

铝合金微弧氧化过程中电学参量的特性研究

吴汉华¹⁾²⁾ 龙北红²⁾³⁾ 吕宪义²⁾ 汪剑波²⁾ 金曾孙^{2)†}

¹⁾ 吉林大学物理科学学院, 长春 130023)

²⁾ 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130023)

³⁾ 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

(2004 年 7 月 2 日收到, 2004 年 8 月 4 日收到修改稿)

利用自制的数据采集系统研究了恒定电压下铝合金微弧氧化过程中有关电学参量随时间的变化规律. 结果表明, 通电回路中的阴极和阳极峰值电流随处理时间的变化明显分为 5 个阶段, 陶瓷膜的动态正向电阻和电阻率随处理时间分阶段变化, 而动态的反向电阻和电阻率随时间的变化不大. 在微弧氧化过程中, 各时刻的动态正、反向电阻值不同, 一般情况下, 动态正向电阻远大于反向电阻. 对不同处理时间样品的扫描电子显微镜分析表明, 陶瓷膜呈多孔结构并随处理时间分阶段变化.

关键词: 铝合金, 微弧氧化, 电学参量, 陶瓷膜

PACC: 6150J, 6160, 8245

1. 引 言

微弧氧化是一种利用贱金属(Al, Ti, Mg, Hf 等)或其合金在特定的电解液中作为阳极, 在不对称的交流高电压作用下, 阳极表面发生大量的微小火花放电, 在热化学、电化学和等离子体化学的共同作用下生长氧化陶瓷膜的新技术^[1-5], 它所制备的陶瓷膜具有优异的物理化学性能^[6-8], 因而引起国内外材料研究工作的高度关注. 在微弧氧化过程中, 一种是保持电流密度不变, 采用不同的处理时间; 另一种是保持处理时间不变, 采用不同的电流密度. 采用上述方式所制备的陶瓷膜成分、结构及其特性在许多的文献中都先后进行过报道^[9-12]. 但由于微弧氧化是一个多种因素控制的复杂过程, 氧化陶瓷膜的品质因而受多种技术参数的影响, 例如, 电解液的成分、浓度和温度, 阳极所采用的材料, 电极所加的电压、电流大小, 处理时间的长短等都与氧化陶瓷膜的品质有很重要的关系. 只有合理选择微弧氧化过程中的各种参数, 才能获得较高品质的氧化陶瓷膜. 本文的主要目的是在保持交流电压脉冲幅度不变的条件下, 研究微弧氧化过程中阴极和阳极峰值电流, 有效工作电流, 陶瓷膜的动态电阻和电阻率等随处

理时间的变化规律, 并对不同处理时间段所制备的陶瓷膜的微观结构进行分析.

2. 实验方法

先将铝合金(LY12)加工成 $\phi 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆饼形, 然后进行抛光、除油、丙酮超声、酒精和去离子水清洗、烘干处理. 试样作阳极浸在 4 g/L NaOH 和 8 g/L Na_2SiO_3 的电解液中, 不锈钢容器作阴极, 电解液温度保持在 19—40 °C 之间. 电压和电流随时间的变化关系由自制的数据采集系统通过串行通讯口由微机自动进行记录. 样品的电源开关也由微机通过单片机 AT89C52 控制, 以便在微弧氧化开始时就能将工作电压加到所需的值. 保持阳极峰值电压 $V_{\text{ap}} = 413 \text{ V}$, 阴极峰值电压 $V_{\text{cp}} = 143 \text{ V}$, 制备处理时间 $t = 120, 53, 35, 20, 10$ 和 1 min 的样品共 6 块, 并记录了 $t = 120 \text{ min}$ 的样品在微弧氧化过程中的阴极峰值电流 I_{cp} 、阳极峰值电流 I_{ap} 和有效工作电流随处理时间的变化. 将这些样品沿轴线方向切开, 并在 600 # 沙纸上磨平、抛光, 由带 CCD 头的 XJZ-6A 型光学显微镜确定氧化陶瓷膜的厚度, 用 Hitachi X-650 型扫描电子显微镜(SEM)观察氧化陶瓷膜的表面形貌.

