

镁合金微弧氧化过程中局部烧蚀现象的研究

陈海涛^{1,2}, 马跃洲^{1,2}, 张昌青^{1,2}, 马凤杰^{1,2}

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

[摘要] 镁合金微弧氧化处理过程中存在一种局部烧蚀现象,一旦这种现象就会一直持续下去,很快烧蚀镁合金基体,造成处理工件报废。以镁合金 AM60B 为研究材料,分析了镁合金试样和镁合金摩托车轮毂在进行微弧氧化处理过程中出现局部烧蚀现象的形成机理,通过大量不同工艺条件下的试验和观察,发现局部烧蚀现象的形成原因是多方面的,分为诱发因素和外部影响条件,危害元素的存在和试样表面状态等是形成局部烧蚀现象的诱发因素;溶液状态、溶液成分、电压和电流密度等是形成这种现象的外部影响条件。

[关键词] 镁合金;微弧氧化;局部烧蚀;生长机理;陶瓷层

[中图分类号] TG174

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0021-04

Research on Partial Ablation of Magnesium Alloy During Micro Arc Oxidation

CHEN Hai-tao^{1,2}, MA Yue-zhou^{1,2}, ZHANG Chang-qing^{1,2}, MA Feng-jie^{1,2}

(College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

[Abstract] There is a phenomenon of partial ablation when magnesium treated by micro arc oxidation, once the phenomenon occurs, it will ablate all workpiece to dregs; make for the magnesium alloy workpiece to scrap. The mechanism of occurring partial ablation when magnesium treated by micro arc oxidation was studied, through a great deal of different technological experiments, results show that the reason of occurring partial ablation relates with impurity substance, surface status of workpiece, electrical parameters, status of electrolyte and composing of electrolyte etc. .

[Key words] Magnesium alloy; Micro arc oxidation; Partial ablation; Growth mechanism; Ceramic coating

0 引言

20 世纪 90 年代,市场的需求给镁合金的开发和应用注入了新的活力,由于结构性能优异,在那些需要减轻重量的领域,镁合金是工程塑料、铝合金和钢材富有生命力的竞争者或替代品,但是镁合金是耐腐蚀性能最差的金属之一,各种大气环境均会对镁合金产生不同程度的腐蚀作用。微弧氧化技术,又称为等离子阳极氧化技术或阳极火花沉积,是一种新兴的材料表面陶瓷化技术。该技术利用电化学方法,将材料置于电解液中,在高电压高电流的作用下,在 Al、Mg、Ti 等金属表面原位生长 1 层陶瓷薄膜。通过对工艺过程进行控制,可以使生成的陶瓷薄膜具有优异的耐磨和耐蚀性能,较高的硬度和绝缘电阻。与其它同类技术相比,膜层的综合性能有较大的提高;且工艺简单,易操作,效率高,在航空、航天、汽车、电子和机械等行业中具有巨大的推广潜力和应用前景^[1-3]。

在镁合金零件进行微弧氧化表面处理过程中,存在一种局部起大弧而烧蚀镁合金零件的现象,一旦这种局部起大弧现象发生将会烧蚀镁合金基体,造成处理工件报废。

1 现象描述

发生局部烧蚀现象区域的火花(以下简称大弧)与正常起弧状态的电火花存在明显的差异:

1) 尺寸 远大于正常起弧的微小弧光,并且是先在一个小点上开始,然后迅速长大,越来越严重。

2) 颜色 呈黄色,正常起弧的微小弧光呈白色。

3) 温度 发生局部烧蚀现象的大弧温度远远低于正常起弧的微小弧光温度,后者的温度达到 8000K 以上^[4],而前者远低于 8000K,这种温度不足以形成致密的氧化镁陶瓷膜,但温度又高于镁合金的燃点,会很快烧蚀镁合金基体。

4) 形状 宏观上呈现规则形状,主要呈现能量最小方向发展,而微观上边缘呈现不规则的锯齿状。

5) 发展方向 除了向四周发展之外,还向纵深方向发展;造成大面积、纵深方向的烧蚀、脱落。

6) 生成物 通过型号 D8 ADVANCE X 射线衍射仪观察,局部烧蚀后主要形成疏松的氢氧化镁和氧化镁的混合物,这种

[收稿日期] 2007-11-17

[基金项目] 甘肃省重大科技专项(0702GKDA024)

