

铝合金 A356 微弧氧化电解液配方的优化

孙萍¹, 杨建²

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050)

摘要: 利用扫描电镜(SEM)、表面粗糙度测量仪等分析手段,研究了铝合金 A356 微弧氧化电解液配方对膜层性能的影响规律,优化了电解液配方:主电解质 NaOH 的质量浓度为 4 g/L 及 Na_2SiO_3 的质量浓度为 14 g/L,添加剂 KF 的质量浓度为 6 g/L。KF 对膜层性能有很大的改善,随着 KF 的加入,耐蚀时间从 28.7 min 增大至 36 min,粗糙度从 0.9 μm 减少到 0.55 μm 。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; 电解液; 膜层性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1674-6457(2012)01-0021-05

Optimization of Micro Arc Oxidation Electrolyte of A356 Aluminum Alloy

SUN Ping¹, YANG Jian²

(1. School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effect of micro arc oxidation (MAO) electrolyte on film properties of A356 aluminum alloy was studied by SEM and the surface roughness measuring instrument, then the electrolyte was optimized. The optimized MAO electrolyte was as follows: NaOH of 4 g/L, Na_2SiO_3 of 14 g/L, KF of 6 g/L. The additive of KF could improve the film properties. When the KF were added, corrosion resistance time was increased to 36 min from 28.7 min, and the surface roughness was decreased to 0.55 μm from 0.9 μm .

Key words: aluminum alloy; micro arc oxidation; electrolyte; film properties

微弧氧化(Micro Arc Oxidation)又称等离子体微弧氧化(Micro Plasma Oxidation),就是将 Al 或其合金置于电解质水溶液中,在高温高压、热化学、等离子体化学和电化学等共同作用下,使材料的表面产生火花放电斑点生成陶瓷膜层的方法^[1]。微弧氧化使电化学生成的氧化膜经过微等离子体的高温高压作用发生相和结构的变化,使无序结构的氧化膜变成含有一定结晶态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相(也称刚玉)和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的致密陶瓷膜。微弧氧化生产的陶瓷膜

具有极高的硬度、耐磨性和耐腐蚀性,与阳极氧化膜相比有质的飞跃^[2]。近几年,微弧氧化技术具有高效、无污染、环保等优点,符合目前科技发展的要求,而且在变形铝合金方面的应用取得了明显的成功,但是铸造铝合金应用方面存在很多缺点,在成膜机理、工艺参数、电解液配方等研究方面还处在初级阶段^[3-4]。微弧氧化中,电解液配方尤为重要,对起弧电压、成膜速率、耐蚀性、粗糙度以及摩擦性能有很大影响^[5]。近年来,随着“汽车轻量化”概念的提出,

收稿日期: 2011-05-09

作者简介: 孙萍(1986—),女,浙江衢州人,硕士研究生,主要研究方向为铝合金性能及机理。

诸如发动机缸体、活塞等许多汽车零件都开始使用铸造铝合金,因此,开发铸造铝合金的微弧氧化工艺已经逐渐引起重视。

文中以铸造铝合金 A356 的微弧氧化为基础,研究微弧氧化电解液配方对膜层性能的影响,优化电解液配方以得到高质量的陶瓷膜层。

1 实验条件及方法

1.1 电解液成分及实验方法的确定

弱碱性溶液具有对环境无污染,工件处理效率高等优点。根据实际条件,实验中电解液采用经济实用的 NaOH-Na₂SiO₃ 体系电解液,具体数据见表 1,添加剂选择为降低起弧电压的 KF。

微弧氧化设备采用自制微弧氧化装置。实验过

表 2 A356 化学成分

Table 2 Main chemical composition of A356

Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	Fe	Al
6.5~7.5	≤0.2	0.35~0.45	≤0.1	≤0.1	0.08~0.2	≤0.2	余量

合金经熔铸、加工成统一的试样,其尺寸为 $\phi 35$ mm \times 7 mm 的圆片。对试样进行预磨—细磨—抛光—丙酮清洗—碱洗—水洗处理,在所有的试样边缘钻直径 $\phi 2.5$ mm、深 5 mm 的螺纹孔,悬挂试样用直径为 3 mm 的铝丝,铝丝表面涂覆密封胶绝缘,防止实验过程中铝丝发生微弧氧化。

