doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.03.011

微弧氧化小阴极放电及膜层均匀性*

田钦文,郭小娟,李慕勤,马天钰

(佳木斯大学 黑龙江省高校生物医学材料重点实验室,黑龙江 佳木斯 154007)

摘 要:针对微弧氧化工艺中小功率电源大面积处理或局部腔体处理问题,研究小阴极微弧氧化工艺方法。采用 550 V恒压模式,阳极为 ϕ 70 mm×0.5 mm 的纯铝样件,阴极为 ϕ 15 mm 不锈钢棒,浸没到硅酸钠基的电解液内的长度 可变,探讨放电伏安特性和膜层厚度、表面形貌以及电化学行为的均匀性。结果表明:小阴极可以实现微弧氧化,但小 阴极增加了阴极-阳极间放电的等效阻抗,会造成微弧放电较弱、成膜速率较低,微弧氧化样品的径向膜层厚度和耐蚀 性呈现不均匀性,靠近样品边缘膜层较厚,中心区域膜层较薄;增加阴极尺寸,膜厚均匀性从 74%(阴极深入20 mm)提 高到 78%(阴极深入 40 mm),同时膜层的耐腐蚀区域加大。结果对于小功率电源大面积微弧氧化和腔体内部微弧氧化 具有重要的指导意义。

关键词:微弧氧化;小阴极;均匀性;耐腐蚀性;涂层厚度 中图分类号:TG174.45 文献标志码:A 文章编号:1007-9289(2015)03-0070-06

Arcing Behavior for Micro-arc Oxidation with Small Cathode Configuration and Uniformity of Coatings

TIAN Qin-wen, GUO Xiao-juan, LI Mu-qin, MA Tian-yu

(Key Lab. of Biomedical Materials of Heilongjiang Province Colleges, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Harbin)

Abstract: Micro-arc oxidation (MAO) with a small-size cathode was investigated for surface treatment of large area workpiece using electrical unit with lower rating power or local treatment of cavity-shaped objects. The MAO processes were performed in a constant-voltage mode with a voltage of 550 V. The aluminum samples with size of Φ 70 mm \times 0.5 mm act as anode and a stainless steel rod with a diameter of Φ 15 mm works as cathode with variable length immersed in the electrolyte. The arcing behavior and uniformity of coating thickness, surface morphology and electro-chemical behavior were investigated. The results show that MAO processes may be conducted using small-size cathodes. However, the small-size cathode may lead to a weak arcing behavior and lower formation rate of MAO coatings, and it may contribute to larger equivalent resistance between electrodes. The thickness and corrosion-resistance along the radical direction on the samples are not uniform. The coatings are thick near the sample edge while they are thin at the central zone. With the increase of the cathode size, the uniformity of coating thickness increases from 74% for 20 mm cathode to 78% for 40 mm cathode, and the corrosion-resistance area grows larger. The results are significant for surface treatment of large area parts using lower electrical power, as well as local treatment of cavity-shaped objects.

Keywords: microarc oxidation; small-size cathode; uniformity; corrosion-resistance; coating thickness

收稿日期:2014-10-27; 修回日期: 2015-03-08; 基金项目: * 国家自然科学基金(31370979); 黑龙江省高校创新团队建设计划项目 (2012TD010)

通讯作者:李慕勤(1955—),女(汉),教授,博士;研究方向:材料表面改性;Tel:(0454)8618700;E-mail:jmsdxlimuqin@163.com

网络出版日期: 2015-03-11 09: 32; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150311.1009.011.html

引文格式:田钦文,郭小娟,李慕勤,等. 微弧氧化小阴极放电及膜层均匀性 [J]. 中国表面工程,2015,28(3):70-75. Tian Q W, Guo X J, Li M Q, et al. Arcing behavior for micro-arc oxidation with small cathode configuration and uniformity of coatings [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 70-75.

