

分段电压模式制备镁合金微弧氧化膜工艺研究

赵昊宇 陈伟东 刘 硕 李锦涛
(内蒙古工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 为了研究分段式加载电压对镁合金微弧氧化膜性能的影响,采用 Na₂SiO₃ 电解液体系对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化。利用扫描电镜(SEM)对氧化膜的表面和截面形貌进行观察,用涡流测厚仪、激光共聚焦显微镜及 Image J 测试了膜层的厚度、粗糙度及孔隙率,并对氧化膜的耐磨性进行了分析。结果表明,当第 1 阶段加载电压为 300 V(180 s)时,所获膜层的表面孔隙率最低,仅为 4.574%,膜层厚度为 90 μm,粗糙度为 2.72 μm。SEM 结果表明,分段式加载电压所获膜层的致密度提高,表面裂纹和孔洞减少。分段加载电压方式为 300 V(180 s)+380 V(1 620 s)时的磨损量最少,经过 200 r 的磨损后,质量损失仅为 17.2 mg,较一次性加载方式减少了 4.6 mg。

关键词 微弧氧化;氧化膜;分段电压;膜层特性

中图分类号 TQ174;TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.04.016 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:



Preparation and Behavior of Micro Arc Oxide Film on Magnesium Alloy by Voltage in Stage
Zhao Haoyu, Chen Weidong, Liu Shuo, Li Jintao
(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology)

Abstract: To analyze the effects of voltage in stage on properties of micro-arc oxidation (MAO) films with applied voltage in stage, AZ91D magnesium alloy was oxidized in Na₂SiO₃ electrolyte system. The surface and section morphology of the oxide film were observed by scanning electron microscope(SEM). The thickness, roughness and porosity of the films were measured by eddy current thickness gauge, laser confocal microscope and Image J. The wear resistance of the films was analyzed. The results reveal that with the applied voltage of the first stage of 300 V (180 s), the porosity of the film is only 4.574%, with the thickness of the film of 90 μm, and the roughness of 2.72 μm. SEM results show that the density of the film is increased and the cracks and holes in film surface are reduced. When the applied voltage is 300 V (180 s) +380 V(1 620 s), the wear rate reach the minimum value, and mass loss is only 17.2 mg with 200 r wear and 4.6 mg less than that of one-time applied.

Key Words: Micro Arc Oxidation, Oxide Film, Voltage in Stage, Characteristics of Film

微弧氧化可以在 Al、Mg、Ti 及 Zr 等轻金属表面原位形成一层氧化膜^[1-4],提升基体合金的耐磨性、耐蚀性等,被广泛地应用于医疗、航空、船舶等领域^[5-8]。

微弧氧化过程中,随着电压升高,试样表面形成钝化膜,当电压达到可以破坏该膜层时即开始放电击穿,熔融的基体金属遇到电解液发生反应并冷却凝固形成新的膜层。由于高温熔体几乎是瞬间凝固,因此会在膜层的表面形成大量裂纹和熔体通过的通道。这些位置又成为下一次击穿的薄弱处,使得膜层不断生长。因此放电击穿的强度、位置及其均匀性都会影响膜层的应力分布和释放,进而影响膜层的品质和性能。针对这一问

题,常用的措施是改变电源参数和电解液组成^[9-11]。

目前微弧氧化电源常用的方法为恒电压法,在恒压模式下,电流被动改变,而这种能量的变化又决定了微弧放电的过程及表面微孔的结构。因此,采用分段式电参数控制电弧的放电击穿能量,能够控制内部应力,减少裂纹的产生^[12-13]。目前常用的一次性升压加载方式由于大电弧集中在某一区域放电,常常导致膜层的部分区域较薄,部分区域很厚。基于此,本研究在 AZ91D 镁合金表面进行微弧氧化处理,通过控制电压的加载方式,控制放电击穿的过程,对比不同电压加载方式对膜层的形貌及耐磨性的影响,以期获得适宜的处理工艺,

收稿日期:2022-06-16;修改稿收到日期:2022-08-13
基金项目:内蒙古工业大学大学生创新创业训练计划资助项目(20220433001)
第一作者简介:赵昊宇,男,2001 年出生,本科,呼和浩特(010051),E-mail:995175719@qq.com
通信作者:陈伟东,男,1979 年出生,教授,呼和浩特(010051),E-mail: weidongch@163.com
引用格式:赵昊宇,陈伟东,刘硕,等. 分段电压模式制备镁合金微弧氧化膜工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(4):514-518.
ZHAO H Y, CHEN W D, LIU S, et al. Preparation and behavior of micro arc oxide film on magnesium alloy by voltage in stage[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(4):514-518.

