

# 脉冲频率对铝基 PEO 涂层隔热性能的影响 规律及作用机理

朱剑威<sup>1,2</sup>, 齐少豹<sup>3</sup>, 李国栋<sup>1,2</sup>, 王志坚<sup>3</sup>, 马飞<sup>3</sup>, 祁同晖<sup>3</sup>, 李志杰<sup>3</sup>, 李光<sup>1,2</sup>, 夏原<sup>1,2</sup>

- (1. 中国科学院力学研究所, 北京 100190;
2. 中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049;
3. 潍柴动力股份有限公司, 山东 潍坊 261061)

摘要: 在硅酸盐体系下使用等离子体电解氧化(PEO)技术在 ZL109 铝合金试样表面进行了陶瓷化处理, 并采用 SEM、XRD、DSC、激光导热仪等方法系统地研究了脉冲频率变化对 PEO 涂层热性能的影响规律及作用机理。研究表明, 脉冲频率主要通过影响涂层的相结构组成及显微结构而引起隔热性能的变化。当频率为 200 Hz 时, PEO 涂层的热导率最低, 为 0.113 W/(m·K)。

关键词: ZL109 铝合金; 等离子体电解氧化(PEO); 脉冲频率; 体积热容; 热导率

中图分类号: TG142.1 文献标志码: A 文章编号: 0254-6051(2021)07-0195-06

## Effect and mechanism of pulse frequency on thermal property of aluminum based plasma electrolytic oxidation coating

Zhu Jianwei<sup>1,2</sup>, Qi Shaobao<sup>3</sup>, Li Guodong<sup>1,2</sup>, Wang Zhijian<sup>3</sup>, Ma Fei<sup>3</sup>, Qi Tonghui<sup>3</sup>, Li Zhijie<sup>3</sup>, Li Guang<sup>1,2</sup>, Xia Yuan<sup>1,2</sup>

- (1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;
3. Weichai Power Co., Ltd., Weifang Shandong 261061, China)

**Abstract:** A ceramic coating was prepared on the surface of ZL109 aluminum alloy by using plasma electrolytic oxidation (PEO) in silicate system. The effect and mechanism of different pulse frequencies on heat capacity and heat conductivity were studied by means of SEM, XRD, DSC and laser-flash apparatus (LFA). The results indicate that the changes in thermal properties of the coating are mainly influenced by microstructure and phase structure constituent which is mainly related to the pulse frequency. When the frequency is 200 Hz, PEO coating has a low heat conductivity of 0.113 W/(m·K).

**Keywords:** ZL109 aluminum alloy; plasma electrolytic oxidation (PEO); pulse frequency; heat capacity; heat conductivity

我国作为内燃机大国, 内燃机产销量始终处于全球领先地位。但随着国家工业化进程的发展以及动力转型的推动, 汽车行业对于环境保护和能源高效利用方面的需求不断增加。所以, 高效内燃机是内燃机技术转型与升级的必然趋势。其中, 高硅铝合金具有密度低、强度高、铸造加工性能好、耐磨耐热性能等优点, 是汽车轻量化以及高效内燃机的首选材料<sup>[1-3]</sup>。但是作为受热部件, 其在服役过程中会长期处于高温高压以及频繁热冲击的恶劣环境, 这对合金的耐热、抗热震性能提出了一定的要求。为了保护基体材料、提高热效率和使用寿命, 通常需要在合金表面

制备一层热障涂层。

目前发动机热障涂层的制备工艺主要是喷涂法, 虽然喷涂法制备的 YSZ 涂层具备良好的隔热性能, 但是由于涂层与基体以机械结合为主, 涂层的结合强度不高, 在面对频繁的冷热交替复杂环境时使用寿命受到了较大的局限<sup>[4]</sup>, 而等离子体电解氧化(Plasma electrolytic oxidation, PEO)技术可以较好的解决这一难点。PEO 技术是在阳极氧化技术的基础上发展的一种贵金属表面处理技术<sup>[5-6]</sup>。其原理是在电解液和电参数的相互作用下, 经过复杂的电化学反应、物理反应, 通过电火花击穿、凝固重熔在基体表面原位生长出以基体金属氧化物为主的陶瓷涂层。PEO 涂层与基体的结合方式为冶金结合, 所以其具有优异的力学性能和热震性能<sup>[7]</sup>。另外, PEO 技术中剧烈的火花击穿特性会使得涂层内部形成大量的微孔隙和非晶结构, 有利于形成结合力良好的低热导热障涂层<sup>[8]</sup>。因此, PEO 在铝基发动机热障涂层的制备方面具有明显的