† 通讯联系人.

3. 实验结果及分析

3.1. 电流的变化规律

根据文献 [7] 可知, 微弧氧化过程中电流变化曲线一般是指样品的工作电流随时间的变化. 我们通过自制的数据采集系统, 记录了样品在 120 min 氧化过程中, 有效工作电流及 I_{cp} , I_{ap} 随处理时间的变化 (图 1). 从图 1 可以看出, 这三条电流曲线明显分为 5 个不同阶段, 它们所对应的时间段分别为 0—1, 1—35, 35—53, 53—113 和 113—120 min. 从图 1 还可以看出, I_{cp} , I_{ap} 和样品的工作电流在 1, 3, 4, 5 这 4 个阶段的变化趋势基本相同, 但它们在第 2 阶段的变化有较大的差异. 在第 2 阶段 I_{ap} 随着 t 的增加, 先呈现缓慢下降的趋势, 当达到最小值后又开始缓慢上升; I_{cp} 在这一阶段基本呈下降的趋势; 而有效工作电流在这一阶段的变化不大.

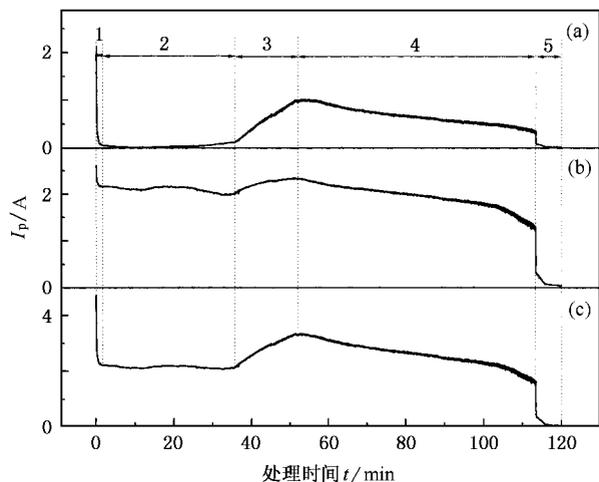


图 1 电流随处理时间的变化 (a) 阳极峰值电流 (b) 阴极峰值电流 (c) 有效工作电流

3.2. 陶瓷膜的微观结构

我们按图 1 中电流随处理时间 t 的 5 个变化过程, 制备了 $t = 1, 10, 20, 35, 53$ 和 120 min 的样品共 6 块. 用 $t = 1, 10—35$ 和 53 min 的样品分别研究图 1 中第 1、第 2 和第 3 阶段的特性. 由于第 5 阶段时间很短, 我们用 $t = 120$ min 的样品研究第 4 阶段的特性. 这些样品的 SEM 照片如图 2 所示.

