

冷却时间对 AZ91D 镁合金微弧氧化的影响^{*}

王蕊, 马跃洲, 陈明, 贾金龙

(兰州理工大学 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: 在新型带放电回路脉冲电源下研究冷却时间对 AZ91D 镁合金微弧氧化的影响。结果表明, 随着冷却时间的延长, 起弧电压逐渐升高, 膜层的成膜速率先增加后减小, 腐蚀率先减小后增加; 随着冷却时间的延长, 膜层表面大尺寸的熔融物数量减少, 孔隙增加, 表面粗糙度增加; 随着冷却时间的延长, 孔隙率下降, 膜层的耐腐蚀性提高。因此, 镁合金微弧氧化过程中冷却时间要控制在 2.5~3 ms, 即频率取 333~350 Hz, 占空比 14%~17%。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 带放电回路脉冲电源; 冷却时间

中图分类号: TG 174.444 **文献标志码:** B

The Influence of Cooling Time on Micro-arc Oxidation of AZ91D Magnesium Alloys

WANG Rui, MA Yuezhou, CHEN Ming, JIA Jinlong

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The influence of cooling time on micro-arc oxidation of AZ91D magnesium alloys were studied in the new pulse power supplied with a discharge loop. The results indicated that with the increasing of the cooling time, the minimum voltage gradually increased, the films deposition rate first increased and then decreased, corrosion rate trend also like that, the number of melting on surface decreased, the pore and the surface roughness increased, porosity decreased and corrosion resistance improved with the cooling time increasing. Therefore, in the process of magnesium alloy micro-arc oxidation, the control of cooling time is between 2.5 ~ 3 ms, the frequency between 333 ~ 350 HZ and the duty cycle between the 14% ~ 17%.

Key words: Magnesium alloys, Micro-arc oxidation, Pulse power supply with discharge loop, Cooling time

由于镁合金本身的性能, 如相对密度小、硬度/质量比和强度/质量比高(电磁屏蔽好)等, 目前已成为工业化应用的重要材料^[1]。但是镁是活泼的金属, 电化学性高, 导致了其耐腐蚀性差, 这大大制约了其发展潜力。因此, 提高镁合金的防腐蚀性成为镁合金开发应用的关键问题之一^[2]。镁合金的表面处

理方法很多, 微弧氧化(Micro-Arc Oxidation, MAO)是近年来应用较广泛的一种镁合金表面处理方法。其原理如下: 在脉冲电源下, 镁合金表面的初始氧化膜局部被击穿, 产生的气体发生微区瞬间放电, 导致局部高温, 使金属氧化为金属氧化物, 经过电解液激冷, 形成陶瓷膜的一种技术^[3]。与传统的阳极氧化

逐渐降低。由图 4b 和图 4c 可明显看出, 在清管器前端的空腔处出现不同程度的扰流现象, 在以后的清管器设计改造中可将该部位改为更光滑的流线型, 从而促进清管器的稳定运行。

3 结语

1) 利用 CFD 方法建立了有效的清管器内部流场分析模型, 并根据经验数据验证了模型的有效性;
2) 利用 CFD 方法可以方便地观察清管器内部流场分布, 为清管器内部组件的改进提供参考, 同时可以节约试验成本, 提高清管器的运行效率。

参考文献

[1] Nguyen T T, Kim S B. modeling and simulation for PIG

flow control in natural gas pipeline [J]. KSME International Journal, 2001, 15(8): 1165-1173.

[2] 王福军. 计算流体动力学分析——CFD 软件原理与应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.

[3] 杨理践, 杨诺, 高松巍. 泄流状态下输气管道内检测器流场计算[J]. 沈阳工业大学学报, 2009, 31(6): 671-675.