[作者简介] 陈海涛(1981-),男,重庆人,硕士,主要从事镁合金微弧氧化工艺的研究。

混合物与镁合金基体没有结合力,成颗粒状脱落,颜色呈灰色。

如图 1a 所示,黄色、较大的火花是局部起大弧现象,图 1b 是发生烧蚀现象后的状态。

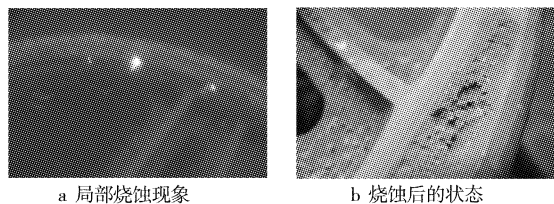


图 1 微弧氧化过程中发生的局部烧蚀现象及烧蚀后的状态

Figure 1 The phenomenon of partial ablation and the status after happened partial ablation

2 试验

2.1 试验材料及装置

所采用的试验材料为 AM60B 镁合金,其化学成分(指质量分数)分别为 5.6% ~ 6.4% Al, 0.26% ~ 0.50% Mn, Zn < 0.20%, Si < 0.05%, Cu < 0.008%, Ni < 0.001%, Fe < 0.004%, 余量为 Mg; 微弧氧化试验设备为自行研制的大功率微弧氧化电源,采用三相半控桥式晶闸管整流电路,额定容量 125KVA,正向额定输出电压和电流分别为 500V、200A,负向额定输出电压和电流分别为 250V、100A。

2.2 试验准备及试验方法

采用不同规格的镁合金试样进行试验: $\phi 25\text{mm} \times 8\text{mm}$ 、 $\phi 60\text{mm} \times 10\text{mm}$ 和天水雄风轮毂厂的镁合金摩托车轮毂等,同时对试样进行了不同的表面预处理,形成不同的表面状态,以观察不同表面状态下的微弧氧化处理现象;电解液采用比较成熟的硅酸盐体系,用蒸馏水配制;选择不同的电参数进行微弧氧化以观察不同电参数对局部烧蚀现象的影响,主要是电压的影响。

3 形成机理分析

目前有关烧蚀机理的解释是由于微弧氧化过程中局部电流密度过大造成陶瓷膜层局部熔解和脱落,同时可能发生膜下金属的部分或全部熔解^[5-7]。发生局部烧蚀现象的大弧温度远低于正常起弧的火花,正常起弧火花的温度高于 8000K,高温再加上高压会瞬间烧结镁合金表面膜层,造成表面膜层的物相转变,形成陶瓷状的氧化镁,这种陶瓷氧化镁具有很高的阻值和稳定性,一旦形成陶瓷氧化镁后火花就会熄灭,在其它的薄弱区域又会形成新的火花。但是局部起大弧区域由于其温度不高,不能烧结镁合金表面形成陶瓷状氧化镁;但其温度高于镁合金的燃点,会将镁合金基体烧蚀形成疏松的氢氧化镁和非晶态的氧化镁,同时产生大量的气体和水蒸气。

镁合金微弧氧化过程中发生局部烧蚀现象的影响因素可以分为诱发因素和外部影响条件,诱发因素主要是指危害杂质元素、工件表面状态、夹杂物和疏松等的影响;而外部条件是包括溶液配方、溶液状态、电参数、溶液温度等的影响。在一定的外部环境条件下,如果试样存在表面缺陷或者危害杂质元素含量过多,就会诱发这些有缺陷的区域发生局部烧蚀现象;一旦局部

诱发发生烧蚀现象,含杂质区域或有缺陷处的局部会很快被烧蚀掉,此时诱发因素的作用机制将不再存在,电压大小将成为主导因素,如果此时电压值维持不变或者继续增高,那么烧蚀现象就会一直持续下去,因为镁合金的燃点极低,它会持续烧蚀镁合金基体。

3.1 诱发作用机制

镁合金中的“危害元素”铁、镍、铜、钴等是局部烧蚀现象发生的诱发因素。Ni 在液态镁中的溶解度很高,在熔炼过程中极易进入镁液中,但是在固态镁合金中的固溶度很小,常与镁形成 Mg_2Ni 等金属间化合物,以网状形式分布于晶界,Cu、Co 在镁合金中的物化特性与 Ni 十分相似,与镁形成 Mg_2Cu 、 Mg_2Co ; Fe 不溶于固态镁,以金属单质形式分布于晶界,在压铸镁合金中多以 Al-Mn-Fe 化合物的形式分布在晶界。一旦晶界区存在 Mg_2Ni 、 Mg_2Cu 、 Mg_2Co ,其费米能级降低,而 Mg 晶粒的费米能级较高^[8]。

