

钛合金微弧氧化过程中电学参量的特性研究

吴汉华¹⁾ 龙北红²⁾ 龙北玉¹⁾ 唐元广¹⁾ 常 鸿¹⁾ 白亦真³⁾

1) 吉林大学物理学院, 长春 130023)

2) 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

3) 大连理工大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2007 年 3 月 8 日收到, 2007 年 3 月 18 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 TC4 钛合金微弧氧化(MAO)过程中有关电学参量随处理时间的变化规律. 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 4 个阶段, 膜厚度随处理时间的变化明显分为 3 个阶段, 氧化膜的动态正、反向电阻和动态正、反向电阻率也随处理时间分阶段变化. MAO 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, MAO 膜呈多孔结构并随处理时间变化.

关键词: 钛合金, 微弧氧化, 电学参量, 氧化膜

PACC: 6150J, 6160, 8245

1. 引言

利用微弧氧化(MAO)技术能够在铝、镁、钛等金属或合金表面原位制备性能各异的氧化膜, 有关 MAO 的机理及其制备的氧化膜成分、结构和特性在不少文献中都有报道^[1-5], 但对不同材料 MAO 过程中电学参量随处理时间变化规律的报道较少, 而 MAO 是一个多种因素控制的复杂过程, 氧化膜的质量与多种技术参数(如处理液成分、浓度和温度, 阳极使用的材料, 处理的电压、电流大小和时间长短等)有密切关系. 只有合理选择 MAO 过程中的多种参数, 才能获得较高品质的氧化膜. 鉴于铝合金 MAO 过程中电学参量随处理时间的变化规律已见报道^[6], 本文的主要目的是在保持双极性矩形脉冲电压幅度不变的条件下, 研究钛合金 MAO 过程中阴极和阳极峰值电流, 有效工作电流, 氧化膜的动态电阻和电阻率等随处理时间的变化规律, 并对应不同处理时间段制备氧化膜的表面形貌及微观结构进行分析.

2. 实验方法

将 TC4 钛合金加工成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的矩形薄片, 依次用 600 号和 1000 号的砂纸进行打

磨, 然后进行除油、丙酮超声、酒精和去离子水清洗、烘干处理. 试样作阳极浸在 $10\text{ g/L Na}_2\text{CO}_3$ 和 $2\text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ 的处理液中, 不锈钢容器作阴极, 处理液温度通过冷却装置和压缩气体搅拌系统保持在 $19\text{—}40^\circ\text{C}$ 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 进行控制, 以便在 MAO 开始时能将工作电压加到所需的值. 根据工艺参数的优化结果, 保持阳极峰值电压 $V_{\text{ap}} = 320\text{ V}$, 阴极峰值电压 $V_{\text{cp}} = 40\text{ V}$, 制备处理时间 t 分别为 120, 90, 80, 60, 45, 30, 15, 10, 5, 3 和 1 min 的样品共 11 块, 并记录了 $t = 120\text{ min}$ 的样品在 MAO 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. 氧化膜的厚度由 TT240 型数字式涂层测厚仪确定, 用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜的表面和截面形貌.

3. 实验结果及分析

3.1. 电流的变化规律

根据文献[7]可知, MAO 过程中电流变化曲线一般是指样品的有效工作电流随处理时间的变化. 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 I_{cp} (阴极峰值电流) 和 I_{ap} (阳极峰值电流) 随 t 的变化规律.