0 引 言

微弧氧化(Micro-arc oxidation,简称 MAO) 是一种非常有效的有色金属材料表面自生氧化 膜处理技术。其基本原理是将工件(作为阳极) 放在已经配制好的电解液中,利用直流、脉冲直 流或双极性脉冲方式给工件提供能量,在物理吸 附以及化学反应下表面形成钝化绝缘膜,在电场 作用下绝缘薄膜击穿获得微弧放电效应,在工件 表面形成了多孔的氧化物膜层。这种工艺方法 主要用于铝、钛、镁、锆等金属及其合金,提高材 料表面耐磨性和耐蚀性^[1-3]。

常规工艺一般用不锈钢水槽作为阴极或塑 料箱体作为容器、内部放置不锈钢板作为阴极, 而工件作为阳极放在容器中,这种情况下都是 "阳极小、阴极大"的电极结构模式^[4-5]。为了适应 工件几何形状的需要和工艺需求,有时需要"阳 极大、阴极小"的电极结构模式。如为了对材料 表面局部氧化,需要在工件某个位置放置点状阴 极;为了利用小功率电源制备大面积的涂层,采 用阴极移动或约束阴极等^[6-7]。这种阴极结构的 变化一定会影响微弧放电。

已有研究表明:工件、阴极放置对微弧放电 和膜层厚度均匀性有较大的影响。李尚义等 人^[8]发现,配流盘平面样件不同区域的膜层厚 度相差近20 µm。对于复杂工件,不均匀性会更 大。Gu等人^[9]发现无内电极时,铝管表面无法 形成厚度均一的微弧氧化膜层。但敏等人^[10]发 现阳极垂直竖向放置的膜层不均匀程度要高于 卧式放置,随着圆筒长度的增加这种不均匀性 越来越严重。圆筒内增加辅助阴极使圆筒内壁 电场分布均匀,内壁陶瓷层均匀程度提高。可 见人们已经注意到了阴极结构对膜层厚度均匀 性的影响,但是对于阴极结构对微弧放电影响 的研究非常少,而小阴极结构微弧氧化放电研 究更是少见。

针对微弧氧化工艺中小功率电源大面积处 理或局部腔体处理问题,研究小阴极微弧氧化 工艺方法,探讨小阴极放电效应及其样品表面 膜层厚度的均匀性。通过研究微弧氧化的小阴 极放电伏安特性及对 MAO 膜层厚度及其耐腐 蚀性均匀性影响,以期获得小阴极微弧氧化放 电及其效应的理解,进而实现指导实际生产。

1 试验方法

采用双极性微弧氧化电源,最大功率 30 kW。 电源正脉冲 700 V/30 A,负向脉冲 300 V/30 A,频 率、脉宽、正反占空比均可调,恒定电流、电压控制 模式任意选择,电源也可扩展为恒功率模式。采用 恒定电压模式,以便监测电流变化。电解液采用硅 酸钠系,为了增加膜层沉积速率,在电解液中添加 适量 K₂ZrF₆。基体材料为 1050 纯铝板作为阳极, 尺寸 ϕ 70 mm×0.5 mm,样品中心标注为 Center (C),边缘标注为 Edge(E),中间区域标注为 Middle (M),试验装置及样品标注如图 1 所示。为了模拟 小电极模式,阴极采用 ϕ 15 mm 的不锈钢棒,深入 到溶液中的长度 10~70 mm 不等。阴极不锈钢棒 和阳极样片之间距离为 50 mm。电压设置为 550 V;正负脉冲频率相等,均为 200 Hz;正向脉冲 宽度设定为 200 us,负向脉冲宽度为 100 μ s。

微弧氧化膜层厚度利用 TT240 型涡流测厚 仪沿着半径方向进行测量,每点测量 3 次,求平 均值。电化学腐蚀试验采用全玻璃电解池,三电 极体系,测试试样为工作电极,铂片为对电极,饱 和甘汞电极为参比电极,侵蚀液采用 3.5% NaCl 溶液,扫描范围为开路电位-2~1 V。



图 1 MAO 系统构成及试样标注示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of the MAO system and sample mark

2 结果与讨论

2.1 阴极电极深入对电流变化的影响

图 2 为阴极电极深入 40 mm 时,微弧氧化电 流随时间的变化情况。开始阶段电流很大,随着 氧化时间的增加,微弧电流逐渐降低。这与很多 文献报道相一致[11-12]。

