

镁合金微弧氧化膜层形成过程探讨*

陈显明, 罗承萍, 刘江文, 李文芳

(华南理工大学 机械工程学院, 广州 510640)

摘要:对镁合金微弧氧化膜层的形成过程以及形成过程中的工艺影响因素做进一步的探讨, 得出微弧氧化膜层的形成是一种亚单层生长模型, 它是“成膜→击穿→熔化→烧结→再成膜……”的多次循环过程。并且微弧氧化先期形成的主要是致密层, 疏松层则主要是在后期形成。还研究了成膜电压、电流、电解液体系等工艺参数与膜层生成的关系, 发现电压越高, 得到的膜层越厚, 而电流在 20 A/dm^2 的电流密度下生成的薄膜具有较好的质量和性能, 还发现在硅酸盐体系中形成的膜层在质量还是性能方面优于铝酸盐和磷酸盐体系中形成的膜层。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 膜层; 模型; 生长

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05-0014-05

Discussion of Growth Process of Micro-arc Oxidation Film on Magnesium Alloys

CHEN Xian-ming, LUO Cheng-ping, LIU Jiang-wen, LI Wen-fang

(College of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641 China)

Abstract: The growth process of micro-arc oxidation film on magnesium alloys and the influencing factors were discussed. It was indicated that the process belongs to the submonolayer growth, the film is growing and forming by the end of a cyclic process “film forming→breakdown→melting→sintering→reforming……”. The film formed in the early stage is more compact than in the later stage. The loose layer is formed mainly in the later growth stage. The relations between the film-forming voltage, current, electrolyte system and film growth were studied as well. It was found that the higher the voltage, the greater the thickness of film, and the quality and property of the film are better when the current density is 20 A/dm^2 and the solution is silicate but not aluminate and phosphate.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; film; model; growth

0 引言

薄膜的生长是一个复杂的过程, 其间涉及的因素比较多。目前对于薄膜的生长过程已经提出了不少的理论模型^[1,2], 但针对微弧氧化这一体系进行的理论研究并不多。大部分的研究还停留在对实验现象的解释上。对于微弧氧化膜层的生长问题, 如对于微弧氧化过程中致密层和疏松层的形成时期就有不同的说法, 蒋百灵等人^[3]认为致密层是在微弧氧化前期形成的, 而薛文斌等人^[4]则认为致密层是后期形成的, 还有工艺参数如何影响薄膜的生长问题等等。文中结合试验结果针对镁合金微弧氧化薄膜生长过程做了进一步的探讨。

1 材料和试验方法

收稿日期: 2006-04-12; 修回日期: 2006-06-26

基金项目: *广东省科技工业攻关项目(2003C103013)

作者简介: 陈显明(1975-), 男(壮), 广西贵港人, 博士生。

试验材料为镁合金AZ91, 其化学成分(%)为: $w(\text{Al})=8.56$, $w(\text{Mn})=0.82$, $w(\text{Zn})=0.41$, 余量为Mg。试样为 $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的小方块。处理过程为: 镁锭→切割→钻孔→粗磨→细磨→抛光→清洗→脱脂→微弧氧化→检测。采用自行研制的MOP-60型IGBT微弧氧化逆变电源进行微弧氧化, 额定功率为42 kVA。用去离子水配制电解液, 电解溶液是由硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐为主的碱性溶液组成。整个反应过程采用恒电流控制, 电流密度为 20 A/dm^2 , 溶液反应温度为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$, 氧化时间是 $30 \sim 60 \text{ min}$ 。

表面形貌的观测用Leo公司生产的LEO1530VP型扫描电镜进行。膜层厚度的测量用涡流测厚仪进行。

2 试验结果与讨论

2.1 微弧氧化膜层生长模型

薄膜的生长方法有很多种, 如离子渗扩、离

子注入和 CVD 气相沉积等, 这些方法有的以外延为主, 有的以内延为主。它们在三维尺寸上的生长有典型的岛状生长模式、层状生长模式和层状/岛状混合生长模式。而微弧氧化薄膜的生长要比它们复杂, 不能简单地归之于一种生长模式, 这主要是由微弧氧化的特点所决定的。