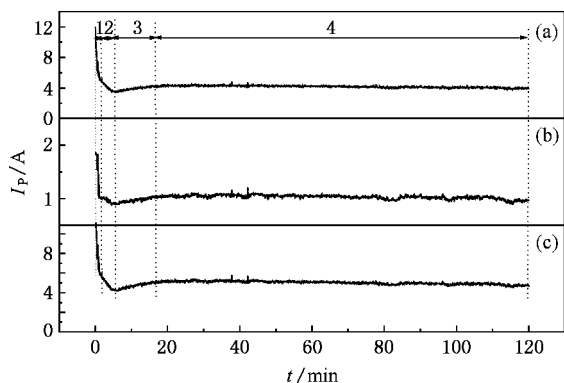


图 1 电流随处理时间的变化 (a)有效工作电流 (b)阴极峰值电流 (c)阳极峰值电流

从图 1 可以看出,这 3 条电流曲线明显分为 4 个不同阶段,它们对应的时间段分别为 0—1.6 min, 1.6—5.5 min, 5.5—16 min 和 16—120 min. 从图 1 中还可以看出, I_{cp} , I_{ap} 和样品的工作电流在 1, 2, 3 这 3 个阶段的变化趋势基本相同,但 I_{ap} 和样品的工作电流的变化幅度较大,而 I_{cp} 变化的幅度较小. 在第 4 阶段, I_{cp} , I_{ap} 和样品的工作电流的变化趋势有微小的不同. 这时,有效工作电流随着 t 的增加基本不变, I_{ap} 在这一阶段变化不大,而 I_{cp} 随着 t 的增加发生较小的振荡现象. 在文献 [6] 中,有关铝合金 MAO 过程中 I_{cp} , I_{ap} 和有效工作电流随 t 的变化却明显分为五个不同阶段,它们随 t 的变化趋势在 1, 3, 4, 5 这 4 个阶段基本相同,但在第 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,而有效工作电流在本阶段的变化不大. 可见, MAO 过程中电流随 t 的变化规律与阳极所用材料的种类有密切关系.

3.2. 氧化膜的微观结构

我们按图 1 中电流随 t 的 4 个变化过程,将处理时间 $t = 1, 3, 10, 30, 60$ 和 90 min 的 6 块样品进行了扫描电镜分析(如图 2 所示). 从图 2(a)中可以看出, $t = 1$ min 的样品表面已生成了一层薄膜,它主要由 TiO_2 组成^[8-10]. 样品表面能见到大量直径不到 $1 \mu\text{m}$ 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弧放电所形成的^[7]. 由

于这层多孔 TiO_2 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)中可以看出,样品表面能见到大量直径不到 $1 \mu\text{m}$ 和少量尺寸约 $2 \mu\text{m}$ 的微孔,从圆形斑点的阴暗程度可以看出,这时样品表面微孔的深度比第 1 阶段更深(即氧化膜更厚),但此时的微孔密度变化不大;从该样品的截面形貌(如图 2(g)所示)可以看出,氧化膜中存在许多微小的孔洞,它们有些交错连通,在处理液中继续形成导电回路,但与此同时,由于膜厚的增加,有一部分通道被基体熔融微区所喷出的 TiO_2 相继堵塞,因而导致第 2 阶段的电流继续随膜厚的增加而缓慢下降. 从图 2(c)看出, $t = 10$ min 样品表面的放电通道尺寸比前一阶段更大,其中某些部位经多次放电后,使得原本较小的通道彼此连通形成较大的放电通道,其数量也明显增多,因而导致图 1 中的 I_{cp} 和 I_{ap} 在第 3 阶段又开始增加. 从图 2(d)(e)和(f)看出, $t = 30, 60$ 和 90 min 的样品表面布满了尺寸在 $2\text{--}5 \mu\text{m}$ 之间的微孔,其尺寸和分布密度差异不大. Gnedenkov 等^[11]认为,单一微弧的电流为 $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ A,放电持续时间约 $10\text{--}20 \mu\text{s}$,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 4 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都不大,且弧点大小基本相同,因而在第 4 阶段电流变化不大. 从 $t = 3, 30$ 和 90 min 样品的截面形貌(如图 2(g)(h)和(i)所示)可以看出,钛合金 MAO 膜不存在明显的疏松层和致密层的分界面,但不同时间段所制备 MAO 膜的致密程度差异较大,其中以 $t = 30$ min 制备的氧化膜致密程度较高,而铝合金 MAO 膜存在明显的疏松层和致密层的分界面^[4,11].

