

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170606004

工艺参数对铝合金微弧氧化膜层蛇纹石含量的影响

郑世斌, 程东, 于光宇, 严志军, 朱新河, 马春生

(大连海事大学轮机工程学院, 辽宁大连 116026)

摘要: 为探究工艺参数对铝合金微弧氧化膜层中蛇纹石含量的影响, 采用微弧氧化技术, 分别在双向恒压、单向恒压和单向恒流模式下, 在添加蛇纹石微纳米颗粒的电解液中进行试验, 在ZL109铝合金表面原位生长陶瓷层。采用SEM、EDS及XRD对膜层进行分析。结果表明: 在单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层的蛇纹石含量相比双向恒压模式分别提高了92%和113%; 微弧氧化膜层中的蛇纹石含量随电流的增加而增加, 随频率的增加而降低, 随电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度的增加而增加; 试验过程中试样与电解槽之间的电场产生的电泳效应, 使得在电解液中呈电负性的蛇纹石微纳米颗粒移动到试样表面, 在接触到试样表面熔融态的高温氧化物时, 蛇纹石微纳米颗粒表面熔化而粘合在试样表面, 经电解液冷却复合到了微弧氧化膜层中。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 蛇纹石; 微纳米颗粒

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0096-10

Effects of Process Parameters on Content of Serpentine in Micro-arc Oxidation Coatings on Aluminum Alloy

ZHENG Shi-bin, CHENG Dong, YU Guang-yu, YAN Zhi-jun, ZHU Xin-he, MA Chun-sheng

(School of Marine Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning)

Abstract: In order to investigate the effects of process parameters on the content of serpentine in the micro-arc oxidation (MAO) coatings on aluminum alloy, the ceramic coatings on the ZL109 aluminium alloy surface were prepared by the MAO process in the electrolyte adding serpentine micro-nano particles under bidirectional constant voltage, unidirectional constant voltage and unidirectional constant current mode, respectively. The MAO coatings obtained were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that the content of serpentine in the MAO coatings prepared by unidirectional constant voltage and unidirectional constant current mode increases by 92% and 113%, compared with the coatings that prepared by the bidirectional constant voltage mode. The content of serpentine in the MAO coatings increases with the increase of the current, decreases with the increase of the frequency, and increases with the increase of the concentration of the serpentine micro-nano particles in the electrolyte. The electronegative serpentine micro-nano particles in the electrolyte move to the surface of the sample due to the electrophoretic effect produced by the electric field between the sample and the electrolytic tank during the test, and its surface is melted and conglutinated to the surface of the sample when exposed to high temperature oxide on the surface of the sample, then it is cooled by the electrolyte and incorporate into the MAO coatings.

Keywords: aluminium alloy; micro-arc oxidation (MAO); serpentine; micro-nano particles

收稿日期: 2017-06-06; 修回日期: 2017-12-07

网络出版日期: 2018-01-05 13:25; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1325.022.html>

通讯作者: 程东(1972—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面工程技术; E-mail: dc5wf@126.com

基金项目: 交通运输部应用基础研究项目(2015-329-225-230)

Fund: Supported by Applied Basic Research Project of Ministry of Transport (2015-329-225-230)

引文格式: 郑世斌, 程东, 于光宇, 等. 工艺参数对铝合金微弧氧化膜层蛇纹石含量的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 96-105.

ZHENG S B, CHENG D, YU G Y, et al. Effects of process parameters on content of serpentine in micro-arc oxidation coatings on aluminum alloy[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 96-105.

0 引言

铝及其合金因质量轻、比强度高、导热性好及易加工等特性被广泛应用于航空、航天、军事及民用等领域^[1-2]。然而铝合金表面硬度低、易磨损、耐腐蚀性差等缺陷限制了其进一步的应用,因此对铝合金表面进行强化处理以改善其表面性能具有重要的意义。通过微弧氧化技术可以在铝合金表面原位生长一层硬度高、耐磨损且耐腐蚀性好的陶瓷层^[3-5]。近年来在电解液中添加微纳米颗粒,制备含有微纳米颗粒的功能性微弧氧化复合陶瓷膜层,成为铝合金微弧氧化研究的新趋势^[6-8]。因此研究微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中的机理对于提高膜层中微纳米颗粒的含量具有重要意义。但目前关于微弧氧化过程中微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中的机理尚未形成明确统一的解释。

ALIOFKHAZRAEI M^[9]等研究认为微弧氧化过程中试样表面不断喷出的熔融物是微纳米颗粒复合到膜层中的主要阻力; SHIN K R^[10]、LI H^[11]、LU X P^[12]等研究认为持续的微弧放电使得微纳米颗粒困于熔融池; MU M^[13]等研究认为微纳米颗粒主要通过电泳效应复合到微弧氧化膜层中; KO Y G^[14]等研究认为微弧放电过程中产生的高温使得与试样表面接触的电解液汽化,从而导致微纳米颗粒嵌入到膜层表面; SHOKOUHFAR M 和 ALLAHKARAM S R^[15]研究认为微弧氧化膜层中微纳米颗粒的复合同时取决于颗粒的 Zeta 电势、电泳效应及微放电通道; LU X P^[16]等研究认为微纳米颗粒通过膜层表面的微孔进入膜层,但主要粘在膜层表面,高占空比及低频率更有利于颗粒复合到膜层中。可见,目前研究者关于微弧氧化过程中微纳米颗粒复合机理的研究主要集中于阻力、影响因素及可能的复合机制等方面。而关于各因素影响微纳米颗粒复合效果的具体规律及显著性大小的研究较少。