收稿日期: 2021-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(51871230, 51701229)

作者简介: 朱剑威(1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面改性、等离子体电解氧化等, E-mail: zhujianwei@imech.ac.cn。通信作者: 夏原, 研究员, 博士, E-mail: xia@imech.ac.cn

DOI: 10.13251/j.issn.0254-6051.2021.07.038

技术优势和广阔的发展前景。

鉴于此,本文旨在研究脉冲频率的变化对高硅铝PEO涂层隔热性能的影响规律,同时借助扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪和激光导热仪等对涂层的生长速率、显微形貌、相结构和热物理参数等进行表征,进而探讨脉冲频率影响涂层隔热性能的内在机理。

## 1 试验材料及方法

试验材料为ZL109铝合金,其化学成分如表1所示。试样尺寸为15 mm×15 mm的正方形薄片,边角开孔用于连接电源。试验前依次使用200~1500号砂纸进行打磨至哑光面,并使用金属清洗剂、去离子水和无水乙醇超声清洗除污。清洗干燥后使用导线连接样品并悬挂浸入电解液中,作为工作阳极,以电解槽壁为阴极。电解槽壁内设有冷却水管道,保证试验期间电解液温度低于30℃。工作期间使用匀速自动搅拌系统对电解液进行搅拌以保证电解液的均匀性并辅助降温,PEO处理时间为60~90 min。试验溶液采用硅酸盐系电解液,由于ZL109铝合金的硅含量较高,会导致起弧困难与试验后期的火花烧蚀现象,经过大量前期试验,确定电参数与电解液种类及浓度分别如表2和表3所示,试样在该参数下可以较快的完成起弧并且稳定生长90 min以上。PEO电源采用自制脉冲电源(恒流模式),脉冲频率依次为50、200、600、1000、1400 Hz。

表1 ZL109铝合金的化学成分(质量分数,%)  
Table 1 Chemical composition of the ZL109 aluminum alloy (mass fraction, %)

Si	Cu	Mg	Ni	杂质	Al
11~13	0.5~1.5	0.8~1.3	0.8~1.5	≤1.2	余量

表2 PEO试验的电解液成分  
Table 2 Electrolyte constituent of the PEO test

NaSiO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	络合剂1	络合剂2	抑弧剂
12 g/L	1.5 g/L	2 g/L	2 g/L	2 g/L	2 mL/L

表3 PEO试验的电参数  
Table 3 Electrical parameters of the PEO test

正向电流/A	负向电流/A	正占空比/%	负占空比/%	频率/Hz
0.9	1	50	50	50~1400

涂层厚度使用涡流测厚仪进行测量,通过在试样两侧表面随机取10个点进行测量并取平均值得到涂层的平均厚度;采用SUPRA55扫描电镜对PEO表面

和截面形貌进行表征;使用D/max-2500/PC型号X射线衍射仪对涂层的相组成进行分析(扫描速度2°/min);由于涂层体积过小,并且存在大量的内外部微孔,无法通过排水法等常规方法计算体积,所以试验中采用可精确到10<sup>-3</sup> mg的电子天平精确测量质量,使用显微镜与像素法测量涂层的平均厚度与面积,最后通过公式法计算涂层的平均密度。

热物理参数方面,使用404C差示扫描量热仪测量涂层的吸热曲线,通过与标准蓝宝石对比计算得到涂层的比热容;采用LAF467 HyperFlash激光导热仪测量涂层的热扩散系数,结合密度和比热容可以计算得到涂层的热导率。文中热物理性能测试温度均采用发动机活塞顶面的平均工作温度(300℃)。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 生长速率