3.3. 膜厚的变化规律

图 3 给出了氧化膜厚度 h 随 t 的变化规律. 从图 3 中可以看出,当 $1 \text{ min} \leq t \leq 10 \text{ min}$ 时, h 随 t 的增加而快速增加;当 $10 \text{ min} < t \leq 30 \text{ min}$ 时, h 随 t 缓慢增加;当 $30 \text{ min} < t \leq 60 \text{ min}$ 时, h 几乎不随 t 变化;当 $t > 60 \text{ min}$ 时, h 随 t 的增加几乎线性增加,但增加的速度比 $1 \text{ min} \leq t \leq 10 \text{ min}$ 时低.

置于处理液中的钛合金表面在通电的瞬间将迅速形成一层极薄的氧化膜,在高电压产生的强电场(约 10^6 V/m 量级)作用下,这层膜中的某些薄弱微区被同时击穿,形成放电通道(如图 2(a)所示). 这

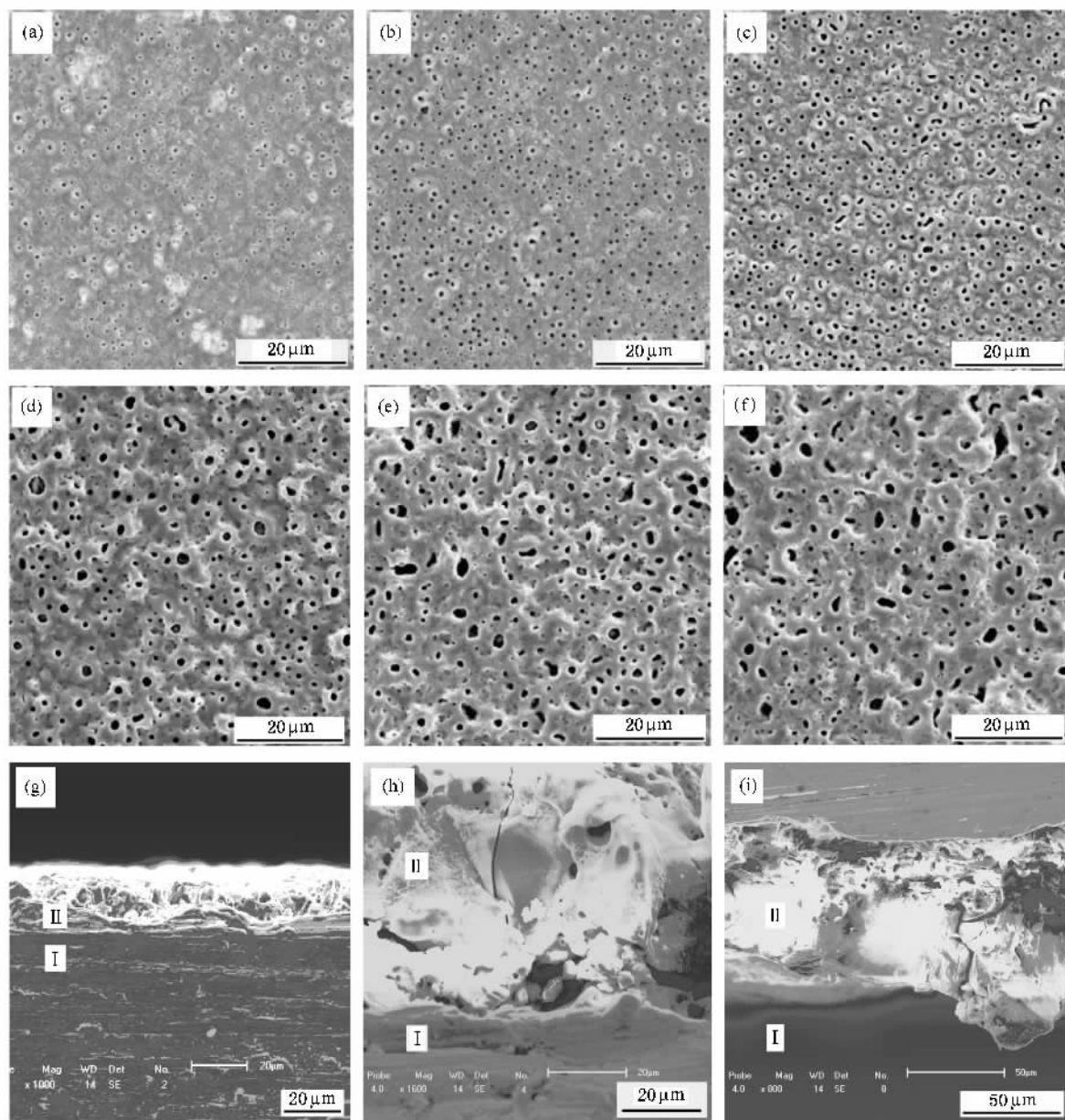


图2 不同处理时间钛合金 MAO 膜的表面和截面形貌 (a),(b),(c),(d),(e)和(f)分别为 $t = 1, 3, 10, 30, 60$ 和 90 min 样品的表面 SEM 照片 (g),(h)和(i)分别为 $t = 3, 30$ 和 90 min 样品的截面 SEM 照片(I 为基体, II 为氧化膜)

些通道被电子雪崩产生的大电流加热到约 $10^4 \text{ K}^{[12]}$, 处理液中的阴离子被注入到放电通道中, 同时由于高温的作用, 熔融的钛及其合金从基体上脱离后, 也进入放电通道。