作者简介: 陈禹汀(1986-), 女, 硕士研究生, 主要从事天然气管道流体机械相关技术研究。

收稿日期: 2010年6月28日

责任编辑 王亚昆

相比,微弧氧化所得膜层更均匀、致密,与基体的结合更紧密。但是随着工作电压的升高,电弧连续燃烧产生大弧使膜层表面发生烧蚀,破坏了膜层的基本性能,那么消除大弧现象就是微弧氧化采用脉冲电源的意义所在。在脉冲电源的每个周期内包含脉冲时间和无脉冲时间。脉冲时间就是微弧氧化的工作时间,它对成膜做功,而无脉冲时间对成膜不做功,它的作用就是冷却,因此,微弧氧化脉冲周期包括工作时间和冷却时间。调节镁合金在微弧氧化过程中的冷却时间,可以有效抑制大弧,从而获得更好的膜层微观结构和性能。但是,冷却时间如何影响镁合金微弧氧化的过程以及膜层的生长机制、微观结构等方面的研究并不多见。针对这一现状,本文在带放电回路电源模式下通过调节频率和占空比来控制不同冷却时间对微弧状态、成膜速率、膜层表面形貌及性能的影响。

1 试验系统

自行研制的功率为 220 kW、具有带放电回路脉冲电源微弧氧化试验系统如图 1 所示。图中 V_1 、 K_1 和 K_2 构成脉冲输出回路, V_1 为功率 200 kW、电压 0~500 V 的可调恒压源,由晶闸管可控整流及 LC 滤波电路实现。 K_1 和 K_2 为 IGBT 构成的斩波器,其交替导通可分别控制正脉冲电压输出和负载电容放电,形成正脉冲电流 I_1 和电容放电电流 I_2 。微弧氧化负载是受材料、电解液温度、浓度等诸多因素影响,且呈现极强电容性的一个抽象物理量,因此可用 RC 串联来等效^[4]。 R 包括常量电阻 R_0 和可变电阻 R_1 ,常量电阻 R_0 主要是指电解液电阻,由电解液的化学反应和电阻产热等因素形成的;可变电阻 R_1 主要指膜层电阻,随膜层的增加而增大;电容 C 也包括常量电容 C_0 和可变电容 C_1 ,常量电容 C_0 主要是由电解板、电解槽和试样表面积产生的,可变电容 C_1 主要是由微弧氧化过程中电化学反应造成电池效应引起的。

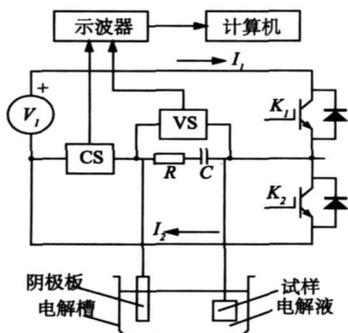


图 1 带放电回路微弧氧化试验系统示意

2 试验材料及方法

材料为商用镁合金 AZ91D,试样尺寸为 $\phi 30$ mm \times 8 mm,其成分 Al(8.5%~9.5%)、Zn(0.5%~0.9%)、Mn(\leq 0.05%)、Fe(\leq 0.004%),其余为 Mg。镁合金和不锈钢板分别作阳极和阴极。试样表面预处理过程为:切割 \rightarrow 钻孔 \rightarrow 砂纸打磨 \rightarrow 超声波清洗,吹干 \rightarrow 微弧氧化。电解液采用硅酸盐电解液体系,其配方为硅酸钠浓度为 13 g/L,氟化钾为 12 g/L,氢氧化钠为 4 g/L,全部采用化学级纯度,蒸馏水配制处理过程中通过循环水冷却使电解液温度保持在 25~35 $^{\circ}$ C。采用 TT260 覆层数字式涡流测厚仪测量陶瓷膜层厚度;利用 JSM6700F 型扫描电子显微镜观察膜层微观形貌;试验采用自行研制的功率为 220 kW、具有带放电回路脉冲电源。其输出波形示意图如图 2 所示,冷却时间与频率、占空比的关系如下:

$$t_2 = T - t_1 = 1/f - (1/f) \times \delta \quad (1)$$

式 1 中 t_1 和 t_2 分别表示微弧氧化工作时间和冷却时间; T 是脉冲周期; f 和 δ 分别表示脉冲频率和占空比。试验固定正电压 400 V,工作时间 $t_1 = 0.5$ ms,频率和占空比分别设定为 200 Hz, 10%; 300 Hz, 15%; 400 Hz, 20%; 500 Hz, 25%; 600, 30%,对应的冷却时间分别为 4.5 ms, 2.8 ms, 2 ms, 1.5 ms, 1.17 ms。

