

铝合金微弧氧化磷酸盐体系电解液研究及陶瓷层分析

刘荣明, 郭锋, 娅娅

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

[摘要] 通过正交试验,以陶瓷层生长速度为主要研究指标,并结合陶瓷膜层的表观质量,对磷酸盐体系电解液配方进行了研究,确定适宜的电解液配方为:14.0 g/L $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、0.5 g/L NaOH、2.0 g/L Na_2WO_3 、2.0 g/L EDTA 二钠。微弧氧化陶瓷层基本相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,两相比比例随电解液电导率的增大而提高。陶瓷层生长速度随电解液电导率的提高而增加,但过大的电导率将使表面质量下降。

[关键词] 微弧氧化;磷酸盐体系;电解液;陶瓷层;电导率;铝合金

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0004-02

Study on Phosphate System Electrolyte for MAO and Ceramic Coating of Aluminum Alloy

LIU Rong-ming, GUO Feng, YA Ya

(School of Materials Science and Engineering, IMUT, Huhhot 010051, China)

[Abstract] To optimize the formulation of phosphate system electrolyte, taking the growth speed of ceramic coating combining with its apparent quantity as target, the orthogonal experiment was used in the research. The obtained feasible formulation is as follows: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: 14.0 g/L, NaOH: 0.5 g/L, Na_2WO_3 : 2.0 g/L, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 2.0 g/L. The ceramic coating formed by MAO is mainly composed of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases, the growth speed of ceramic coating and the phase composition ratio of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ raise with increasing conductivity of electrolyte, but the apparent quantity of ceramic coating would be worsen if conductance is excess.

[Key words] Micro-arc oxidation; Phosphate system; Electrolyte; Ceramic coating; Conductivity; Aluminum alloy

0 引言

微弧氧化所形成的氧化物陶瓷层的厚度及性能,取决于电解液的组成和浓度、电参数及工艺条件等一系列因素,其中电解液组成和浓度对成膜速度和陶瓷膜层性能具有关键性作用^[1-4]。本文通过正交试验,对铝合金微弧氧化用磷酸盐体系电解液进行了研究,对所生成的陶瓷层进行了结构分析,并且探讨了电解液组成对微弧氧化的影响机理。

1 试验方法

试验基体材料为市售的 6063 铝合金,加工制备成 50 mm × 30 mm × 1 mm 试样。依次用 400#、600#、800#、1000# 金相砂纸打磨试样至表面清洁光亮。试样经丙酮清洗后,用纯铝丝吊挂浸入电解液中,并连接到电源正极。

电解液配方的筛选采用正交试验方法。电解液含有 4 个溶

质组分,去离子水为溶剂。溶质的主要组分选择为多聚磷酸钠^[5],此外,添加钨酸钠、氢氧化钠、EDTA 二钠来保证电解液吸附放电、导电及膜层调整和溶液稳定等功能^[6]。

微弧氧化试验采用直流脉冲电源。所有试样微弧氧化的电参数和工艺条件完全相同,即正向电压 520 V,负向电压 160 V,脉冲频率 100 Hz,氧化时间 60 min,吹空气搅拌溶液。不锈钢电解槽通水冷却,氧化过程中保持电解液温度在 20 ~ 50 °C。

微弧氧化后的试样用去离子水在超声波清洗器中清洗,用电热恒温鼓风干燥箱在 60 °C 下干燥。在试样表面选取 5 个点,用数字式电涡流测厚仪测定厚度,取其平均值作为陶瓷层厚度指标,5 个点的偏差作为膜层均匀度的指标。此外,以膜层表面粗糙程度以及有无灼烧作为表观质量的定性指标。

2 试验结果与讨论

2.1 电解液配方的正交试验结果

正交试验的因素为电解液组分多聚磷酸钠、氢氧化钠和钨酸钠的质量浓度,EDTA 二钠的质量浓度在所有试验中保持 2.0 g/L 恒定。试验指标为固定时间内的陶瓷膜层厚度、陶瓷膜层均匀度和膜层的定性表观质量。各因素的水平设计和最终试验结果见表 1。