1.3 膜层性能的检测

微弧氧化实验后使用 JSM-6700F 扫描电子显微镜进行表面观察,对微弧氧化膜层的致密度、表面质量做定性分析;采用 2206 型表面粗糙度测量仪 (E3R-001) 测量粗糙度;采用电化学的方法,即点滴腐蚀试验测量膜层的耐蚀率。点滴腐蚀所用溶液由 HCl, K₂CrO₇ 和 H₂O 混合而成。

2 实验结果与分析

2.1 NaOH 浓度的确定

实验中 NaOH 浓度变化见表 3。

程中,设定固定电参数:电流密度为 8 A/dm²,频率为 700 Hz,占空比为 20%,正脉冲为 20,微弧氧化时间均为 20 min。为保证实验数据的准确性,每一浓度分别做 2 次实验,实验中电解液均采用去离子水配制,先确定 NaOH 的浓度,然后加入 Na₂SiO₃,确定最优的 Na₂SiO₃ 浓度,最后加入添加剂 KF,从而确定最优的电解液配方。

表 1 电解液体系的数据

Table 1 Data of electrolyte system

	质量浓度/(g·L ⁻¹)	pH 值
NaOH	1~6	11~12
Na ₂ SiO ₃	4~16	

1.2 实验材料及试样制备

实验所用材料为目前应用较广泛的铸造铝合金 A356,牌号为 ZAlSi7Mg,其化学成分见表 2。

表 3 NaOH 浓度变化

Table 3 The changes of sodium hydroxide concentration

NaOH 质量浓度/(g·L ⁻¹)					
1	2	3	4	5	6

NaOH 浓度与成膜速率的变化关系如图 1 所示。可以看出,随着 NaOH 浓度的增加成膜速率先增加后减少,当 NaOH 的质量浓度为 4 g/L 时成膜速率达到最大值 0.76 μ m/min。

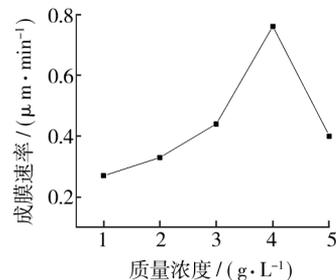


图 1 NaOH 浓度与成膜速率的变化关系

Fig. 1 The relation between sodium hydroxide concentration and the formation rate of ceramic coating

成膜速率可以定义为:成膜速率=膜层厚度/氧化时间。随着 NaOH 浓度的增加,离子增加,溶液的电导率增大,导电性增强,分配在试样表面的电压峰值就大,电流击穿能力增强,导致成膜速率增加。

NaOH 浓度对起弧电压的影响如图 2 所示。可以看出,随着 NaOH 浓度的增加,氧化电压逐渐降低。当 NaOH 的质量浓度为 5 g/L 时起弧电压的值最小,为 230 V。

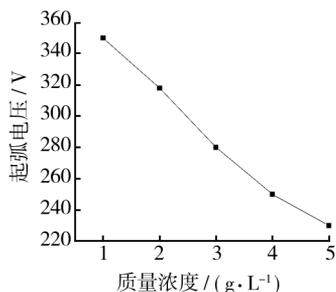


图 2 NaOH 浓度与起弧电压的变化关系

Fig. 2 The relation between sodium hydroxide concentration and the arcing anodic voltage

起弧电压,即实验时试样表面出现第 1 个零星弧点时所对应的电压值。随着 NaOH 浓度的增加,溶液的电导率增大,导电性增强,降低了氧化所需的能量,所以起弧电压逐渐降低。

NaOH 浓度对表面形貌的影响如图 3 所示。可以看出,微弧氧化膜层表面有许多微小的残留放电孔,孔周围有熔化的痕迹,类似火山锥状。这些小孔是微弧氧化产生瞬间高温生成熔融态氧化物喷发的通道。微弧氧化过程就是一个“击穿—熔融氧化—凝固—再击穿”的过程,在微弧氧化作用下,以小孔为中心,通过生成的氧化物不断熔化和迅速凝固并相互结合而使氧化膜不断增厚。