微弧氧化的电流可以理解为施加在阴极-阳 极对两端的电压与阴极-阳极对两端的等效电阻 的比值。阴极-阳极之间的等效电阻由膜层自身 等效电阻和电解液等效电阻组成。在微弧氧化 过程中,电解液等效电阻与阴阳极间距、溶液浓 度、电解质种类和电解液温度等参数有关,但在 整个微弧过程中这些参数变化不大,因此阴极-阳极之间的等效电阻则主要由膜层等效电阻决 定。在微弧氧化初期,工件表面的氧化层很薄, 在高电压的作用下,膜层容易击穿,等效电阻小, 因而电流较大;而在微弧氧化后期,膜层增厚,击 穿困难,等效电阻较大,因而电流较小。除此之 外,电流波形状随微弧氧化时间也在发生变化。 微弧氧化初期,脉冲电流是逐渐上升的;而在微 弧氧化后期,电流先出现小的跳跃,后出现平台, 随后出现电流上升的趋势。这可能是因为电流 在边缘具有集附效应,寻找脆弱点氧化膜起弧, 之后再向内扩展有关;或与微弧氧化电源内部结 构有关,因为脉冲电流形状与电流大小有关,这 方面仍有待进一步深入研究。





Fig. 2 Change curves of the depend on the time MAO currents

图 3 给出了不同阴极长度对微弧氧化电流 的影响(阴极-阳极间距 70 mm)。为了获得测量 的稳定性,先对样品微弧氧化 5 min 后再测量。 由图可见,随着阴极电极长度增加,微弧氧化电 流也逐渐增加,阴极尺寸影响了溶液的等效阻 抗,进而影响微弧氧化电流。阴极尺寸大,溶液 中的正载流子移动到阴极区较为容易,等效阻抗 就小;而阴极尺寸小,载流子等效移动就困难。 这个结果对于实际工程应用具有较大启发意义。 例如腔体结构内壁微弧氧化,放入的电极就不能 仅仅一个棒状电极,可能应该是一个球形或分叉 电极,增大电极面积,为载流子流动提供良好通 道。不仅如此,从节能的角度,腔体内更大的阴 极面积对降低电源消耗和溶液产热具有重要的 价值。如果阴极大小合适,可以在尽量低的电压 下(其它条件相同)获得相同的微弧氧化电流。



图 3 阴极电极尺寸对 MAO 放电电流的影响 Fig. 3 Effects of the cathode size on the MAO currents

2.2 阴极电极变化对膜表面形貌和厚度的影响

图 4 为微弧氧化试样不同位置的膜层表面 形貌。微弧氧化表面存在大量的火山口式微孔, 这是微弧氧化的明显特征,由局部微小区域内电 弧放电引起[13-14]。局部放电位置的不断移动,形 成了满视野的微孔结构,因为微放电总是在容易 击穿的位置上产生。相对而言,样品边缘位置处 的膜层微孔稍大,膜层更致密;而样品中心部位 的微孔直径较小,膜层粗糙。这是由放电的边缘 效应引起,边缘的局部电场增强使得放电更加容 易,放电更强烈。与此对应,工件中心位置放电 由于电场较为均匀,平均场强较小,放电较为平 稳。相对于阴极深入 20 mm,阴极深入 40 mm 的 样品表面微孔更为大,微孔密度明显变小(见 图 4(c)(d))。这与图 3 给出的阴极长度对放电电流 的影响是一致的。电极深入越多,放电电流越大, 说明放电击穿越剧烈,结果造成较大的空洞。从微 观上来看,较大的阴极面积提供了载流子流动宽阔 的通道,因此电解液的等效阻抗较低。在同样的电 压下,消耗在电解液上的电压较低,而作用于膜层 放电的电压得到了提高,因此放电变得强烈,膜层 微孔较大,火山喷发的效应更为明显。但是从表面 形貌来看,中心和边缘位置差别不是很大。这可能 是由于膜厚增大后边缘效应减弱所致。

图 5 是沿样品径向方向膜层厚度的分布。 可见,增加氧化时间膜层厚度逐渐增加;同时发 现,膜层在中心位置区较薄,而在边缘位置区膜 层较厚。30 min 微弧氧化膜层厚度约 8 μm。这 与图 4 显示的样品表面微孔大小和数量是对应 的。在样品边缘电场较强、放电激烈,因此膜层 成膜较快,而在样品中心,微弧放电较弱,因此膜 层成膜速率较低。