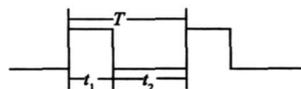


图 2 带放电回路脉冲电源波形

3 结果与讨论

3.1 冷却时间对起弧电压的影响

图 3 是微弧氧化冷却时间与起弧电压的关系曲线。由图 3 可以看出,起弧电压随着冷却时间的延长而增大。起弧电压是导电通道内的气体被击穿,产生火花所需要的最小电压,假定单位时间内吸热和散热量一定,延长冷却时间,散热量增加,那么同一时刻由于能量的减少使导电通道被击穿的数目减少,因此要提高导电通道被击穿数目就必须通过电压补充能量,所以起弧电压逐渐增大。在微弧氧化过程中,考察过程稳定性的一个重要指标就是大弧,它是由于电压过高,电弧在某处连续燃烧,使膜层表面被烧蚀,从而使工件失效,所以大弧现象是微弧氧化要防止出现的。通过上述冷却时间与起弧电压的关系可以看出,冷却时间可以有效控制大弧。

3.2 冷却时间对成膜速率的影响

图 4 是冷却时间与膜层成膜速率的关系曲线。

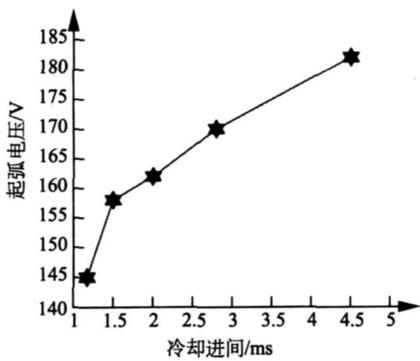


图3 冷却时间与起弧电压的关系

由图4可以看出,随着冷却时间的延长,膜层的成膜速率增加,当冷却时间为2.8 ms时,成膜速率达到最大值;继续延长冷却时间,膜层的成膜速率有所降低。微弧氧化时,电弧密度即膜层的厚度主要取决于单位时间内的脉冲个数和单个脉冲的能量^[5]。恒流加载方式下,电压一定时,即能量一定,冷却时间短的,频率大,单位时间内的脉冲个数多;冷却时间长的,频率小,单位时间的脉冲个数少。当冷却时间从1.17 ms延长到2.8 ms,即频率600 Hz减小到300 Hz,虽然单位时间脉冲个数减少,但是单个脉冲能量的增加占主导作用,使同一导电通道可以发生多次被击穿,因而加快了膜层的成膜速度;当冷却时间为2.8 ms,频率300 Hz时,单位时间的脉冲个数和单个脉冲同时作用,使不同部位和同一部位的导电通道全部被击穿,因而成膜速率达到最大值;当冷却时间继续延长,即频率继续减小,单位时间内的脉冲个数减少成为主导因素,不足以使大量的导电通道被击穿,因而成膜速率出现下降趋势。可见,冷却时间不是越短或越长就越好,而是介于两者的范围内,由图4可看出,冷却时间取2.5~3 ms,即频率取333~350 Hz,膜层成膜速度最快。