从图 2(a) 可以看出, $t = 1$ min 的样品表面已生成了一层薄膜, 它主要由 Al_2O_3 组成^[13]. 样品表面能

见到大量直径不到 $1 \mu m$ 的微孔和大小不等的不连续熔融体, 这些现象是样品表面产生大量的微小火花放电所形成的^[7]. 由于样品表面这层多孔氧化铝薄膜的形成, 致使通电回路的电阻迅速增大, 从而导致图 1 中的 I_{cp} 和 I_{ap} 在第 1 阶段迅速下降. 从图 2(b)(c) 和 (d) 可以看出, $t = 10, 20$ 和 35 min 的样品表面布满了尺寸在 $2—3 \mu m$ 之间的微孔, 其尺寸和分布密度差异不大; 从图 2(h) 看出, 这些微孔是微弧放电时所形成的放电通道. Gordienko 等^[8] 认为, 单一微弧的电流为 $10^{-3}—10^{-2}$ A, 放电持续时间约 $10—20 \mu s$. 样品的电流大小由单个弧点的面积和弧点的多少决定. 在图 1 中的第 2 阶段, 由于样品在单位时间内和表面单位面积上所发生的微弧放电数量的变化均不大, 且弧点大小基本相同, 因而在这一阶段电流变化不大. 从图 2(e) 可以看出, 样品表面的放电通道尺寸比图 2(b)—(d) 的大, 其中某些部位经过多次放电后, 使得原来较小的通道彼此相连而形成较大的放电通道, 数量也明显增多, 因而导致图 1 中的 I_{cp} 和 I_{ap} 在第 3 阶段又开始增加. 随着处理时间的进一步增加, 样品表面的某些位置多发生连续击穿放电现象, 放电的弧光斑点变得更大, 但总的数量在减少. 由图 2(f) 可见, 样品表面能见到的放电通道数明显比前一阶段少; 由图 2(g) 可见, 氧化膜厚度约为 $50 \mu m$, 它分为表面疏松层和内部致密层, 其中致密层厚度约为 $30 \mu m$. 随着处理时间的增加, 氧化膜逐渐变厚, 致使部分放电通道相继被喷出来的熔融氧化铝在遇到电解液冷却、凝固后所堵塞, 如图 2(i) 所示. 这导致图 1 中的第 4 阶段 I_{cp} 和 I_{ap} 随 t 的增加反而下降.

3.3. 陶瓷膜动态电阻的变化规律

根据阴极和阳极峰值电流随 t 的变化数据, 采用 16 点求和平均合并为一点的方法得到 I_{cp} 和 I_{ap} ,

利用动态正向电阻 $R_{dl} = \frac{V_{ap}}{I_{ap}}$, 动态反向电阻 $R_{du} =$

$\frac{V_{cp}}{I_{cp}}$ 的关系, 分别得到微弧氧化过程中陶瓷膜的 R_{dl}

和 R_{du} 随 t 的变化规律 (图 3). 从图 3 可以看出, R_{dl} 随 t 的变化可分成 4 个过程: 0—10 min 为电阻的快速增大过程 (0—25 k Ω), 10—40 min 为电阻的快速减小过程, 40—115 min 为电阻的平缓变化过程, 115—120 min 为电阻的再次快速增大过程. 而 R_{du} 在 0—120 min 之间的变化幅度只有 7 Ω (139—146 Ω). 按