图 6 为阴极长度 40 mm 时的膜层厚度。与

(a) 20 mm cathode, center

20 mm 阴极结构相比, 膜层厚度显著提高, 30 min微弧氧化膜层接近 12 µm。但是分布规律 与 20 mm 阴极模式相似,膜层厚度均是边缘大, 中心小。电极深入长度对膜层厚度均匀性有影 响。电极长度增加,膜层厚度的均匀性提高(电 极深入 20 mm 时均匀性为 74%,而电极深入 40 mm时均匀性为 78%)。实际上从图 4 所示的 表面形貌上也可以看出:对于阴极深入 40 mm 的 样品,中心和边缘位置的表面差别不大,而 20 mm样品表面不同位置差别略大。



(b) 20 mm cathode, edge



(c) 40 mm cathode, center



(d) 40 mm cathode, edge

图 4 MAO 样品不同位置膜层的表面形貌 Surface morphologies at different site on the MAO samples Fig. 4





Fig. 5 Uniformity of the thickness for 20 mm cathode MAO coatings



图 6 40 mm 阴极微弧氧化膜层厚度的均匀性分布 Fig. 6 Uniformity of the thickness for 40 mm cathode MAO coatings

2.3 阴极电极深入对膜电化学腐蚀的影响

图 7 给出了 20 mm 阴极微弧氧化样品的电 化学塔菲尔曲线,用于表征膜层不同位置的耐蚀 性。可见样品表面的耐蚀性也是不均匀的。在 边缘区,腐蚀电位最高,达到了-689 mV;同时腐 蚀电流最低,为 2.42×10⁻⁵ A;而对应于中心区 域,腐蚀电流变化不大(2.5×10⁻⁵ A),但腐蚀电 位大大下降(-1 291 mV)。这说明样品的边缘 部分耐腐蚀高,而中心部分耐腐蚀性相对较低。 这与微弧氧化膜层的表面微孔以及膜层厚度分 布是对应的。



图 7 20 mm 阴极 MAO 膜层不同位置极化曲线 Fig. 7 Polarization curves of the 20 mm cathode MAO coating at different sites

图 8 给出了 40 mm 阴极微弧氧化样品的电 化学曲线。也发现耐腐蚀性边缘区域较好,而中 心区域较弱。但有一点值得注意,采用更大的阴 极面积后,相对于中心部位,边缘耐腐蚀性的区 域加大,即图 8 中标注的 Middle 和 Edge 曲线更 为靠近。这说明当膜层厚度较大时,膜层耐蚀性 均得到了提高,从图 4(c)(d)也可以看出,中心位 置和边缘位置的膜层形貌差别减小(相对于 20 mm阴极情况),因此较好耐蚀性区域向内扩 展。从图 7 和图 8 比较来看, 阴极长度 40 mm 的 样品耐腐蚀性略有增加。这是由于阴极长度为 40 mm 时膜层更厚(图 6),同时膜层表面更加致 密。较大阴极(40 mm)放电剧烈,使得微孔相互 交叠、遮挡,腐蚀介质很难达到基体表面,在一定 程度上降低了腐蚀电流^[15]。可见微弧氧化电极 的相对结构对放电有影响[9-10],进而对膜层均匀 性有较大的影响。



图 8 40 mm 阴极 MAO 膜层不同位置极化曲线 Fig. 8 Polarization curves of the 40 mm cathode MAO coating at different sites

3 结 论

利用片状样件和短柱状阴极的方法,研究了 小阴极微弧氧化的放电效应及片状样品表面膜 层的耐腐蚀性和厚度的均匀性。

(1)随着阴极尺寸的增加,微弧氧化放电电 流逐渐增加,膜层厚度也在增加,同时厚度均匀 性增加。

(2) 膜层表面微孔数量随阴极尺寸增加而减小,出现微孔互相遮挡效应,耐蚀性也略有增加。

(3)随着阴极尺寸增加,耐蚀性较好的区域 从样品边缘向内扩展。

参考文献

 [1] 杨建,李元,马颖,等. NaOH 对铝合金 A356 微弧氧化膜 形成及其耐蚀性的影响[J].中国表面工程,2008,21(5): 49-53.

Yang I, Li Y D, Ma Y, et al. Effects of NaOH on microarc oxidation coating and its corrosion resistance of A356 alloy [J]. China Surface Engineering, 2008, 21(5): 49-53 (in Chinese).

[2] 杜楠,王帅星,赵晴,等. TC4 钛合金微弧氧化 Cr₂O₃ 复合膜的结构及摩擦磨损性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013,42(3):621-624.

