

钛合金低能耗微弧氧化研究

刘晓鹤, 石绪忠, 张益豪, 张俊旭

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 通过调整溶液电导率, 研究了钛合金微弧氧化膜层单位面积上功率和能量消耗问题, 并对氧化膜的粗糙度、相组成、微观形貌和绝缘性等性能进行了考核。结果表明, 提高溶液电导率, 能明显降低起弧电压, 并且有效降低单位面积上功率及能量消耗。

关键词: 钛合金; 低能耗; 微弧氧化; 起弧电压; 电导率; 绝缘性能

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A

The Investigation of Energy-Saving Micro Arc Oxidation Technology on Titanium alloy

LIU Xiao-he, SHI Xu-zhong, ZHANG Yi-hao, ZHANG Jun-xu

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

Abstract: The power and energy consumption values on per unit area of micro arc oxidation film on titanium alloys were studied by adjusting the conductance of the solution. The roughness, phase composition, microstructure and insulation resistance of prepared films were investigated. The results show that with the increase of the conductivity of the solution, the arcing voltage were reduced significantly and the power and energy consumption on per unit area were reduced effectively.

Keywords: titanium alloy; energy-saving; micro arc oxidation; arcing voltage; conductivity; insulation resistance

微弧氧化(Micro Arc Oxidation, MAO)是在普通阳极氧化技术基础上发展起来的一项新型表面处理技术。该技术工艺简单, 处理工件能力强, 且氧化膜的综合性能比阳极氧化膜高很多, 是一项具有广阔前景的新技术。

微弧氧化虽然在舰船钛合金装备上获得了一定的应用, 但仍存在如下问题^[1]: 主要是能量消耗过高。现有氧化工艺起弧电压较高, 一般都在 250 V 以上, 终止电压在 300—500 V 左右; 所需的电流密度较高, 一般在 10—40 A/dm², 若工件氧化面积为 5 m², 则需要 5 000 A 的电流, 对设备大型化提出了很高要求, 同时, 能量消耗高也限制了其工业化推广。因此, 探讨和研究低能耗微弧氧化工艺是解决问题的关键。

目前有一些方法在实现低能耗微弧氧化及大面积钛合金工件的微弧氧化方向做了一些积极尝试, 如严志军^[2]等人通过调整电源放电模

式、研发低起弧电压氧化溶液以及控制氧化时间和氧化工艺等方法实现铝合金的低能耗微弧氧化; 王晓波^[3]等人通过添加合适的添加剂, 配置低起弧电压的氧化溶液实现镁合金的低能耗微弧氧化。王建民等人通过研发一种类似于电镀刷^[4-5]的装置实现超大工件外表面由局部到整体的微弧氧化处理。

本文针对目前钛合金微弧氧化中存在的主要问题, 提出了利用高电导率氧化溶液对钛合金进行微弧氧化表面处理, 研究了不同电导率下试样的低能耗及功率消耗问题, 并系统研究了不同工艺下制备膜层的处理效果。

1 实验部分

1.1 试验材料及设备

试样材料为船用 Ti80 合金, 其主成分为 Ti,

收稿日期: 2014-07-02

作者简介: 刘晓鹤, 硕士研究生。研究方向: 材料学。E-mail: liu_xiaohu@sina.cn。

其它成分为($w/\%$) Al 5.5—6.5 ,Nb 2.5—3.5 ,Zr 1.5—2.5 ,Mo 0.6—1.5 ,Fe ,Si ,C ,O 等微量,试样尺寸为55 mm×46 mm×5 mm。

膜层的制备采用 WHD-300KW 型微弧氧化电源,采用电导率分别为 0.6 mS/cm、1.2 mS/cm、1.8 mS/cm 和 2.4 mS/cm 的四种氧化溶液。实验采用正脉冲和正负脉冲两种模式,试样对应的编号分别为 DC-1、DC-2、DC-3、DC-4 和 AC-1、AC-2、AC-3、AC-4。

1.2 试验过程

首先,在时间相同情况下,在上述四种氧化溶液中分别进行微弧氧化实验,得到氧化时间与膜层厚度间的关系;然后,控制氧化时间,使在不同电导率溶液中制备的试样膜层达到相同厚度,通过氧化过程中的电压、电流与时间的关系,得出相同厚度下单位面积消耗的功率和能量关系。

