

应用技术

一种低能耗微弧氧化电解液的设计方法

王晓波, 田修波, 巩春志, 杨士勤

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

[摘要] 从电解液的角度,对微弧氧化工艺的高能耗问题进行了研究,提出了一种设计低能耗微弧氧化电解液的方法。该设计方法就低能耗微弧氧化电解液的基础溶液以及添加剂的选择进行了论述,并且以 AZ31 镁合金作为基体材料,对低能耗电解液的设计方法进行了验证。结果证明,该方法指导下设计的微弧氧化电解液可以大幅降低微弧氧化的膜层单位能耗,提高了微弧氧化技术实际应用的可能性。

[关键词] 微弧氧化; 低能耗; 电解液

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0085-04

Design of Low Energy Consumption MAO Electrolyte

WANG Xiao-bo, TIAN Xiu-bo, GONG Chun-zhi, YANG Shi-qin

(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

[Abstract] The question of MAO with high energy consumption limits its further application in industrial field. From the perspective of the electrolyte, the question was focused on and a design method was brought out. The method to choose basic electrolyte and additions of low energy consumption MAO electrolyte was discussed and AZ31 magnesium alloy was chosen as raw material to have a MAO treatment in order to verify the design method. The results show that energy consumption per unit volume of the coating was much lowered in the electrolyte which was designed under the guide of the design method. This made the industrialization of MAO technology could be realized.

[Key words] micro-arc oxidation; low energy consumption; electrolyte

微弧氧化是可以在镁、铝、钛等金属表面生长陶瓷膜的表面改性方法,它是在阳极氧化的基础上发展起来的^[1-2]。微弧氧化技术的工艺简单,其电解液对环境污染小,且制备的膜层具有耐磨、耐蚀、耐高温氧化等性能优良的特征,具有广阔的发展前景^[3-4]。但是由于微弧氧化属于高电压、高电流密度的工作过程,能耗高成了限制其工业化应用的关键性问题^[5-6],许多专家学者对此展开了研究。

解决微弧氧化能耗问题,可以从电学工艺参数以及电解液两方面展开。目前的研究大多集中在工艺参数优化方面^[7-8],这在一定程度上可以降低微弧氧化的能耗,但不能从根本上解决微弧氧化放电时需要高电压、大电流密度的工作特性,因此降低能耗的效果有

限。也有部分学者从电解液配方展开了研究^[9-10],均取得了一定的成绩,验证了从电解液角度降低能耗的可行性。但是这些研究多针对单种添加剂的作用,尚未有针对低能耗微弧氧化电解液的设计方法提出。笔者在实验室长期研究的基础上,提出了一种低能耗微弧氧化电解液的设计方法。

1 实验方法

对低能耗微弧氧化电解液设计方法进行验证时,采用的材料为 AZ31 镁合金,试样尺寸为 40 mm×25 mm×3 mm。微弧氧化过程在哈尔滨工业大学等离子技术与设备研究所研制的 WH-15 型直流脉冲微弧

[收稿日期] 2012-06-05; **[修回日期]** 2012-07-25

[基金项目] 国家自然科学基金(10775036)

[作者简介] 王晓波(1981—),男,山东莱西人,博士生,主要研究方向为材料表面改性。

氧化电源系统上进行,以不锈钢电解槽作为阴极。微弧氧化过程采用恒流控制模式,电流密度为 5 A/dm^2 ,频率为 500 Hz ,脉宽为 $200 \mu\text{s}$ 。

微弧氧化膜的厚度采用北京时代的 TT240 涡流膜厚测量仪进行测量,为了减少测量误差,测量时选取 10 个点,取平均值为厚度值。金属在电解液中的极化行为曲线,在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI604C 型电化学综合测试平台上进行测定。

2 电解液设计方法

能耗的衡量方式有很多种,目前常以膜层单位能耗作为微弧氧化过程中的能耗等级评估参量。膜层单位能耗(又称为单位体积能耗,即 energy consumption per unit volume,简称为 ECPUV)的定义为:生长单位体积微弧氧化膜层所消耗的能量多少,即 Q/V (Q 为制备膜层消耗的能量, V 为生成的微弧氧化膜层的体积)。