当 NaOH 的质量浓度为 1 g/L 时,表面陶瓷层气孔较少且孔径小,表面较平整;为 2 g/L 时,表面陶瓷层粗糙不平,气孔较少;为 3 g/L 时,表面陶瓷层气孔多且表面粗糙不均匀;为 4 g/L 时,表面陶瓷层比较致密。由于 NaOH 浓度的增加,反应剧烈,使放电通道大,表现为膜层孔径大。当浓度过高,NaOH 的质量浓度为 5 g/L 时,电流会偏大,不利于微弧氧化工作。

NaOH 浓度对耐蚀性的影响如图 4 所示。可以看出,随着 NaOH 浓度的增加,膜层的耐蚀性逐

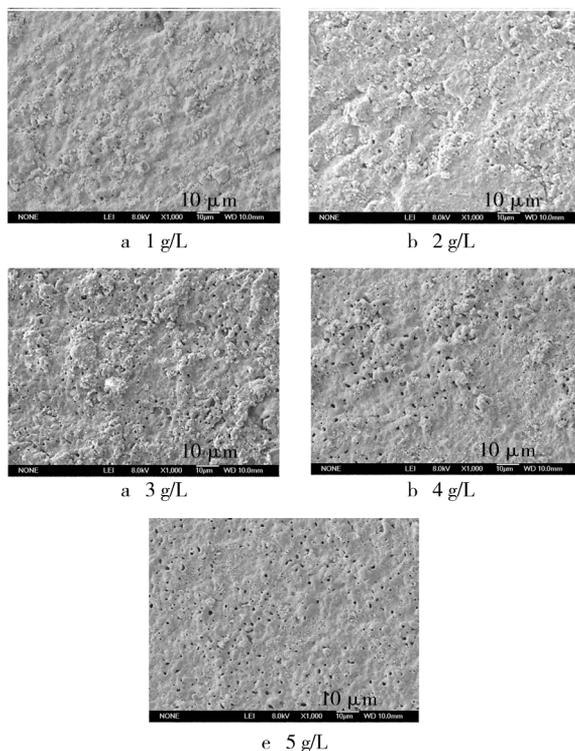


图 3 不同 NaOH 浓度下膜层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of ceramic coatings with different concentrations of sodium hydroxide

渐增加。当 NaOH 的质量浓度为 4 g/L 时,微弧氧化产生陶瓷层的耐腐蚀性达到极大值,耐蚀时间为 24.6 min;当 NaOH 的质量浓度为 5 g/L 时,微弧氧化产生陶瓷层的耐腐蚀性减小。

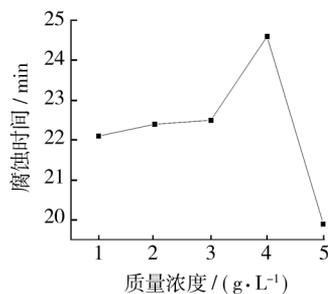


图 4 NaOH 浓度与腐蚀时间的变化关系

Fig. 4 The relation between sodium hydroxide concentration and the corrosion resistance time

微弧氧化陶瓷膜层主要是由 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 晶态相组成。 Al_2O_3 是一种稳态的晶态相,具有很强的耐磨、耐蚀性^[6]。随着膜层的厚度增大, Al_2O_3 含量增加,可以延长膜层的腐蚀时间。从表面形貌

也可以看出,当 NaOH 的质量浓度为 4 g/L 时,微弧氧化产生的膜层致密均匀且膜层较厚,因此其耐腐蚀最佳。

NaOH 浓度对粗糙度的影响如图 5 所示。可以看出,NaOH 的质量浓度为 2 g/L 时,微弧氧化产生陶瓷层的粗糙度达到了极大值;当 NaOH 的质量浓度为 4 g/L 时,微弧氧化产生陶瓷层的粗糙度达到极小值 0.52 μm 。

综合以上各因素,可以确定 NaOH 的最优化质量浓度为 4 g/L。

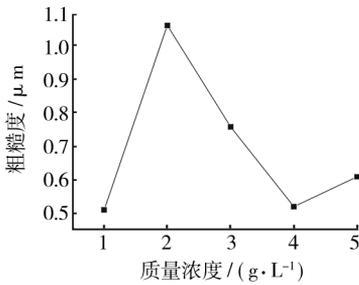


图 5 NaOH 浓度与粗糙度的变化关系

Fig. 5 The relation between sodium hydroxide concentration and the surface roughness