采用便携式电导率仪对溶液进行电导率测试;采用 TR220 手持式粗糙度仪对试样表面膜层进行粗糙度测试;利用 Bruker D-8 型 XRD 衍射仪对氧化膜进行物相分析;使用 Quanta600 扫描电子显微镜(SEM)观察试样氧化膜表面形貌;采用数字兆欧表测量氧化膜在干燥状态下的绝缘电阻。

2 结果和讨论

2.1 溶液电导率与浓度关系

电导率是微弧氧化溶液的重要参数。图1为氧化溶液电导率随浓度的变化关系曲线。可以看出,随着浓度的增大,电导率呈抛物线增长。在电导率与浓度关系曲线上选取电导率分别为 0.6 mS/cm、1.2 mS/cm、1.8 mS/cm 和 2.4 mS/cm 的四组氧化溶液。

2.2 溶液起弧电压与浓度关系

传统的低浓度微弧氧化溶液,其起弧电压都很高,文中考察高浓度氧化溶液对起弧电压的影响。图2为氧化溶液起弧电压与浓度关系曲线。由图中可以看出,氧化溶液起弧电压的变化大致分为两个阶段。第一阶段,5—20 g/L 之间,起弧电压急剧减小;第二阶段,20—90 g/L 之间,溶液起弧电压缓慢减小,在高浓度下,150 V 左右即可

起弧。随着电解液浓度增加,电解液的电导率增加,同时也影响到阳极氧化膜层的生长,进而引起起弧电压的降低,这与文章^[3]中镁合金的起弧电压与浓度关系现象相同。

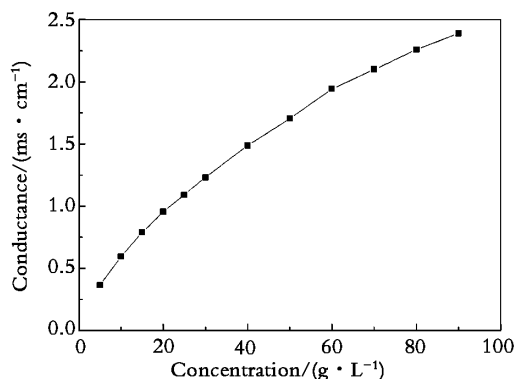


图1 溶液电导率与浓度关系曲线

Fig. 1 The curve of solution conductance and concentration

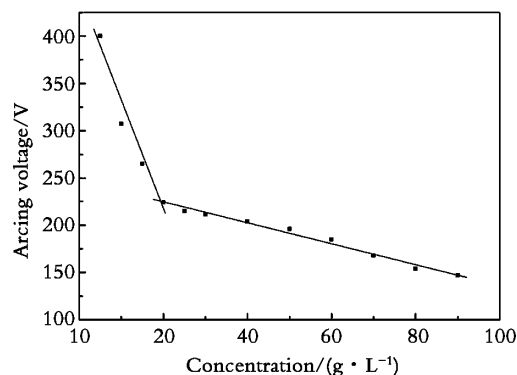


图2 溶液起弧电压与浓度关系曲线

Fig. 2 The curve of solution arcing voltage and concentration

2.3 单位面积消耗功率及能量研究

表1为正脉冲和正负脉冲试样单位面积上的功率及能量消耗关系表。通过表1可知,正脉冲和正负脉冲两种试样功率及能量消耗差别不大;在膜层厚度相同情况下溶液电导率由 0.6 mS/cm 增大到 1.2 mS/cm、1.8 mS/cm 和 2.4 mS/cm 时,单位面积上占用功率分别为原来的 2/3、1/2 和 1/3,膜层消耗能量分别为原来的 1/3、1/7 和 1/20。因此,在选用高电导率溶液进行氧化实验,能减少大部分能量消耗。因此,可以推测在实现低能耗微弧氧化时,可以进行更大面积的钛构件的微弧氧化表面处理。