对于微弧氧化处理,常用的控制模式为恒流控制模式和恒压控制模式。而恒流控制模式具有成膜速率高、膜层质量易于调节等优势,因此发展前景广阔,应用更多。恒流控制模式下的微弧氧化膜层单位能耗可以表达为 $\int_{t_0}^t U_i dt / (Sd)$ (I 为处理电流, U 为工作电压, S 为膜层的面积, d 为膜层厚度)。根据该公式可知,对于一定尺寸的工件,在一定的电流密度下,膜层单位能耗主要由工作电压的平均值和生成的膜层厚度所决定。因此要降低膜层单位能耗,可以考虑通过降低微弧氧化过程的工作电压和提高生成的微弧氧化膜层的厚度(即提高膜层的生长速率)来实现。

基于微弧氧化膜层单位能耗的决定因素,可以按一定的方法对电解液进行设计。考虑基体材料千变万化,微弧氧化低能耗电解液应该具有广谱性而不受材料限制。在设计微弧氧化电解液时,首先有两大原则需要遵守:第一,电解液稳定,可以长期进行工作,不易产生沉淀;第二,基体材料在进行微弧氧化时,工作过程要稳定,不能出现打火、烧边等现象。另外,设计低能耗微弧氧化电解液时,要保证制备的膜层在所期望的主要性能(如耐腐蚀性能)方面不出现明显降低。

电解液设计过程中,首先要确定电解液的基础体系。考虑到碱性电解液体系较酸性电解液体系具有环保、膜层质量易于控制等优点,一般采用碱性电解液体系。常用微弧氧化电解液基础溶液分为三大体系——硅酸盐、磷酸盐和偏铝酸盐,为了简单起见,基础溶液体系可以在此三种中进行选择。基础溶液主盐的确定方法为:将实验所用基体材料在这三种主盐浓度相同的电解液中进行微弧氧化实验,实验过程中监测工作

电压随时间的变化,经过同等时间测量制备的膜层厚度,以此计算微弧氧化的膜层单位能耗,在遵循电解液设计两大基本原则的基础上,选择膜层单位能耗较低的作为主盐。在考虑膜层单位能耗的基础上,要兼顾膜层的性能,择优而取。在不影响膜层性能的同时,可以适当增大主盐的浓度。

在微弧氧化过程中,电解液的 pH 值对于微弧氧化膜层的生长至关重要。一方面,电解液中的 OH^- 为微弧氧化反应所需的离子,其浓度增加可促进反应进行,加速膜层生长;另一方面, OH^- 若浓度过高,会对膜层产生溶解作用。所以,应该对电解液的 pH 值进行优化。目前,碱性微弧氧化电解液中,常用 NaOH 或 KOH 来调节 OH^- 浓度。 KOH 水溶液具有比 NaOH 水溶液更高的碱性,可以减少化学药品使用量,所以较 NaOH 更为常用。电解液中 KOH 浓度的确定方法为:以已确定的主盐为基,改变 KOH 浓度进行微弧氧化,同时监测工作电压并测量制备的膜层厚度,计算膜层单位能耗,能耗较小时的 KOH 浓度为较合理的剂量值。

添加剂的选择要同时考虑降低电压和提高成膜速率。为降低微弧氧化过程的工作电压,添加剂的选择可从两方面着手:第一,选择强钝化性的添加剂;第二,引入适当的添加剂,使得膜层的结构能够有所改变,膜层孔隙率有所提高。强钝化性添加剂有利于促进微弧氧化前期钝化膜的形成,使微弧氧化放电得以顺利进行,钝化剂的钝化特性可以通过金属在相应电解液中的极化行为进行标定和评估^[11];在改变膜层结构的添加剂的选择上,由于该添加剂会对膜层孔隙产生影响,尤其要注意对微弧氧化膜层主要性能的影响,不能使其所期望的主要性能有所降低。为提高膜层生长速率,并考虑到电解液的稳定性问题,可以选择能在电解液中形成络合离子团(或大的带电离子团)的化学试剂作为相应添加剂。此类添加剂一般具有大的官能团并且带一定量的电荷,能够在微弧氧化电场作用下进入膜层参与反应,迅速提高膜层的厚度。