Du N, Wang S X, Zhao Q, et al. Microstructure and tribological properties of microarc oxidation composite coating containing Cr₂O₃ particles on TC4 titanium alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(3): 621-624 (in Chinese).

[3] Yoichi Mori, Akihiko KOshi, Jinsun Liao, et al. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – Silicate mixture electrolytes [J]. Corrosion Science, 2014, 88: 254-262.

- [4] Feng C J, Hu S L, Jiang Y F, et al. Effects of micro-arc oxidation of Ti6A14V alloy on adhesion property to electroless Ni-P-ZrO₂ composite platings and their wear resistance [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42 (12): 2427-32.
- [5] 薛文斌,陈廷芳,李永良,等. AZ31 镁合金搅拌摩擦焊接 头微弧氧化表面防护研究 [J]. 材料工程,2012,12:1-6. Xue W B, Chen T F, Li Y L, et al. Surface protection of friction stir welding joint for AZ31 magneaium alloy coated by microaro oxidation [J]. Journal Materials and Engineering, 2012, 12:1-6 (in Chinese).
- [6] 张欣盟,田修波,巩春志,等.约束阴极微弧氧化放电特性研究[J].物理学报,2010,59(8):5613-8.
 Zhang X M, Tian X B, Kun C Z, et al. Discharge characteristics of confined cathode micro-arc oxidation [J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(8): 5613-8 (in Chinese).
- [7] 吕鹏翔,狄士春. 扫描式微弧氧化技术的研究 [J]. 电加工 与模具, 2012(S1): 45-48.

Lv P X, Di S C. Research on film formation efficiency of aluminium alloy by scanning micro-arc oxidation [J]. Electromachining & Mould, Supplement, 2012(S1): 45-48 (in Chinese).

[8] 李尚义,赵克定,常同立,等.铝合金微弧氧化技术在仿 真转台用连续回转电液伺服马达中的应用研究[J].液压 与气动,2004(12):43-45.

Li S Y, Zhao K D, Chang T L, et al. Research on applying ceramic coating formed by microarc oxidation on aluminum alloy to the production of continuous rotary electro – hydraulic servo motor for three axis turntable [J]. Chinese Hydraulics & Pneumatics, 2004(12): 43–45 (in Chinese).

[9] Gu W C, Lv G H, Chen H, et al. PEO protective coatings on inner surface of tubes [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(15): 6619-22.

- [10] 但敏,高翚,金凡亚,等. 阴阳极放置模式对圆筒工件微弧氧化膜厚的影响 [J]. 材料保护,2011,44(4):67-69.
 Dan M, Gao C, Jin F, Y, et al. Effect of place mode of cathode and anode on thickness of inner-wall micro-arc oxidation coating of cylinder [J]. Materials Protection, 2011,44(4):67-69 (in Chinese).
- [11] 吴汉华,汪剑波,龙北玉,等. 电流密度对铝合金微弧氧
 化膜物理化学特性的影响 [J]. 物理学报,2005,54(12):
 5743-8.
 Wu H H, Wang J B, Long B Y, et al. Effect of current

density on physical and chemical properties of microarc oxidation coatings of aluminium alloy [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(12): 5743-8 (in Chinese).

[12] 董海青,牛宗伟,赵东山,等. 电流密度对 6061 铝合金微 弧氧化陶瓷层的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术,2014,26
 (2):137-142.

Dong H Q, Niu Z W, Zhao D S, et al. Effect of current density on ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on 6061 aluminum alloy [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(2): 137-142 (in Chinese).

- [13] 李慕勤,刘江,蔡丁森,等. 纯镁超声微弧氧化-HF-Na₂SiO₃复合处理对生物涂层的影响[J].中国表面工程, 2014,27(3):50-56.
 Li M Q, Liu J, Cai D S, et al. Effecion of pure magesium ultrasonic micro-arc oxidaton-HF-Na₂SiO₃ compounded treatment on the bio-coating [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(3): 50-56 (in Chinese).
- [14] Yusuke Tsutsumi, Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, et al. Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy [J]. Applied Surface Science, 2012(262): 34-38.
- [15] Xia Y H, Zhang B P, Lu C X, et al. Improving the corrosion resistance of Mg-4. 0Zn-0. 2Ca alloy by micro arc oxidation [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2013, 33(8): 5044-50.

(责任编辑:常青)