图 1 是微弧氧化膜层形成示意图。微弧氧化出现的一个先决条件是试样的整个表面出现一层氧化物层, 从而形成高阻直至绝缘区, 这一氧化物层是通电后通过电解液的作用在试样上自然形成的。之后微弧出现(如图 1(a)中的山峰), 对氧化物层进行击穿, 从而出现微弧氧化膜层。第一层微弧氧化膜是对自然氧化膜层进行击穿、熔化

和烧结下形成的。这个过程瞬间完成(如图 1(b)所示)。由示意图还可以看出微弧氧化薄膜是一种外延/内延混合生长膜(图 1(a)中的C段是向内生长的薄膜, I段是向外生长的薄膜), 在向外生长的同时也向内生长, 至于哪种情况占优要看具体情况而定, 薛文彬^[4]等人认为, 在薄膜生长的开始阶段是以向外生长为主, 后期则以向内生长为主。这种结果比较符合微弧氧化动力学模型。因为在初期, 薄膜较薄时向外的放电通道、气体和熔融物向外排放通道都比较容易, 但当薄膜达到一定厚度时, 向外的通道将拉长, 阻抗更高, 向内生长将变得相对容易。

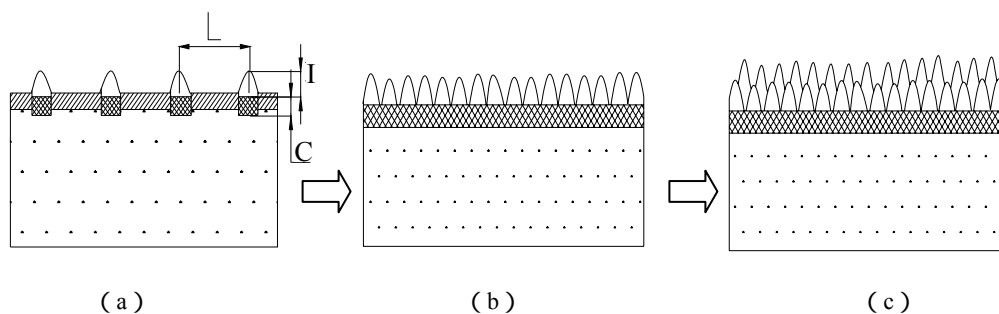


图 1 膜层形成过程示意图

Fig.1 Scheme of film formation process

微弧氧化薄膜的生长也是一种亚单层的生长模型, 它的这种模型和一般的薄膜亚单层生长模型稍有不同。在本质上微弧氧化过程是一个等离子体放电过程, 而等离子放电区瞬间温度是很高的, Van^[5]认为其温度超过 2 000 , Krysmann^[6]计算出温度可达 8 000 K, 因此在此区域内金属及其氧化物会发生熔化, 瞬间烧结、冷凝, 形成烧结氧化物, 这个过程有可能使形成的氧化物产生结构变化。生成的氧化物要么被排出要么在原位进行堆垛, 参与形成亚单层。微弧氧化的成膜特点是微弧总是优先在氧化膜比较薄的地方进行击穿, 并在该地方形成新的氧化膜。如图 1(c)所示, 第二层亚单层就是在第一层亚单层的波谷中形成的。在随后的过程中, 微弧将不断地移动, 变换击穿的位置。微弧氧化膜层的生长是一个“成膜→击穿→熔化→烧结→再成膜……”的多次循环过程。微弧氧化过程通过膜层的不断击穿、生成、烧结、排泄堆垛等, 形成一层层的亚单层, 并使微弧氧化薄膜得以最终形成。

