金属复合材料微弧氧化研究进展

唐仕光[1]，陈泉志[1]，李少波[2]，蒋智秋[1]，童庆[1]，黄祖江[1]，李伟洲[1]

（1.广西大学 材料科学与工程学院，南宁 530004；
2.广西玉林北流市环境监测站，广西 北流 537400）

摘 要：微弧氧化是一种在阀金属（Al、Mg、Ti 等）及其合金表面原位生成陶瓷膜的表面处理技术。利用微弧氧化技术获得的膜层与基体结合力强，能改善材料的耐磨、耐蚀、耐热冲击以及绝缘性等性能。以微弧氧化的发展和成膜机理作为切入点，比较了单一合金与金属复合材料微弧氧化处理的异同，发现机理的研究主要围绕电击穿理论展开，具有阀金属特性的第二相有助于复合材料微弧氧化的进行，而其他的第二相则会阻碍微弧氧化成膜，使机理研究变得复杂。综述了电解液及添加剂、电压、电流密度、频率和占空比、温度和处理时间等对金属复合材料微弧氧化过程，及膜层微观结构、相组成、厚度、硬度以及耐磨、耐蚀性能的影响。最后指出了复合材料微弧氧化目前存在的问题，提出了需要从加强机理研究、优化工艺的参数、改进微弧氧化设备以及与其他技术相结合等研究方向着手，以进一步加快金属基复合材料微弧氧化处理及改善陶瓷膜的性能，推进微弧氧化技术的应用。

关键词：微弧氧化；金属复合材料；机理；性能

中图分类号：TG174.44 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)11-0023-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.004

Research Progress of Micro-arc Oxidation on Metal Composite

TANG Shi-guang[1], CHEN Quan-zhi[1], LI Shao-bo[2], JIANG Zhi-qiu[1], Tong Qing[1], HUANG Zu-jiang[1], LI Wei-zhou[2]

(1.School of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2.Environmental Monitoring Station, Beiliu 537400, China.)

ABSTRACT: Micro-arc oxidation is a surface-treatment technology to in-situ form ceramic coatings on surfaces of valve metals including Al, Mg and Ti and corresponding alloy. The coatings obtained by micro-arc oxidation are closely adhesive to metal substrates and can improve wear resistance, corrosion resistance, thermal shock resistance and insulativity of materials. With development and formation mechanism of micro-arc oxidation as anentry point, similarities and differences between single al-

收稿日期：2016-03-24；**修订日期：**2016-08-06

Received：2016-03-24；**Revised：**2016-08-06

基金项目：广西自然科学基金（2014GXNSFCA118013、0731013）；广西高等学校高水平创新团队项目（第二批）；广西自然科学基金创新研究团队项目（2011GXNSFF018001）

Fund：Supported by The Guangxi Natural Science Foundation of China(2014GXNSFCA118013, 0731013), High-level Innovative Team Program of Guangxi Colleges and Universities(The Second Batch), Innovative Research Team Program of Guangxi Natural Science Foundation (2011GXNSFF018001)

作者简介：唐仕光（1992—），男，硕士研究生，主要研究方向为金属表面处理。

Biography：TANG Shi-guang(1992—)，Male,Master, Research focus: metal surface treatment.

通讯作者：李伟洲（1975—），男，博士，研究员，主要研究方向为金属表面处理。

Corresponding author：LI Wei-zhou(1975—), Male, Doctor, Professor, Research focus:metal surface treatment.

loy and metal composite were compared. It was found that the formation mechanism was mainly based on electric breakdown theory. The micro-arc oxidation will be accelerated if second phase of the metal composite was valve metal. The micro-arc oxidation will be hindered if the second phase was formed by other metal elements (other than valve metals), which made the mechanism complicated. Effects of electrolyte, additives, voltage, current density, frequency, duty cycle, temperature and treatment time on micro-arc oxidation process of metallic composite, coating microstructure, phase composition, thickness, hardness, wear resistance and corrosion resistance were summarized. Finally, current problems in micro-arc oxidation of the metal composite were put forward. It was proposed to strengthen the mechanism research, optimize the process parameters, improve micro-arc oxidation devices and combine with other technologies in order to improve accelerate micro-arc oxidation, improve performance of ceramic membrane and promote application of micro-arc oxidation technology.

