

7075 铝合金微等离子体氧化硼酸盐体系电解液配方的优化

苗景国^{1,2}, 陈秋荣^{2,3}, 郝康达⁴, 卫中领²

(1. 嘉兴南洋职业技术学院 机电工程系, 嘉兴 314003; 2. 中国科学院嘉兴轻合金技术工程中心, 嘉兴 314006;
3. 嘉兴中科亚美合金技术有限责任公司, 嘉兴 314006; 4. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081)

[摘要] 利用微等离子体氧化技术, 在 7075 铝合金表面原位生成了陶瓷层。采用正交实验法确定了在硼酸盐体系中进行微等离子体氧化的最佳电解液配方, 通过 SEM 及 XRD 分析了陶瓷层的形貌及相组成。结果表明: 陶瓷层硬度可达到 812HV0.1; 陶瓷层表面形貌均匀, 膜层致密, 主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。

[关键词] 微等离子体氧化; 陶瓷层; 电解液配方; 形貌

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0097-03

Electrolyte Recipe Optimizing of Micro Plasma Oxidation in Borate System on Aluminum Alloy 7075

MIAO Jing-guo^{1,2}, CHEN Qiu-rong^{2,3}, HAO Kang-da⁴, WEI Zhong-ling²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Jiaxing Nanyang Vocational Technology College, Jiaxing 314003, China; 2. Jiaxing Light Alloys Technology and Engineering Centre, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing 314006, China; 3. Jiaxing Zhongke Asia Magnesium Technology Co., Ltd., Jiaxing 314006, China; 4. Materials and Metallurgy College, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

[Abstract] Applying the technology of micro plasma oxide to form ceramic layer in situ on aluminum alloy 7075. The optimum electrolyte recipe of micro plasma oxidation on aluminum alloy 7075 in borate system was optimized by orthogonal experiment, the morphology and the phase composition of the ceramic layer were analyzed by SEM and XRD. Results show that the hardness of ceramic layer reaches 812HV0.1; The surface morphology of ceramic layer is homogeneous, ceramic layer is composed of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ primarily and it is very compact.

[Key words] micro plasma oxidation; ceramic layer; electrolyte recipe; morphology

微等离子体氧化是一种快速有效的铝合金表面处理方 法, 它是将预处理金属或其合金置于电解液中, 通过高电压及大电流的作用, 在阳极金属表面形成微区弧光放电, 利用微区的瞬间高温, 直接在金属表面原位生长陶瓷层, 从而极大提高基体材料的表面性能^[1-2], 在航空航天、汽车、电子和机械等行业中具有巨大的应用前景^[3]。

微等离子体氧化常用的电解液配方有氢氧化钠体系、铝酸盐体系、硅酸盐体系和磷酸盐体系, 再添加一些其他成分, 通过控制电参数, 可获得硬度高、耐磨损、耐腐蚀的陶瓷膜^[4], 而采用不同的电解液体系, 所制备出的陶瓷层性能各异。文中采用较不常用的硼酸盐体系, 在 7075 铝合金表面原位形成微等离子体氧化陶瓷层, 利用正交实验法优化电解液配方, 并对陶瓷层形貌及相组成进行分析。

1 实验

将 7075 铝合金加工成 20 mm×20 mm×6.5 mm 的试样, 用砂纸打磨后, 经酒精清洗, 悬挂于电解液中作阳极, 不锈钢电解槽作阴极, 试验时通入循环水并借助可调速电动搅拌器控制电解液温度在 (25±5) °C。采用 MAOI-50 微弧氧化电源, 工艺条件如下: 阳极电流密度 10 A/dm², 阴极电流密度 7 A/dm², 正占空比 15%, 负占空比 10%, 脉冲频率 300 Hz, 氧化时间 45 min。

采用三因素三水平 $L_9(3^3)$ 的正交实验法, 以电解液中 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH 及三乙醇胺的含量作为三个因素。硼酸钠作为主成膜剂, 水平值依次选取 12, 15, 18 g/L; 氢氧化钠可提高溶液的电导率, 水平值依次选取

