

镁合金表面微弧氧化放电现象及氧化膜特性分析

车广东, 刘向东, 刘景顺, 吕 凯

(内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 为研究 AZ91D 表面微弧氧化过程中的放电现象及膜层特性, 采用高速摄像机记录微弧氧化试样表面在 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH}$ 电解液体系下放电过程的瞬间图像。用扫描电子显微镜 (SEM) 对微弧氧化膜层截面形貌和表面形貌进行观察, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析膜层的相组成。结果表明: AZ91D 合金在微弧氧化稳定阶段, 放电过程呈周期性变化规律。AZ91D 合金微弧氧化膜层由致密层与疏松层构成, 靠近基体一侧为致密层, 膜层外侧为疏松层, 在疏松层表面存在微孔和裂纹缺陷, 膜层最大厚度约为 169 μm 。陶瓷膜层主要由 MgO 和 Mg_2SiO_4 相组成, 且以 MgO 相为主。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 放电现象; 膜层性能

中图分类号: TG146.2^{†2}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0897-04

微弧氧化 (PEO) 又称微等离子氧化, 是一种在有色金属表面原位生长陶瓷膜的技术^[1], 于 20 世纪 80 年代中后期成为研究热点, 我国从 20 世纪 90 年代中期开始对此进行集中研究^[2]。目前对镁合金的研究主要集中在电解液体系的成分设计和微弧氧化电参数的优化研究方面, 以达到提高合金表面耐磨性和耐蚀性目的^[3-14]。由于微弧氧化过程是在电解液中进行, 反应过程涉及化学氧化、电化学氧化和等离子体氧化的共同作用^[15], 反应复杂。要在电解槽中监测试样的瞬间变化过程, 不仅要考虑光线在电解液中的折射现象, 同时也要克服微弧氧化过程中产生的大量气泡的干扰, 观察和分析微弧瞬间放电过程难度很大。高速摄像技术的快速发展为微弧放电过程观测、研究提供了有效手段。因此, 本实验借助于高速摄影技术记录微弧氧化瞬间变化过程, 进一步揭示微弧氧化过程中放电现象与膜的形成及特性之间的本质, 期望对镁合金微弧氧化实际应用提供指导。

1 实 验

实验所用电解液为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH}$ 体系, 其主要组分为 NaOH 和 Na_2SiO_3 , 加入量分别为 2 和 12 g/L。稳定剂采用 Na_2EDTA , 加入量为 2 g/L。电解液配制用试剂均为分析纯级, 溶剂为去离子水。实验用金属基体材料为 AZ91D, 其化学成分为: 8.50%~9.50%Al、0.50%~0.90%Zn、0.17%~0.40%Mn, 其余为 Mg。试样尺寸为 30 mm×20 mm×3 mm, 在试样顶端开设 $\Phi 3$ mm

的圆孔。试样经过打磨后, 利用超声清洗除污, 再用丙酮清洗后自然干燥, 用纯铝导线将其悬挂浸入电解槽中, 作为工作阳极进行微弧氧化处理。

实验所用装置为 WHD-30 型微弧氧化电源, 实验过程中正负向电压设定为 400 V/120 V, 电源频率为 100 Hz, 占空比为 50%, 电解液温度保持在 20~30 $^{\circ}\text{C}$, 氧化时间为 20 min。试样经微弧氧化处理后用无水乙醇超声清洗, 采用 HCC-25 型电涡流测厚仪测量膜层厚度。用 QUANTA400 型扫描电子显微镜对微弧氧化陶瓷膜表面的微观形貌进行观察。采用 APD-10 型 X 射线衍射仪对试样表面所形成的膜层的相组成进行分析 (Cu 靶, 电压: 40 kV, 电流: 35 mA, 步进扫描: 0.02 $^{\circ}$)。为了观察和分析微弧氧化过程中的放电现象, 实验中采用 Y-Motion 高速摄像机记录微弧氧化过程瞬间图像 (参数设定为: 光圈 2.8, 图像采集速度 2500 帧/s, 曝光时间 397 μs)。

2 结果与分析

2.1 微弧氧化放电过程

图 1 为 AZ91D 合金试样在微弧氧化过程中不同阶段的瞬间状态。从图 1a 可以看出, 将 AZ91D 试样放入电解液中, 在试样表面立即形成了由金属和电解液发生化学反应而生成的腐蚀产物膜层。通电开始后, 随着电压的升高, 溶液在电场的作用下发生电离, 产生大量气泡, 由于气泡的影响, 从而造成了视场的模糊, 如图 1b 所示。当电压进一步升高并达到临界起弧