不同脉冲频率参数下ZL109铝合金等离子体电解氧化陶瓷涂层的生长速率如图1所示。从图1可以看出,涂层的生长速率随脉冲频率的增加主要呈现升高趋势,1400 Hz时有一定的回落,当脉冲频率为1000 Hz时,涂层的生长速率最高,为1.43 μm/min。这是因为当放电能量足够击穿陶瓷层时,随着脉冲频率的增加,单位时间内放电次数不断上升,所以铝合金表面的放电击穿、熔融物质喷射凝固成膜的区域越来越多,涂层的成膜速度增快、生长速率提高;但是随着频率进一步提高,单个脉冲的能量持续下降,此时在涂层达到一定厚度时电弧难以击穿大部分区域的氧化层,只能在薄弱区域局部放电,所以当频率过高时涂层整体生长速率反而会下降。

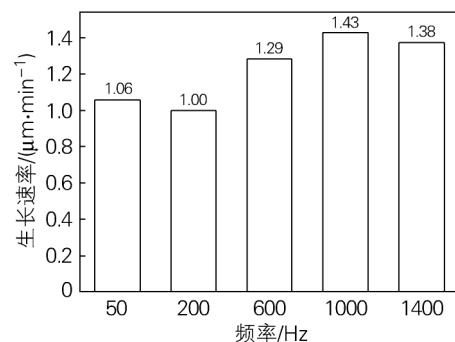


图1 不同脉冲频率下PEO涂层的生长速率  
Fig. 1 Growth rate of the PEO coatings under different pulse frequencies

### 2.2 涂层显微形貌

#### 2.2.1 表面形貌

在影响涂层生长速率的同时,脉冲频率引起的单

个脉冲能量与单位时间脉冲次数的变化也会显著的影响涂层形貌特征,图 2 和图 3 为不同脉冲频率下 PEO 涂层的表面形貌。可以看出,PEO 涂层呈现出明显的熔融击穿形貌,表面分布有众多微孔,微孔周围分布着大量的堆积物,这是由于火花放电时形成的放电通道和击穿时熔融物质向外喷发所形成的堆积物

质,堆积物与微孔在涂层表面形成凹凸不平的“火山口”结构。随着脉冲频率从 50 Hz 开始增加,涂层表面形貌逐渐细腻,堆积物分布也趋于均匀,这是由于随着频率增加,单个电弧的能量降低,因此单个脉冲产生的微孔更加细小、击穿喷射熔融物质减少,因此表面的均匀性提高;当频率达到 1000 Hz 以上时,由于单