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, 导致放电通道中的压力增加, 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)也出现在放电通道中, 由于静电力的作用, 这些阳离子从通道中被注入到处理液中。随后放电通道被处理液冷

却, 反应中的产物(如 TiO_2 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(如图 2(a)(b)和(g)所示)。类似的过程随处理时间的增加不断在膜层中相对薄弱部位进行, 导致多孔氧化膜的厚度随 t ($t = 1-10 \text{ min}$) 快速增加。当 MAO 膜厚度和膜层中微小孔洞的数量增加到一定程度时, 由于受充满处理液孔洞路径(从里到外交错连通的微小孔洞)过长的影响, 使微弧放电形成的熔融氧化物绝大部分沉积在这些通道的内壁上, 只有少部分熔融氧化物沉积在膜表面的通道口

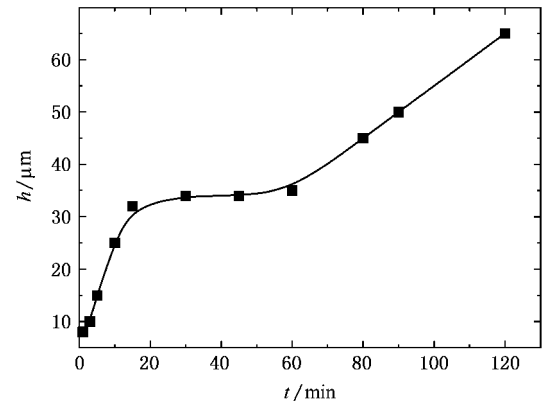


图 3 膜厚随处理时间的变化规律

附近,导致膜厚增加缓慢(如图 3 中 $t = 10\text{--}30\text{ min}$ 的那段).随着 t 的进一步增加,微小孔洞的尺寸进一步变小,熔融氧化物经过时将全部沉积在这些通道上,导致膜层的致密性增加(如图 2(h)所示),而膜厚几乎不随 t ($t = 30\text{--}60\text{ min}$)变化.当整个氧化膜的致密性增加到一定程度时,在高电压产生的强电场作用下,致密膜层的某些相对薄弱部位被同时击穿,形成尺寸较大的放电通道,使基体上的熔融氧化物从这些通道中喷出,沉积在氧化膜表面的通道口附近,导致氧化膜厚度再一次随 t ($t = 60\text{--}120\text{ min}$)的增加而增加.