收稿日期: 2014-04-20

作者简介: 车广东, 男, 1976 年生, 讲师, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575746, E-mail: nmgche@163.com

电压时，试样表面开始放电，在试样的边缘处产生弧光，进而蔓延至整个试样表面，如图 1c 所示。当微弧氧化放电过程进入稳定阶段，电源正负向电压达到 400 V/120 V 时，在整个试样表面均可观察到弧光，此时试样表面产生大量气泡，见图 1d。当微弧氧化达到 20 min 时，开始进入降压阶段，随着电压的降低，试样表面弧光迅速减少，气泡也随之减少，如图 1e 所示。当电压降低接近 0 V 时，微弧氧化过程结束，试样表面弧光消失，气泡也随之消失，整个试样表面形成了均匀氧化膜层，如图 1f 所示。通过图 1 分析可知，微弧氧化的放电过程与电压变化和膜层变化密不可分。在微弧氧化过程的加压阶段、起弧阶段、稳定阶段和降压阶段始终有大量的气泡产生，说明微弧氧化过程同时是电解液电离的过程。随着氧化时间延长，形成的陶瓷层厚度增加，击穿变得越来越困难，放电区域的数量明显减少，试样表面的弧光相应减少，直至放电结束，试样表面弧光完全消失。

图 2 为利用高速摄像机采集的 AZ91D 微弧氧化试样在稳定阶段的连续变化过程中的瞬间图像。通过对图 2 分析可知，在微弧氧化过程中，试样微弧放电现象呈周期性变化规律。由于电源频率设定为 100 Hz，电源 1 个周期变化的时间为 0.01 s，而图像采集的速度为 2500 帧/s 时，因此，0.01 s 的时间条件下对应高速摄像采集照片的数量为 25 帧。通过对试样在微弧氧化过程稳定阶段 1 个周期的瞬间图像观察可知，每间隔 25 帧照片会有 1 次起弧、稳弧、熄弧的变化过程。

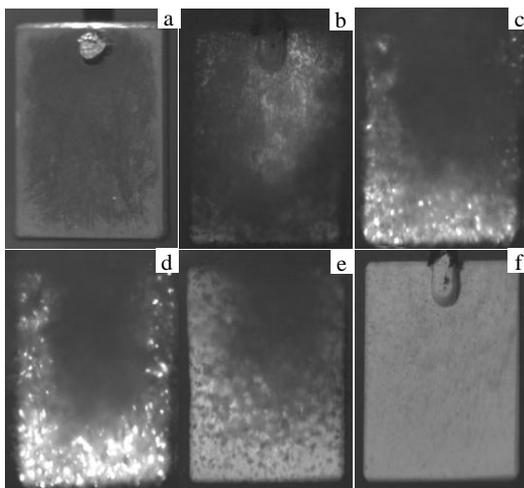


图 1 AZ91D 微弧氧化试样在电解液中的瞬间状态

Fig.1 Images of AZ91D specimens at different stages during PEO process: (a) original sample, (b) applied voltage, (c) arcing, (d) stable oxidation, (e) voltage dropping, and (f) end of process

在前半个周期，试样表面可以观察到大量弧光，表明试样处于弧光放电过程，在后半个周期，试样表面没有观察到弧光，表明试样在稳定阶段并不是一直处于弧光放电状态，这与通过肉眼观察到的在试样表面始终有连续弧光的宏观现象有所不同。

2.2 膜层截面形貌

图 3 所示为氧化时间 20 min 时 AZ91D 微弧氧化试样的截面形貌。从图 3 可知，膜层由致密层与疏松层构成，靠近基体一侧为致密层，膜层外侧为疏松层。在膜层与基体结合处可见膜层与基体相互渗透，呈波浪形边界结合紧密。在生成的膜层的疏松层中存在有孔洞和裂纹缺陷，膜层的最大厚度约为 169 μm。

由于微弧氧化过程是一个成膜、击穿融化、冷凝堆积和再成膜的反复过程，从实验的宏观现象也可观察到在成膜初期，试件尖端放电，然后形成大量的微弧，此时会形成大量的氧化物，遇到电解液冷却后堆积在试件表面形成致密氧化膜。到了微弧氧化的后期，随着膜层厚度的增大，大部分区域已经很难再被击穿，只是在膜层薄弱的区域可以被击穿，实验过程中看到试件表面微弧数量逐渐减少，气泡数量减少，导致后期形成的陶瓷层较疏松。