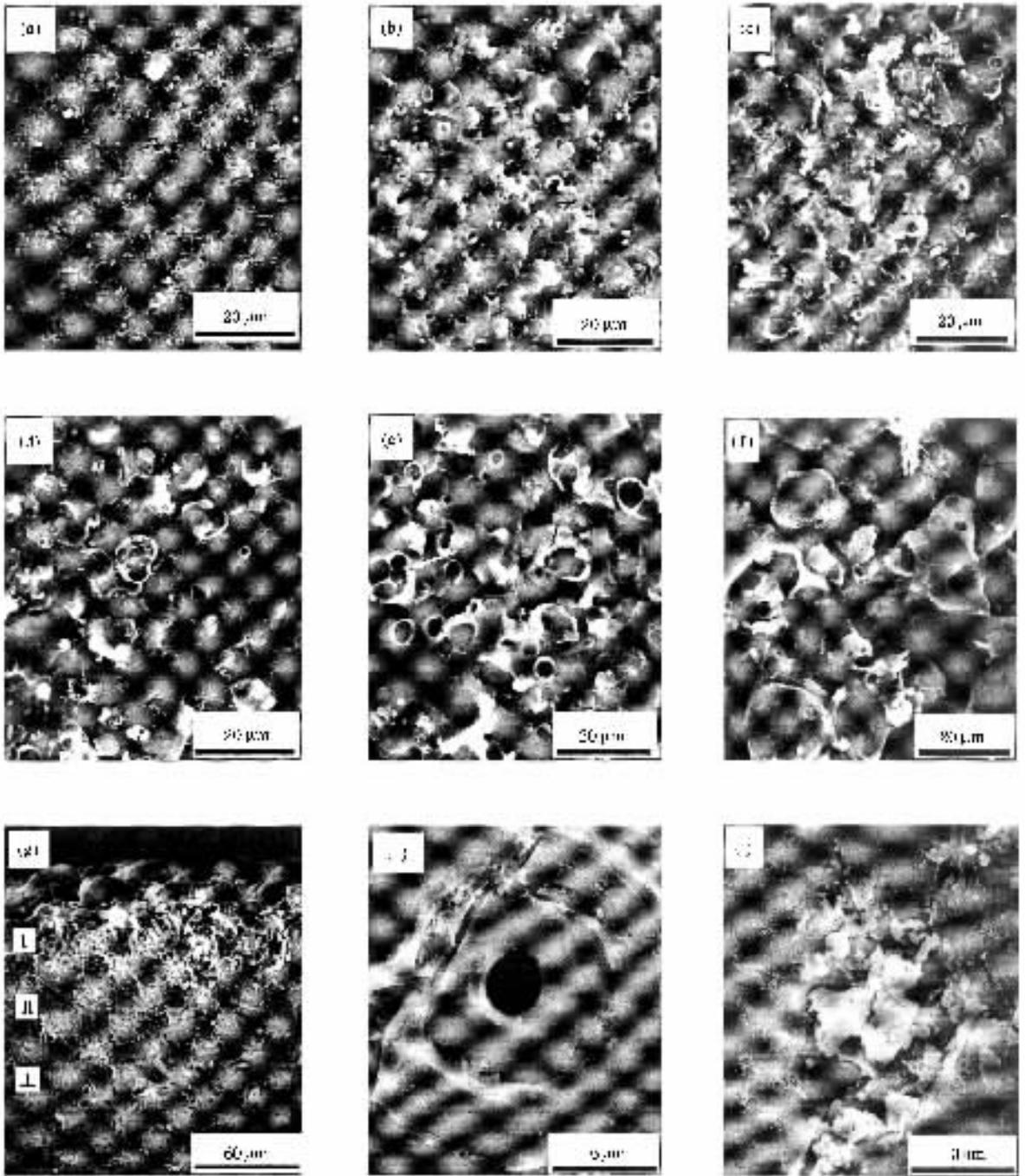


图2 不同处理时间铝合金氧化陶瓷膜的表面和截面形貌 (a)(b)(c)(d)(e)和(f)分别为 $t = 1, 10, 20, 35, 53$ 和 120 min 样品的表面 SEM 照片 (g) $t = 120 \text{ min}$ 样品的截面 SEM (I 为疏松层, II 为致密层, III 为基体) (h) $t = 35 \text{ min}$ 样品放大 5000 倍的表面 SEM 照片 (i) $t = 120 \text{ min}$ 样品放大 10000 倍的 SEM 照片

Yerokhin 等^[7]的观点, 0—10 min 之间电阻的快速增大是由于铝合金表面快速形成绝缘钝化膜所致. 在强电场的作用下, 这层膜的某些薄弱部位发生电击穿导致在阳极表面形成多孔的氧化膜, 从而出现 10—40 min 之间电阻的快速减小过程. 虽然氧化膜的厚度随 t 的增加而增加, 但由于它的多孔性导致

其在电解液中的等效电阻随 t 的变化较小, 从而出现 40—115 min 之间电阻的平缓变化过程. 随着 t 的增加, 部分微弧放电通道相继被阻塞(如图 2(i)所示), 使致密的氧化膜层再次形成(如图 2(g)所示), 导致通电回路的导电性能下降, 从而出现了 115—120 min 之间电阻的再次快速增大过程. 从图 3 还可

以看出,氧化过程中不同处理时间的动态正、反向电阻值不同,一般情况下 R_{dd} 远大于 R_{du} . 这一现象正好表明:阀金属在微弧氧化过程中,在金属-氧化物-电解液体系中具有电解阀门的作用^[14].