3.4. 氧化膜的动态电阻和电阻率的变化规律

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 $R_{dd} = \frac{V_{ap}}{I_{ap}}$,动态反向电阻 $R_{du} = \frac{V_{cp}}{I_{cp}}$ 的关系,分别得到 MAO 过程中氧化膜的 R_{dd} 和 R_{du} 随 t 的变化规律(如图 4 所示).而氧化膜的电阻率可表示为

$$\rho = R \frac{S}{l}, \tag{1}$$

式中 S 为样品表面积, l 为氧化膜的厚度.从图 3 和图 4 中查出对应处理时间 t 氧化膜的厚度、 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 5 给出了氧化膜形成过程中电阻率随 t 的变化规律.

从图 4 中可以看出, R_{dd} 随 t 的变化可以分为 3 个过程: $0\text{--}5.5\text{ min}$ 为电阻快速增大过程 ($0\text{--}91\ \Omega$), $5.5\text{--}28\text{ min}$ 为电阻的缓慢减小过程, $28\text{--}120\text{ min}$ 为

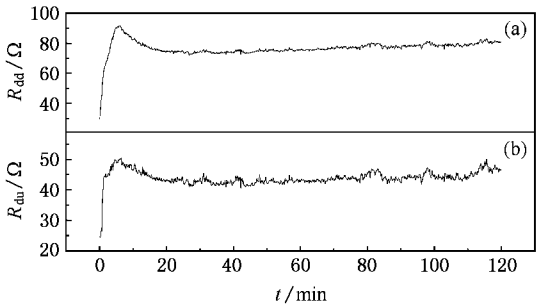


图 4 MAO 膜动态电阻随处理时间的变化 (a) 动态正向电阻; (b) 动态反向电阻

电阻的缓慢振荡增加的过程. R_{du} 和 R_{dd} 随 t 的变化趋势基本相同,但 R_{du} 的变化幅度比 R_{dd} 的变化幅度更小,且在第 3 过程中 R_{du} 比 R_{dd} 的振荡幅度更大.按 Yerokhin 等^[7]的观点, $0\text{--}5.5\text{ min}$ 之间电阻的快速增大是由于钛合金表面快速形成钝化膜所致.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 $5.5\text{--}28\text{ min}$ 之间电阻的缓慢减小过程.虽然氧化膜的厚度随 t 的增加而增加,但由于它的多孔性,导致它在处理液中的等效电阻随 t 的变化较小,从而出现 $28\text{--}120\text{ min}$ 之间电阻的平缓变化过程.从图 4 中还可以看出, MAO 过程中各时刻的动态正/反向电阻值不同,一般情况下, R_{dd} 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-处理液体系中具有电解阀门的作用^[13].而从图 5 中可以看出, ρ_{dd} 则随 t 的变化比较大.在 $0\text{--}3\text{ min}$ 之间, ρ_{dd} 随 t 的增加迅速变大;在 $3\text{--}15\text{ min}$ 之间, ρ_{dd} 随 t 的增加迅速变小;在 $15\text{--}60\text{ min}$ 之间, ρ_{dd} 随 t 的变化不大;而在 $60\text{--}120\text{ min}$ 之间时, ρ_{dd} 又随 t 的增加缓慢减少. ρ_{du} 随 t 的变化规律与 ρ_{dd} 相似.

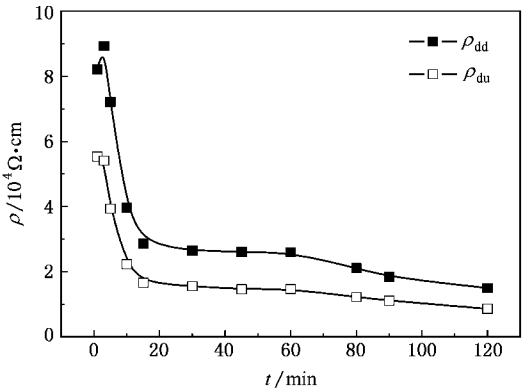


图 5 MAO 膜动态电阻率随处理时间的变化

4. 结 论

本文利用自制的数据采集系统研究了恒定电压下钛合金 MAO 过程中电学参量、膜厚和微观结构等随处理时间的变化规律,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 4 个阶段,其变化趋势在前 3 个阶段基本相同,而在第 4 阶段,有效工作电流随处理时间的增加基本不变,阳极峰值电流的变化不大,阴极峰值电流随处理时间的增加发生较小的振荡现象.