[收稿日期] 2006-12-05

[基金项目] 内蒙古自治区自然科学基金项目(200508010703)

[作者简介] 刘荣明(1982-),男,山东泰安人,在读硕士,研究方向:表面工程。

表 1 磷酸盐体系电解液微弧氧化正交试验结果

Table 1 The result of orthogonal experiment of micro-arc oxidation in phosphate electrolytes

试验号	电解液因素			试验指标		
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NaOH}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Na}_2\text{WO}_3/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	陶瓷膜层厚度/ μm	陶瓷膜厚均匀度(偏差 S)	表面质量
1	6.0(1)	0.5(1)	1.0(1)	71.8	16.3	良
2	6.0(1)	1.0(2)	2.0(2)	101.2	5.9	优
3	6.0(1)	2.0(3)	3.0(3)	121.4	11.6	差
4	10.0(2)	0.5(1)	2.0(2)	107.6	5.9	优
5	10.0(2)	1.0(2)	3.0(3)	80.6	11.6	良
6	10.0(2)	2.0(3)	1.0(1)	96.6	11.5	良
7	14.0(3)	0.5(1)	3.0(3)	121.8	5.2	优
8	14.0(3)	1.0(2)	1.0(1)	97.0	11.9	良
9	14.0(3)	2.0(3)	2.0(2)	132.8	8.6	差

直观分析表 1 的试验结果可知,在 9 组正交试验中,陶瓷膜层厚度最大的 3 组依次是 9[#]、7[#]、3[#],但 9[#]试验的试样表面严重烧蚀,与表面质量较好的 7[#]试样的对比见图 1。3[#]与 7[#]的陶瓷层厚度相差无几,但 7[#]更均匀一些。综合考虑各指标,7[#]试验所用的电解液适宜于铝合金微弧氧化。其配方为:14.0g/L $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、0.5g/L NaOH、2.0g/L Na_2WO_3 、2.0g/L EDTA 二钠。

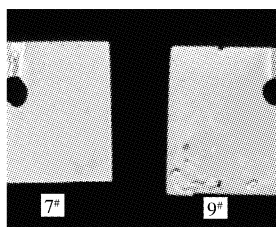


图 1 7[#]与 9[#]试样的表面对比

Figure 1 Ceramic coatings surfaces on samples 7[#] and 9[#]

2.2 陶瓷膜层的相组成

选取正交试验中成膜速度较慢的 1[#]试样、综合指标较好的 7[#]试样和成膜速度较快但表面质量较差的 9[#]试样进行了 XRD 分析,结果如图 2 所示。根据衍射结果,三个试样都形成了氧化铝陶瓷层,基本的陶瓷相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,表明试验所用电解液能够在铝合金表面通过微弧氧化原位生成陶瓷层的目的。

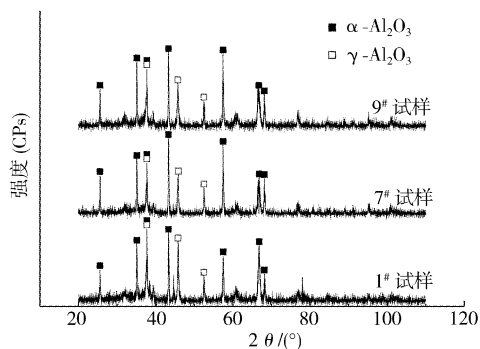


图 2 1[#]、7[#]和 9[#]试样的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of micro-arc oxide ceramic coating of samples 1[#], 7[#] and 9[#]

对两相相对质量比的分析表明, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量比依次为:1[#]试样约为 1:0.87、7[#]试样约为 1:0.52、9[#]试样约为

