

交流阻抗法研究铝合金表面脉冲氧化膜

杜爱玲* 马希骋 张鹤鸣

(山东工业大学化学工程系 济南 250061)

摘要 本文采用宽频阻抗法首次测得了铝合金表面脉冲氧化膜的 Bode 图. 实验表明:脉冲氧化膜与直流氧化膜的主要差别在于多孔层,脉冲氧化膜比较均匀,基本无缺陷.通过显微观察及 $V-I$ 特性曲线等测定手段,进一步佐证了交流阻抗测试的部分结果.

关键词 交流阻抗 铝合金 脉冲 阳极氧化

应用脉冲电流(或电压)对铝合金表面进行氧化处理,可获得高耐蚀性,高耐磨性及高硬度的氧化膜层,其维氏硬度比直流膜提高近一倍,耐磨性能提高两倍,耐蚀性能提高 2~3 个等级(CASS 试验)^[1~3].综合性能的改善非常显著.但已有的工作仅局限于对其应用性能的研究.

交流阻抗技术是一种快速的非破坏性的检测技术,近年来关于用交流阻抗技术研究各类高分子涂覆层的工作时有报道,如能将其应用于铝氧化膜,特别是脉冲氧化膜的研究,对于研究脉冲氧化膜的致密性、均匀性、有无缺陷等都是很有意义的.J. Hitzig 等根据 Keller 模型,模拟了几种情况下铝氧化膜交流阻抗的 Bode 图,但并未进行实际测量.考虑到氧化膜的特点,我们认为应用 Bode 图进行分析是合理的,因此,本文尝试用交流阻抗技术测试脉冲氧化膜,对其致密性、均匀性、有无缺陷等作出评价.为了对交流阻抗的实验结果进行验证,除已有的性能检测结果可作为证明外,在本文中又采用了电镜观测氧化膜缺陷,以及 $V-I$ 特性曲线的测定,后一种方法还未见用于铝氧化膜研究的报道.

由于脉冲氧化膜性能优良是相对于直流膜而言的,因此,本文研究中将脉冲膜与直流膜进行对比分析.

1 实验方法

1.1 试样制备

试验用铝合金材料成分见表 1,该材料为通用铝合金材料.

经碱洗、酸洗、抛光等前处理的片状铝合金,在 15% 的硫酸溶液中,分别采用脉冲和直流方式进行阳极氧化.脉冲电源为特制的 HAP P10-D/ 型多功能数控脉冲电源,其负载特性经改进后可满足阳极氧化的要求.脉冲氧化的平均电流密度与直流氧化不同,氧化后采用沸水封闭.

本文 1998-12-21 收到,1999-03-15 收到修改稿

* 通讯联系人

表 1 实验用铝合金材料成分

Tab. 1 Components of the Aluminum alloy material (wt %)									
Sample	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Cr	Ti	others
LD-31	0.10	0.45 - 0.9	0.1	0.35	0.20 - 0.60	0.10	0.10	0.10	0.15 remainder

采用金相显微镜、涡流测厚仪和化学失重方法测定试样的氧化膜厚度. 氧化膜的厚度控制在 $15 \pm 2 \mu\text{m}$ 范围内.

由以上方法制得厚度一定的脉冲氧化膜和直流氧化膜(电源为直流电).

1.2 氧化膜的交流阻抗测试

交流阻抗测量在含 Cl^- 为 0.5 mol/L 的溶液中进行, 测试仪器为 5026 型双相 Lock-in 频率响应分析仪. 经多次预实验后, 确定信号幅值为 10 mV , 频率范围为 $30 \text{ mHz} \sim 20 \text{ kHz}$, 每 10 频程测 5 个点. 全部测试均在试样的自然腐蚀电位下进行.

1.3 氧化膜的 $V-I$ 特性曲线测试

测试用仪器为 DW4822 晶体管特性图示仪, 选择不同的漏电电流量程, 分别测定脉冲和直流氧化膜的 $V-I$ 特性曲线.

1.4 氧化膜的扫描电镜分析

由于氧化膜导电性能差, 故分析前先用离子镀膜溅射 Au-Pd 膜约 10 nm 厚, 然后由扫描电镜进行观察分析.

2 氧化膜模型与等效电路

根据 Keller 的铝氧化膜模型, 氧化膜由多孔层和阻挡层两部分组成, 靠近铝基体的一侧为阻挡层, 靠近溶液一侧为多孔层. 我们选择了三种情况, 分别为无缺陷膜; 多孔层有缺陷, 阻挡层无缺陷; 两层均有缺陷. 其等效电路分别见图 1 ~ 图 3.