根据电子理论,在某一体系中,费米能级高的区域的电子有向费米能级低的区域流动的趋势,这是由能量最低原理决定的。如图 2 所示,如果杂质相存在于镁合金基体的边缘处,一方面杂质相的费米能级低于未含杂质相的镁基体,纯镁区域的电子向含杂质区域流动,加速 Mg^{2+} 离子的形成;同时杂质相的存在阻碍了阳极电子向阴极流动,含杂质区域瞬间聚集大量电子,造成局部电流密度过大,诱发局部烧蚀现象的发生。一旦发生局部烧蚀现象,这种作用机制将不再存在,因为杂质相处于局部很小的区域,会很快被烧蚀掉;但是此时烧蚀现象不会消失,并且呈现逐渐加重的趋势。试验表明优质镁合金原材料进行微弧氧化处理过程中发生局部烧蚀现象的几率非常低,而生产现场由于是大批量生产,在镁合金压铸成型过程中未严格控制危害元素含量,发生局部烧蚀现象的几率明显增多。

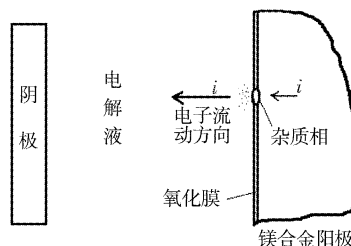


图 2 危害元素诱发局部烧蚀现象的图解模型

Figure 2 The model of impurity substances place a premium on partial ablation

镁合金是密度小质轻的金属,镁合金在挤压铸造成型或机械加工过程中,由于工艺限制可能造成镁合金工件存在一些缺陷:如表面有尖峰毛刺或者表面存在微小孔洞、微裂纹,内部有夹渣、气孔、疏松等^[9]。这些缺陷也将成为局部烧蚀现象发生的诱发因素,在外部条件的影响下或者局部电流密度过大时,就会在这些有缺陷的部位聚集过多的电流,导致局部烧蚀现象的发生,由于镁合金摩托车轮毂表面存在微小裂纹,进行微弧氧化处理后形成的局部烧蚀孔洞(见图 3),造成处理工件报废。

试验表明:工件存在疏松、夹杂物、表面有微小裂纹、毛刺时,更容易发生局部烧蚀现象;局部烧蚀现象绝大部分都发生在工件的边缘或转接处有突变的地方。使用砂纸对镁合金试样进行精心打磨后,进行微弧氧化处理的结果显示,烧蚀现象出现的

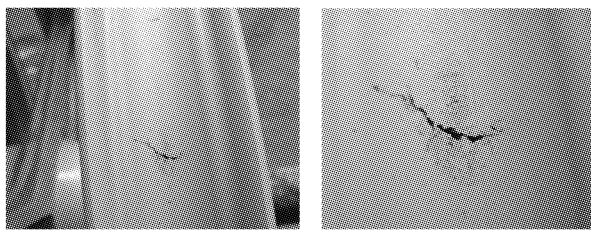


图 3 镁合金轮毂表面存在裂纹而造成的局部烧蚀孔洞

Figure 3 The partial ablation hole produced by magnesium wheel surface micro crack

几率明显减少。

3.2 电参数的影响

在恒流模式下进行微弧氧化处理时,电压大小对局部烧蚀现象有极大的影响作用,电压达到 250 ~ 270V 时,无论是小的试样还是大的摩托车轮毂都有起大弧的现象。目前微弧氧化处理都是采用恒流模式进行,通过调节电压来控制微弧氧化的进行。电压的调节是一个渐进过程,刚开始时电压维持在阳极氧化状态处理一段时间,以便让镁合金试样表面生长出一定厚度的膜层,大批量生产时这样可以降低起弧电压和提高后期微弧氧化处理的膜层生长效率;接着,再进一步调节电压到起弧状态,微弧氧化处理时电压的调节也应当分阶段进行,通过观察起弧的状态来调节电压的大小,每当弧光的数量减少时,表明此时膜层进一步增厚,能击穿的薄弱部位减少,此时应当调高电压,以便让微弧氧化继续进行。整个处理过程中电压一直在持续增加,到处理后期电压值已经很高,此时电流也会相应增加,有可能造成局部电流密度过大而出现局部烧蚀现象。另外,由于膜层的生长过程不是瞬间完成的,膜层的生长与时间是成比例关系,如果先期电压调节过快,会造成电流也相应增加过快,超过膜层正常生长所需的能量,也会造成局部电流密度过大,形成局部烧蚀现象。

如图 4 所示电压大小与烧蚀出现的几率有密切的关系,特别是在 II 区,当电压达到 180V 后,烧蚀现象发生的几率明显增加,生产过程中发生烧蚀现象时的电压值基本上都处于这个区间。而当电压达到 270V 后,烧蚀几率继续增加,试验过程中发现即使表面经过精心打磨的试样,如果电压达到 III 区,也会有烧蚀现象的发生。