1:0.58。由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形成温度高于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,两相质量比的规律变化说明,7[#]和 9[#]试样的氧化反应温度高于 1[#]试样。9[#]试样两相质量比略低于 7[#]试样,可能与 9[#]试样在微弧氧化过程中反应剧烈,熔融氧化铝向外表面快速喷射并且被电解液激冷有关。

2.3 陶瓷膜层的表面形貌

图 3 分别为 1[#]和 7[#]试样的二次电子及背散射电子像,两试样的陶瓷层表面形貌有明显的差别。1[#]试样的陶瓷层表面凹凸不平,呈现粒状堆积的形貌,而且陶瓷层有比较严重的龟裂;7[#]试样的表面则平整得多,可以看到熔融氧化铝流动后的痕迹,陶瓷层基本上没有明显的龟裂。

图 3 1[#]和 7[#]试样的二次电子像和背散射电子像

Figure 3 SEM images of micro-arc oxide ceramic coatings of samples 1[#] and 7[#]

2.4 讨论

图 4 所示为 1[#]、7[#]、9[#]试样在微弧氧化过程中正向电流随时间变化的曲线,电解液配方不同,正向电流的变化不同。按照 1[#]、7[#]、9[#]的排序,曲线总体上向左上方压缩,平衡氧化阶段的开始和基本结束时间、最大电流出现的时间依次提前,最大电流值依次增加,即平衡氧化阶段逐渐集中在较窄的时间区间内完成。

对于恒压微弧氧化来讲,陶瓷膜的形成速度和最终的陶瓷层厚度取决于出现微小等离子弧所需的电压——已生成的陶瓷层在电解液中的击穿电压,电解液的导电率较高,则陶瓷膜层的击穿电压值降低^[7-8]。

表 2 给出了 3 组电解液在不同温度下实测的电导率数据,各温度下电导率由小到大的排序均为 1[#]、7[#]、9[#]。由此可以推知:随着电解液电导率的提高,在恒压微弧氧化的条件下,外加电压与击穿电压之间的差值增大,从而使微弧氧化过程正向电流变大,离子弧温度提高。其结果是提高了膜层生长的速度,缩

(下转第 31 页)

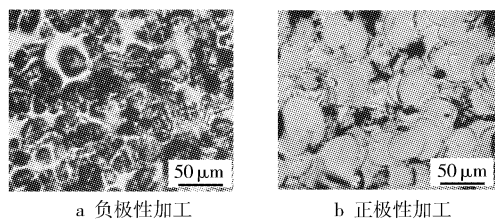


图 4 45 钢试样电火花加工表面形态

Figure 4 Micrographs of the EDMed 45 steel

到另一种材料表面。

2) 经电火花加工过的试样耐蚀性得到极大提高。将 45 钢试样在 30% 硝酸溶液中浸放 1h, 经电火花加工过的试样不腐蚀, 而未经电火花加工的试样腐蚀严重, 腐蚀掉厚度 90μm。

3) 电火花加工球铁石墨基本未脱落, 但石墨周围易产生或扩展显微裂纹。

4) 试样经电火花处理后的高硅层厚度在数微米以上, 其结合强度非常高, 进行永久变形无剥离和裂纹产生。

5) 本试验采用硅电极对试样进行正极性加工时, 当工艺参数合理, 试样可获得良好的表面质量, 达到粉末混入加工的目的。

[参 考 文 献]

- [1] 孙勇, 薛玉君, 李济顺, 等. 电沉积耐磨减摩纳米复合镀层的研究进展[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 5-8
- [2] 方景礼. 21 世纪的表面处理新技术[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 1-5