为此,文中在添加蛇纹石微纳米颗粒的电解液中,分别在双向恒压、单向恒流和单向恒压模式下进行微弧氧化试验。探究电源模式、电流、

频率以及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度对微弧氧化膜层中蛇纹石含量影响的具体规律、显著性大小及蛇纹石微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中的机理。为后续研究蛇纹石复合微弧氧化膜层的摩擦学性能奠定基础,为研究微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层的机理提供参考。

1 试验与方法

1.1 试样制备

试样为 40 mm×40 mm×10 mm 的 ZL109 铝合金,其成分如表 1 所示。在进行微弧氧化试验前,对试样进行预磨和抛光,除去试样表面氧化层。然后将试样放入丙酮中超声清洗 30 min,以除去试样表面的油污与灰尘,取出试样后用无水乙醇冲洗干净,晾干后备用。试样与铝丝通过螺纹连接,以保证试样与铝丝良好接触并紧密结合,防止试样在试验过程中松动或脱落。

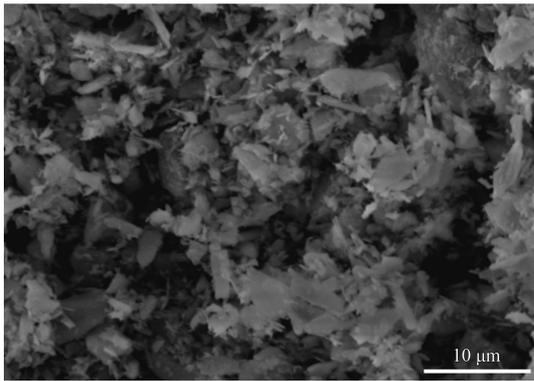
蛇纹石粉体采用天然蛇纹石,经颚式破碎机粉碎,再通过球磨机精磨 72 h 后得到。图 1 为试验所用蛇纹石粉体的 SEM 形貌及 EDS 图谱。从图中可以看到蛇纹石粉体总体粒度分布在 0.05~10 μm,其主要元素成分为 54.04% O、25.08% Mg 和 20.87% Si。采用 200 mg/L 六偏磷酸钠在蒸馏水中分散和修饰蛇纹石微纳米颗粒,六偏磷酸钠的添加量计入电解液组分。

采用双向脉冲电源,以铝合金试样为阳极,不锈钢电解槽为阴极进行微弧氧化试验。在双向恒压、单向恒压及单向恒流 3 种模式下,分别在未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒的电解液中进行微弧氧化试验,在铝合金试样表面原位生长陶瓷层。用微弧氧化膜层中 Mg 元素的质量分数表征膜层中的蛇纹石含量,探究电源模式对微弧氧化膜层中蛇纹石微纳米颗粒复合效果的影响。微弧氧化试验电解液成分及浓度为 Na₂SiO₃: 10 g/L, (NaPO₃)₆: 30 g/L, KOH: 5 g/L, 试验电参数如表 2 所示。

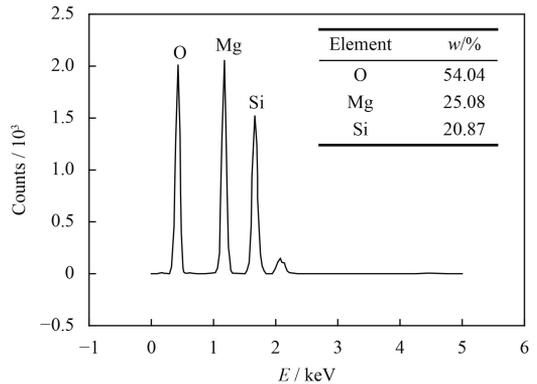
为进一步探究蛇纹石微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中的影响因素及机理,在单向恒流模式

表 1 铝合金基体的元素成分

Element	Al	Cu	Mg	Fe	Si	Zu	Mu	Other
Content	99.4	0.023	0.003 4	0.249	0.213	0.027	0.004	<0.08



(a) SEM image



(b) EDS spectra

图1 蛇纹石粉体 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig.1 SEM image and EDS spectrum of serpentine powder

表2 不同电源模式下微弧氧化试验的电参数

Table 2 Electrical parameters of MAO tests under different modes

Modes	Bidirectional constant voltage	Unidirectional constant voltage	Unidirectional constant current
Positive voltage / V	420	500	
Positive current / A			8
Negative voltage / V	120	0	
Negative current / A			0
Frequency / Hz	500	500	500
Positive duty cycle / %	20	20	20
Negative duty cycle / %	20	20	20
Pulse ratio	1 : 1	1 : 0	1 : 0

下进行正交试验。分别考虑电流、频率及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度 3 个因素, 设置 4 个水平梯度。正交试验因素及水平如表 3 所示。

表3 单向恒流模式下正交试验的因素及水平

Table 3 Factors and levels of orthogonal experiment under unidirectional constant current mode

Factors	Current / A	Frequency / Hz	Serpentine concentration / (g·L ⁻¹)
Levels	4	500	2.5
	8	1 000	5.0
	12	1 500	7.5
	16	2 000	10.0

1.2 表征与分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察微弧氧化膜层的表面形貌; TT260 覆层测厚仪测量微弧氧化膜的厚度, 选取每个试样 4 个侧面不同位置均匀测量 20 次, 取其平均值; 能谱仪 (EDS) 分析微弧氧化膜层元素组成及含量, 测试电压为 15 kV, 工作距离为 10 mm; X 射线衍射仪 (XRD) 分析微弧

氧化膜层相组成, 扫描方式为连续扫描, 扫描范围 5°~100°, 管电压和管电流为 40 kV 和 40 mA; Nanozs90 粒径分析仪测定电解液中蛇纹石微纳米颗粒的 Zeta 电位, 测量温度 20 °C。