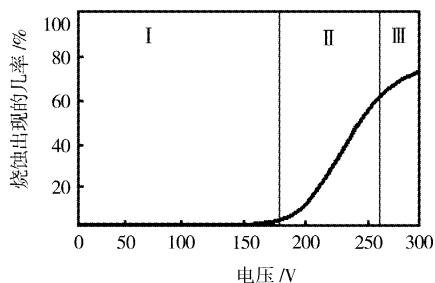


图 4 局部烧蚀现象出现的几率与电压的关系

Figure 4 Effect of voltage on partial ablation

3.3 溶液的影响

溶液为镁合金微弧氧化处理提供了环境和必要的物理化学条件,它是影响陶瓷膜层质量和起弧状态的的决定性因素。如图 5 所示,通过统计试验发现溶液浓度越大,局部烧蚀现象出现的

几率越大。

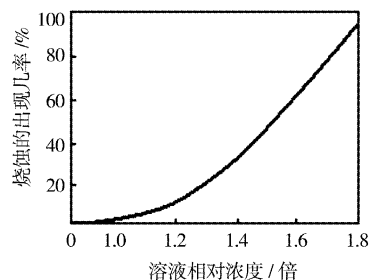


图 5 溶液相对浓度与局部烧蚀出现几率的关系曲线

Figure 5 Effect of electrolyte relative thickness on partial ablation

在硅酸盐体系电解液中,由于 SiO_3^{2-} 具有极强的吸附性,随着硅酸钠含量的增加,电压的上升速度增快,起弧时间和放电电压降低,试样表面的火花变得更均匀。但是含量过多,会使放电变得非常剧烈,出现大火花,产生大量的热,产生破坏性局部大弧现象,如表 1 所示。

表 1 硅酸钠含量与起弧电压和起弧状态的关系

Table 1 Effect of Na_2Si on appearing micro arc voltage and status

硅酸钠含量 $/(g \cdot L^{-1})$	15	17	20
起弧电压/V	130	123	118
起弧状态	火花细小、均匀,颜色呈白色	刚起弧时火花多而且密,火花颜色很暗,不易分辨	电压调至 270V 时火花严重不均,发生局部烧蚀现象

氟化钾是一种强电解质,它的加入强烈影响起弧状态和起弧电压,他们之间的关系如表 2 所示。

表 2 氟化钾含量与起弧电压和起弧状态的关系

Table 2 Effect of KF on appearing micro arc voltage and status

氟化钾含量 $/(g \cdot L^{-1})$	15	18	21
起弧电压/V	135	130	127
起弧状态	火花细小、均匀,但颜色较暗	260V 时火花大而少,火花呈黄色,反应非常剧烈	260V 时火花严重不均匀,反应非常剧烈,试验无法继续进行

另外,甘油的含量应当合适,少量加入可以稳定电解液,避免尖端放电现象和起大弧现象,使火花均匀,电压上升稳定,膜层有较好的外观。但是由于甘油较黏稠,会影响到溶液的电导率,随着甘油进一步加入,会导致起弧电压升高,明显减薄膜层^[10]。

3.4 其它影响因素

镁合金微弧氧化处理过程中溶液的温度是非常重要的工艺参数,微弧氧化设备系列中都必须配备溶液温度检测仪器和溶液散热装置,以控制溶液温度在较低的状态。溶液温度过高不但会造成微弧氧化处理过程中起弧电压增高、起弧缓慢、起弧不均等缺陷,而且会造成溶液出现飞溅,膜层也易被局部烧焦或击穿,同时高温会加快局部烧蚀的速率。试验过程中发现当溶液温度很高时,一旦发生局部烧蚀现象后,烧蚀的区域反应非常剧

烈,很快造成处理工件报废。

[参 考 文 献]

4 结 论

发生局部烧蚀现象的原因是危害杂质元素、工件表面状态、溶液状态和浓度、电参数等多方面的影响因素综合影响的结果,为了避免发生局部烧蚀现象可以采取以下措施:

1) 镁合金微弧氧化处理过程中发生局部烧蚀现象是由于存在诱发因素而导致局部电流密度过大发生严重的烧损现象,这种诱发因素很多只存在于局部很小的区域,在发生局部烧蚀现象后会很快烧蚀脱落,这时电压将成为主导因素。所以一旦发生局部烧蚀现象后可以停止处理一段时间之后再重新开始,局部烧蚀现象出现的几率明显减少。

2) 镁合金压铸成型过程中必须严格控制工艺参数,避免镁合金工件中存在气泡、夹渣等缺陷;另外,应当做好预处理工作,优良的工件表面状态可以减少发生局部烧蚀现象的几率。