2. 氧化膜厚度随处理时间的变化明显分为 3 个阶段,第 1 阶段为多孔氧化膜的快速生长期,膜厚增长最快,第 2 阶段为致密氧化膜的生长期,膜厚基本不变,第 3 阶段为内部致密和表面多孔的氧化膜生长期,膜厚继续较快增长.

3. 成膜过程中氧化膜的动态正、反向电阻和电阻率也分阶段变化,且氧化膜的动态正/反向电阻不同,一般情况下,动态正向电阻大于动态反向电阻.

4. 钛合金 MAO 膜的表面呈多孔结构,微孔尺寸随处理时间的增加逐渐变大,而微孔密度则逐渐降低.

[1] Gnedenkov S V , Khrisanfova O A , Zavidnaya A G *et al* 2000 *Surf. Coat. Technol.* **123** 24

[2] Li J J , Wu H H , Long B Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1447 (in Chinese)[李俊杰、吴汉华、龙北玉等 2005 物理学报 **54** 1447]

[3] Wu H H , Jin Z S , Long B Y *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1815

[4] Wu H H , Wang J B , Long B Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5743 (in Chinese)[吴汉华、汪剑波、龙北玉等 2005 物理学报 **54** 5743]

[5] Long B H , Wu H H , Long B Y *et al* 2005 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** 3491

[6] Wu H H , Long B H , Lü X Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1697 (in Chinese)[吴汉华、龙北红、吕宪义等 2005 物理学报 **54** 1697]

[7] Yerokhin A L , Nie X , Leyland A *et al* 1999 *Surf. Coat. Technol.* **122** 73

[8] Wu H H , Lü X Y , Long B H *et al* 2005 *Mater. Lett.* **59** 370

[9] Wang Y M , Jiang B L , Lei T Q *et al* 2004 *Appl. Surf. Sci.* **233** 258

[10] Wang J B , Wu H H , Li Q J *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1009

[11] Wu H H , Wang J B , Long B Y *et al* 2005 *Appl. Surf. Sci.* **252** 1545

[12] Albella J M , Montero I , Martinezduart J M *et al* 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 3422

[13] Guntersulze A , Betz H 1938 *Electrolytic Capacitors* (Moscow : Obomizidat) p238

Characteristics of electrical parameters during microarc oxidation of titanium alloys

Wu Han-Hua¹⁾ Long Bei-Hong²⁾ Long Bei-Yu¹⁾ Tang Yuan-Guang¹⁾ Chang Hong¹⁾ Bai Yi-Zhen³⁾

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

²⁾ College of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

³⁾ State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Department of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 8 March 2007 ; revised manuscript received 18 March 2007)

Abstract

The variation of electrical parameters during microarc oxidation (MAO) of titanium alloys at constant voltage has been studied by means of a laboratory-made data acquisition system. Experimental results show that the variation of the cathodic and anodic current amplitudes and effective working current in an electrical loop with the duration of treatment show obviously four stages , and the variation of the coating thickness with the treating time has obviously three stages , and the variations of dynamic forward and backward resistance as well as resistance rate of coatings also show different stages. During MAO process , the dynamic forward resistance is always different from the backward resistance , and the former is generally greater than the latter. Scanning electron microscopy shows that the surface morphology of MAO coatings is porous and varies with treatment time in steps .

Keywords : titanium alloy , microarc oxidation , electrical parameter , oxide coating

PACC : 6150J , 6160 , 8245