[收稿日期] 2012-03-01; **[修回日期]** 2012-04-16

[作者简介] 苗景国 (1970—), 男, 黑龙江人, 博士, 讲师, 主要研究方向为轻金属材料的表面改性。

0.5,1.0,1.5 g/L;三乙醇胺作为抑弧剂,水平值依次选取4,6,8 mL/L。在此基础上,固定H₂O₂加入量为2 mL/L,为电解液提供充足氧源;硼酸按与氢氧化钠质量比3:1加入,以控制电解液pH在9~11之间。

采用Oualscope便携式测厚仪测陶瓷层厚度,用HXS-1000A显微硬度计测陶瓷层硬度,用TR200粗糙度仪测试样表面粗糙度。通过S-4700型扫描电镜观察陶瓷层截面及表面形貌,借助D/max-2200VPC X射线衍射仪对陶瓷层进行相组成分析。

2 结果及分析

2.1 电解液参数优化

以陶瓷层厚度、显微硬度(HV0.1)及表面粗糙度Ra作为试验指标,正交试验结果见表1。

各因素H_i,h_i,R的计算结果见表2。其中,H_i(i=1,2,3)表示某因素第i水平下对应的试验指标值之和,h_i(i=1,2,3)表示相应的算术平均值,R表示极差。

表 1 正交试验结果
Tab.1 Orthogonal experiment result

试验 编号	因素			试验指标		
	Na ₂ B ₄ O ₇ (A) /(g·L ⁻¹)	NaOH(B) /(g·L ⁻¹)	三乙醇胺(C) /(mL·L ⁻¹)	膜厚/ μ m	HV0.1	Ra/ μ m
1	12(1)	0.5(1)	4(1)	32.6	664	2.863
2	12(1)	1.0(2)	6(2)	32.9	702	2.909
3	12(1)	1.5(3)	8(3)	31.8	636	2.957
4	15(2)	0.5(1)	6(2)	33.2	748	2.893
5	15(2)	1.0(2)	8(3)	33.9	788	2.939
6	15(2)	1.5(3)	4(1)	32.9	705	3.042
7	18(3)	0.5(1)	8(3)	33.3	623	2.921
8	18(3)	1.0(2)	4(1)	34.4	706	3.024
9	18(3)	1.5(3)	6(2)	33.4	690	3.070

表 2 极差分析
Tab.2 Analysis of range

项目	陶瓷层厚度/ μ m			显微硬度 HV0.1			粗糙度/ μ m		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
H ₁	97.3	99.1	99.9	2 002	2 036	2 075	8.729	8.677	8.929
H ₂	100.0	101.2	99.5	2 241	2 196	2 140	8.874	8.872	8.872
H ₃	101.1	98.1	99.0	2 019	2 031	2 047	9.015	9.069	8.817
h ₁	32.4	33.0	33.3	667	678	692	2.910	2.892	2.976
h ₂	33.3	33.7	33.2	747	732	713	2.958	2.957	2.957
h ₃	33.7	32.7	33.0	673	677	682	3.005	3.023	2.939
R	1.3	1.0	0.3	80	65	31	0.095	0.131	0.037
主次	ABC			ABC			BAC		
优选方案	A ₃ B ₂ C ₁			A ₂ B ₂ C ₂			A ₁ B ₁ C ₃		

通过极差分析可知,三个因素对陶瓷层厚度及硬度影响的主次顺序均为A—B—C,而对粗糙度影响的主次顺序为B—A—C。从整个试验结果来看,粗糙度变化不大,故不作为主要参考。因素A对陶瓷层硬度的影响最大,而对陶瓷层厚度的影响相对较小,综合考虑选取第2水平;从陶瓷层厚度及硬度方面考虑,因素B均应选取第2水平;因素C对陶瓷层厚度及硬度的影响与因素A类似,也应选取第2水平。故最终确定的最佳配方应为A₂B₂C₂,即硼酸钠15 g/L,氢氧化钠1 g/L,三乙醇胺6 mL/L。

其它工艺参数不变,采用该优化的电解液配方制

备陶瓷膜,膜厚达34.1 μ m,显微硬度达812HV0.1,硬度较正交表中的最高值有所提高,膜层厚度也保持在较好的水平。以下对该陶瓷膜进行形貌及相组成分析。

2.2 陶瓷层形貌及相组成

从图1a中可以看出,陶瓷层表面呈“火山口”形状,凹凸不平,这主要是由于微等离子体弧形成的氧化膜在高温下瞬间熔化,并在电解液的冷却作用下凝固而不断堆积形成的;此外,陶瓷层表面有大量颗粒及孔洞,孔径在1~6 μ m之间,是微等离子体氧化时的放电通道。从图1b中可以看出,陶瓷层主要为致密层,