2.2 微弧氧化膜层中疏松层和致密层的形成过程

由图 2 可以看出, 微弧氧化薄膜会形成疏松层和致密层两层结构。这两种结构是如何形成的, 在前面已经提到, 蒋百灵和薛文斌两人就有不同的看法。对于金属氧化物, 要想形成比较致密的陶瓷物相, 除了和它自身物性相关外, 和外部的压力以及烧结力度等参数有很大的关系。在微弧氧化过程中, 决定微弧氧化膜层的生成也有很多参数, 如微弧的数量、密度, 电解液的种类, 基材的性质等等。若假设提供的电解液种类和基材能够用微弧氧化这种方法顺利成膜, 那么对于陶瓷物相的生成, 微弧将处于决定性的地位。在微弧氧化初期, 薄膜比较薄时, 微弧的数量和密度都比较大, 瞬间形成的氧化物也比较多, 经过快速冷凝后, 它们将会比较密集的堆积; 同时形成的气体也比较多, 提供的外部压力也比较大, 这样在较高的压力下, 形成的陶瓷物相将会是比较密实的。而到了微弧氧化后期, 由于膜层已经变得比较厚, 击穿将变得困难, 只能在一些较薄的

点上重点击穿,这时样品表面上的微弧数量和密度都较小了,瞬间形成的氧化物数量也较少,这样经过快速冷凝后形成的陶瓷物相将不会有初期那么密实,有时甚至不连续。可见,微弧氧化初期形成的膜层主要是致密层,而后期表面形成的主要是疏松层。当然,前期也有疏松层的形成,如前期表面微孔的生成;而后期致密层的形成也没有停止,而是向内生长。

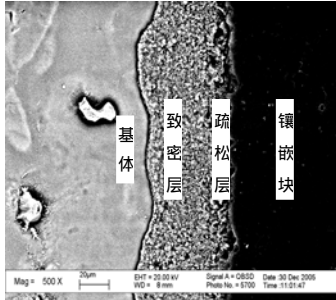


图2 微弧氧化膜层的双层结构

Fig.2 Double-layer structure of micro-arc oxidation film

2.3 电压对微弧氧化膜层形成的影响

微弧氧化本质上是一种等离子体放电,因此输出电压对于薄膜的形成有着重要的影响。图3是恒流电源模式下成膜电压对于膜层厚度的影响,从中可以看出膜层厚度是随着成膜电压的升高而增大的。对于成膜电压和膜层厚度的关系已经有不少文献^[7]进行了研究。在众多的文献中,Albell a提出的膜层厚度 h 和电压 U 的模型^[8]较有代表性:

$$h = h_i \exp[k(U - U_B)] \quad (1)$$

(式中, h_i 是常数, U 是最终成膜电压, U_B 是击穿电压, k 为常数)

关系式体现了膜层厚度是随着成膜电压的升高而增加,但这一关系过于简单化,把膜层的形成全归因于电压,这与实际并不完全吻合,膜层的最终形成还决定于诸多因素,如电流、电解液体系、电导率等。电压对于膜层厚度的影响主要体现在击穿力度上,理论上,电压越高,能击穿的膜层越厚,从而最终形成的膜层也越厚。不过还要考虑膜层的性能问题,文中的试验发现并不是电压越高生成的膜层性能越好,这要结合其它工艺参数进行综合分析。如在试验当中发现,膜层表面粗糙度随着氧化电压的升高而增大。甚至电压太高时还容易把样品表面烧坏。在电流体系

中选用500V的氧化电压和20 A/dm²的电流密度有较好的成膜效果。

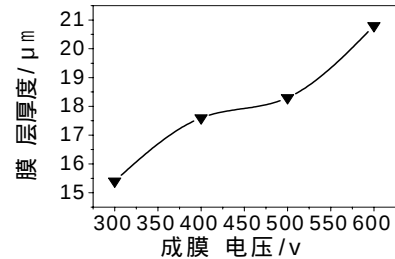


图3 成膜电压和膜层厚度的关系

Fig.3 Relation between voltage of film forming and thickness of film

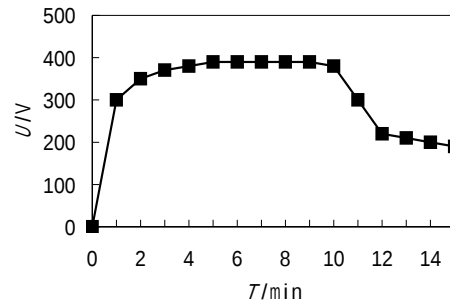


图4 微弧氧化过程中电压随时间变化的关系曲线

Fig.4 Variation of voltage with time in micro-arc oxidation process

在恒电流电源模式下,还观察到在氧化过程中存在电压的峰值平台问题,如图4。这个峰值平台对膜层的最终形成有重要的影响,持续时间越长,对膜层的生成越有利。表1就是这种关系的体现,由表中可以看出,峰值平台持续的时间越长,生成的膜层相对来说就越厚。