综合上述,设计低能耗微弧氧化电解液可按图 1

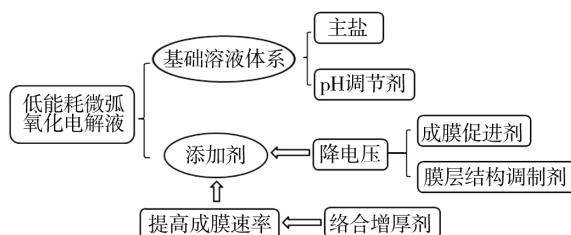


图1 低能耗微弧氧化电解液的设计框图

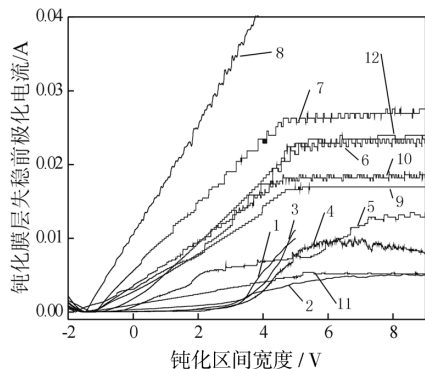
Fig. 1 Scheme of design for MAO electrolyte working with low energy consumption

思路进行。

3 AZ31 镁合金低能耗微弧氧化电解液的设计

实验以 AZ31 镁合金作为基体材料,对低能耗电解液的设计方法进行验证。通过前期实验发现,应当以碱性磷酸盐体系作为基础溶液体系。

对于电解液的添加剂,首先进行成膜促进剂的选择。由于镁合金在相应电解液中的阳极极化行为对于微弧氧化放电特性有明显的指导意义^[11],因而据此选择对镁合金微弧氧化时具有前期成膜促进作用的添加剂。图 2 为 AZ31 镁合金在用一些常见成膜促进剂配制的电解液中的阳极极化曲线,成膜促进剂质量浓度均为 10 g/L。由图 2 可以看出,有一部分添加剂,镁合金 AZ31 在其配制的电解液中进行阳极极化时,不能发生钝化行为,说明镁合金在该电解液中不能发生微弧氧化。若这些添加剂用于镁合金微弧氧化电解液,虽然会因为电解液电导率上升而使得起弧电压可能有所下降,但从钝化特性考虑,它们不适合用于低能耗微弧氧化电解液。对于曲线中存在钝化区间的添加剂,可以通过钝化区间宽度及钝化膜层失稳前的极化电流判断其对镁合金的钝化特性强弱。



1— Na_2SiO_3 ; 2— NaF ; 3— Na_2CO_3 ; 4— NaAlO_2 ; 5— Na_2WO_4 ;
6— NaHCO_3 ; 7— K_2ZrF_6 ; 8— KCl ; 9— Na_2MoO_4 ;
10— Na_2HPO_4 ; 11— NH_4VO_3 ; 12— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

图 2 添加剂对镁合金阳极极化行为的影响

Fig. 2 Effect of additive on the anodic

polarization behaviors of magnesium alloys

图 3 给出了镁合金在上述不同电解液中进行阳极极化时,钝化区间宽度与钝化膜层失稳前的极化电流。由图 3 可以看出,在这些常用的微弧氧化添加剂中,以 Na_2SiO_3 , NaF 和 Na_2CO_3 的钝化区间最宽,而在这三种添加剂中,又以 NaF 的钝化膜失稳前的钝化电流最小,这说明在相同浓度下,添加 NaF 的电解液对镁合金具有最好的钝化效果。因此选择 NaF 作为 AZ31