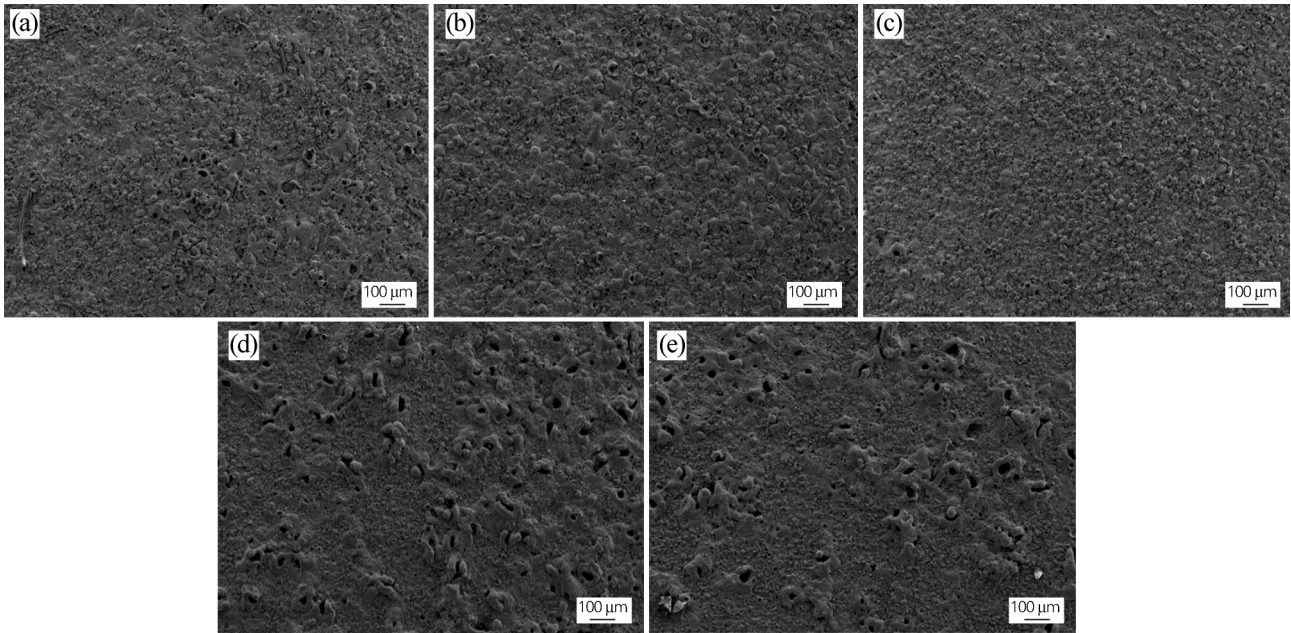


图 2 不同脉冲频率下 PEO 涂层的表面显微形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the PEO coatings under different pulse frequencies (a) 50 Hz; (b) 200 Hz; (c) 600 Hz; (d) 1000 Hz; (e) 1400 Hz

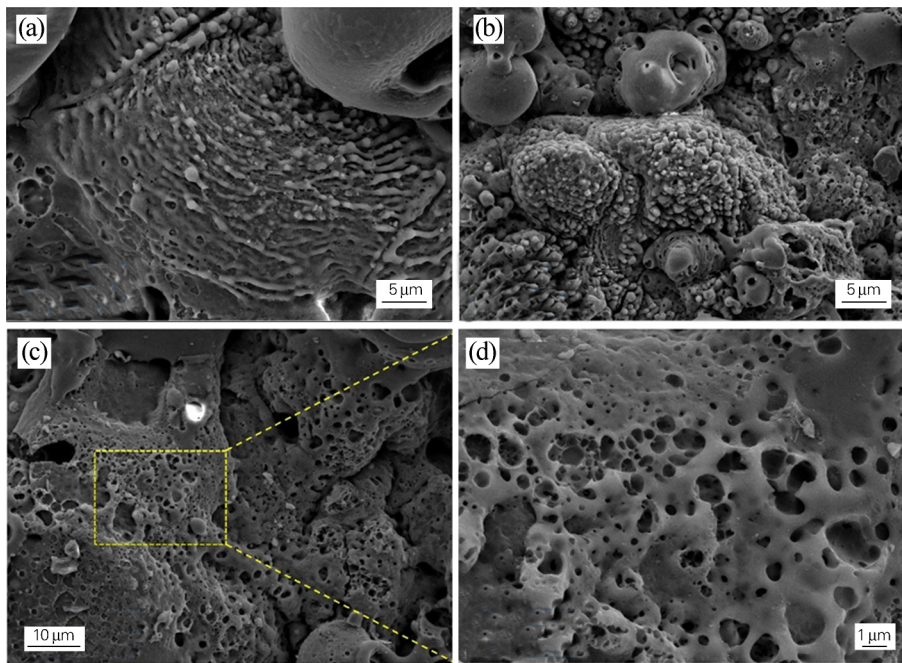


图 3 不同脉冲频率下为 PEO 涂层表面的微孔结构形貌

Fig. 3 Microporous structure on surface of the PEO coatings under different pulse frequencies (a, b) 200 Hz; (c, d) 1000 Hz

个脉冲能量下降,反应后期电火花只能在涂层薄弱区域集中放电,加剧了局部放电效应,因此在表面形成了孔径较大的“火山口”结构以及大量的开放性小孔和通孔结构,如图3所示。另外,由于薄弱区域长时间的集中放电,其周边堆积物也明显增多,导致涂层的粗糙度急剧上升,这与涂层的粗糙度测试结果也基本符合,如图4所示。