表 1 单位面积上功率和能耗

Table 1 The unit acreage of power and energy-saving

sample	DC-1	DC-2	DC-3	DC-4
power / (kW/m ²)	150.34	104.48	60.39	42.48
energy-saving / (kW · h/m ²)	75.17	27.86	9.46	3.54
sample	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4
power / (kW/m ²)	144.04	105.04	71.07	45.12
energy-saving / (kW · h/m ²)	72.02	26.16	10.66	3.76

2.4 表观形貌及粗糙度分析

图 3 为正脉冲和正负脉冲两种模式下氧化试样的表观形貌。由图中可以得出,随着电导率

增大,试样氧化膜颜色由浅黄色逐渐向浅灰色过渡,表面光洁度降低。外观检验得出,氧化膜层连续、均匀、紧密结合在基体金属上。



图 3 正脉冲及正负脉冲式样的表观形貌

Fig. 3 The morphology of the positive pulse and the positive and negative pulse samples

图 4 和图 5 分别为正脉冲试样和正负脉冲粗糙度与电导率的关系曲线。由图中可以看出,随着电导率的增大,试样表面的粗糙度线性增长。电导率为 0.6 mS/cm 和 1.2 mS/cm 时,DC-1 和 DC-2 的粗糙度分别小于 AC-1 和 AC-2 的粗糙度;电导率为 1.8 mS/cm 和 2.4 mS/cm 时,DC-3 和 DC-4 的粗糙度反而大于 AC-3 和 AC-4 的粗糙度。粗糙度的变化与单位面积上能耗相关联,单位面积上能耗高时,试样表面粗糙度较小。

2.5 相组成分析

图 6 和图 7 分别为正脉冲试样和正负脉冲试样在不同电导率下的物相分析曲线。可以看出,试样物相分析曲线中衍射峰尖锐、明显,表明氧化过程中有 TiO₂ 生成。低电导率下,膜层中有金红石型 TiO₂ 和锐钛矿型 TiO₂ 生成,随着电导率的增大,金红石型 TiO₂ 和锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰逐渐减弱,金红石型 TiO₂ 衍射峰甚至消失,表明未向金红石型转变。随着电导率的提高,试样表面获得的能量密度较低,不足以实现锐钛

矿型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 的转变。这种现象与文章^[6]中铝合金低能耗微弧氧化时,普通相的氧化物很难向硬质相转变得到的结论相类似。

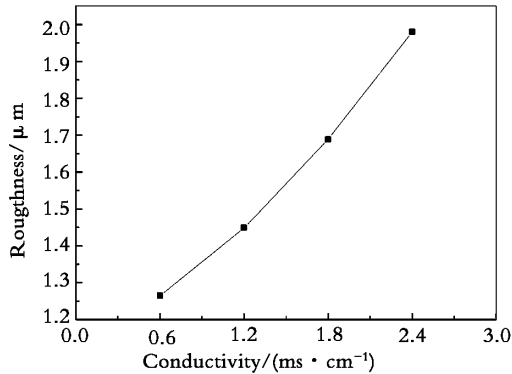


图 4 正脉冲试样粗糙度与电导率关系

Fig. 4 The relationship between the roughness of positive pulse samples and conductivity

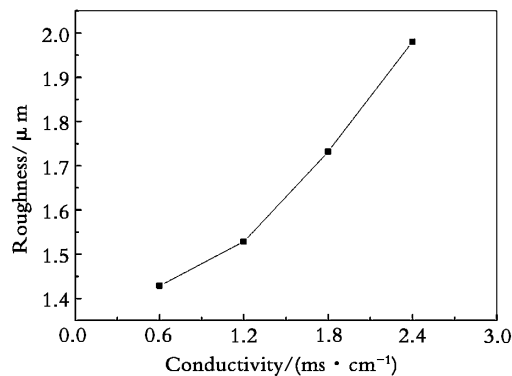


图 5 正负脉冲试样粗糙度与电导率关系

Fig. 5 The relationship between the roughness of positive and negative pulse samples and conductivity