图 1 描述的是氧化膜完整、均匀地覆盖在铝表面的情况, 整个表面氧化膜的性质相对于并联电容 C_p 而言, 阻抗值很大, 可被忽略, 溶液的电阻 R_{sol} 可通过选择适当的实验条件减小到可忽略程度, 因此, 图 1 等效电路中的 C_p 和 R_p 可分别代表氧化膜多孔层的平均电容和电阻, C_b 代表阻挡层的平均电容. 经推导该等效电路的阻抗可表示为:

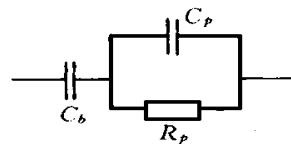


图 1 完整均匀铝氧化膜的等效电路

Fig. 1 Equivalent circuit of the oxide layers without defects on aluminum

$$Z(\omega) = Z_1(\omega) + jZ_2(\omega) \quad (1)$$

$$Z_1(\omega) = \frac{R_p}{1 + (R_p C_p)^2} \quad (2)$$

$$Z_2(\omega) = \left[\frac{R_p C_p}{1 + (R_p C_p)^2} + \frac{1}{R_p C_b} \right] \cdot (-R_p) \quad (3)$$

$$|Z| = (Z_1^2 + Z_2^2)^{1/2} \quad (4)$$

$$= \arctan(Z_2/Z_1) \quad (5)$$

$$f = 2 \quad (6)$$

图2是阻挡层均匀覆盖表面,多孔层不连续存在的情况.将多孔层完整存在的面积分数记作 θ , R_b 为阻挡层的平均电阻, R_p 、 C_p 、 C_b 、 R_{sol} 等意义与图1相同.这个电路的总阻抗可用下式表示:

$$Z(\omega) = 1/[Y_{b+p}(\omega) + (1-\theta)Y_p(\omega)] \quad (7)$$

式中 Y_{b+p} 为氧化膜完整存在时阻挡层与多孔层的导纳和, Y_p 为多孔层的导纳,对应于不同参数时,Bode图应表示出较复杂的形式.

图3是等效电路的第三个模型,它与等效电路2的区别是阻挡层也不连续,直接裸露的铝基体的面积分数是 $(1-\theta)$.其阻抗可表示为:

$$Z = 1/[Y_{b+p}(\omega) + (1-\theta)Y_{corr}(\omega)] \quad (8)$$

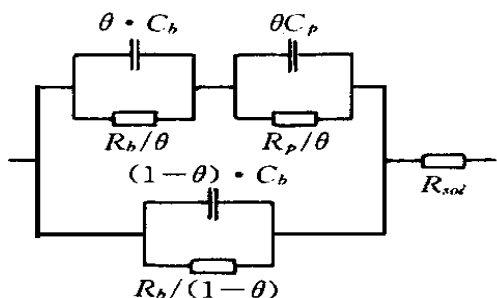


图2 阻挡层完整,多孔层不连续时的铝氧化膜等效电路

Fig.2 Equivalent circuit of the aluminum oxide film with the part of the barrier layer integrated and the part of porous layer discontinuous

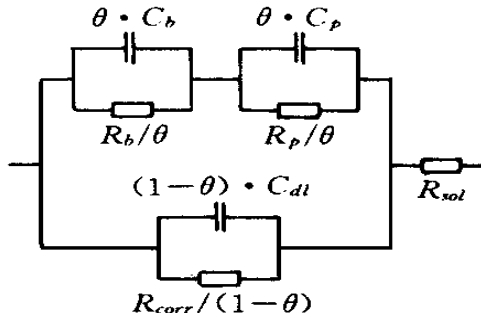


图3 阻挡层和多孔层均不连续时的铝氧化膜等效电路

Fig.3 Equivalent circuit of the aluminum oxide film with the barrier layer and the porous layer both discontinuous

式(1)、(7)、(8)的Bode图已有文献进行过部分报道^[4],在后续的讨论中我们主要参照这些报道进行讨论.

选择了以上的模型后,将实验测得的两种氧化膜的Bode图与等效电路的Bode图相对照,就可对两种氧化膜的结构进行对比分析.

3 实验结果与讨论

图4中a线与b线分别是脉冲氧化膜(简称PC膜)与直流氧化膜(简称DC膜)通过实验测定作出的Bode图,以下通过对比两种图形分别加以讨论.