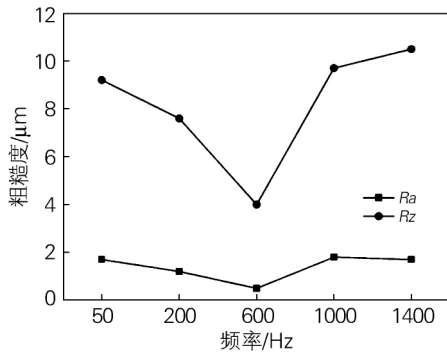


图4 不同脉冲频率下 PEO 涂层的表面粗糙度  
Fig. 4 Surface roughness of the PEO coatings under different pulse frequencies

### 2.2.2 截面形貌

图5所示为不同脉冲频率下 PEO 涂层的截面显微形貌。可以看出,PEO 涂层与基体结合紧密,无脱落现象,主要由靠近基体的致密层与外侧的多孔疏松层组成。随着频率的提高,PEO 涂层的致密程度存在明显的变化。与表面形貌改变机理类似,当脉冲频率

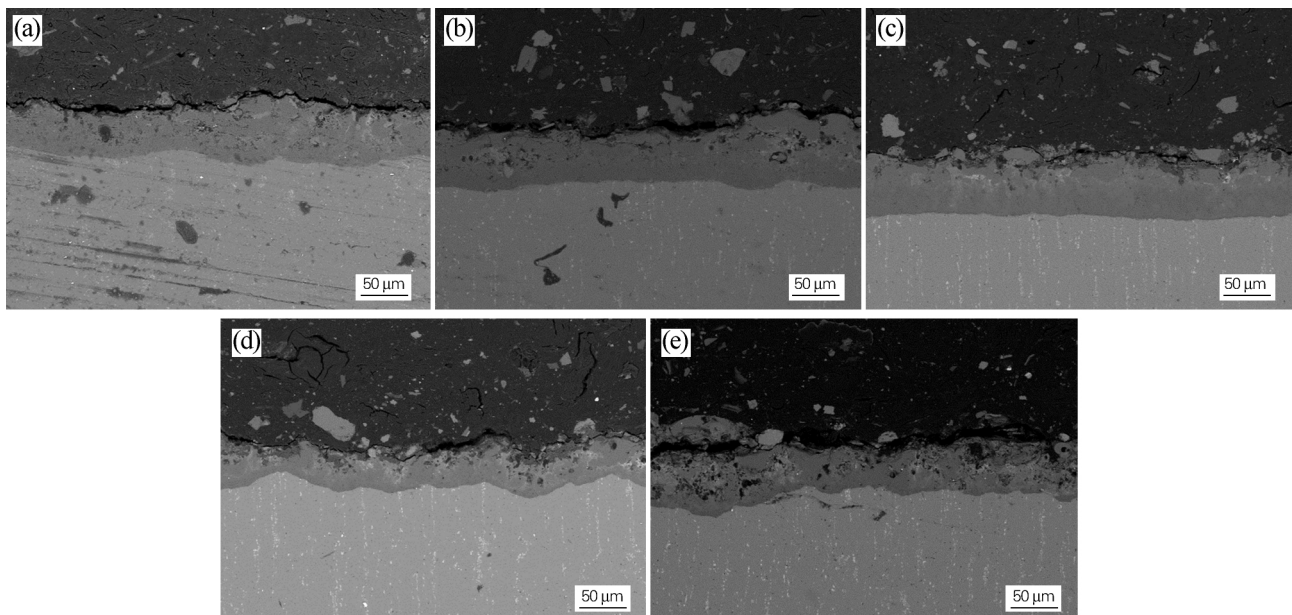


图5 不同脉冲频率下 PEO 涂层的截面显微形貌  
Fig. 5 Cross section morphologies of the PEO coatings under different pulse frequencies  
(a) 50 Hz; (b) 200 Hz; (c) 600 Hz; (d) 1000 Hz; (e) 1400 Hz