- [3] 方景礼. 21 世纪的表面处理新技术[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 1-3
- [4] 刘国洪, 匡同春, 胡松青, 等. 超声波电镀的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(3): 47-50
- [5] Shunmugam M S, Philip P K. Improvement of wear resistance by EDM with tungsten carbide P/M [J]. Wear, 1994, 171(1-2): 1-5
- [6] Toshio MORO, Akihiro GOTO, Naotake MOHRI, et al. Surface modification process by electrical discharge machining with TiC semi-sintered electrode [J]. Journal of the Japan Society for Precision Engineering, 2001, 67(1): 114-119
- [7] Lee Soo Hiong, Li XiaoPing. Study of the surface integrity of the machined workpiece in the EDM of tungsten carbide [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 139: 315-321
- [8] Mohri N, Saito N, Higashi M. A new process of finish machining on free surface by EDM methods[J]. Annals of the CIRP, 1991, 40(1): 207-210
- [9] Wong Y S, Lim L C, Iqbal Rahuman, et al. Near-mirror-finish phenomenon in EDM using powder-mixed dielectric [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 79(1-3): 30-40
- [10] 孟庆国, 孟庆鑫, 赵万生. 混粉电火花加工技术在粗加工中的应用研究[J]. 电加工与模具, 2003, (1): 14-16
- [11] Lin Yan Cheng, Yan Bing Hwa, Huang Fuang Yuan. Surface modification of Al-Zn-Mg aluminum alloy using the combined process of EDM with USM [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 115(3): 359-366

(上接第 5 页)

2.0g/L Na₂WO₃、2.0g/L EDTA 二钠。

2) 铝合金微弧氧化陶瓷膜层的基本相为 α-Al₂O₃ 和 γ-Al₂O₃, 两相比例随电解液电导率的提高而增大。

3) 陶瓷层生长速度随电解液体系电导率的提高而增加, 但当电导率超过一定限度后, 表面质量降低。

[参 考 文 献]

- [1] 贺子凯, 唐培松. 溶液体系对微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 12-13
- [2] 张欣宇, 方明, 吕江川, 等. 电解液参数对铝合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(8): 39-41
- [3] Wang Y K, Sheng L, Xiang R E, et al. Effect of additives in electrolyte on characteristic of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation [J]. Surface Engineering, 1999, 15(2): 109-111
- [4] 闫凤英, 石玉龙, 周璇. 微弧氧化电解液配方改良的初步研究[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(1): 5-7
- [5] 李建中, 邵忠财, 田彦文, 等. 不同含磷电解液在微弧氧化过程中的作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(14): 222-225
- [6] 王亚明, 蒋百灵, 郭立新, 等. 磷酸盐系溶液中钛合金微弧氧化涂层生长与组织结构[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 548-553
- [7] 张淑芬, 张先锋, 蒋百灵. 溶液电导率对镁合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护, 2004, 37(4): 7-9
- [8] 李均明, 蒋百灵, 井晓天, 等. 溶液电导率对 LY12 铝合金微弧氧化陶瓷层的生长速度和致密度的影响[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(1): 63-65

图 4 不同电解液中微弧氧化的正向电流曲线

Figure 4 Positive current curves of MAO in different electrolytes

短了平衡氧化阶段, 同时 α-Al₂O₃ 的比例提高。但过大的电导率将会造成离子弧能量的局部集中, 增大膜层被烧蚀的可能性。

表 2 电解液在不同温度下的电导率

Table 2 Conductivities of phosphate electrolytes under different temperatures

电解液	不同温度下的电导率/(×10 ³ μS·cm ⁻¹)									
	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃	50℃	55℃	60℃	
1 [#]	5.5	6.1	6.8	7.3	7.9	8.5	9.1	9.8	10.5	
7 [#]	9.9	11.1	12.3	13.4	14.6	16.7	17.5	18.5	19.8	
9 [#]	13.6	14.9	16.5	18.3	19.6	20.9	22.7	24.1	25.8	

3 结 论

1) 对于 6063 铝合金, 兼顾陶瓷膜成膜速度和膜层质量的适宜磷酸体系电解液配方为: 14.0g/L Na₅P₃O₁₀、0.5g/L NaOH、