表1 峰值平台与膜层厚度的关系

Table 1 Relation between peak platform and thickness of film

峰值维持时间/min	2 ~ 3	4 ~ 5	6 ~ 7	8 ~ 10
膜层厚度/μm	5 ~ 8	7 ~ 10	9 ~ 15	11 ~ 20

之所以出现这样的峰值平台,可以用微弧氧化的等效电路(如图5)来解释。在氧化过程中,随着氧化时间的增加,膜层厚度是增加的,而膜层属于陶瓷相,它的电阻随膜层厚度递增线性增加: $RL = h/r$ (h 为膜层厚度, r 为膜层的电导率),

而 R_1 和 R_2 基本上是不变的,则在恒电流模式中,输出的电压 U_L R_L (在电压可以对膜层进行击穿的范围内)。当膜层达到一定厚度后,电阻达到比较高时,膜层在一定范围内增加对总的电阻不再有贡献,这时电压就会在较高水平维持稳定,这时膜层得以稳定增长。但当膜层增加到一定厚度时,微弧已经不能在大面积范围内对膜层进行击穿(在较薄区对膜层进行重点击穿),这时负载电阻非常高,相当于处于绝缘状态,这时电流不再保持恒流,而是降得比较小,输出功率随着下降,端电压也突降并在较低水平下维持。

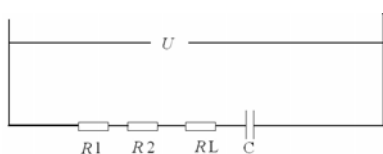


图5 微弧氧化过程中的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of micro-arc oxidation process

(R_1 为电解液电阻; R_2 为合金件电阻; R_L 为氧化层电阻; C 为形成的虚拟电容; U 为氧化过程中槽两端的电压)

2.4 电流对微弧氧化膜层形成的影响

电流是一种能量提供形式,电流的存在是微弧氧化得以进行的基础。图6是微弧氧化过程中成膜电流与膜层厚度的关系曲线。由图中可以看出,在电流较低时,膜层厚度是随着电流的增加而增厚的,当电流密度达到 $20 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ 时,膜层的生成是比较有利的。当电流密度比较大时($40 \sim 50 \text{ A/dm}^2$),膜层的厚度会降低。

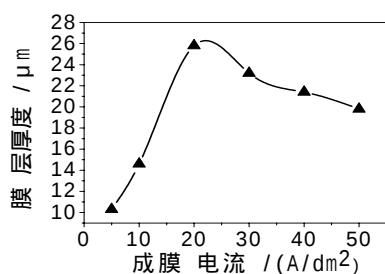


图6 微弧氧化过程中成膜电流与膜厚的关系

Fig.6 Relation between current of film forming and thickness of film in micro-arc oxidation process

电流对膜层施加的影响主要在于提供微弧,在恒电流模式中,微弧的密度和强度主要是由电

流所决定的,而微弧的密度和强度对薄膜的生成至关重要。在电流比较小时,微弧的密度是比较小的,而且弧斑的面积也比较小,这会减缓成膜的速率。因为弧斑小,则它提供的能量就小,能够熔化烧结物质的量也小,这时形成的膜层厚度就不会很大。而当电流密度升高时,微弧的密度和强度都会增大,形成的膜层就会相对较厚。但电流也不能太大,太大除了功耗提高增加成本之外,对成膜不一定有利。试验中,当电流增加得比较大,如 50 A/dm^2 时,若冷却没有做好,生成的膜层会整层剥落下来。这是因为电流密度很大时,生成的焦耳热是非常大的,生成的热量若不能在瞬间导走,这将会对膜层与基体的结合产生不利的影响。而且体系的温度上升,也会促进生成的膜向溶液中溶解,使溶液体系寿命缩短。电流太大对样品表面的外观质量也不利。总之,电流太大将会对冷却系统提出更高的要求。而且微弧氧化是一个多因素系统,电流只是其中的一个重要因素,在膜层的生成中它还必须和其它的参数进行协同考虑,如电解质、电导率、电解液体系等。在试验过程当中就发现,若固定其它因素不变而只改变电流密度,则磷酸盐体系当中比较佳的电流密度比硅酸盐体系要低得多。