2 结果与讨论

2.1 电源模式对微弧氧化膜层蛇纹石含量的影响

图 2 为双向恒压模式、单向恒压模式和单向恒流模式下在添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒的电解液中制得的微弧氧化膜层表面形貌。从图中可以看到: 相比于双向恒压模式下制得的微弧氧化膜层, 单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层表面微孔数量减少孔径增大, 并且膜层表面粘附着大量颗粒 (如图 2(b)(c) 中箭头所示)。

图 3 为上述 3 种模式下制得的微弧氧化膜层对应的能谱图。从图中可以发现单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层能谱图中, Mg 和 Si 元素的质量分数明显高于双向恒压模式下制得的微弧氧化膜层。Mg 和 Si 元素均为蛇纹

石的特征元素, 结合在图2中观测到的试验现象, 猜想单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层表面粘附的颗粒即为蛇纹石颗粒。为此, 对其中单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层进行局部能谱分析以验证上述猜想, 分别选取微弧氧化膜层、微孔及粘附在膜层表面的颗粒3个区域(分别如图4(a)(b)(c)中箭头所示的谱图1、

2和3区域)进行能谱分析, 其结果如图5所示。

从图5中可以发现: 相比微弧氧化膜层区域(图5(a))和微孔区域(图5(b)), 粘附在膜层表面的颗粒区域(图5(c))的Al元素质量分数明显减少, 而Mg和Si元素的质量分数明显增加, 并且颗粒区域的主要元素组成为Na、O、Mg、Si和P元素。因此粘附在微弧氧化膜层表面的颗粒是经

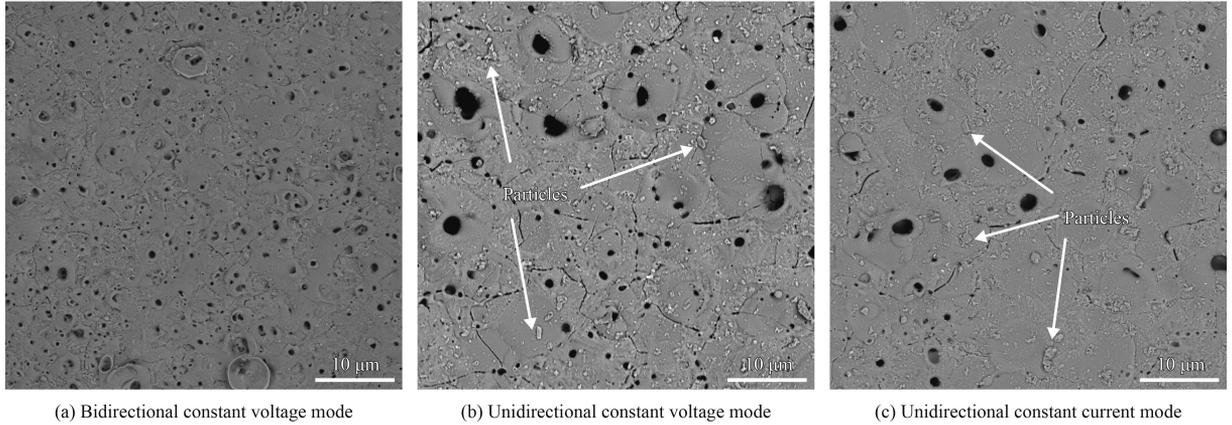


图2 不同电源模式下添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of MAO coatings prepared with 10 g/L serpentine micro-nano particles under different modes

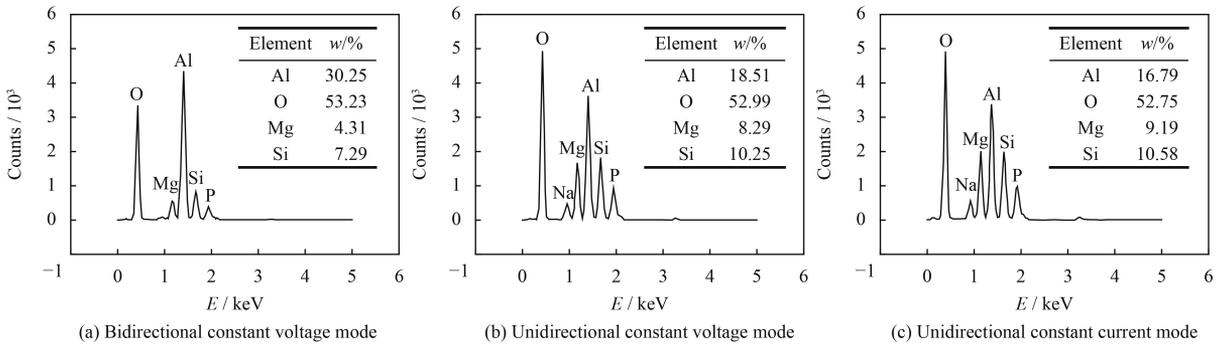


图3 不同电源模式下添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层的能谱

Fig.3 EDS of MAO coatings prepared with 10 g/L serpentine micro-nano particles under different modes