为 50~600 Hz 时,随着频率逐渐上升,涂层截面微孔数量减少、涂层与基体结合界面较为平坦,600 Hz 时涂层内部微孔最少、致密性最高;但是随着频率进一步上升,局部放电导致反应的剧烈程度与不均匀程度增加,1000 Hz 与 1400 Hz 时涂层截面孔洞数量逐渐增多,并且出现部分孔径较大的孔洞,基体与涂层的界面也呈现凹凸不平的波浪状界线。

### 2.3 涂层致密度

涂层密度与内部微孔数量有密切关系,当涂层成分变化不大时,内部孔洞数量的增多可以引起涂层密度的下降。表4为不同脉冲频率下 PEO 涂层的平均密度。结合涂层截面形貌变化可以看出,随着涂层致密度的提高,涂层密度逐渐增加,在 600 Hz 时达到最高;而 1000 Hz 与 1400 Hz 涂层内部孔隙率的提高则导致了涂层密度的下降。

表4 不同脉冲频率下 PEO 涂层的平均密度  
Table 4 Average density of the PEO coatings under different pulse frequencies

脉冲频率/Hz	50	200	600	1000	1400
平均密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.40	2.99	3.03	2.32	2.32

### 2.4 相结构

图6所示为不同脉冲频率下 PEO 涂层的 XRD 谱图。可以看出,涂层的主要成分均为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、莫来石与非晶铝硅中间化合物。由于 PEO 试验的电解液成分固定,因此涂层结构的主要组成没

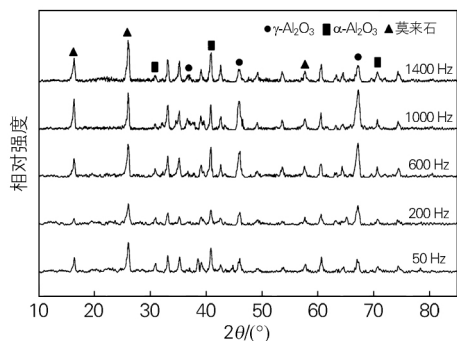


图 6 不同脉冲频率下 PEO 涂层的 XRD 谱图  
Fig. 6 XRD patterns of the PEO coatings under different pulse frequencies

有明显变化。从 XRD 谱线随脉冲频率增加的变化趋势可以看出, 脉冲频率为 50 ~ 1000 Hz 时, 涂层内部  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰强度随频率增加逐渐提高, 在 1400 Hz 时衍射峰强度有所下降, 同时莫来石的衍射峰强度随频率增加主要呈上升趋势。这是由于低频时, 单个脉冲能量过高, 微区局部放电时高温高压不利于  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的产生, 随着频率的升高, 单个脉冲能量降低, 放电微区温度降低, 因此更倾向于形成  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相; 而 1400 Hz 时涂层生长更倾向于形成莫来石, 从而导致了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相衍射强度的下降。

2.5 热导率

PEO 涂层热导率的计算公式为:

$$\gamma = \alpha \rho c \tag{1}$$

式中:  $\rho$  为密度,  $c$  为比热容,  $\gamma$  为热导率,  $\alpha$  为热扩散系数。

由式 (1) 可以看出, 涂层的热导率由密度、比热容与热扩散系数决定, 不同频率下 PEO 涂层的热扩散系数如表 5 所示。可以看出, PEO 陶瓷涂层的热扩散系数较小, 仅为 8YSZ 陶瓷涂层的 1/8 ~ 1/2<sup>[9]</sup>。

表 5 不同脉冲频率下 PEO 涂层的热扩散系数  
Table 5 Thermal diffusion coefficient of the PEO coatings under different pulse frequencies

频率/Hz	50	200	600	1000	1400
热扩散系数/( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	0.102	0.068	0.132	0.220	0.215

图 7 所示为不同脉冲频率下 PEO 涂层的比热容变化曲线(300 °C)。可以看出, 涂层的比热容随脉冲频率的上升先降低后升高, 1000 Hz 时达到最低, 为 0.375 J/(g · K)。由于比热容定义为单位质量物质温度升高 1 K 时所需要吸收的热量, 因此其主要影响因素为物质本身的组成成分与含量, 而 PEO 涂层中含有大量的非晶物质和铝硅中间化合物, 要探究影响比