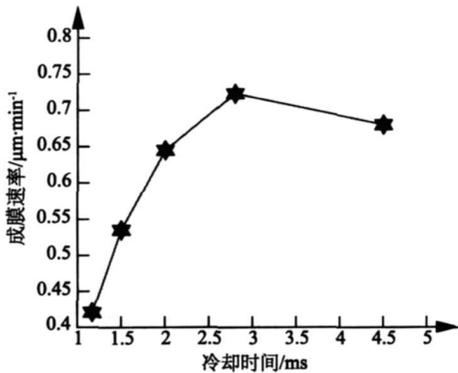


图4 冷却时间与成膜速率的关系

3.3 冷却时间对腐蚀速率的影响

图5给出了不同冷却时间下膜层与腐蚀率的关系。由图5可以看出,腐蚀速率与冷却时间的关系不是单调的,随着冷却时间的延长,腐蚀率呈现出先减小后增加的趋势,在冷却时间为2.8 ms时,存在最小值。可见,腐蚀率的大小对冷却时间的范围是有要求的,冷却时间取2.5~3 ms,即频率取333~350 Hz,膜层的相对耐腐蚀性能较好。这是因为决定膜层耐蚀性能好坏的一个必要条件就是膜层的致密性^[6]。当冷却时间较小时,膜层成膜速率较快,相同时间内形成的膜厚大于冷却时间较长的;同时,冷却时间短,频率大,一定时间内的脉冲个数多,电弧密度大,形成的膜层致密、孔隙率较低,因此耐蚀性好;当冷却时间超过2.8 ms时,膜层成膜速率减慢,相同时间内形成的膜厚比较薄,同时,冷却时间长,频率小,一定时间内的脉冲个数少,电弧密度小,单个电弧强度大,造成熔融物颗粒较大,进而形成的膜层疏松,耐蚀性降低。

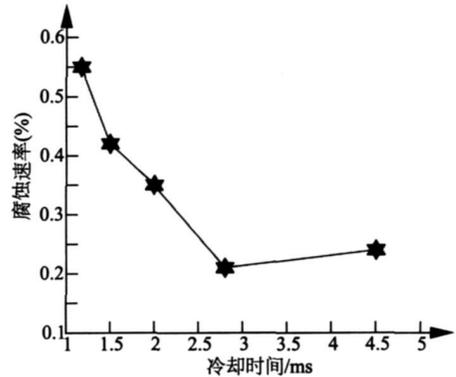


图5 不同冷却时间下微弧氧化试样的腐蚀率

3.4 冷却时间对膜层表面形貌的影响

图6为不同脉冲电压增幅下微弧氧化膜层的表面形貌。可以看出,图6a与图6b所示的膜层致密,膜层表面平整,孔径和熔融物颗粒较小;随着冷却时间的延长,表面熔融物颗粒数目减少,尺寸变大,大小和分布变得不均匀,表面凹凸不平(如图6c所示);随着冷却时间的进一步延长,熔融物颗粒由一部分大尺寸转变为全部大尺寸,形状由连续的块状变成了分散的棒状(如图6d,图6e所示),这是由于在电压、电流密度一定时,即能量一定,随着冷却时间的延长,频率降低,脉冲个数减少,电弧密度减小,强度增大,微弧放电通道尺寸增加,更多氧化物膜被融化喷射到放电通道外,凝固堆积,形成大尺寸熔融物颗粒,膜层表面变得粗糙。