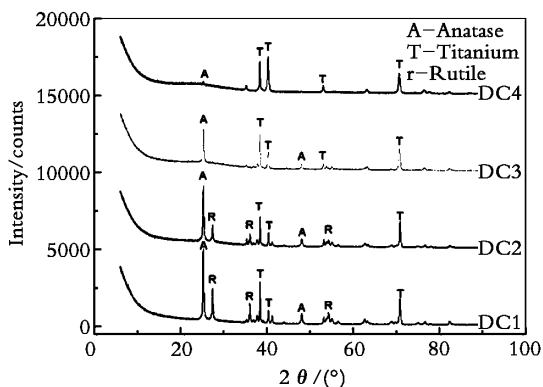


图 6 正脉冲试样不同电导率 XRD 曲线

Fig. 6 The XRD curve of the positive pulse samples with different conductivity

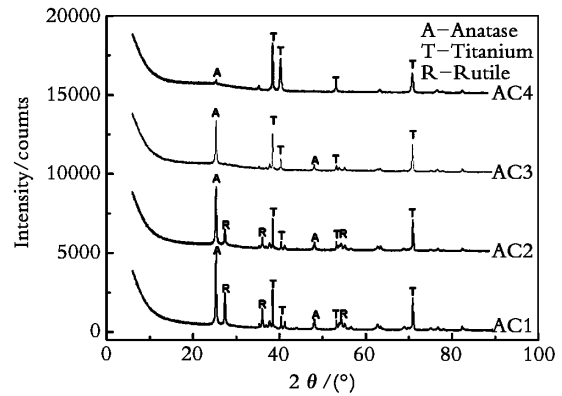


图 7 正负脉冲试样不同电导率 XRD 曲线

Fig. 7 The XRD curve of the positive and negative pulse samples with different conductivity

2.6 微观形貌分析

图 8(a) — (d) 和图 9(a) — (d) 分别是正脉冲和正负脉冲试样在四种不同电导率下放大 2000 倍的 SEM 照片。从图 8(a) 和 9(a) 可以看出,氧化膜表面有大量连通的孔洞,造成个别空洞过大。从图 8(b) 和 9(b) 中发现,经氧化处理后,氧化膜表面较平整,有大量微孔,其大小及分布都较均匀。图 8(c) 和 9(c) 中,孔洞大小稍显不均匀,其中大孔中间凹陷,周围凸起,呈火山口样。产生原因为:在氧化过程中,小孔被电击穿后形成的新的更大的放电通道,通道内的化合物在高温高压的作用下向外喷射,最后在大孔的周围冷却下来。从图 8(d) 和 9(d) 可以看出,试样表面凹凸不平,粗糙度非常大,并且膜层中伴有大量裂纹,导致膜层的应用性能下降。两种模式下的膜层表面形貌变化趋势相同,表明脉冲模式的选择对氧化膜的微观形貌影响不大。

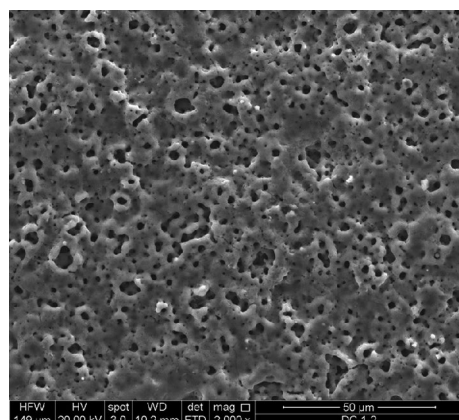
2.7 绝缘性能检测

表 2 为正脉冲试样和正负脉冲试样的绝缘性能测试结果。由表 2 可以看出,电压在 100 V 和 250 V 时,随着电导率的增加,正脉冲和正负脉冲试样的绝缘电阻均增大。正负脉冲试样在高电导率下较正脉冲试样绝缘性能更优越。在电导率为 2.4 mS/cm 时,正负脉冲试样在 250 V 时击穿。500 V 时,正脉冲和正负脉冲氧化膜均发生击穿。