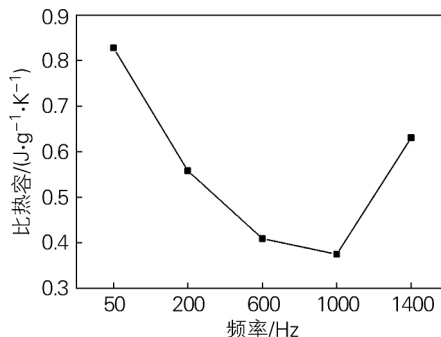


图 7 不同脉冲频率下 PEO 涂层的比热容 (300 °C)  
Fig. 7 Heat capacity of the PEO coatings under different pulse frequencies (300 °C)

热容的每一个因素是较为困难的, 因此针对 XRD 中的主要变化因素进行分析。根据文献 [10] 中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热力学数据,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 300 °C 时比热容低于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而当频率较低和过高时, 生成  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的趋势都较低, 符合比热容的变化规律, 可以认为这是 50 Hz 与 1400 Hz 时涂层比热容较高的原因之一。

根据密度、比热容与热扩散系数, 计算得到 PEO 涂层的热导率随频率变化曲线如图 8 所示。可以看出, 频率对涂层热导率的影响十分明显, 热导率随频率增加呈现先降低后升高的趋势, 当频率为 200 Hz 时涂层热导率最低, 为 0.113 W/(m · K)。频率为 1400 Hz 时, 涂层的热导率最高, 但也仅为传统 8YSZ 涂层的 1/5 左右<sup>[9]</sup>, 因此 ZL109 铝合金 PEO 多孔陶瓷涂层具备优异的隔热性能。

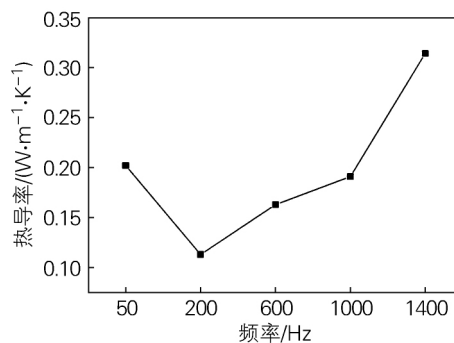


图 8 不同脉冲频率下 PEO 涂层的热导率 (300 °C)  
Fig. 8 Heat conductivity of the PEO coatings under different pulse frequencies (300 °C)

3 讨论

为了更深刻的解释 PEO 频率是如何引起热物理性能的改变, 需要分析涂层形貌和结构的变化与热性能间的联系。频率的改变主要影响了单位时间脉冲次

数、单个脉冲时间与相应的脉冲能量。这些因素一方面导致了涂层内部微孔数量与孔径的变化,从而引起了涂层密度参数的改变;另一方面,脉冲能量与作用时间的变化也会影响放电微区温度与反应剧烈程度,生长环境的变化导致涂层结构取向发生改变,从而引起涂层比热容参数的变化。

此外,虽然频率为 1000 Hz 时比热容与密度较低,但是热导率最低的频率参数反而是 200 Hz。造成这种差异性的原因主要是因为虽然高频涂层内部孔洞明显增多,但是孔径的增大导致孔洞连通现象更加明显,形成大量的开放以及通孔结构,如图 3 所示。在小孔径情况下,闭孔数量较多,由于闭孔内气体含量极少,热传递与辐射传热为主要的导热方式,而空气热导率较低,从而使得材料整体热扩散系数降低。而当存在大量开放型孔洞以及连通孔的情况下,内部气体含量的增加会导致气体对流传热更加明显<sup>[11]</sup>,对流传热在热导率中贡献的值较大,因此高频涂层的热导率反而有所上升。

## 4 结论

1) 脉冲频率的变化影响了脉冲能量与脉冲次数,而脉冲参数的变化导致涂层生长环境发生改变,从而引起涂层的致密度、相结构取向等参数的变化,进一步导致了涂层热性能的变化。