为微弧氧化的技术开发和实际应用提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

微弧氧化基体合金为 AZ91D 镁合金,线切割为 30 mm×20 mm×3 mm 的片状试样,经 800~2000 号砂纸逐级打磨并进行超声清洗。选用的电解液为硅酸盐体系:Na₂SiO₃(12.0 g/L)+NaOH(2.0 g/L)+Na₂EDTA(2.0 g/L)+ZrO₂(0.5 g/L)。电解液通过冷却循环水保持在 20~25 ℃ 之间。微弧氧化电压的加载方式通过 T-30B 型微弧氧化电源设置为两段加载,设定 30 s 升至第 1 阶段设定电压值,第 1 阶段电压的选择以高于起弧电压(270 V)的正向电压值为起点,分别选用正向电压为 270、280、290 及 300 V 作为第 1 阶段加载电压值,加载时间为 300 s。停留时间选择以一次性加载电压处理时电流下降至最小值所用时间(100 s)为依据。设定第 1 阶段电压为 300 V 后,加载时间选择 60、180 及 300 s,总氧化处理时间为 1 800 s,具体见表 1。电流变化通过电源自带程序每秒记录一次。

表 1 分段电压加载方式及试样编号

Tab.1 The specimens code and applied voltage process	
编号	正向电压/V(加载时间/s)
S ₁	0→380(1 800)
S ₂	0→270(300)→380(1 500)
S ₃	0→280(300)→380(1 500)
S ₄	0→290(300)→380(1 500)
S ₅	0→300(300)→380(1 500)
S ₆	0→300(180)→380(1 620)
S ₇	0→300(60)→380(1 740)

1.2 试验方法

用 HCC-25 型电涡流测厚仪测量微弧氧化膜厚度。用 S3400 型扫描电镜对微弧氧化膜的表面和截面形貌进行观察。用 LSM700 激光共聚焦显微分析系统测量氧化膜的粗糙度。用 Image J 软件对膜层表面形貌进行孔隙率分析计算。耐磨性能采用 DZ-322TABER 耐磨试验机,对陶瓷膜层耐磨性进行测试,压力为 2.45 N,转速为 50 r/min,每 50 r 称重 1 次,计算经过 50 r 后的质量损失,共磨损 4 次,共 200 r。

2 试验结果及讨论

2.1 正向电流的变化

图 1 为微弧氧化电压采取不同正向电压加载方式时,正向电流的变化曲线。根据其电流的变化趋势可以将微弧氧化过程中的电流变化分为两个阶段,第 1 阶段,在 0~100 s 时,正向电流达到峰值后又下降至波

谷。在 0~30 s 时随着电压从 0 到 380 V 增加,电流迅速增大至最大值,这是由于在升压阶段氧化膜开始形成,电压的升高速率远高于氧化膜电阻的增加速率,因此电流在电压作用下快速升高,随后由于氧化膜生成,电阻增加,在 380 V 恒压条件下,电流逐渐降低;第 2 阶段,100~1 800 s 时,膜层由于电压作用,在薄弱处发生放电击穿,电流上升,在此过程中,膜层不断增厚,直至微弧氧化处理结束。