3) 严格控制镁合金原材料的元素组成,将“危害元素”Fe、Ni、Cu、Co 等控制在临界值以下。

4) 电参数的设置要合适,应当随时检测电流、电压的变化情况;另外,溶液对微弧氧化陶瓷膜的质量有着决定性影响,应该严格控制溶液的浓度、温度、纯度等参数,以达到最佳的工艺条件。

5) 参数调节方面,如果采用恒流控制方式,应当分阶段调节电压,当调好电压后让工件的膜层生长到一定厚度后,再进一步调高电压,可以避免局部瞬间电流密度过大而造成烧蚀现象。

- [1] Kurze P, Krysmann W, Schneider HG. Application fields of ANOF layers and composites[J]. Cryst Res Technol, 1986,21(12):1603-1609
- [2] Nie X, Tsotsos C, Wilson A, et al. Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels[J]. Surf Coat Technol, 2001,139:135-142
- [3] 韩夏云,龙晋明. 镁及镁合金应用与表面处理现状及发展[J]. 轻金属,2003,2:48-51
- [4] 卢立红,沈德久,王玉林. 工艺参数对铸造铝-硅合金微弧氧化层特性的影响[J]. 电镀与精饰, 2001,23(1):32-35
- [5] 王平,魏晓伟. 阳极氧化中烧损行为及防止[J]. 西华大学学报, 2006,25(4):41-43
- [6] 贺子凯,唐培松. 电流密度对微弧氧化膜层厚度和硬度的影响[J]. 表面技术,2003,32(3):21-24
- [7] 蒋永峰,李均明,蒋百灵,等. 铝合金微弧氧化陶瓷层形成因素的分析[J]. 表面技术,2001,30(2):37-39
- [8] 张国英,张辉. 杂质对镁合金耐蚀性影响的电子理论研究[J]. 物理学报,2006,55(5):2439-2442
- [9] 阎峰云,张占领. 镁合金摩托车轮毂液态挤压铸造[J]. 材料工艺, 2006,(3):50-52
- [10] 郭洪飞,安茂忠. 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响[J]. 材料工程,2006,(3):29-32
- [11] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002,12(3):454-457

(上接第13页)

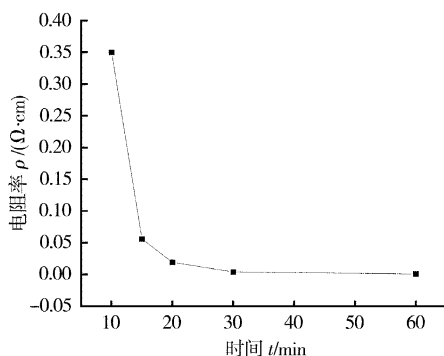


图4 体积电阻率随化学镀反应时间的变化曲线

Figure 4 The electric resistance rate cure of the Ag-coated fiber during electroless plating

且有金属光泽的有机导电纤维粉。

2) 经银活化液处理后的 PET 纤维粉无需解胶即可直接进行化学镀,化学镀过程无需加入稳定剂,反应条件温和,工艺简单,成本较低,适合工业生产,具有较大的应用价值。

3) 制得的镀银纤维粉镀层表面银的质量分数最高达到 84.81%,导电纤维室温体积电阻率最低达 $5.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,镀银后晶粒尺寸约为 0.452nm,获得纳米级的化学镀银层。

4) 较盐基胶体钯相比,银活化液处理的纤维粉化学镀银制备方法,工艺简单、成本大大降低,获得的导电性能更好。

5) 制备的导电 PET 纤维粉由于具有导电、导热、耐腐蚀、熔点高及一定的长径比等优点,具有极大的应用价值和开发前景。

[参 考 文 献]

- [1] 黄英,赵利,时刻,等. 玻璃纤维化学镀 Ni-Fe-W-P 合金的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(11):1725-1726
- [2] Yin H, Chow G M. Electroless polyol deposition of FeNi-based powders and film[J]. Journal of Material Research, 2003, 18(1):180-187
- [3] Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, et al. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures [J]. Material Science and Engineering, 2004, A381:98-103
- [4] 龚凡,王滨生. 浅谈化学镀前活化工艺的发展[J]. 应用科技, 2003, 29(3):59-60
- [5] 焦红娟,郭红霞,李永卿,等. 镀银导电纤维的制备与性能[J]. 华东理工大学学报,2006,32(2):173-176
- [6] Birks L S, Friedman H. Particle size determination from X-ray line Broadening [J]. Appl Phys, 1946,(17):687-692