电流这种能量形式在微弧氧化过程中会转化成其它形式的能量,其中一部分为成膜时所消耗,而大部分能量转化为热能,还有小部分用于 H_2O 电解、光能、声能、电源自身消耗和机械振动等方面。热能的一部分是由膜层和电解液等阻抗所产生,大部分是微弧所产生。在这过程中真正用于膜层生成的能量是比较少的。薛文斌^[9]就曾估算过铝合金微弧氧化的电流效率在 $15\% \sim 30\%$ 之间,而Snizhko L O等人^[10]的估计则在 $10\% \sim 30\%$ 之间。利用薛文斌的计算方法也做过估算,得到的数据在 $10\% \sim 25\%$ 之间。因此如何提高微弧氧化过程中的电流利用效率是促进微弧氧化技术向前发展的一个重要方面。微弧氧化过程中产生大量的热能是必然的事情,因为微弧区的瞬间温度是如此的高,要把如此高的温度冷却下来必然向溶液中放出大量的热量。总之,电流是微弧氧化过程决定性因素之一。要在研究更佳工艺参数的基础上提高电流的效率。

2.5 电解液体系对微弧氧化膜层形成的影响

在微弧氧化过程中,不同的应用要求对电解液提出不同的要求。很多钛合金应用于人体,因此生物相容性问题就处于至关重要的地位,选用的电解液体系多以磷酸盐体系为主,而在铝合金和镁合金中,耐磨性和耐蚀性比较关键,因此考虑的多为硅酸盐和铝酸盐体系。而且对电解液的选用和基材也有很大的关系,如在铝合金中,大部分的研究都是在铝酸盐体系中的,而在镁合金中,硅酸盐体系的选用则较为常见。这种考虑主要是基于膜层的性能。一般来说,在铝合金中,铝酸盐体系的选用能够获得较好的膜层,而在镁合金中,却是硅酸盐体系能够提供较好的膜层。比较镁合金AZ91 选用 3 种不同体系的电解液在 20 A/dm^2 电流密度下氧化 60 min 得到的膜层,它们的表面形貌如图 6 所示。

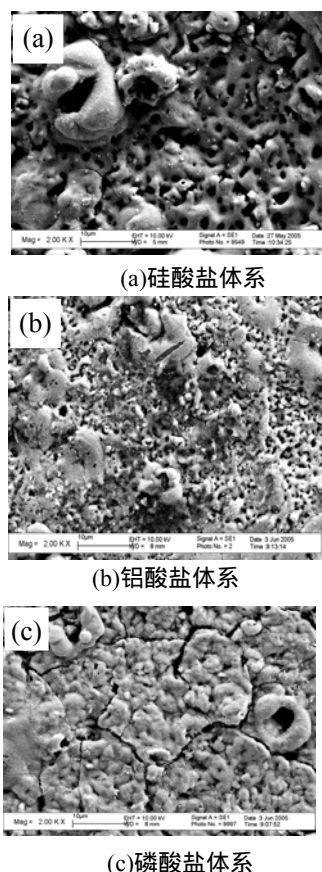


图 7 不同电液体系下的膜层形貌

Fig.7 Appearance of film in different electrolyte system
(a) Silicate system; (b) Aluminate system; (c) Phosphate system

由图中可以看到,图(a)中的膜层质量较好,图(b)