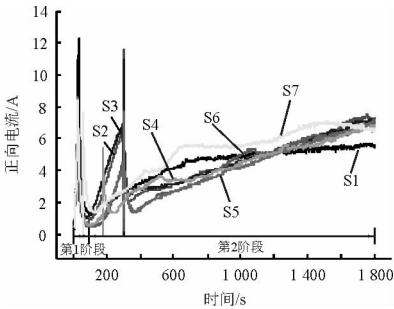


图 1 不同电压加载方式时的电流变化曲线

Fig.1 The curves of current with different applied voltage

采用分段加载电压后,可以将电流“升高-降低”的过程由 1 次改变为 2 次,通过控制电流击穿(放电能量)来控制膜层的生长,以获得较为合理的处理工艺。由图 1 可见,S₂、S₃、S₄ 及 S₅ 均为第 1 阶段停留 300 s,其表面微弧氧化过程中,在 100~300 s 时,电流第二次升高,其中又以 S₂ 和 S₃ 的电流强度更高。这是由于 S₂ 和 S₃ 第 1 阶段加载电压仅为 270 V 和 280 V,即第 1 阶段生成的膜层较薄,所以在升压的第二阶段,电阻较小,电流较高。缩短加载电压第 1 阶段的时间,如 S₅、S₆ 和 S₇ 的电流变化曲线,随着第 1 阶段停留时间缩短,由于 S₅ 的第 1 阶段加载时间最长,此时持续在薄弱位置击穿放电,尽管此时膜层厚度较厚,但电流依然较高。S₆ 缩短了这种不均匀放电的时间,初期氧化膜的生长更为均匀,所以电流较低,而 S₇ 则是在第 1 阶段电压还没有完全作用结束(<100 s 内)加载的,所以此时膜层较薄,电流也高于 S₆。

2.2 氧化膜的粗糙度及厚度

表 2 为不同电压加载工艺过程所获微弧氧化膜的厚度与粗糙度。可以看出,一次性加载电压的处理方式所获膜层的粗糙度达到 4.08 μm,采用分段加压后,膜层的粗糙度均降低,尤其是第 1 阶段处理电压值超过 290 V 后,膜层的表面粗糙度均降至 3 μm 以下。对比第 1 阶段加载电压的高低不同(试样 S₂~S₅),随着加载电压从 270 V 升高至 300 V,试样的粗糙度逐渐降低。这是由于 AZ91D 镁合金在选用电解液体系下,其起弧电压为 270 V 左右,当第 1 阶段加载电压略高于起弧电压时,微弧氧化反应仅在局部进行,获得的膜层较

薄,且不连续,第 1 阶段电压加载完毕后,继续升高电压至设定值时,膜层生长的剧烈程度降低,且优先在膜层表面薄弱的位置发生微弧放电击穿,所以所获膜层的表面粗糙度显著降低。

膜层厚度受到加载电压方式不同的影响较小,一次性升压的处理方式所获膜层最薄,这是因为尽管一次加载方式的初始阶段电压很高,对应的电流较高,但是由于氧化膜的生成,电流很快降低,表明微弧氧化膜的厚度增长主要集中于初始阶段,因此相比于分段式加载的方式,所获氧化膜更薄。分段式加载电压,即改变分段电压的值和停留时间,对膜层厚度的影响较小,主要是因为第 1 阶段处理时已经获得了较为致密的膜层,停留时间和较小幅度的改变电压,对膜层的击穿能力改变有限,膜层的生长增厚几乎停滞,而第 2 阶段的升压设置均为 380 V,所以膜层厚度的区别也不明显。