3.1 脉冲氧化膜的Bode图讨论

1) 脉冲氧化膜的等效电路与结构

类似图1~3等效电路的Bode图在文献[4]中有过部分报道,我们将实验测得的脉冲氧化膜的Bode图与文献[4]的Bode图相比,发现脉冲氧化膜的Bode图与文献提出的无缺陷氧化

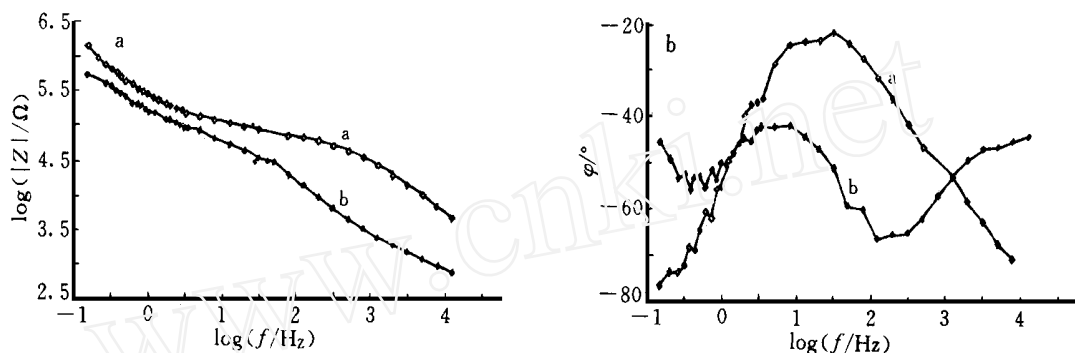


图 4 脉冲铝氧化膜(a)与直流铝氧化膜(b)的 Bode 图

Fig. 4 Bode diagrams for the aluminum PC films(a) and aluminum DC films(a)(b)

膜的 Bode 图具有完全相同的形式,经多次实验,曲线形式不变.由此说明:脉冲氧化膜可用均匀、完整的膜层模拟,即可视为基本无缺陷的氧化膜, $n = 1$.

2) 等效电路中各参数的计算

既然脉冲氧化膜可以用等效电路 1 来模拟,根据公式(4)可推出:

$$\lg |Z| = \begin{cases} -\lg C_p & W \gg 1/R_p C_p \\ \lg R_p & 1/R_p C_p \gg \omega > 1/R_p C_b \\ -\lg C_b & 1/R_p C_b \gg \omega \end{cases} \quad (9)$$

以上三式分别对应于 Bode 图中的高、中、低三个频段.高频段的 $\lg |Z|$ 值主要与多孔层电容有关,中频段主要与多孔层电阻有关,低高频段则主要与阻挡层电容有关.

将脉冲氧化膜的 Bode 图(图 4 中 a 线)分为高、中、低三个频段,分别取若干点,可求得此膜层的 C_p 、 R_p 、 C_b . 并可根据式(10)求多孔层的介电常数 ϵ_p 和电阻率 ρ_d . 由文献^[4],取阻挡层的相对介电常数 $\epsilon_b = 10$,可求得阻挡层厚度 d_b . 各计算结果见表 2.

$$\begin{aligned} C_p/A &= \epsilon_p / d_p \\ C_b/A &= \epsilon_b / d_b \\ R_p &= \rho_d \times d_p \end{aligned} \quad (10)$$

表 2 由交流阻抗测试计算所得脉冲铝氧化膜的主要参数

Tab. 2 The parameters of the Aluminum PC films calculated by AC-impedance measurements

$C_p/\text{F cm}^2$	R_p/Ω	$C_b/\text{F cm}^2$	ϵ_p	d_b/m	d_p/m
2.6×10^{-9}	10^5	7.6×10^{-7}	4.5	10^6	1.0×10^{-8}

应当注意的是,图 4 中 a 线虽然与图文献[4]中对应的 Bode 图十分相似,但两者仍有差

异,主要表现在图 4a 线的中频段略有倾斜,这说明,氧化膜的内部结构不可能象等效电路 1 所要求的那样完全均匀, ρ_s 、 ρ_p 只能是整个试样表面的平均值. 由于试样材料本身的不均匀性以及膜生长过程中氧化条件的波动,多孔层内水合物的分布必有差异. 但这种差异并不影响用图 1 等效电路模拟脉冲氧化膜的基本结构和计算氧化膜部分参量. 表 2 中所求得的 d_b 值可以说明这一点.

按本文实验测得的 Bode 图计算,得 $d_b = 1.0 \times 10^{-8}$ m, 根据 Huss 理论,阻挡层理论上的最大值为 1.7×10^{-8} m, 考虑到材质、膜溶解等因素的影响,可以认为本实验的计算值与理论值基本相符.

3.2 直流氧化膜的 Bode 图讨论

我们将直流膜的实验 Bode 图 4b 线与文献[4]相对比,发现直流氧化膜 Bode 图与有缺陷氧化膜的 Bode 图相近. 表明直流氧化膜存在明显的缺陷,并非完整均匀的覆盖在基体表面. 为了证实这一推断,在完成阻抗测试之后,用扫描电镜对试样表面进行了分析,找到了膜表面的缺陷(见图 5).