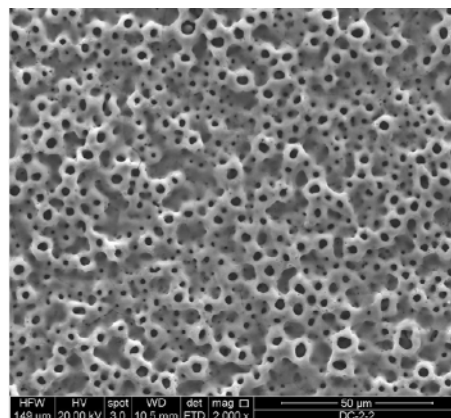
电导率为 0.6 mS/cm 和 1.2 mS/cm 时,氧化

试样孔隙率较大,空洞中气体在高电压下容易发生击穿导致绝缘电阻很小;电导率为 1.8 mS/cm 和 2.4 mS/cm 时,试样孔隙率减小,同时氧化钛

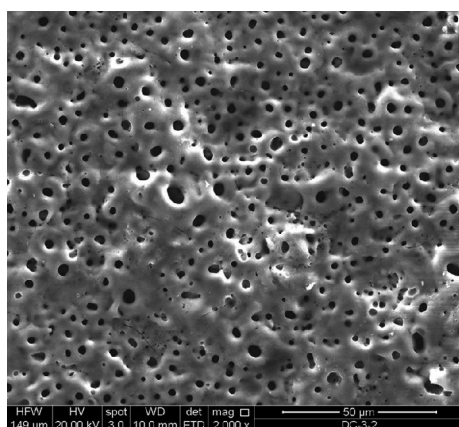
在金红石型和锐钛矿型之间转变,体积电阻率降低,导致绝缘电阻增大。



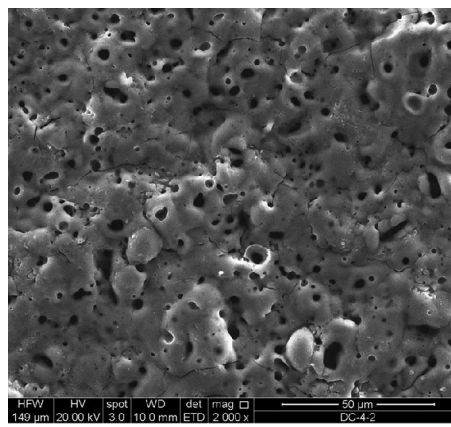
(a)



(b)



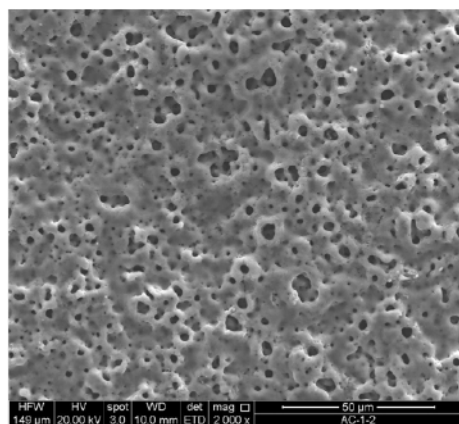
(c)



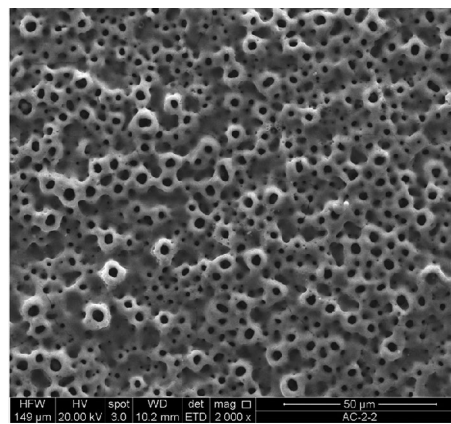
(d)

图 8 不同电导率正脉冲试样放大 2 000 倍表面形貌

Fig. 8 the morphology of the positive pulse samples with different conductivity magnified 2 000 times



(a)



(b)