镁合金低能耗微弧氧化电解液的成膜促进剂。

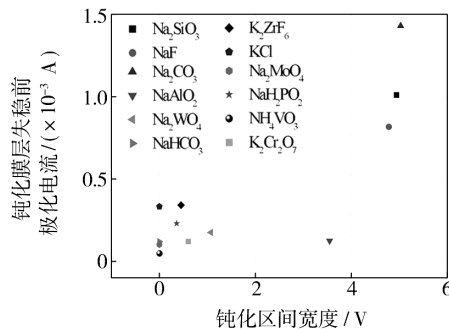


图 3 钝化区间宽度及钝化膜失稳前钝化电流

Fig. 3 Width of passivation region and polarization current at the later section of passivation region

为了使微弧氧化过程中的工作电压较低,考虑引入对膜层具有调制作用并可以提高膜层孔隙率的添加剂。文献[12]中的研究表明,适量的 Na_2CO_3 对膜层结构具有良好的调制作用,可以使微弧氧化过程中的电压具有较低值。

为了提高镁合金微弧氧化膜层的成膜速率,考虑到 $(\text{NaPO}_3)_6$ 在电解液中水解,既可以提高电解液的电导率,水解产物又具有络合作用,可以提高膜层生长速率^[13],故采用 $(\text{NaPO}_3)_6$ 作为膜层增厚剂。

根据以上分析,通过实验发现,当电解液组成为 50 g/L Na_3PO_4 + 2 g/L KOH + 30 g/L NaF + 10 g/L Na_2CO_3 + 30 g/L $(\text{NaPO}_3)_6$ 时,膜层单位能耗较低。

为了验证与常规微弧氧化相比,在上述微弧氧化电解液中进行微弧氧化的能耗是否有较大程度的降低,按表 1 中的电学参数进行微弧氧化实验,并与常规微弧氧化(电解液为 Na_3PO_4 10 g/L + KOH 1 g/L 等)进行比较,得到的结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,与普通微弧氧化相比,在设计电解液中进行微弧氧化时,平均电压及膜层单位能耗大大降低,膜层单位能耗的降低幅度达到一个数量级以上。

表 1 正交试验参数

Tab. 1 Orthogonal test parameters

编号	电流密度 /($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	频率 /Hz	脉宽 / μs	工作时间 /min
A	1	100	100	7
B	1	400	700	7
C	1	700	400	7
D	3	100	700	7
E	3	400	400	7
F	3	700	100	7
G	5	100	400	7
H	5	400	100	7
I	5	700	700	7

另外,考虑到膜厚可能对微弧氧化的膜层单位能

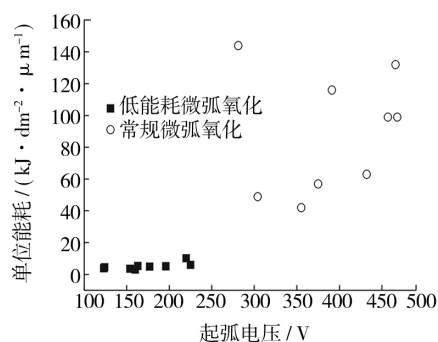


图4 镁合金低能耗微弧氧化与常规微弧氧化的膜层单位能耗对比

Fig. 4 ECPUV of MAO coatings fabricated with low energy consumption compared to normal MAO on magnesium alloys