3.3 直流氧化膜与脉冲氧化膜的 $V-I$ 特性曲线对比

为了进一步说明两种氧化膜在结构上的不同点,我们测试了在不同漏电电流量程下的 $V-I$ 特性曲线(图 6,漏点电流量程 $50 \mu A$). 并记录了不同量程下的击穿电压(见表 3).



图 5 铝直流氧化膜表面的缺陷

Fig. 5 Surface defects of the aluminum DC films

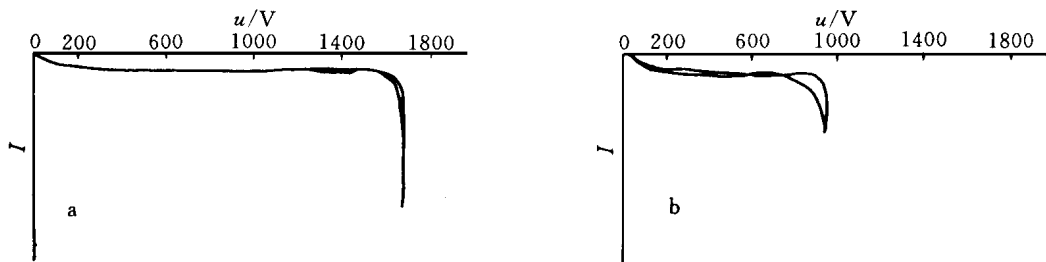


图 6 脉冲铝氧化膜(a)与直流铝氧化膜(b)的 $V-I$ 特性曲线

Fig. 6 $V-I$ characteristic curve of the aluminum oxide film

a) PC oxide film, b) DC oxide film

表 3 铝氧化膜的击穿电压

Tab. 3 Breakdown voltage of the Aluminum oxide films

	current range of electric leakage/ μA	breakdown voltage/ V
PC films	500	1 900
	50	1 600
	10	1 400
DC films	500	800 ~ 1 000
	50	800 ~ 1 000
	10	< 800

由表 3 和图 6 可见,脉冲氧化膜的击穿电压明显高于直流膜,漏电电流明显低于直流膜. 从而说明脉冲氧化膜的致密性要比直流膜高,其洁净度与含杂质量均优于直流膜. 另外,从测试点击穿电压分布状况看,脉冲膜均一,直流膜离散,说明膜冲膜比直流膜均匀. 这些分析均与交流阻抗测试结果相符.

4 结论

1) 应用所选用的等效电路进行交流阻抗分析,可明显地比较出脉冲氧化膜与直流氧化膜的区别,并计算出与脉冲氧化膜结构有关的主要参数,说明用 Bode 图进行阻抗分析,是研究脉冲氧化膜结构的有效方法.

2) 脉冲氧化膜与直流氧化膜相比,直流氧化膜是有缺陷的氧化膜,而脉冲膜是完整的氧化膜,计算所得参数表明脉冲膜具有更高的致密性和均匀性,交流阻抗方法与以往的性能测试、本文的扫描电镜、 $V-I$ 曲线测试结果一致.

3) 对材质不均匀铝合金,采用脉冲氧化的方法,可提高氧化膜的致密性和均匀性,减少缺陷.

The AC-impedance Analysis for Pluse Oxide Film of Aluminium Alloy

Du Ailing* Ma Xicheng Zhang Heming

(Dept. of Chem. Eng., Shangdong University of Technology Jinan 250061)

Abstract Bode diagrams for aluminum PC (abbreviated from pulse current) oxide films were first obtained by AC-impedance measurements in a wide range of frequency. The experimental results show that different kinds of electrical equivalent circuits can be used for representing PC films and DC (abbreviated from direct current) oxide films separately, the main differences between them are their porous layers, the PC films are more even with little defects. Those are also

verified by SEM and $V-I$ characteristic curve measurements.

Key words AC-impedance ,Aluminum Pulsed oxidizing

References

- 1 李素琴,段绍范等. 铝合金脉冲硬质氧化工艺与膜层性能的研究. 材料保护,1994,27(3):6~9
- 2 杜爱玲,侯文涛,马希聘. 摩托车活塞的硬质氧化处理. 材料保护,1998,31(7):33~34
- 3 Kazuo Yokoyama, Hidetaka Kanno, et al. Advantages of pulse Anodizing. Plating and Surface finishing, 1982, 67(7):62~67
- 4 Hitzig J, Juttner K, Lorenz W J. AC Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films. J. Electrochem. Soc, 1986, 133(5):887~892