2.3 膜层表面形貌

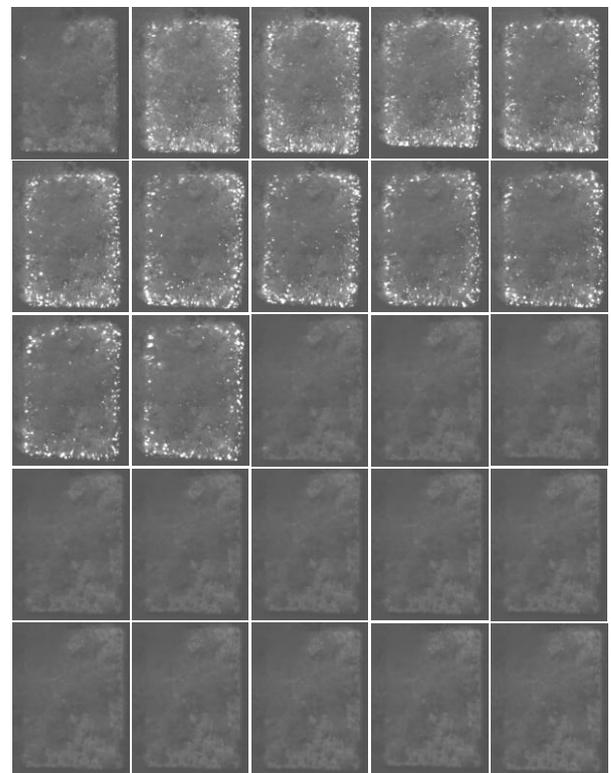


图 2 AZ91D 试样在微弧氧化稳定阶段连续变化的瞬间图像

Fig.2 Continuous images on AZ91D during the PEO process

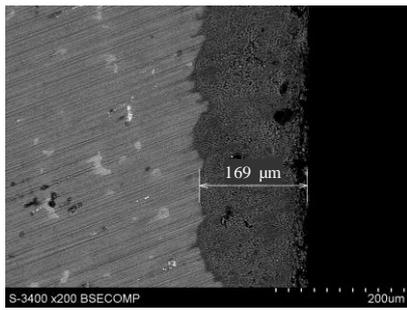


图3 AZ91D 微弧氧化试样的截面形貌

Fig.3 Morphology of cross-section of the specimen oxidized for 20 min

图4为AZ91D合金试样氧化20 min时的表面形貌图。从图中可以看出,经微弧氧化处理后的试样表面粗糙不平,膜层表面有熔融氧化物堆积,表面上分布有大量微孔,微孔尺寸为几微米大小不等,同时还观察到试样表面有微裂纹存在。这是由于在微弧氧化的过程中,微弧放电要击穿多孔结构的氧化膜,形成放电通道,放电通道即形成了微孔。而微裂纹的形成则是由于在高温作用下氧化物融化并向外喷溅,在电解液中高温熔融物被迅速冷淬,造成了已经生成的陶瓷层表面收缩开裂,进而生成许多微小裂纹。

2.4 膜层的相组成

图5为AZ91D合金试样经微弧氧化处理后表面的XRD图谱。由图中可以看出,所获陶瓷膜层主要由 Mg_2SiO_4 和 MgO 相组成,且以 MgO 相为主。膜层中 Mg_2SiO_4 的生成主要是来源于电解液中 SiO_3^{2-} ,在微区熔融条件下与 Mg 经过复杂的化学反应生成 Mg_2SiO_4 并沉积的结果。 MgO 则是由于试样表面在微弧放电的产生的高温作用, Mg 原子与 O 原子在微光放电区域迅速发生反应并沉积在试样表面,生成 MgO 。在XRD图谱中未显示出基体 Mg 的衍射峰,可以间接地说明在氧化时间20 min时,所生成的微弧氧化膜层具有

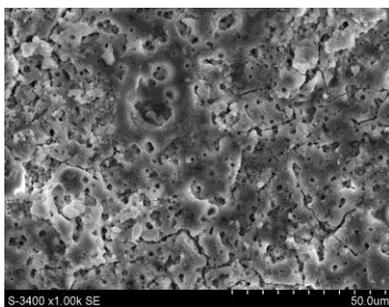


图4 AZ91D 微弧氧化试样的表面形貌

Fig.4 Morphology of surface of the specimen oxidized for 20 min

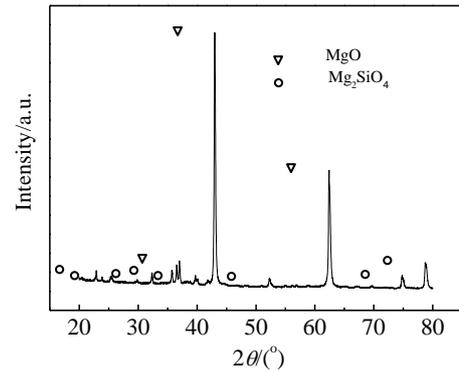


图5 微弧氧化20 min后AZ91D试样表面膜层的XRD图谱

Fig.5 XRD pattern of the micro-arc coating on the surface of the specimen oxidized for 20 min