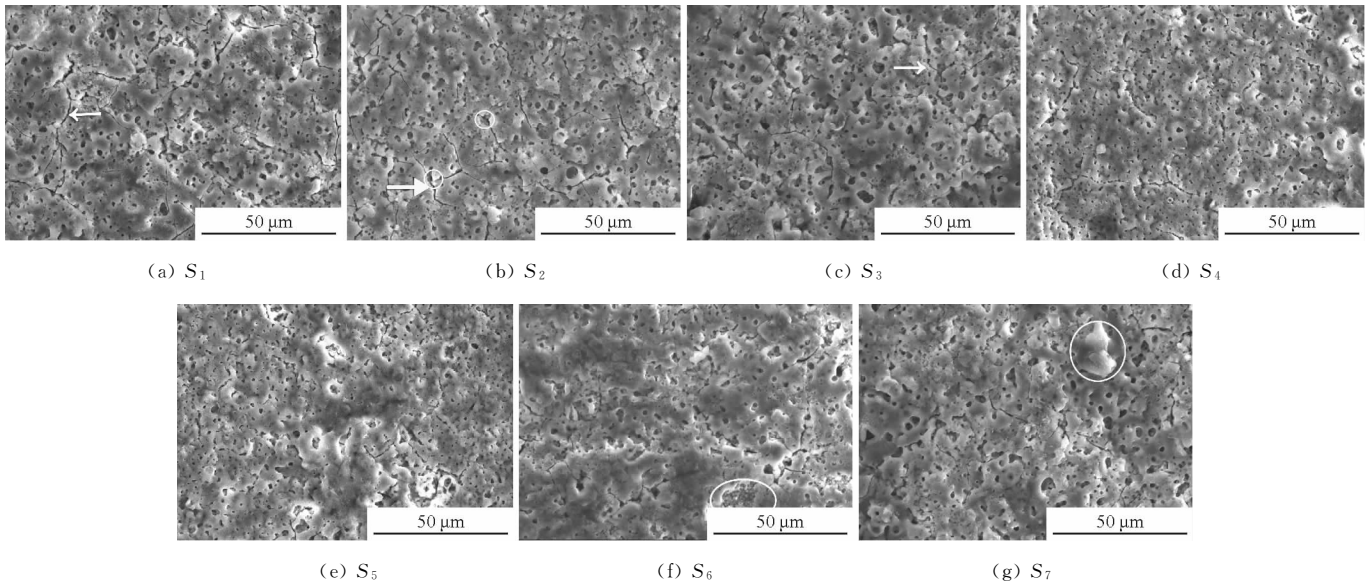


图 2 微弧氧化膜的表面形貌
Fig.2 Surface morphology of micro arc oxide film

体合金通过放电通道接触到激冷的电解液,快速冷却凝固的过程中在孔的周围形成裂纹。

电压加载方式为二次加载后,膜层表面的裂纹不贯通,孔洞的尺寸减小,但其数量增多,见图 2b 和图 2c。图 3 为微弧氧化膜的孔隙率。结合图 3 中膜层表面的孔隙率结果可知, S_3 膜层的孔隙率最大,而第 1 阶段电压为 290 V 和 300 V 时,膜层表面的孔隙率显著下降。而采用第 1 阶段加载时间较短的情况下, S_6 和 S_7 表面膜层则出现了膜层剥落和凸起的氧化物颗粒,见图 2f 和图 2g。这是由于此时膜的致密度提高,最终所获膜层是在第 1 阶段加载获得一定厚度的初期氧化膜上形成的,后期的击穿只能在局部发生,所以膜层的孔隙率小,其中 S_6 试样的膜层由于第 1 阶段放电更加均匀,孔隙率仅为 4.574 %。

表 2 微弧氧化膜的粗糙度与厚度

Tab.2 The roughness and thickness of micro arc oxide films		
编号	粗糙度/ μm	厚度/ μm
S_1	4.08	84
S_2	3.77	95
S_3	3.56	98
S_4	2.85	90
S_5	2.50	86
S_6	2.72	90
S_7	2.71	95

2.3 氧化膜的表面形貌

图 2 为不同电压加载方式所获膜层的表面形貌。一次性升压的微弧氧化反应过程剧烈,膜层表面的放电微孔较大,表面裂纹较多,见图 2a,且裂纹互相连通。由图 2b 可见,微弧氧化膜表面的裂纹大多集中于微孔的周围,这说明氧化膜形成时,随着放电击穿,熔融的基

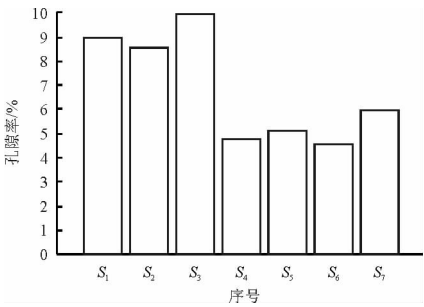


图 3 微弧氧化膜的孔隙率
Fig.3 Porosity of micro arc oxide films

2.4 氧化膜的截面形貌

图 4 为不同电压加载方式下所制备氧化膜的截面形貌。由图 4a 可见,采用一次性电压加载时,膜层内部存在较长的裂纹,且膜层的厚度分布不均匀。采用阶段

式加载后,膜层内部的裂纹长度显著减小。从图 4b 可以看出,仅局部有裂纹存在。继续提高第 1 阶段电压的加载值,从图 4c 和图 4d 可以看出, S_3 和 S_4 膜层内部的裂纹逐渐消失,仅有少量的微孔。在第 1 阶段加载电