KEY WORDS: micro-arc oxidation; metal composite; mechanism; performance

金属复合材料是利用爆炸焊接、挤压复合、喷射沉积、粉末冶金等技术，把两种或两种以上物理、化学、力学性能不同的金属材料结合成一体的复合材料。金属复合材料具有“相补效应”，即在性能上互相取长补短，使金属复合材料的比刚度、比强度、低膨胀性等性能优于单一组成材料而满足各种不同的要求，具有功能性和经济性兼备的优势[1]。但由于其耐蚀性、耐磨性及与其他材料连接困难，造成装备在服役过程中发生多种腐蚀而产生故障。金属复合材料在制备过程中引入的结构缺陷，以及形成金属复合材料的各单质金属有不同的电极电位，较容易引发局部电偶腐蚀，限制了金属复合材料在航空航天、海洋环境和国防装备等方面的推广和应用。针对此问题，可通过适当的表面处理来提高其表面性能，以满足其长期处于高温、高速和有腐蚀介质等苛刻条件下的使用要求，如电镀、化学转化、阳极氧化和微弧氧化等技术。但是，金属复合材料的增强体通常不导电，采用阳极氧化、化学转化不能得到完整的保护层，而且化学转化、电镀会带来严重的环境污染。

微弧氧化（Micro-arc Oxidation，MAO）技术是在普通阳极氧化的基础上，工作电压从普通的阳极氧化 Faraday 区进入微弧放电区，材料在等离子化学、热化学和电化学共同作用下，在表面原位产生陶瓷层的表面处理技术。该技术制备的陶瓷膜层均匀致密，与基体结合力强，极大地改善了材料的耐磨、耐蚀、耐热冲击及绝缘性能，且工艺稳定简单、电解液环保无污染，为材料表面工程开辟了新的方向，具有广阔的应用前景[2]。如利用其优良的电绝缘性，在海洋环境中使用可以解决金属直接接触时的电偶腐蚀问题；利用其耐蚀性，解决飞机空气螺旋桨因腐蚀问题而寿命短的问题；利用其耐磨性，在航空航天、机械、汽车等领域对轴、气动元件、密封件等进行处理后得到应用。所以加强金属复合材料微弧氧化处理的研究，积极探索能够增强金属复合材料表面性能的新途径，对于提高金属复合材料的性能以及推动其应用具有重要的理论和现实意义。

1 研究概况

早在 20 世纪 30 年代，国外研究人员就发现在阳极氧化时施加高压，浸在电解液里的金属表面就会产生火花放电的现象。据研究发现，在一定条件下，利用这种高电场下的火花放电现象可在金属表面制备氧化膜，并最初应用在镁合金的防腐上[3—4]。70 年代以后，欧美以及俄国意识到了微弧氧化在金属表面防护中的重要价值，许多大学、研究所对微弧氧化进行了不懈的研究。进入 20 世纪 80 年代， Kurze 等人[5]进一步研究了微弧氧化的实用性，把微弧氧化推向了工程应用阶段。目前，俄罗斯和欧美国家在微弧氧化的理论研究、工艺试验、设计与控制、专利著作、工业应用成果等方面处于领先地位[6]。

我国于 20 世纪 90 年代才开始引进该技术，从最早公开发表有关文献至今仅 20 年。在吸收国外研究成果的基础上，我国进入了独立自主的科研与实用阶段，并以北京师范大学低能核物理研究所为领先。北师大低能核物理研究所的薛文斌、邓志威，西安理工大学的蒋百灵作为我国微弧氧化研究的先驱，对微弧氧化膜的组成、制备过程、成膜机理、生长规律、能量交换以及性能等方面做了大量的研

究[7]。十多年来国内掀起了微弧氧化研究的热潮，从最开始单一研究微弧氧化膜的组成、机理、性能逐渐进入了更为深入性的研究，如微弧氧化前先进行预制膜；微弧氧化过程中使用特殊电解液或者进行颗粒添加，使微弧氧化膜具有生物相容性、光催化作用等特殊性能；微弧氧化后进行电泳、溶胶凝胶、化学镀处理，进一步提高微弧氧化膜的耐蚀性[8—14]。