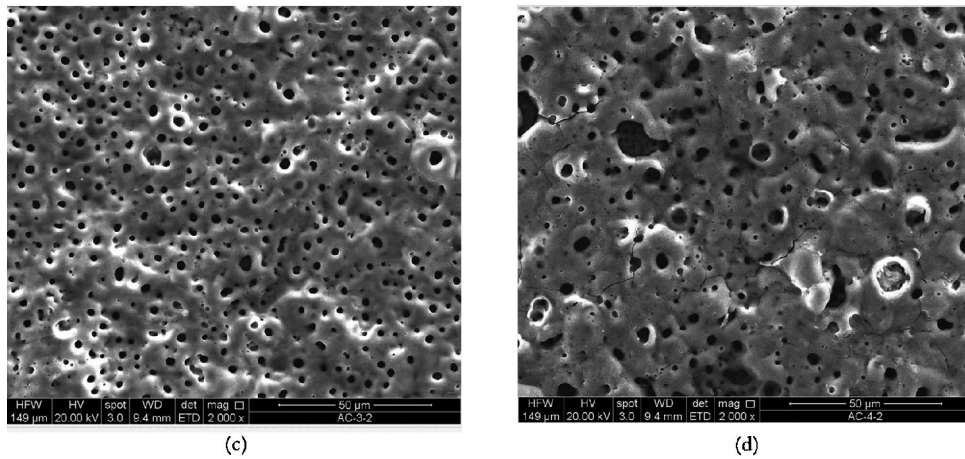


图 9 不同电导率正负脉冲试样表面形貌

Fig. 9 The morphology of the positive and negative pulse samples with different conductivity magnified 2 000 times

表 2 正脉冲和正负脉冲试样的绝缘电阻

Table 2 The insulated resistance of the positive pulse and the positive and negative pulse samples

电导率	The resistance of positive pulse/MΩ			The resistance of positive and negative pulse/MΩ		
	100 V 下	250 V 下	500 V 下	100 V 下	250 V 下	500 V 下
0.6	2.4—7.0	0.2—0.3	0	1.7—6.2	0.2—0.7	0
1.2	5.9—7.3	1.5—1.9	0	3.8—9.5	0.5—1.4	0
1.8	11—16	3.1—6.0	0	40—116	17—43	0
2.4	40—80	20—26	0	200—1700	0	0

3 结论

(1) 随着溶液电导率的提高,试样的起弧电压降低,单位面积消耗功率和能量降低。同时,低能耗微弧氧化可以实现更大面积钛合金工件的微弧氧化处理。

(2) 随着溶液电导率的提高,膜层中锐钛矿型 TiO_2 逐渐增多,膜层粗糙度逐渐增大,绝缘电阻总体而言呈增大趋势。

参考文献:

- [1] 石绪忠,张益豪,陈派明.一种钛合金工件低电压、低电流密度的微弧氧化方法:中国,201210189740.X[P].2013-05-21.
Shi X Z, Zhang Y H, Chen P M. The method of low voltage, low current density micro-arc oxidation on titanium alloy: Chinese, 201210189740. X [P]. 2013-05-21.
- [2] 严志军,朱新河,程东.低能耗铝合金表面微弧氧化工艺研究[C].第六届全国表面工程学术会议,兰州:2006.
Yan Z J, Zhu X H, Cheng D. Process of low power-saving micro-arc oxidation on aluminum alloy [C]. The sixth national conference on surface engineering, Lan Zhou: 2006.
- [3] 王晓波.低能耗镁合金微弧氧化电解液设计及添加剂作用机制研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学博士学位论文,2012.
Wang X B. The research of electrolyte and additive mechanism of low power-saving micro-arc oxidation on magnesium alloy [D]. Harbin: HIT PhD thesis 2012.
- [4] 王建民,李钢,徐田中.一种用于超大工件外表面局部处理的微弧氧化装置:中国,201020592705.4[P].2010-10-19.
Wang J M, Li G, Xu T Z. The micro-arc oxidation device used on large workpiece surface by local treatment: Chinese 201020592705.4 [P]. 2010-10-19.

- [5] 严志军,朱新河,程东.一种低能耗微弧氧化装置:中国 200720012978.5 [P].2007-6-25.
Yan Z J, Zhu X H, Cheng D. The low power-saving micro-arc oxidation device: Chinese 200720012978.5 [P]. 2007-6-25.
(40): 117—118 .
Yan Z J, Zhu X H, Cheng D. The analysis of the factors that influence efficiency of aluminum alloy micro-arc oxidation film formation [J]. Journal of Dalian Maritime University. 2007 33(40): 117—118.
- [6] 严志军,朱新河,程东.影响铝合金微弧氧化成膜效率的因素分析[J].大连海事大学学报.2007 33
(编辑:张迎元)

加入“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。如有不同意者,请在来稿时特别声明,我刊将另作处理。

本刊编辑部