压为 300 V 时,见图 4e、图 4f 及图 4g,由于微弧氧化初期膜层生长更为均匀,氧化膜内部的结构最为致密,和基体结合处呈现均匀的锯齿交错状,这有利于膜层和基体结合力的提高。

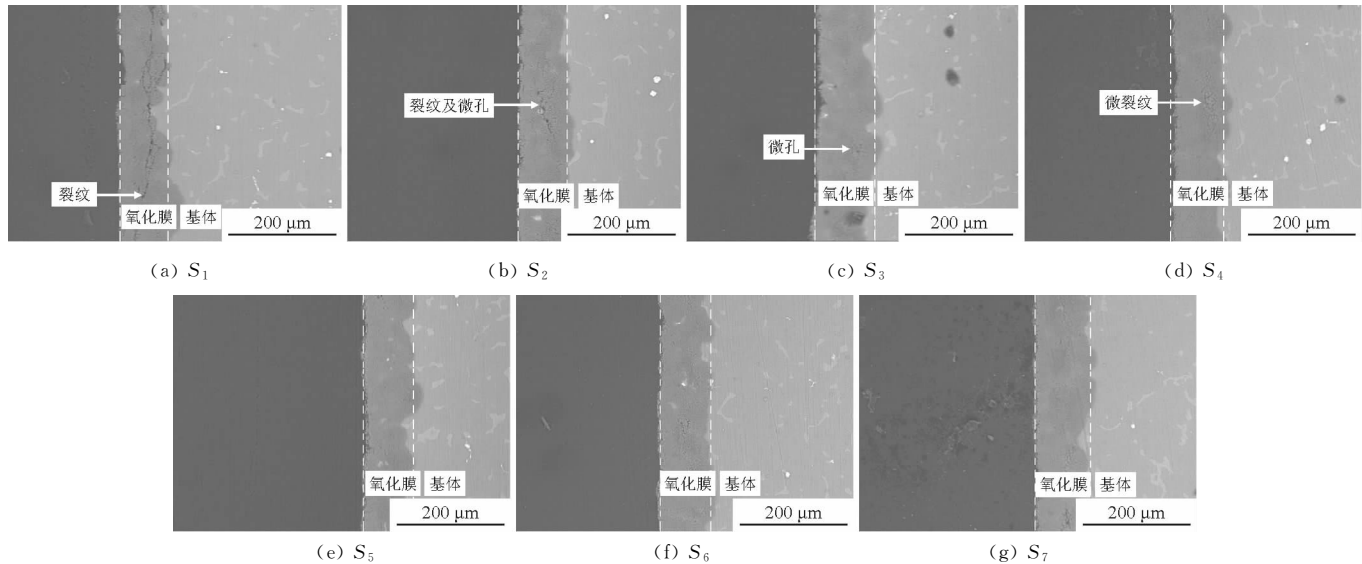


图 4 微弧氧化膜的截面形貌
Fig.4 Cross section morphology of micro arc oxide films

2.5 氧化膜的耐磨性

图 5 为对不同氧化膜进行 200 r 磨损后的质量损失。可以看出,采用阶段式加载电压和一次性加载电压方式对膜层在同等条件下磨损时的质量损失呈现出显著的不同,其中一次性加载电压时,由于所获得的膜层较为疏松,表面孔隙和裂纹较多,因此在接触到磨损磨头时更容易剥落,表现为磨损量较大。此外,不同膜层磨损量变化有相同的趋势,即磨损前期的磨损量较大(前 50 r),这是因为磨损进行的初始阶段,氧化膜表面的凸起和疏松层更容易被磨掉,而磨损后期,由于氧化膜内部相对外表面更为致密,磨损量下降。但采用一次性加载电压时,在磨损 100 r 后,磨损量仍较大,这表明其膜层内部也较疏松,和图 4a 中的结果相一致。阶段式加载电压试样表面的氧化膜中,由于膜层生长更为均匀, S_6 表面制备的膜层的磨损量最少,经过 200 r 的磨损后,质量损失仅为 17.2 mg,较 S_1 减少了 4.6 mg,表