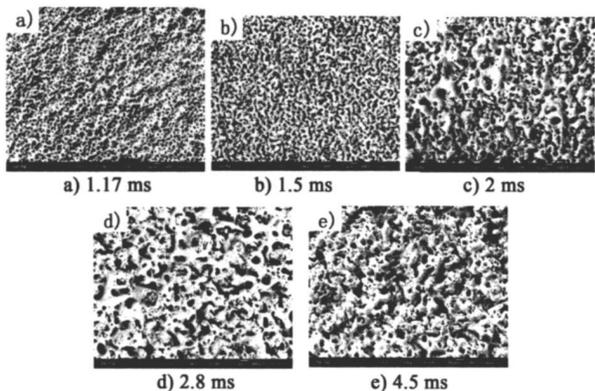


图6 不同冷却时间下的膜层表面形貌

3.5 冷却时间对孔隙率的影响

从上述微弧氧化膜层表面形貌的分析看出,随着冷却时间的延长,孔洞的尺寸增加,数量减少。图7为冷却时间与微弧氧化膜层孔隙率的关系。由图7看出,随着冷却时间的延长,孔隙率总是在下降,冷却时间小于2.8 ms的下降速度大于冷却时间大于2.8 ms的。这是因为冷却时间长的,频率低,电弧放电强度大,形成的熔融物尺寸大,表面呈现凹凸的颗粒状,孔隙尺寸增加,但总数目减少,这与图6的膜层表面孔隙的数量及分布规律是一致的。可见,随冷却时间的延长,膜层的孔隙率下降,进而可提高镁合金微弧氧化膜层的耐腐蚀性。

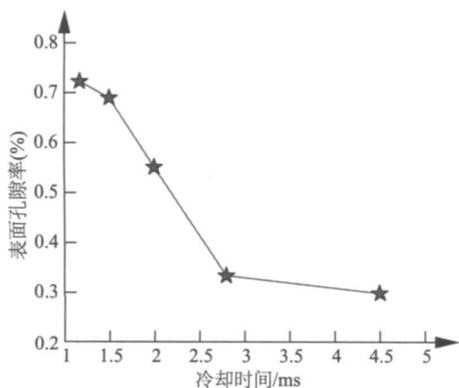


图7 不同冷却时间下微弧氧化膜层表面孔隙率

4 结语

1) 新型脉冲电源采用放电回路实现了容性负载下的方波脉冲电压输出,使微弧氧化的冷却时间通过脉冲频率和占空比精确可控,有效抑制了大弧现象,提高了工作效率。

2) 微弧氧化的负载特性呈极强的电容性,可用RC串联结构等效。 R 主要是电解液电阻和膜层电阻, C 主要是由电解板、电解槽和电化学反应造成的电容。

3) 随着冷却时间的延长,起弧电压呈升高趋

势,这说明可以通过调节冷却时间的长短有效控制大弧,进而控制微弧氧化过程的稳定性;随着冷却时间的延长,膜层的成膜速率先增加,后减小,在冷却时间为2.8 ms时,成膜速率达到最大值;随着冷却时间的延长,腐蚀率呈现出先减小后增加的趋势,在冷却时间为2.8 ms时,存在最小值。可见,冷却时间取2.5~3 ms,即频率取333~350 Hz,膜层的成膜速度较快,耐腐蚀性较好。

4) 观察膜层表面形貌,随着冷却时间的延长,表面熔融物数目减少,尺寸变大,大小和分布变得不均匀,形状由小颗粒状→块状→棒状变化,表面凹凸不平,粗糙度增加;但是随着冷却时间的延长,孔隙率下降,膜层的耐腐蚀性得到提高。

5) 综合考虑冷却时间对微弧状态、成膜速率、膜层表面形貌及性能的影响,最优工艺为冷却时间应取2.5~3 ms,即频率取333~350 Hz,占空比取14%~17%。

参考文献

- [1] 张英,孟保平,杨国英. 镁合金表面微弧氧化法[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(10): 23-26.
- [2] 王敬丰,覃彬,吴夏,等. 镁合金防腐蚀技术的研究现状及未来发展方向[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 71-74.
- [3] 蒋雨思. 镁及其合金阳极氧化技术的发展[J]. 广东有色金属学报, 2001, 11(2): 120-123.
- [4] CHEN Ming, WANG Qiaoxia, MA Yuezhou, et al. Local arc discharge mechanism and requirements of power ply in micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. Front. Mech. Eng. China, 2010, 5(1): 98-105.
- [5] 李颂,刘耀辉,庞磊. 电源频率对铸铝合金微弧氧化陶瓷层的影响[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(2): 287-289.
- [6] 蒋百灵,夏天,时惠英,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的绝缘强度及耐蚀性的研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(2): 82-85.

* 甘肃省科技重大专项资助项目(0702GKDA024)

作者简介:王蕊(1984-),女,研究生,主要从事微弧氧化机理研究。

收稿日期:2010年7月23日

责任编辑 干亚昆