足够的厚度且致密性较好,X-ray无法穿透,从而在XRD谱中没有显示出金属基体的衍射峰。

3 结论

1) AZ91D合金在微弧氧化的加压、起弧、稳定和降压阶段都有大量的气泡产生,在稳定阶段,微弧放电现象呈周期性变化规律。

2) AZ91D合金微弧氧化膜层由致密层与疏松层构成,靠近基体一侧为致密层,膜层外侧为疏松层,在疏松层中存在微孔和裂纹缺陷,膜层最大厚度达到169 μm。

3) AZ91D合金在 Na_2SiO_3 - $NaOH$ 体系中形成的微弧氧化膜层由 Mg_2SiO_4 相和 MgO 相组成,并以 MgO 相为主。

参考文献 References

- [1] Jiang Bailing(蒋百灵), Wu Jianguo(吴建国), Zhang Shufen(张淑芬) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2002, 23(1): 5
- [2] Huang Ping(黄平), Xu Kewei(徐可为), Han Yong(憨勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(4): 272
- [3] Chen Ming(陈明), Ma Yuezhou(马跃洲), Ma Ying(马颖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1943
- [4] Shang Wei(尚伟), Chen Baizhen(陈白珍), Shi Xichang(石西昌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 335
- [5] Zhang Xuan(张璇), Shao Zhongcai(邵忠财), Qi Dan(齐丹). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

- 程)[J], 2011, 40(2): 495
- [6] Wang Xiaolong(王小龙), Yan Yunfeng(阎云峰), Wang Caidong(王财栋). *Material & Heat Treatment*(材料热处理技术)[J], 2011, 40(12): 140
- [7] Wang Shuyan(王淑艳), Xia Yongping(夏永平), Liu Li(刘莉). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012, 33(9): 122
- [8] Song Y L, Sun X Y, Liu Y H. *Materials and Corrosion*[J], 2012, 63(9): 813
- [9] Lu Sheng, Wang Zexin, Chen Jing *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2011, 21: 929
- [10] Lü Weiling(吕维玲), Ma Ying(马颖), Chen Tijun(陈体军) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(8): 1385
- [11] Guo Feng(郭锋), Liu Ruixia(刘瑞霞), Li Pengfei(李鹏飞) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(2): 134
- [12] Wang Ping(王萍), Li Jiangping(李建平), Yang Zhong(杨忠). *Journal of Xi'an Technological University*(西安工业大学学报)[J], 2009, 29(6): 552
- [13] Mehmet Tarakci. *Materials Characterization*[J], 2011, 62: 1214
- [14] Young Gun Ko, Seung Namgung, Dong Hyuk Shin. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205: 2525
- [15] Jiang Wei(姜伟), Wang Guixiang(王桂香). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2010, 30(4): 1

Electric Discharge Phenomena and Characteristics of Coating Formed on the Surface of AZ91D Alloy during PEO Process

Che Guangdong, Liu Xiangdong, Liu Jingshun, Lü Kai
(Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China)

Abstract: AZ91D alloy was treated by plasma electrolytic oxidation (PEO) in a $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH}$ electrolyte system, and the dynamic process of PEO was recorded by a high-speed camera. The morphology of the surface and of the cross section for the coating was observed by SEM, and phase compositions of the coating were analyzed by XRD. The results show that the micro-arc discharge process varies periodically at the stable stage during micro-arc oxidation. The coating consists of a porous layer outside and a compact layer near the substrate. There are micro-holes and micro-cracks in the porous layer of coatings. The coating with a maximum thickness of about $169\ \mu\text{m}$ is obtained. The coatings are mainly composed of MgO and Mg_2SiO_4 phases, and the former accounts for a greater proportion.

Key words: magnesium alloy; plasma electrolytic oxidation (PEO); phenomena of electric discharge; characteristic of ceramics coating

Corresponding author: Che Guangdong, Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575746, E-mail: nmgche@163.com