现出较优异的耐磨性。

3 结 论

- (1)AD91D 镁合金分段式加载电压所获膜层的致密度提高,表面裂纹和孔洞减少。
- (2)AD91D 镁合金微弧氧化过程中,当加载电压方式采用第 1 阶段加载电压为 300 V,加载时间为 180 s 时,所获膜层的表面孔隙率最低,仅为 4.574%,膜层厚度为 90 μm ,粗糙度为 2.72 μm 。
- (3)AD91D 镁合金微弧氧化过程中采用一次性加载电压时,在磨损 100 r 后,磨损量仍较大。阶段式加载电压试样 S_6 的磨损量最少,经过 200 r 的磨损后,质量损失仅为 17.2 mg,较 S_1 减少了 4.6 mg。
- (4)AD91D 镁合金微弧氧化过程中,对比不同电压加载方式所制备氧化膜的性能和特征,采用分段式电压加载:300 V 加载 180 s+380 V 加载 1 620 s 工艺制备的氧化膜在生成初期放电更加均匀,膜层的综合性能最佳。

参 考 文 献

[1] 樊志斌, 阎峰云, 邵敬涛, 等. 基于微弧氧化技术的复合涂层的研究现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(1): 66-70.
[2] YAO W H, WU L, WANG J F, et al. Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 118: 158-180.
[3] JIN S Y, MA X C, WU R Z, et al. Advances in micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloys[J]. Applied Surface Science Advances, 2022(8): 1-20.

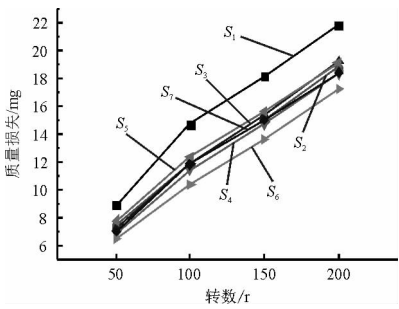


图 5 微弧氧化膜磨损质量损失

Fig.5 Mass loss of micro arc oxide films

Ce 对汽车用 Al-Mg-Si-Cu 合金时效析出行为的影响

李美玉¹ 刘学辉¹ 余海东^{2,3} 李 勇^{2,3} 王 娟^{2,3} 刘子梁^{2,3}

[1.广东兴发铝业(江西)有限公司;2.江西理工大学材料冶金化学学部;3.赣州市先进金属及功能材料重点实验室]

摘 要 采用扫描电镜、透射电镜、拉伸试验机、显微硬度测试和能谱分析仪研究了不同 Ce 含量的 Al-Mg-Si-Cu 合金的时效析出行为。结果表明,在 Al-Mg-Si-Cu 合金中加入 Ce,产生了新的析出相(CeAlSi),细化了 Al(Fe,Mn)Si 相。时效析出阶段,Al-Mg-Si 系合金的析出序列为过饱和固溶体-Mg/Si 原子团簇→G.P.区的形成→针状的 β'' 相→短棒状的 β' 相→板条状的 β 相或者 Q' 相。添加稀土 Ce 后,Mg/Si 原子团簇和 G.P.区更加细小和均匀,同时针状的 β'' 相更加细小。Al-Mg-Si-Cu-0.2Ce 合金的抗拉强度达到 412 MPa,Al-Mg-Si-Cu-0.4Ce 合金的抗拉强度达到 400 MPa,分别比 Al-Mg-Si-Cu 合金的抗拉强度提高了 11.4% 和 8%。

关键词 Ce;Al-Mg-Si-Cu 合金;时效析出;抗拉强度

中图分类号 TG146.21;TG115.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.04.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Influence of Ce on Precipitation Behavior of Al-Mg-Si-Cu Alloys for Automotive Application