目前关于微弧氧化技术的研究主要集中在 Al、Mg、Ti 等金属及其合金上，这些金属在阳极氧化初期形成的氧化膜具有整流作用，只能通过阴极电流而不能通过阳极电流，类似于阀门的作用，因此这类金属被称为阀金属[15]。而很少有将微弧氧化技术应用于阀金属为基体的金属复合材料的研究[16]。

2　机理研究进展

微弧氧化过程中同时存在化学氧化、等离子体氧化、电化学氧化等，因此微弧氧化膜的形成过程复杂，对其机理研究困难较大。

微弧氧化机理主要围绕氧化膜的电击穿和氧化膜微孔内气体放电两部分展开，并提出了热作用机理[17]、机械作用机理[18]以及电子雪崩机理等。电子雪崩机理目前最被认同，认为微弧氧化过程中电子在电场的作用下加速运动，从溶液中注入氧化膜，与其他原子发生碰撞后电离出电子，这些电子以同样的方式电离出更多的电子，便形成电子雪崩，产生电击穿现象，溶液中的阴离子也有可能因电子雪崩被捕获进入氧化膜[19]。其主要的模型有 Ikonopisov 模型、连续雪崩模型和杂质中心放电模型。Ikonopisov[20]首次用定量的理论模型来解释微弧氧化的机理，指出击穿电压主要取决于基体金属的性质、电解液的组成以及溶液的导电性。Albella 等[21—22]在前人研究的基础上提出了杂质中心放电模型，认为电解质作为带电粒子进入氧化膜，形成杂质中心放电，杂质中心放电引起电子电流雪崩，形成具有陶瓷结构的膜层在电解质中不断生长即是电子电流雪崩的结果。Yerokhin 等[23]提出了新的模型解释微放电现象中的瞬时电特性，类似于接触辉光放电电解，在氧化物-电解液界面的气体介质中可能产生自由电子和辉光放电，从而导致内层氧化物被加热、熔化和冷淬。

上述机理都是在 Al、Mg、Ti 等阀金属基础上提出的，而在微弧氧化机理的研究中，合金中的其他元素（如 Zn、Si、Cu 等）或者金属复合材料的增强体等，被认定为能阻碍微弧氧化成膜，但对其作用机理的研究报道很少。薛文斌[24]采用微弧氧化技术处理 SiC 颗粒增强铝基复合材料，通过追踪颗粒增强体在陶瓷层内的形态变化，提出了一个铝基复合材料微弧氧化膜生长模型。他假设氧化前基体内有一个孤立的球形 SiC 颗粒和三个直径相同的 SiCp 相连，随着微弧氧化的进行，膜向外生长的同时，膜/基体界面也逐渐向复合材料内部推进，SiCp 逐渐变小甚至消失。尺寸在变小的过程中，其形状由球形变为椭球形，且椭球形的长轴方向垂直于膜的表面。Yanqiu Wang 等[25]研究了 $Al_{18}B_4O_{33}$ 晶须在镁基复合材料微弧氧化中的作用时，认为火花放电只发生在复合材料 Mg 基体，而不会在 $Al_{18}B_4O_{33}$ 晶须发生。晶须存在于微弧氧化涂层作为异相，微弧氧化处理时逐渐被覆盖在涂层内，并不参与反应。

3　工艺研究进展

微弧氧化作为一种表面改性的表面处理技术，受到原材料成分、电解液、添加剂、电压、电流密度、占空比和频率等因素的影响，可以通过控制和调整这些影响因素，得到质量较好的陶瓷膜层。

3.1　原材料

原材料的化学成分、相组成、组织结构以及增强体会对金属基复合材料的微弧氧化的行为、程度和膜层的组织结构等产生影响。Y. K. Wang 等[26]对铝基复合材料进行微弧氧化处理，结果表明，由于高含量的 Zn 元素增加了基体的应力腐蚀裂纹敏感性，导致 Zn 元素含量高的铝基复合材料膜层的微孔和裂纹较多；Al_2O_3 纤维增强铝基复合材料的膜层比 SiC 颗粒增强的致密度高，这是由于 Al_2O_3 稳定，而 SiC 增强体在超过 800 ℃时，SiC 和铝基体在界面反应生成 Al_4C_3；在相同的电解液和电参数下，铝基复合材料的膜层生长速度要比没有增强体的铝合金慢。王艳秋[27]采用微弧氧化技术处理 Az91 合金、$Al_{18}B_4O_{33}$w/Az91 复合材料和 SiCw/Az91 复合材料，发现 $Al_{18}B_4O_{33}$w/Az91 复合