2.2 Na₂SiO₃ 浓度确定

固定 NaOH 的浓度为最优化质量浓度 4 g/L。

Na₂SiO₃ 浓度变化见表 4。

表 4 Na₂SiO₃ 浓度变化

Table 4 The changes of sodium silicate concentration

Na ₂ SiO ₃ 质量浓度 / (g·L ⁻¹)						
4	6	8	10	12	14	16

Na₂SiO₃ 浓度对成膜速率的影响如图 6 所示。可以看出,当 Na₂SiO₃ 的质量浓度在 4~16 g/L 的区间变化时,成膜速率在 0.3~0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 之间变化,在 14 g/L 时达到最大值 0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

随着 Na₂SiO₃ 浓度的增加,溶液的电导率增大,导电性增强,电流击穿能力增强,导致成膜速率增加。当浓度继续增大时,电阻也增加,阻碍成膜,成膜速率反而降低。

Na₂SiO₃ 浓度对起弧电压的影响如图 7 所示。可以看出,当 Na₂SiO₃ 的质量浓度在 4~16 g/L 的区间变化时,起弧电压在 370~200 V 之间变化,在

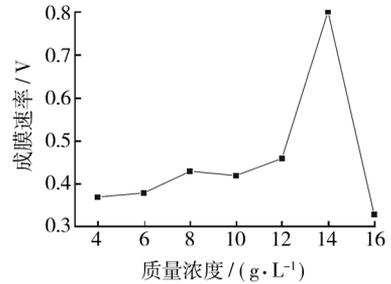


图 6 Na₂SiO₃ 浓度与成膜速率的变化关系

Fig. 6 The relation between sodium silicate concentration and the formation rate of ceramic coating

Na₂SiO₃ 的质量浓度为 14 g/L 时达到极大值 0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$,随着 Na₂SiO₃ 浓度增加起弧电压大体呈下降趋势。

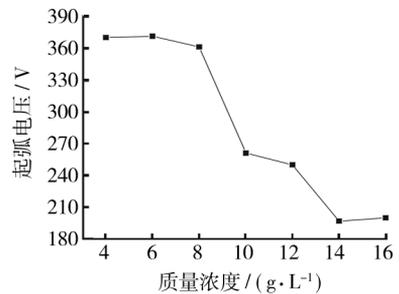


图 7 Na₂SiO₃ 浓度与起弧电压的变化关系

Fig. 7 The relation between sodium silicate concentration and the arcing anodic voltage

随着 Na₂SiO₃ 浓度的增加,溶液的电导率增大,导电性增强,降低了起弧所需的能量,所以起弧电压逐渐降低,但 Na₂SiO₃ 浓度太高则电流偏大,不利于微弧氧化。

Na₂SiO₃ 浓度对表面形貌的影响如图 8 所示。可以看出,各浓度的膜层都分布有大量孔洞,这是由于在微弧氧化期间,离子放电后产生没有封闭的通道。当 Na₂SiO₃ 的质量浓度为 6 g/L 和 12 g/L 时,表面陶瓷层气孔粗大,熔融态氧化物成块堆积;为 8 g/L 和 10 g/L 时的表面陶瓷层气孔多,孔径细小;14 g/L 时的表面陶瓷层气孔分布均匀,孔径较小,表面较平整。

Na₂SiO₃ 浓度对耐蚀性的影响如图 9 所示。可以看出,随着 Na₂SiO₃ 浓度的增加,微弧氧化产生陶瓷层的耐腐蚀性先增大后减小,在质量浓度为 14 g/L 时,陶瓷层的耐腐蚀性最好,耐蚀时间为 28.7 min。