Li Meiyu¹,Liu Xuehui¹,Yu Haidong^{2,3},Li Yong^{2,3},Wang Juan^{2,3},Liu Ziliang^{2,3}

[1. Guangdong Xingfa Aluminum(Jiangxi) Co., Ltd.; 2. Faculty of Materials Metallurgical Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology; 3. Ganzhou Key Laboratory of Advanced Metals and Functional Materials]

Abstract: The aging precipitation behaviors of Al-Mg-Si-Cu alloys with different Ce contents were investigated by SEM, TEM, tensile testing machine, microhardness test and EDS. The results indicate that a new precipitation phase(CeAlSi) is formed after Ce addition, refining the Al(Fe, Mn)Si phase. In the precipitation stage of aging, the precipitation sequence of Al-Mg-Si alloys is supersaturated solid solution-Mg/Si atomic clusters→formation of G.P. region→needle-shaped β'' phase→short rod-shaped β' phase→lath-shaped β phase or Q' phase. After rare earth Ce addition, the Mg/Si atomic clusters and G.P. regions are finer and more uniform, and the needle-like β'' phase is finer. The tensile strength of Al-Mg-Si-Cu-0.2Ce and Al-Mg-Si-Cu-0.4Ce alloy reach 412 MPa and 400 MPa, which are 11.4% and 8% higher than those of Al-Mg-Si-Cu alloy, respectively.

Key Words: Ce, Al-Mg-Si-Cu Alloy, Aging Precipitation, Tensile Strength

收稿日期:2022-07-05;修改稿收到日期:2022-08-06

基金项目:江西省重点研发计划资助项目(20201BBE51009)

第一作者简介:李美玉,男,1979 年出生,高级经济师,江西宜春(336000),E-mail: 11485389785@qq.com

通信作者:李勇,男,1975 年出生,副教授,江西赣州(341000),E-mail: liyong0248@163.com

引用格式:李美玉,刘学辉,余海东,等. Ce 对汽车用 Al-Mg-Si-Cu 合金时效析出行为的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(4):518-523.

LI M Y,LIU X H,YU H D, et al. Influence of Ce on precipitation behavior of Al-Mg-Si-Cu alloys for automotive application[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(4):518-523.

[4] 王文川,杨晓禹,徐宏,等. 高稀土镁合金微弧氧化工艺参数的优化[J].特种铸造及有色合金,2015,35(12):1336-1339.

[5] 张菊梅,王凯,段鑫,等. LA103Z 镁锂合金微弧氧化膜层微观组织及腐蚀行为[J].特种铸造及有色合金,2020,40(5):474-480.

[6] 王兴平,廖斌钊,关浩浩,等. 铝表面微弧氧化膜 1 000~1 200 ℃ 高温蒸气氧化行为研究[J]. 表面技术,2021,50(6):23-31.

[7] LI S J, YAN S F, CHEN W D, et al. Effect of cerium content on hydrogen resistance of ZrH1.8 MAO coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(3):793-799.

[8] ZHANG F, GUI M, LI Q. Fretting wear behavior of microarc oxidation coating fabricated on AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Tribology, 2022, 144:1-12.

[9] 余国庆,景然,王国迪,等.MAO 电压对 TC4 合金氧化膜层摩擦磨

损性能的影响[J].金属热处理,2021,46(1):126-130.

[10] 呼丹,陶路路,高广睿,等.电压对 Zr-4 合金 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-(NaPO}_3)_6\text{-K}_2\text{ZrF}_6$ 体系微弧氧化膜性能的影响[J]. 电镀与涂饰,2021,40(17):1352-1358.

[11] 赵华星,孙晓峰,宋巍,等.添加剂在铝合金微弧氧化中的应用综述[J]. 材料保护,2022,55(1):187-192.

[12] LÜ K, GUO B Q, ZHANG Y P, et al. Study on micro arc oxidation coating based on Ti-5Al-1V-1Sn-1Zr-0.8Mo alloy with applied voltage in stages[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(8):2474-2479.

[13] 杨少辉,闫淑芳,李世江,等.阶段占空比对 ZrH1.8 表面微弧氧化陶瓷层性能的影响[J].无机材料学报,2020,35(10):1112-1116.

(编辑:张正贺)