2) 脉冲频率为 50~600 Hz 时,随着频率增加,涂层内微孔数量减少,表面堆积物呈现细小、均匀的趋势,涂层结构变得更加致密、平整,因此涂层密度增加;而脉冲频率为 600~1400 Hz 时,由于局部放电效应增强,涂层的粗糙度与致密度均下降,因此涂层的密度降低。涂层比热容的影响因素之一是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的取向趋势,当  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  处于生长优势时,更容易得到比热容较低的涂层。

3) 热导率由涂层的密度、比热容与热扩散系数共同影响,当脉冲频率为 200 Hz 时,涂层内部分布有大量孔径较小的微孔,其热导率数值最低,为  $0.113 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ;高频时,由于涂层孔径的增大以及开放孔洞数量的增加,涂层的热导率出现回升。当脉冲频率为 1400 Hz 时热导率最高,但也仅为 8YSZ 涂层的 1/5 左右,因此 ZL109 多孔 PEO 陶瓷涂层具备优异的隔热性能。

### 参考文献:

[1] 刘泽泽,朱新河,程东,等. 高脉冲能量下 ZL109 铝合金微弧氧

化陶瓷膜特性[J]. 金属热处理,2017,42(6): 28-32.

Liu Zeze, Zhu Xinhe, Cheng Dong, et al. Properties of micro-arc oxidation ceramic coating on ZL109 aluminum alloy surface under high pulsed energy[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(6): 28-32.

[2] 张波,陈伟,吴广新. 新型铝合金的组织与耐磨性能研究[J]. 上海金属,2020,42(1): 50-54.

Zhang Bo, Chen Wei, Wu Guangxin. Microstructure and wear resistance of a new type of aluminum alloy[J]. Shanghai Metals, 2020, 42(1): 50-54.

[3] 龚建飞,胡正前,马晋. 耐热铸造铝合金微弧氧化工艺特性研究[J]. 轻合金加工技术,2005,33(9): 43-45.

Gong Jianfei, Hu Zhengqian, Ma Jin. Research on technology conditions of microarc oxidation of heat-resistant cast aluminium alloys[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2005, 33(9): 43-45.

[4] 肖佑涛. 天然气发动机用铝活塞材料微弧氧化工艺及  $\text{CeO}_2$  掺杂性能研究[D]. 成都: 西南石油大学,2018.

[5] Saikiran A, Hariprasad S, Arun S, et al. Effect of electrolyte composition on morphology and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminized steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 372: 239-251.

[6] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(2): 73-93.

[7] Zhong Y, Shi L, Li M, et al. Characterization and thermal shock behavior of composite ceramic coating doped with  $\text{ZrO}_2$  particles on TC4 by micro-arc oxidation[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 158-163.

[8] 马春生,程东,刘泽泽,等. ZL109 铝合金微弧氧化耐磨陶瓷层的工艺优化[J]. 材料热处理学报,2017,38(7): 160-166.

Ma Chunsheng, Cheng Dong, Liu Zeze, et al. Process optimization of micro arc oxidation wear resistant ceramic films on ZL109 aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(7): 160-166.

[9] 吴煦,牟仁德,王开军. 三元共掺杂对 YSZ 热障涂层热物理性能的影响[J]. 航空材料学报,2019,39(2): 49-54.

Wu Xu, Mu Rende, Wang Kaijun. Influence of ternary co-doping on thermo-physical properties of YSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(2): 49-54.

[10] 史建公,刘志坚,李卫红,等.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  转化为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  热力学分析[J]. 化学世界,2014,55(7): 385-388.

Shi Jianguo, Liu Zhijian, Li Weihong, et al. Thermodynamic analysis of phase transition of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. Chemical World, 2014, 55(7): 385-388.

[11] 刘静静,李远兵,李亚伟,等. 隔热材料的热导率与孔径分布的相关性研究[J]. 耐火材料,2016,50(5): 335-339.

Liu Jingjing, Li Yuanbing, Li Yawei, et al. Correlation of thermal conductivity and pore size distribution of insulating refractories [J]. Refractories, 2016, 50(5): 335-339.