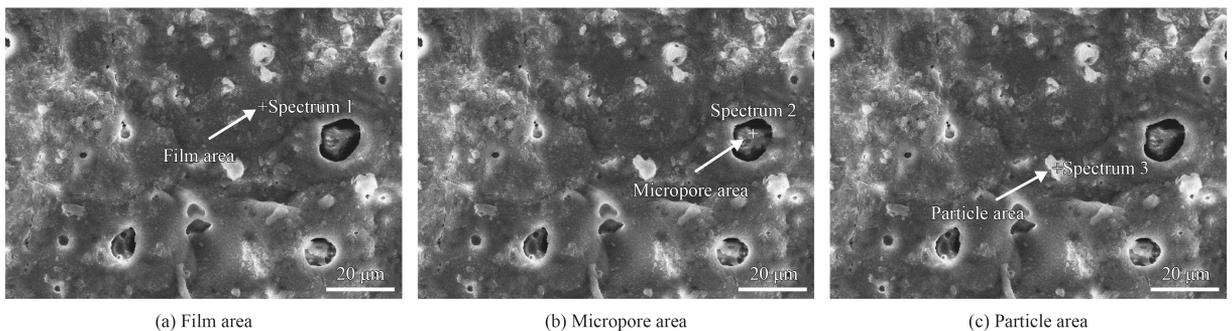


图4 单向恒流模式下添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层局部能谱分析区域

Fig.4 Analysis areas of local EDS of MAO coatings prepared with 10 g/L serpentine micro-nano particles under unidirectional constant current mode

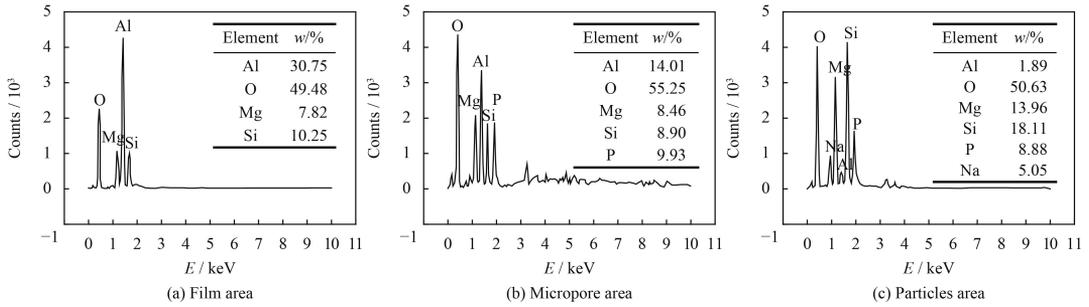


图5 单向恒流模式下添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层的局部能谱

Fig.5 Local EDS of MAO coating prepared with 10 g/L serpentine micro-nano particles under unidirectional constant current mode

(NaPO_3)₆ 分散和修饰的蛇纹石微纳米颗粒。

通过 EDS 定量分析 3 种模式下在未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒的电解液中制得的微弧氧化膜层中 Mg 元素含量如图 6 所示。从图中可以发现：未添加蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层中 Mg 元素的质量分数均小于 0.5%，而添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒在双向恒压、单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层中的 Mg 元素的质量分数分别为 4.31%、8.29% 和 9.19%。Mg 元素为蛇纹石的特征元素，铝合金基体中只含有微量的 Mg 元素，因此试验过程中 Mg 元素的主要来源是电解液中添加的蛇纹石微纳米颗粒。结合在单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层中 Mg 和 Si 元素含量同时升高的现象，说明相比双向恒压模式，单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层的蛇纹石含量 (Mg 元素质量分数) 分别提高了 92% 和 113%。

试验采用的电解液成分为 Na_2SiO_3 : 10 g/L, (NaPO_3)₆: 30 g/L, KOH: 5 g/L, PH 值为 14。蛇纹石粉体在蒸馏水中会溶出 OH^- ，导致蛇纹石表

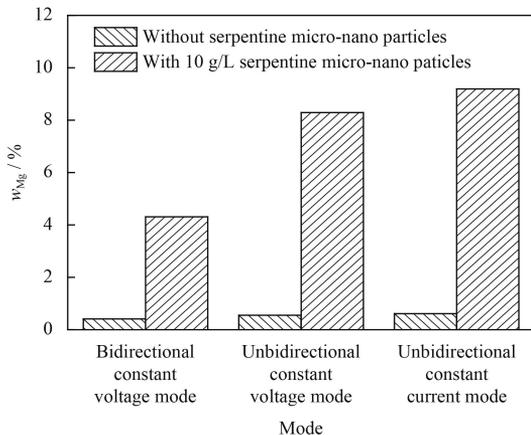


图6 不同电源模式下微弧氧化膜层中 Mg 元素含量

Fig.6 Mg content in MAO coatings under different modes

面正电荷增强，等电点 PH 值约为 11.3^[17]。六偏磷酸钠对蛇纹石具有良好的分散作用，蛇纹石微纳米颗粒表面的 Mg^{2+} 会与六偏磷酸钠分子中的 P=O 和 P-O 键发生键合形成聚磷酸镁盐^[18]，使得在大部分的 PH 值范围内蛇纹石表面 Zeta 电位为负。通过 Nanozs90 粒径分析仪测得试验电解液中蛇纹石微纳米颗粒的表面 Zeta 电位为 -30 mV。在双向恒压模式下，试样和电解槽之间既存在正向脉冲也存在负向脉冲，正向脉冲作用时电解液中的蛇纹石微纳米颗粒朝着试样表面移动，而负向脉冲作用时电解液中的蛇纹石微纳米颗粒朝着相反方向移动。而单向恒压和单向恒流模式下作用在试样和电解槽之间的均为正向脉冲，脉冲作用时电解液中的蛇纹石微纳米颗粒均朝着试样表面移动。对比在 3 种模式下制得的微弧氧化膜层中 Mg 元素含量情况，说明试验过程中的负向电压抑制了蛇纹石微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中。分析认为试样与电解槽之间的电场对微纳米颗粒的电泳效应对微弧氧化膜层中蛇纹石微纳米颗粒的复合效果具有明显影响。