中的次之,图(c)中的最差。在图(c)中,膜层已经大部分龟裂,因此这种氧化膜层的耐磨性和耐蚀性是比较差的。

之所以出现这样大的差异是由于基材的不同会提供不同的成膜元素,这将造成相结构上的不同,进而物理化学性能也不同。如膜层的龟裂就是由于膜层和基体在热膨胀系数上的差异太大造成的。热膨胀系数太大不但会让膜层龟裂,也会使膜层和基体的结合性能不好。因此在设计微弧氧化时就要考虑到这种结构和性能上的差异,选用本质上能够提供较好膜层性能的物质,并且和基材自洽。

3 结 论

(1) 微弧氧化过程中膜层的生成是一种亚单层生长模型,是“成膜→击穿→熔化→烧结→再成膜……”的多次循环过程中。

(2) 微弧氧化过程先期主要形成致密层,疏松层则主要在后期形成。

(3) 微弧氧化过程中成膜电压、电流对膜层的生成有重要的影响,一般情况下,成膜电压越高,膜层越厚;而电流则有个较佳值,一般是在 20 A/dm^2 下生成的膜层具有较好的厚度和性能。

(4) 微弧氧化过程中电解液体系对膜层的生成以及性能有重要的影响,在试验条件下认为,硅酸盐体系生成的膜层质量和性能比在铝酸盐体系和磷酸体系中的要好。

参考文献:

- [1] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学() [J]. 物理学进展, 2003, 23(1):1-61.
- [2] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学() [J]. 物理学进展, 2003, 23(2):145-191.
- [3] 蒋百灵, 吴建国, 张淑芬, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究 [J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1):5-7.
- [4] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. ZM5 镁合金微弧氧化膜的生长规律 [J]. 金属热处理学报, 1998, 19(3): 42-45.
- [5] Van T B, Brown S D, Wirtz G. P. Mechanism of Anodic Spark Deposition [J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1977, 56(6): 563-566.
- [6] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H, et al. Process

(下转第 21 页)

(上接第 18 页)

Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge(ANOF) [J]. Cryst Res Techol , 1984 ,19(7): 973-979.

- [7] Wang Y, Wang J, zhang J, et al. Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidation technique. Materials and Corrosion. 2005, 56(2): 88-92.
- [8] Albella J M, Montero I, Martinnez-Duart J M. Electron Injection and Avalanche during the Anodic Oxidation of Tantalum. J Electrochem Soc , 1984, 131(5) , 1101- 1104.
- [9] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 铝微弧氧化电流效率的测定 [J]. 电镀与精饰, 1998, 20(3): 1-3.
- [10] Snizhko L O, Yerokhin A L, Pilkington A, et al. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminum in alkaline solutions [J]. Electrochimica Acta. 2004 , 49: 2085-2095.

作者地址：广州五山华南理工大学 510640
机械工程学院 105 所 (8 号楼) 210 房
Tel : 13710325450

E-mail : cxm2100@126.com 或 cxm2100@sohu.com

(上接第 5 页)

- [7] Lin D L. Recent Advances in High-Temperature Ordered Intermetallics [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 1998, 32(2): 95-108.
- [8] 蒲泽林, 杨昆, 刘宗德. 电热爆喷涂层温度场的数值模拟 [J]. 中国表面工程, 2004,17(1):20-23.
- [9] Li M J, Sun X F, Guan H R. High Temperature Oxidation Behavior of (Ni, Pd)Al Coating [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003,39(4): 439-443.
- [10] D.Toma, W.Brandl, G.Marginean. Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2001(2): 149-158.
- [11] Li M S. High Temperature Corrosion of Metal [M]. Beijing : Metallurgy Industry Press, 2001.
- [12] Li Y S, Niu Y, Wu W T. Chlorination of Metallic Materials at high temperature [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000,12(1): 41-44.
- [13] Cao T L, Pan H Y, Dong H H, et al. High temperature cyclic oxidation behavior of Fe-Cr-Al alloys in pure SO₂ atmosphere [M]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1994,

14(2): 106-112.

作者地址：北京丰台区杜家坎 21 号 100072

装备再制造技术国防科技重点实验室

Tel : (010) 66718541 E-mail : wsc33333@163.com