耗产生影响,实验中以常规微弧氧化及低能耗微弧氧化方法制备一定厚度的膜层,图5为所需的膜层单位能耗随膜层厚度的变化。由图5可以看出,在不同电解液中,膜层单位能耗随膜厚的变化趋势的差异较大。在常规微弧氧化过程中,随着膜层厚度的增加,所消耗的单位能耗明显增大,当制备的膜层厚度达到 $50\text{ }\mu\text{m}$ 时,所需要的单位能耗达到 $180\text{ kJ}/(\text{dm}^2 \cdot \mu\text{m})$,比膜层厚度为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 时增加将近1倍。而在低能耗微弧氧化电解液中,单位能耗随膜厚也略有增加,但是增加速度远低于常规微弧氧化。另外由图5还可以看出,在常规电解液中进行微弧氧化所消耗的膜层单位能耗,远远高于在低能耗微弧氧化电解液中制备相同厚度膜层所消耗的单位能耗。当制备厚度为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的膜层时,采用常规电解液的能耗约为采用低能耗微弧氧化电解液的17倍,而当膜层厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 时,可达到35倍以上。以上分析说明,低能耗微弧氧化电解液中的膜层单位能耗随膜厚变化较小,具有较高的实用价值。

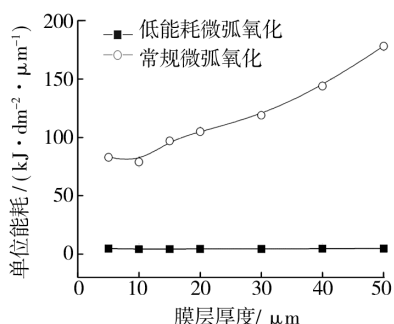


图5 不同电解液中制备微弧氧化膜层所需单位能耗随膜厚的变化

Fig. 5 Various of ECPUV with coating thickness in different electrolytes

4 结语

本文提出了一种低能耗微弧氧化电解液的设计方

法。通过对电解液主盐体系、pH值的确定,以及在电解液中引入成膜促进剂、提高膜层孔隙率的膜层结构调制剂和络合增厚剂,可以实现低能耗微弧氧化。实验选择AZ31镁合金为基体材料,以 $50\text{ g/L Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{ g/L KOH} + 30\text{ g/L NaF} + 10\text{ g/L Na}_2\text{CO}_3 + 30\text{ g/L (NaPO}_3)_6$ 为电解液,实现了低能耗微弧氧化过程。

[参考文献]

- [1] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma Electrolysis for Surface Engineering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(2/3): 73-93.
- [2] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 86-91.
- [3] 尚伟, 温玉清, 李秀广, 等. AZ91D镁合金微弧氧化电参数对其耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2011, 41(1): 37-40.
- [4] XUE W B, WANG C, TIAN H, et al. Corrosion Behaviors and Galvanic Studies of Microarc Oxidation Films on Al-Zn-Mg-Cu Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(21): 8695-8701.
- [5] 裴建军, 辛铁柱, 罗晶, 等. 铝及铝合金微弧氧化技术的特点及应用[J]. 航天制造技术, 2002(4): 44-47.
- [6] SHLOTTIG F, SCHRECHENBACH J, MARX G. Preparation and Characterization of Chromium and Sodium Tantalate Layers by Anodic Spark Deposition[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1999, 363(2): 209-211.
- [7] TIMOSHENKO A V, MAGUROVA Y V. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation Processes of Magnesium Alloy MA2-1 under Pulse Polarisation Modes[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199(2/3): 135-140.
- [8] 刘杰. 低能耗铝合金微弧氧化技术研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2008: 10.
- [9] 蒋百灵, 赵仁兵, 梁戈, 等. Na_2WO_4 对铝合金微弧氧化陶瓷层形成过程及耐磨性的影响[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 155-157.
- [10] 张欣盟, 陈东方, 巩春志, 等. 添加 K_2ZrF_6 对LY12铝合金微弧氧化膜层结构调制及隔热性能影响[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8): 865-870.
- [11] 田修波, 王晓波, 巩春志, 等. 利用阳极极化曲线检测合金微弧氧化起弧特性的方法: 中国, 201110387712. X[P]. 2012-04-11.
- [12] WANG X B, TIAN X B, GONG C Z, et al. Effect of Na_2CO_3 on Energy Consumption of Micro-arc Oxidation of Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(S1): 187-189.
- [13] LUO H H, CAI Q Z, WEI B K, et al. Effect of $(\text{NaPO}_3)_6$ Concentrations on Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 537-543.