单向恒压模式下，整个试验过程中电压保持恒定。随着微弧氧化反应的进行膜层厚度不断增加，膜层击穿变得困难，微弧放电只发生在膜层较薄的地方，并且放电通道持续放电不再变化。微弧氧化过程中的电流逐渐减小，直至反应停止。制得的微弧氧化膜层孔径较大，粗糙度较高。在单向恒流模式下，整个试验过程中电流保持恒定。随着微弧氧化反应的进行膜层厚度不断增加，击穿膜层需要更高的电压，因此微弧氧化过程中的电压不断增加以维持恒定的电流，反应持续进行。因此单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层厚度均匀，粗糙度较低。从图 2 中给出的不

同电源模式下微弧氧化膜层的表面形貌中也可以发现, 相比单向恒压模式, 单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层表面裂纹明显减少, 微孔孔径也有所减小。因此, 单向恒流模式是制备蛇纹石微纳米颗粒复合微弧氧化膜层的最佳模式。

2.2 电流、频率及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度对微弧氧化膜层中蛇纹石含量的影响

为进一步探究微弧氧化膜层中蛇纹石含量的影响因素及影响规律, 在单向恒流模式下进行正交试验, 正交试验设计及结果分析如表4所示。

对表4中的正交试验结果进行直观分析, 得

表4 单向恒流模式下正交试验设计及结果分析

Table 4 Design of the orthogonal experiment and analysis of the results under unidirectional constant current mode

Test	Current / A	Frequency / Hz	Serpentine concentration / (g·L ⁻¹)	Mass fraction of Mg / %
1	4	500	2.5	3.32
2	4	1 000	5	4.19
3	4	1 500	7.5	5.25
4	4	2 000	10	6.45
5	8	1 000	10	9.05
6	8	500	7.5	7.94
7	8	2 000	5	4.36
8	8	1 500	2.5	2.49
9	12	1 500	5	5.14
10	12	2 000	2.5	2.94
11	12	500	10	10.30
12	12	1 000	7.5	7.77
13	16	2 000	7.5	8.44
14	16	1 500	10	11.21
15	16	1 000	2.5	3.31
16	16	500	5	6.22
K1	19.21	27.78	12.06	
K2	23.84	24.32	19.91	
K3	26.15	24.09	29.40	
K4	29.18	22.19	37.01	
k1	4.803	6.945	3.015	
k2	5.960	6.080	4.978	
k3	6.538	6.022	7.350	
k4	7.295	5.547	9.253	
R	2.492	1.398	6.238	
F	5.684	1.744	38.2051	
P	<0.05	>0.10	<0.01	

$F_{0.10}(3, 3)=3.290$, $F_{0.05}(3, 3)=4.760$, $F_{0.01}(3, 3)=9.780$

到单向恒流模式下微弧氧化膜层中 Mg 元素含量随电流、频率及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度变化曲线, 如图7所示。从图中可知: 在单向恒流模式下, 微弧氧化膜层中的 Mg 元素质量分数与电流、频率及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度存在良好的线性关系, 并且随着电流的增加而增加, 随频率的增加而降低, 随电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度的增加而增加。

增加电流会增加阳极和阴极之间的电场强度, 电解液中的蛇纹石微纳米颗粒受到的电场力增大, 更容易移动到试样表面复合到微弧氧化膜层中。因此随着电流的增加, 微弧氧化膜层中的蛇纹石含量增加。频率主要影响微弧氧化膜层表面孔隙率和孔径的大小, 随着频率的增加, 单个脉冲内有效电压作用的时间减小^[19], 微弧氧化反应剧烈程度降低, 在微弧氧化过程中形成的微孔孔径减小且产生的熔融物量减少, 不利于蛇纹石微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中。随着电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度的增加, 微纳米颗粒接触到试样表面熔融态的氧化物机率增大, 被困和粘合在熔融池的蛇纹石微纳米颗粒增多, 因此复合到微弧氧化膜层中的蛇纹石含量增加。

通过表4可知: 电流、频率及电解液中蛇纹石微纳米颗粒列的 R 值分别为 2.492、1.398、6.238, P 值分别为 <0.05、>0.10、<0.01, 由此可得各因素对微弧氧化膜层中蛇纹石含量影响的显著性由大到小依次为: 电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度 > 电流 > 频率。并且频率对微弧氧化膜层中

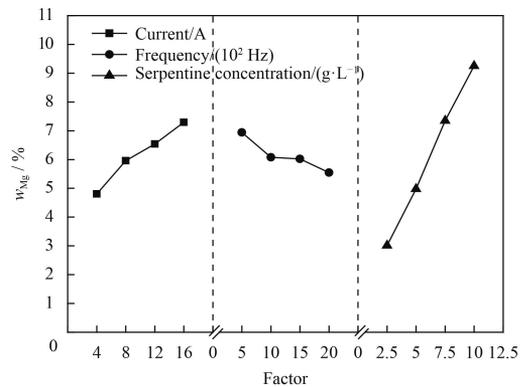


图7 微弧氧化膜层中 Mg 元素含量随电流、频率及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度的变化曲线

Fig.7 Change curves of the content of Mg element in MAO coatings varied with the current, frequency and the concentration of the serpentine micro-nano particles in the electrolyte

蛇纹石含量的影响较小, 而电流及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度对微弧氧化膜层中的蛇纹石含量影响显著。