而疏松层及过渡层表现不明显,陶瓷层是在基体表面原位生长的,与基体呈冶金结合。

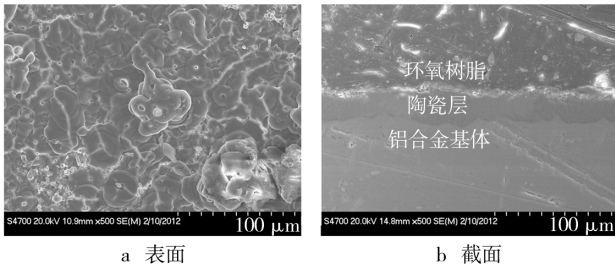


图 1 陶瓷层微观形貌

Fig. 1 Morphology of ceramic layer

从图 2 可知,陶瓷层的陶瓷相包括 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 两种晶型, α - Al_2O_3 为稳定相, γ - Al_2O_3 为亚稳定相,在 1 200 $^{\circ}\text{C}$, γ 相可转变为 α 相。 α 相可认为是由氧化铝的水合物先在高温下脱水,然后在微电弧的烧结作用下由 γ 相转变而来^[5]。虽然反应微区温度高达 8 000 K^[6],达到了 γ 相向 α 相转变的条件,但由于 Zn 元素对 α - Al_2O_3 的形成具有强烈的阻碍作用^[7],导致最终形成的陶瓷层主要由 γ - Al_2O_3 组成, α - Al_2O_3 含量较少,如图 2 所示。

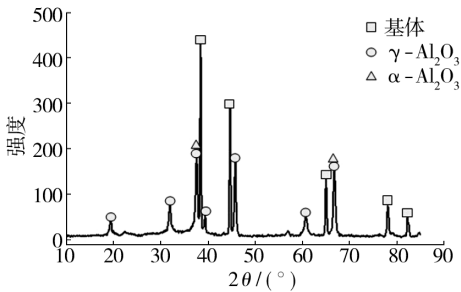


图 2 陶瓷层 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of ceramic layer

3 结论

1) 相比之下,电解液中硼酸钠和三乙醇胺的含量对陶瓷层硬度的影响较大,而对陶瓷层厚度的影响较小。综合考虑,电解液最优配方为:硼酸钠 15 g/L,氢氧化钠 1 g/L,硼酸 3 g/L,三乙醇胺 6 mL/L,双氧水 2 mL/L。

2) 陶瓷层表面呈“火山口”形状,凹凸不平,并分布有大量颗粒及孔洞。

3) 陶瓷层是在基体表面原位生长的,与基体为冶金结合。

4) 虽然反应区温度达到了 Al_2O_3 从 γ 相向 α 相转变的条件,但由于 Zn 元素的强烈阻碍作用,导致陶瓷层主要由 γ - Al_2O_3 组成, α - Al_2O_3 含量较少。

[参 考 文 献]

- [1] YEROKHIN A L, LYUBIMOV V V, ASHITKOV R V. Phase Formation in Ceramic Coatings during Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum Alloys[J]. Ceramics International, 1998, 24(1): 1-6.
- [2] 赵玉峰, 杨世彦, 韩明武, 等. 等离子体微弧氧化技术及其发展[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 102-104.
- [3] 陈妍君, 冯长杰, 邵志松, 等. 铝合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(5): 132-136.
- [4] 于凤荣, 吴汉华, 龙北玉, 等. 处理液浓度对铝合金微弧氧化陶瓷膜成膜速率和硬度的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2005, 43(6): 825-829.
- [5] 索相波, 邱骥, 张建辉. 7A52 铝合金表面微弧氧化陶瓷层摩擦学特性[J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 61-65.
- [6] KLAPKIV M D. State of an Electrolytic Plasma in the Process of Synthesis of Oxides Based on Aluminum [J]. Mater Sci, 1995, 31(4): 494-498.
- [7] TILLOUS K, TOLT-DUCHANOY T, BAUER-GROSSE E, et al. Micro-structure and Phase Composition of Microarc Oxidation Surface Layers Formed on Aluminum and Its Alloys 2214-T6 and 7050-T74 [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 2969-2973.