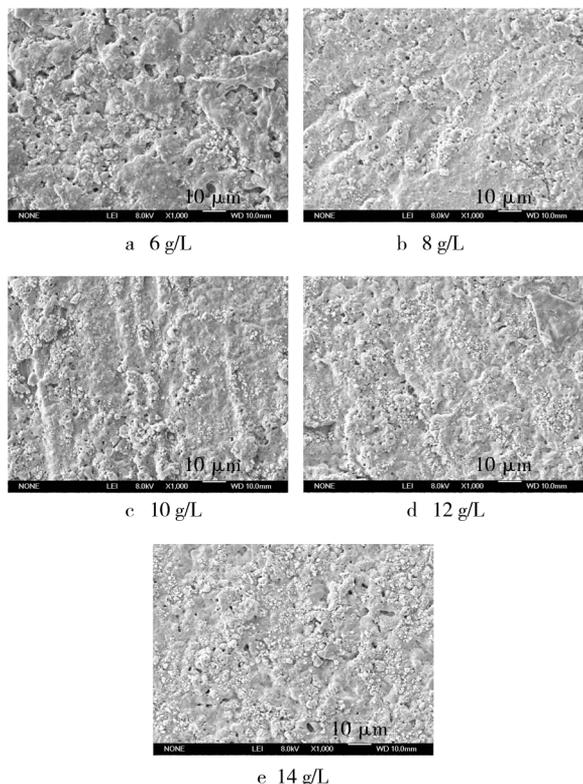


图 8 不同 Na_2SiO_3 浓度下膜层的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of ceramic coatings with different concentrations of sodium silicate

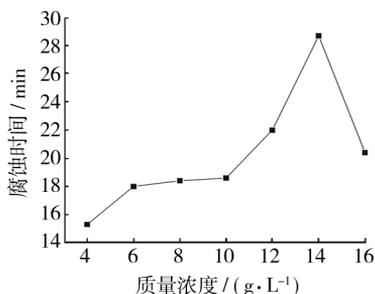


图 9 Na_2SiO_3 浓度与腐蚀时间的变化关系

Fig. 9 The relation between sodium silicate concentration and the corrosion resistance time

Na_2SiO_3 浓度对粗糙度的影响如图 10 所示。可以看出, Na_2SiO_3 的质量浓度为 10 g/L 时, 微弧氧化产生陶瓷层表面的粗糙度达到极大值; 当 Na_2SiO_3 的质量浓度为 6 g/L 和 14 g/L 时, 微弧氧化产生陶瓷层表面的粗糙度达到极小值, 为 0.9 μm 。

综合以上各因素, 在 NaOH 固定为最优化的质

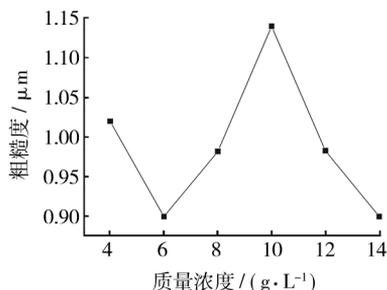


图 10 Na_2SiO_3 浓度与粗糙度的变化关系

Fig. 10 The relation between sodium silicate concentration and the surface roughness

量浓度 4 g/L 时, 得到 Na_2SiO_3 的最优化质量浓度为 14 g/L。

2.3 KF 浓度的确定

在前期试验中得到的 NaOH 和 Na_2SiO_3 的最优化浓度下, 配制含不同浓度 KF 的电解液。试验中的电解液配方见表 5。

表 5 KF 浓度变化

Table 5 The changes of KF concentration

KF 质量浓度 / (g·L ⁻¹)			
2	4	6	8

KF 浓度对耐蚀性的影响如图 11 所示。可以看出, KF 的质量浓度为 6 g/L 时, 微弧氧化产生陶瓷层的耐腐蚀性达到最大值, 腐蚀时间为 36 min。

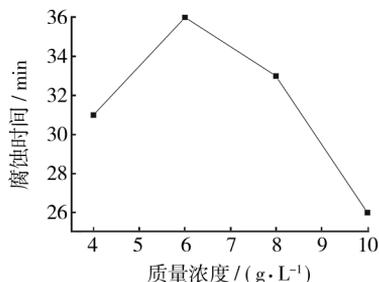


图 11 KF 浓度与腐蚀时间的变化关系

Fig. 11 The relation between KF concentration and the corrosion resistance time

KF 浓度对粗糙度的影响如图 12 所示。可以看出, KF 的质量浓度为 6 g/L 时, 微弧氧化产生陶瓷层的粗糙度达到最小值, 为 0.55 μm 。

事实上材料密度可变在实际中没法实现,因此,在得到拓扑优化结果后要根据密度等值面分布图对结构进行人工处理以适应实际工程需要。根据等值面分布图,运用 PRO/E 软件重新设计的优化结构,如图 7b 所示。