2.3 微弧氧化膜层中蛇纹石微纳米颗粒的复合机理

图 8(a) 为蛇纹石粉体放大 5 000 倍的 SEM 形貌。从图中可以看到蛇纹石粉体粒度主要分布在 0.05~10 μm , 并且主要以长条状的形态存在。图 8(b) 为单向恒流模式下添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层放大 2 000 倍的表面形貌。从中可以看到膜层表面分布着少许呈长条样形态的微粒, 微粒与膜层接触的地方已经熔化并粘合在膜层表面。图 8(c) 为图 8(b) 中膜层放大 5 000 倍的 SEM 形貌, 对比相同放大倍数下蛇纹石微纳米颗粒的 SEM 形貌, 可以发现粘合在膜层表面的是较大颗粒的蛇纹石粉体。

在单向恒流模式下, 未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层厚度分别为 $(29.82 \pm 4.13) \mu\text{m}$ 和 $(40.71 \pm 5.61) \mu\text{m}$ 。相比未添加蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层, 添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层厚度增加了 36.5%。说明在微弧氧化试验过程中, 蛇纹石微纳米颗粒参与了成膜过程, 试样表面熔融态的氧化物使得蛇纹石微纳米颗粒粘合在膜层表面, 而后新涌出的熔融物将整个蛇纹石微纳米颗粒包裹在膜层中, 增加了微弧氧化膜层的厚度。

综合不同电源模式下的对比试验及在单向恒流模式下的正交试验结果可知: 微弧氧化试验过程中的负向电压抑制了蛇纹石微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中, 频率对微弧氧化膜层中蛇纹石

含量的影响较小, 电流及电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度对微弧氧化膜层中的蛇纹石含量影响较大。而频率主要影响微弧氧化膜层表面孔径的大小和数量, 电流主要影响试样与电解槽之间的电场强度, 电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度主要影响蛇纹石微纳米颗粒接触到试样表面熔融物几率的大小。说明微弧氧化过程中微纳米颗粒被困于微弧放电形成的孔洞现象, 对蛇纹石微纳米颗粒的复合效果影响较小。而试样与电解槽之间存在的电场对微纳米颗粒的电泳效应, 及试样表面熔融物对蛇纹石微纳米颗粒的粘合作用, 对蛇纹石微纳米颗粒的复合效果影响较大。

因此, 根据不同电源模式下的对比试验及在单向恒流模式下正交试验的结果, 结合图 7 中观测到的试验现象及添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒使得微弧氧化膜层厚度增加。可以推断出电解液中的蛇纹石微纳米颗粒复合到微弧氧化膜层中的主要机理是: 试样与电解槽之间存在的电场产生的电泳效应, 使得在电解液中呈电负性的蛇纹石微纳米颗粒移动到试样表面。试样表面熔融态的高温氧化物使得蛇纹石微纳米颗粒与熔融物接触的表面熔化而粘合在试样表面, 经电解液冷却复合到了微弧氧化膜层中。

为验证上述机理, 对在单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层进行元素面分布能谱和 XRD 分析。图 9 为未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层中元素的面分布图。对比分析未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层中的 Al、O、Si 和 Mg 元素面分