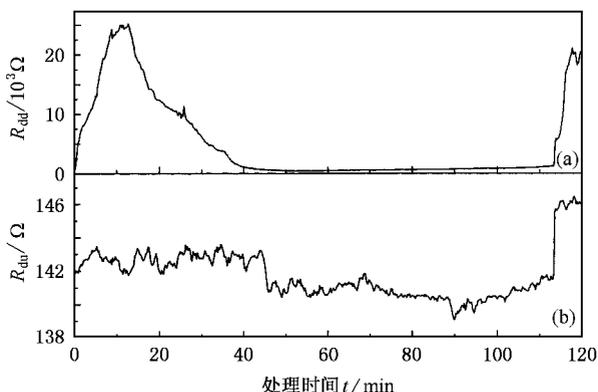


图3 陶瓷膜动态电阻随处理时间的变化 (a)动态正向电阻, (b)动态反向电阻

3.4. 陶瓷膜动态电阻率的变化规律

陶瓷膜的电阻率可表示为

$$\rho = R \frac{S}{l}, \quad (1)$$

式中 S 为样品表面积, l 为陶瓷膜的厚度. 表1给出了不同处理时间的氧化陶瓷膜厚度.

表1 不同处理时间的陶瓷膜厚度

t/min	1	10	20	35	53	63	90	120
$l/\mu\text{m}$	1	4	10	20	38	45	50	55

根据表1我们从图3中查出对应处理时间 t 陶瓷膜的 R_{dd} 和 R_{du} , 利用(1)式即可以求出动态正向电阻率 ρ_{dd} 和动态反向电阻率 ρ_{du} . 图4给出了陶瓷膜形成过程中电阻率随 t 的变化规律. 从图4可以看出, ρ_{du} 在前20 min内随 t 缓慢减小, 以后基本不随 t 变化, 而 ρ_{dd} 则随 t 的变化比较大. 在0—10 min之间, ρ_{dd} 随 t 的增加迅速变大, 在10—40 min之间, ρ_{dd} 随 t 的增加迅速变小, 在40—90 min之间, ρ_{dd} 随 t 的变化不大; 而在90—120 min之间, ρ_{dd} 又随 t 的增加缓慢增加. 这是由于铝合金在电解液中通电后, 其表面迅速形成绝缘钝化膜, 导致0—10 min之间的 ρ_{dd} 迅速增加. 由于形成的这层膜具有一定的临界电击穿电位^[15], 在高电压产生的强电场作用下(约 10^6 V/m量级), 膜层中的相对薄弱微区被同时击穿形成放电通道. 这些通道被电子雪崩产生的大电流加热

到约 10^4 K^[15], 电解液中的阴离子被注入到导电通道中, 同时由于高温的作用, 熔融的铝及其合金从基体上脱离后进入导电通道. 由于这些过程的作用, 导致在通道中形成等离子体柱. 随后在通道中发生等离子体化学反应, 导致通道中的压力增加, 为了保持平衡, 等离子体柱的体积则相应变大. 与此同时, 由于电场的作用带相反电荷的离子(阳离子)也出现在导电通道中, 由于静电力的作用这些阳离子从通道中被注入到电解液中. 放电通道被电解液冷却, 反应中的产物(如 Al_2O_3 等)被沉积在放电通道的内壁和通道口附近的样品表面上. 这样导致多孔的氧化膜形成. 由于这些微孔中渗透着电解液, 因而形成导电通道, 从而使 ρ_{dd} 在10—40 min之间迅速减少. 随着处理时间的增加, 由于部分放电通道被相继堵塞(如图2(i)所示), 导致氧化膜的致密程度有所增加, 从而使 ρ_{dd} 在90—120 min之间又缓慢增加.

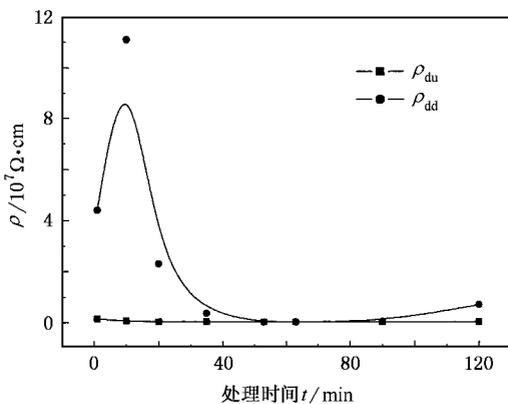


图4 陶瓷膜动态电阻率随处理时间的变化

4. 结 论

本文利用自制的数据采集系统研究了恒定电压下铝合金微弧氧化过程中相关电学参量随时间的变化规律, 通过实验可得到下述结论.