对新设计的结构进行静强度计算,由图 7c 可知,最大应力为 100.9 MPa,小于原始设计的 105.9 MPa,应力分布也更加均匀,力学性能更好。原结构的质量为 1.94 kg,新设计结构的质量为 1.62 kg,质量下降了 16.5%,实现了轻量化。拓扑优化的结果是合理的,为铝合金座椅靠背的结构设计提供了重要的技术信息。

3 结语

1) 对于钢管类结构件,在不增加其质量的前提下提高其强度,可将圆形截面设计成椭圆形,利用椭圆长轴部分较大的惯性矩来抵抗挠曲,满足国标要求。

2) 通过对铝合金座椅靠背进行拓扑优化,使质量下降 16.5%,新结构的强度更高。表明拓扑优化是一种有效的结构概念设计方法,它能够为工程设

计人员提供合理的结构参考方案,在改善或保持结构性能的基础上大大减轻结构的质量,非常适用于汽车零件或受力复杂零部件设计。

参考文献:

- [1] 高荣新,王柏龄,韦安杰.汽车轻量化的现状与展望[J].汽车工程师,2010(5):20-23.
- [2] 叶爱凤,徐彪.东风商用车轻量化开发[J].汽车工艺与材料,2010(2):7-11.
- [3] 何志雄,李毅.结构优化设计在客车车身轻量化中的应用[J].机电工程技术,2010,39(5):86-88.
- [4] GB 13057-2003,客车座椅及其车辆固定件的强度[S].
- [5] 刘鸿文.材料力学[M].北京:高等教育出版社,2005:140-143.
- [6] 孙井晶,周炳海.汽车座椅骨架结构的改善[J].机械制造,2009,47(543):64-67.
- [7] 郑峰.铝与铝合金速查手册[M].北京:化学工业出版社,2008:563-582.
- [8] 张胜兰,郑冬黎.基于 HyperWorks 的结构优化设计技术[M].北京:机械工业出版社,2007:171-173.

(上接第 25 页)

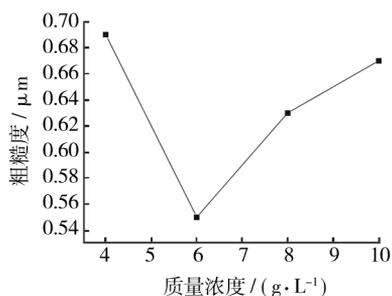


图 12 KF 浓度与粗糙度的变化关系

Fig. 12 The relation between KF concentration and the surface roughness

综合以上各因素,当 NaOH 固定为最优化的质量浓度 4 g/L 和 Na₂SiO₃ 固定为最优化的质量浓度 14 g/L 时,得到 KF 的最优化质量浓度为 6 g/L。

3 结语

1) 通过铸造铝合金 A356 的微弧氧化,从膜层性能方面优化了电解液配方,最优化的电解液配方:

NaOH 为 4 g/L, Na₂SiO₃ 为 14 g/L, KF 为 6 g/L。

2) 电解液中加入 KF,对膜层性能有很大的改善,随着 KF 的加入,耐蚀时间从 28.7 min 增大至 36 min,粗糙度从 0.9 μm 降低到 0.55 μm。

参考文献:

- [1] 孔庆山.等离子体增强的电化学表面陶瓷化工艺技术(PECC 技术)[J].材料工程,1996(4):11-13.
- [2] 刘彩文,吴士军.铝合金表面微弧氧化技术的研究进展[J].内蒙古石油化工,2006(6):7-8.
- [3] 罗胜联,周海晖,陈金华,等.ZL 系列铸铝合金的微弧氧化[J].中国有色金属学报,2002,12(3):491-495.
- [4] 东青,陈传忠,王德云,等.铝及其合金的微弧氧化[J].中国表面工程,2005,18(6):6-9.
- [5] 赵豪民,江俊灵.铝合金微弧氧化陶瓷膜性能及其影响因素探讨[J].材料保护,2005,38(7):61-63.
- [6] 崔世海,韩建民,李卫京,等.高强度铸造铝合金 ZL205 微弧氧化陶瓷膜的耐腐蚀性能研究[J].航空材料学报,2006,26(2):20-22.