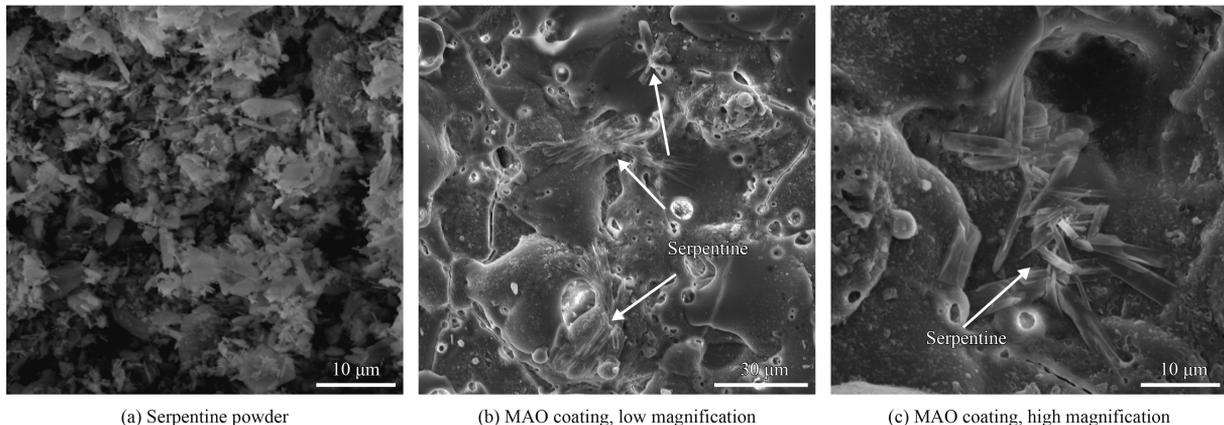


图 8 蛇纹石粉体及单向恒流模式下微弧氧化膜层的表面形貌

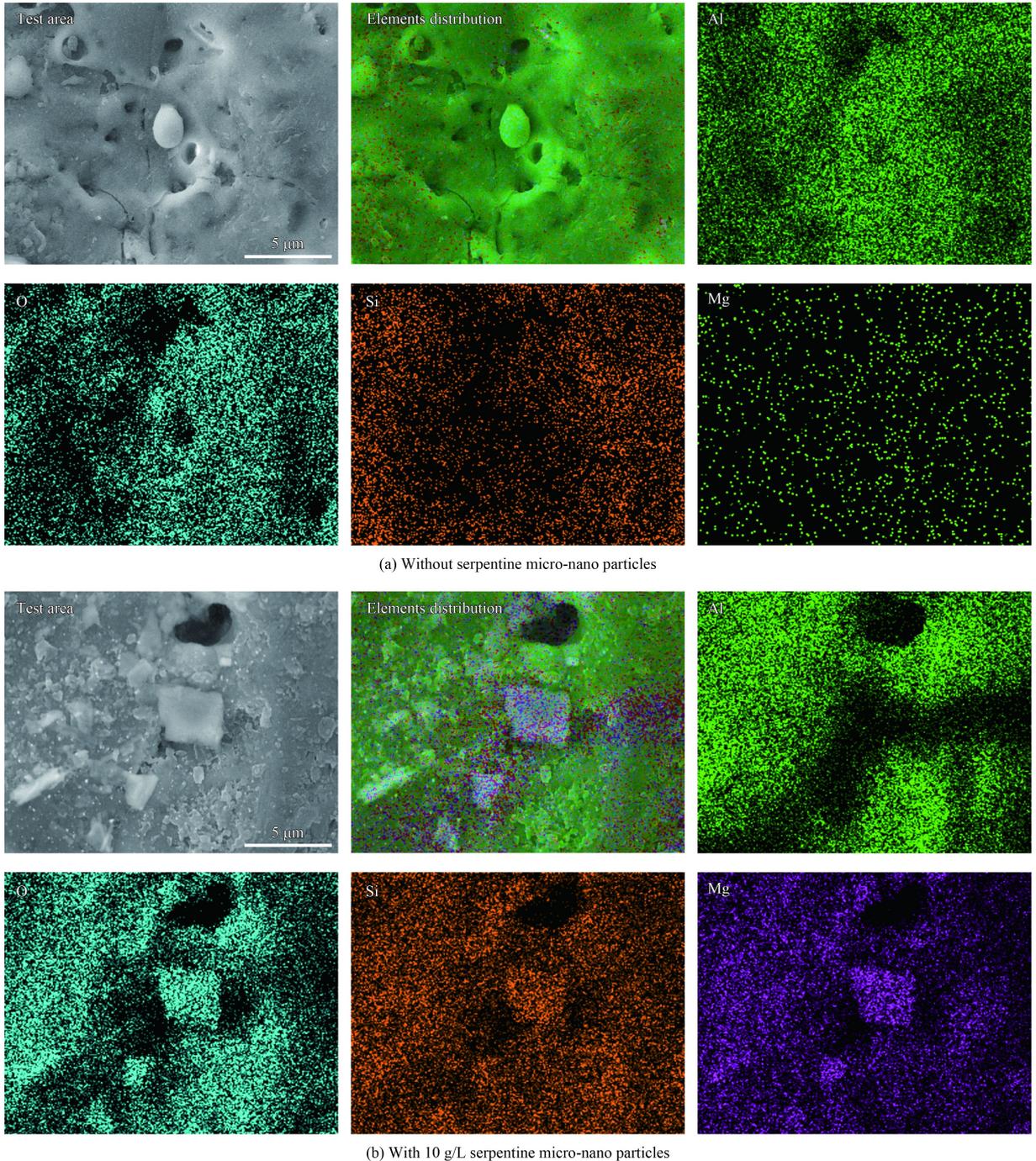


图 9 单向恒流模式下未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层的元素面分布

Fig.9 Element surface distribution of MAO coatings prepared without and with 10 g/L serpentine micro-nano particles under unidirectional constant current mode

布图, 可知: 添加蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层中 O、Si 和 Mg 元素在颗粒区域发生了集聚。而 O、Si 和 Mg 元素均为蛇纹石的特征元素, 说明粘合在微弧氧化膜层表面的颗粒即是蛇纹石微纳米颗粒。从图 9 中还可以看到蛇纹石颗粒边缘发生了熔化, 存在熔融物流淌的痕迹。对比分析未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制

得的微弧氧化膜层中 Mg 元素面分布, 可知未添加蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层中几乎不含有 Mg 元素, 而添加蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层中 Mg 元素含量较高且均匀分布。由此可以证明: 蛇纹石微纳米颗粒在复合到微弧氧化膜层中时发生了熔化, 随着微弧氧化过程中的熔融物一起铺展冷却, 均匀分布于膜层表面。

在单向恒流模式下未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层的 XRD 图谱如图 10 所示。从图中可以发现：未添加蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层的主要成分为 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 ，而添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层中出现了新的相成分： Mg_2SiO_4 和 SiO_2 。根据蛇纹石的热转变性质，即蛇纹石在 147 $^\circ\text{C}$ 时脱去吸附水，598 $^\circ\text{C}$ 时发生脱羟基反应脱去层间水，817 $^\circ\text{C}$ 时发生相变生成橄榄石（化学式： Mg_2SiO_4 ），其烧结温度为 1 200 $^\circ\text{C}$ ，耐火度约为 1 450 $^\circ\text{C}$ ^[20]。因此在微弧氧化试验过程中，铝合金表面熔融态的氧化物使得蛇纹石微纳米颗粒发生了脱羟基反应和高温相变转变生成橄榄石 Mg_2SiO_4 和 SiO_2 ，之后被电解液冷却沉积复合到微弧氧化陶瓷膜层中。再次说明试样与电解槽之间存在的电场产生的电泳效应，使得在电解液中呈电负性的蛇纹石微纳米颗粒移动到试样表面，试样表面熔融态的高温氧化物使得蛇纹石微纳米颗粒与熔融物接触的表面熔化而粘合在试样表面，经电解液冷却复合到了微弧氧化膜层中。

