧氧化陶瓷膜形成过程中的作用机理 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 464-468.
- [8] 李全军, 吴汉华, 汪剑波, 等. 脉冲频率对纯钛微弧氧化膜生长特性的影响 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 488-492.
- [9] 李 颂, 刘耀辉, 庞 磊. 电源频率对铸铝合金微弧氧化陶瓷层的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2008, 16 (2): 287-289.
- [10] 龚巍巍, 张 乐, 吴晓玲, 等. 镁合金等离子体微弧氧化过程控制的研究 [J]. 材料热处理学报, 2005, 1 (26): 77-80.

作者地址: 兰州市兰工坪路 287 号 26#信箱 730050
兰州理工大学校本部

Tel: 138 9313 1778

E-mail: kanglefan@163.com