1) 阴极和阳极峰值电流及有效工作电流随处理时间的变化都分为5个阶段, 但它们在第2阶段的变化规律有明显的不同.

2) 成膜过程中陶瓷膜的动态正向电阻和电阻率也分阶段变化, 但动态反向电阻和电阻率随处理时间的变化不大. 陶瓷膜的动态正、反向电阻不同, 一般情况下动态正向电阻远大于动态反向电阻.

3) 铝合金微弧氧化陶瓷膜的表面呈多孔结构, 并随处理时间分阶段变化.

- [1] Gruss L L , McNeil W 1963 *Electrochem. Technol.* **1** 283
- [2] Nikolaev A V , Markov G A , Peshchevitskij B I 1977 *Ser. Khim. Nauk.* **12** 32 (in Russian)
- [3] Brown S D , Wirtz G P 1986 *J. Electrochem. Soc.* **133** 92
- [4] Kurze P , Schreckenbach J *et al* 1986 *Metal-oberflache.* **12** 539
- [5] Albella J M , Montero I , Martinezduart J M *et al* 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 3422
- [6] Belevantsev V I , Terleeva O P , Markov G A *et al* 1998 *Protect. Met.* **34** 416
- [7] Yerokhin A L , Nie X , Leyland A *et al* 1999 *Surf. Coat. Technol.* **122** 73
- [8] Gordienko S V , Khrisanfova O A , Zavidnaya A G *et al* 2000 *Surf. Coat. Technol.* **123** 24
- [9] Chigrinova N M , Chigrinov V E , Kukharev A A 2000 *Protect. Met.* **36** 269
- [10] Twite R L , Bierwagen G P 1998 *Prog. Org. Coat.* **33** 91
- [11] Shimizu K , Brown G M , Kobayashi K *et al* 1998 *Corros. Sci.* **40** 1049
- [12] Yerokhin A L , Lyubimov V V , Ashitkov R V 1998 *Ceram. Inter.* **24** 1
- [13] Wu H H , Jin Z S , Long B Y *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1815
- [14] Guntersulze A , Betz H 1938 *Electrolytic Capacitors* (Moscow : Obornizdat) p238
- [15] Ikonopisov S , Andreeva L 1973 *J. Electrochem. Soc.* **120** 1361

Study on the electrical parameter variation during microarc oxidation of aluminium alloys

Wu Han-Hua¹⁾²⁾ Long Bei-Hong²⁾³⁾ Lü Xian-Yi²⁾ Wang Jian-Bo²⁾ Jin Zeng-Sun²⁾

¹⁾ College of Physics Science , Jilin University , Changchun 130023 , China)

²⁾ State Key Laboratory for Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130023 , China)

³⁾ College of Material Science and Engineering , Jilin University , Changchun 130012 , China)

(Received 2 July 2004 ; revised manuscript received 4 August 2004)

Abstract

The variation of electrical parameters during microarc oxidation(MAO) of aluminium alloys at constant voltage has been studied by means of a laboratory-made data acquisition system. Experimental results show that the variations of the cathodic and anodic current amplitude and effective working current in an electrical loop with the duration of treatment show obviously five stages , and the variations of dynamic positive resistance and the rate of change of resistance in coatings also show different stages , while the variations of dynamic negative resistance and the rate of change of resistance with oxidation time are not evident . During the MAO process , the dynamic positive resistance is always not equal to the negative resistance , and the former is generally greater than the latter in general. Scanning electron microscopy analysis shows that the surface morphology of MAO coatings is macro-porous and its variations with treatment time are in steps .

Keywords : aluminium alloy , microarc oxidation , electrical parameter , ceramic coating

PACC : 6150J , 6160 , 8245