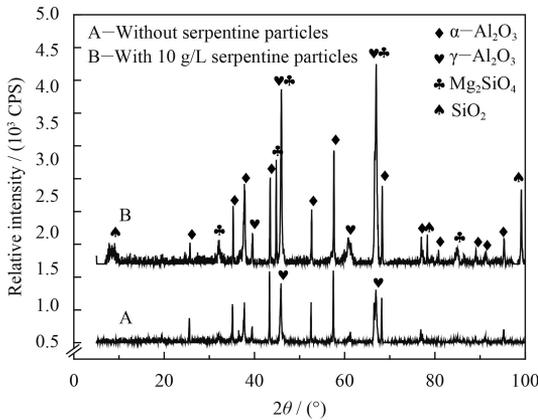


图 10 单向恒流模式下未添加和添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒制得的微弧氧化膜层的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of MAO coatings prepared without and with 10 g/L serpentine micro-nano particles under unidirectional constant current mode

3 结 论

(1) 在添加 10 g/L 蛇纹石微纳米颗粒的情况下，相比双向恒压模式下制得的微弧氧化膜层，单向恒压和单向恒流模式下制得的微弧氧化膜层蛇纹石含量分别提高了 92% 和 113%。微弧氧化试验过程中的负向电压抑制了蛇纹石微纳米颗粒

复合到微弧氧化膜层中。

(2) 在单向恒流模式下，微弧氧化膜层中蛇纹石的含量随电流的增加而增加，随频率的增加而降低，随电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度的增加而增加。各因素对微弧氧化膜层中蛇纹石含量影响的显著性由大到小依次为：电解液中蛇纹石微纳米颗粒浓度>电流>频率。

(3) 在试验过程中，试样与电解槽之间存在着由电场产生的电泳效应，使得在电解液中呈电负性的蛇纹石微纳米颗粒移动到试样表面，在接触到试样表面熔融态的高温氧化物时，蛇纹石微纳米颗粒表面熔化而粘合在试样表面，经电解液冷却后复合到了微弧氧化膜层中。

参考文献

- [1] GRYDIN O, STOLBCHENKO M, NÜRNBERGER F, et al. Influence of hot deformation on mechanical properties and microstructure of a twin-roll cast aluminium alloy EN AW-6082[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(3): 937-943.
- [2] ALIOFKHAZRAEI M, YOUSEFI M, AHANGARANI S, et al. Synthesis and properties of ceramic-based nanocomposite layer of aluminum carbide embedded with oriented carbon nanotubes[J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2151-2157.
- [3] YÜREKTÜRK Y, MUHAFFEL F, BAYDOĞAN M. Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 269(7): 83-90.
- [4] WANG P, WU T, XIAO Y T, et al. Effect of Al_2O_3 micro-powder additives on the properties of micro-arc oxidation coatings formed on 6061 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2016, 25(9): 1-5.
- [5] MORI Y, KOSHI A, LIAO J, et al. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate-silicate mixture electrolytes[J]. Corrosion Science, 2014, 88(16): 254-262.
- [6] LU X P, BLAWERT C L, ZHELUDKEVICH M, et al. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition[J]. Corrosion Science, 2015, 101(6): 201-207.
- [7] LV G H, CHEN H, GU W C, et al. Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of alumina PEO coatings[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(2): 324-328.
- [8] 索相波, 邱骥, 刘吉延. 电解液中添加纳米 SiO_2 对

- 7A52 铝合金表面微弧氧化陶瓷层生长过程及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 42-45.
- SUO X B, QIU J, LIU J Y. Effects of SiO₂ nanoparticles in electrolytes on growth process and surface properties of alumina coatings formed on 7A52 aluminium alloy by micro-arc oxidation[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(3): 42-45 (in Chinese).
- [9] ALIOFKHAZRAEI M, SABOUR A S, SHAHRABI T, et al. Abrasive wearbehavior of Si₃N₄/TiO₂ nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(7): 41-46.
- [10] SHIN K R, KIM Y S, KIM G W, et al. Effects of concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Surface Science, 2015, 347(30): 574-582.
- [11] LI H X, SONG R G, JI Z G. Effects of nano-additive TiO₂ on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 406-411.
- [12] LU X P, BLAWERT C, HUANG Y, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles[J]. Electrochim Acta, 2016, 187(1): 20-33.
- [13] MU M, LIANG J, ZHOU X, et al. One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti₆Al₄V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 214(2): 124-130.
- [14] SHIN K R, KO Y G, DONG H S. Surface characteristics of ZrO₂-containing oxide layer in titanium by plasma electrolytic oxidation in K₄P₂O₇ electrolyte[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 536(1): 226-230.
- [15] SHOKOUHFAR M, ALLAHKARAM S R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 291(13): 396-405.
- [16] LU X P, BLAWERT C, MOHEDANO M, et al. Influence of electrical parameters on particle uptake during plasma electrolytic oxidation processing of AM50 Mg alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 289(6): 179-185.
- [17] 丁鹏. 磷酸盐对蛇纹石的分散作用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- DING P. Effect of phosphates on the dispersing of serpentine[D]. Changsha: Central South University, 2011 (in Chinese).
- [18] 夏启斌, 李忠, 邱显扬, 等. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 51-54.
- XIA Q B, LI Z, QIU X Y, et al. Investigation of action mechanism between sodium hexametaphosphate and serpentine[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(2): 51-54 (in Chinese).
- [19] 葛延峰, 蒋百灵, 时惠英. 电流脉冲宽度对铝合金微弧氧化过程的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(10): 165-169.
- GE Y F, JIANG B L, SHI H Y. Effect of current pulse width on micro-arc oxidation process for aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(10): 165-169 (in Chinese).
- [20] 李合. 以蛇纹石为原料制备陶瓷涂层的实验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- LI H. Study on the preparation of ceramic-coat with the serpentine[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)