材料在微弧氧化时的电压随时间的变化和起弧时间与 Az91 合金相似，而 SiCw/Az91 复合材料在微弧氧化时的起弧时间偏长，电压随时间的变化不理想，微弧氧化膜层表面较粗糙。这是因为 $Al_{18}B_4O_{33}$w/Az91 复合材料的 $Al_{18}B_4O_{33}$ 相没有破坏微弧氧化时阻挡层的连续性，Az91 合金中的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相具有阀金属特性，有利于微弧氧化初期阻挡层的形成，从而有利于涂层的生长。而具有一定导电性的 SiC 破坏了阻挡层的电绝缘性，延缓了微弧氧化膜的生长，且微弧氧化时 SiC 晶须被氧化，严重阻碍了微弧氧化膜的生长。可见，金属复合材料中具有阀金属特性的第二相有利于微弧氧化的进行，具有一定导电性的第二相则阻碍了微弧氧化膜的生长。

3.2　电解液和添加剂

3.2.1　电解液

电解液成分是成膜的关键。酸性电解液和碱性电解液均可进行微弧氧化，但由于酸性电解液污染环境，因而逐渐被摒弃。电解液除了具有良好的导电性外，还要对材料和氧化膜有一定的钝化和溶解作用，不能简单地以电解液的导电性、pH 值、黏度等来确定是否合适于某一材料的微弧氧化处理。文献[28]指出，陶瓷层对电解液中粒子的吸附能力由强到弱的顺序为 SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}、VO_4^{3-}、MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}、$B_4O_7^{2-}$、CrO_4^{2-}。因此，常用的微弧氧化电解液配方有硅酸盐体系、铝酸盐体系、磷酸盐体系以及复合体系。由于 SiO_3^{2-}对电解液中粒子的吸附性最强，最容易成膜且无污染，故硅酸盐体系应用最广。在铝酸盐体系中得到的性能最好，但是铝酸盐溶液容易沉淀，不够稳定。在磷酸盐溶液中获得的膜层的摩擦系数较低。在铝酸盐和磷酸盐复合体系获得的膜层较厚，但是摩擦系数较大。

薛文斌等[29]在 Na_3PO_4（4 g/L）、KOH（4 g/L）和少量 NaF 的水溶液中，微弧氧化 SiCp/AZ31 镁基复合材料。陶瓷膜主要由 MgO 相组成，同时还含有 Mg_2SiO_4、MgF_2、$Mg_3(PO_4)_2$ 相。MgF_2、$Mg_3(PO_4)_2$ 相的出现证明了电解液中的离子参与了成膜反应。薛文斌[30]还在 Na_2SiO_3（6~10 g/L）和 KOH（1~2 g/L）溶液中微弧氧化处理 2024/SiC 铝基复合材料，通过扫描电镜和能谱仪线扫描发现，膜层包含 Si 含量高的外层和致密的内层，这和 2024 铝合金微弧氧化膜相似，外层中的 Si 含量明显高于内层的，说明 Si 元素主要来源于电解液中的 SiO_3^{2-}，而不是基体中的 SiC 颗粒。利用电解液参与成膜反应的特点可制备功能性陶瓷膜，A.R. Ribeiro 等[30]用 0.02 mol 的 β-五水甘油磷酸钠和 0.5 mol 醋酸钙溶液，制备钙和磷掺杂氧化膜，结果表明，纳米级厚度的富含钙非晶层形成于氧化膜表面，该非晶层能促使成骨细胞的粘附和扩散，而且能更好地调节炎症反应、骨微结构以及细胞骨架重组和细胞蔓延。

3.2.2　添加剂

添加剂的含量虽然很少，却能起到稳定电解液、改善溶液电导率、提高涂层性能等作用。此外，添加剂可以使微弧氧化膜具有一定的功能性，如装饰、润滑、生物相容性等。添加剂主要包括电解质添加剂和颗粒添加剂。不同电解质在电解液中可发挥不同的作用，如钝化剂能促进初期氧化膜的形成、导电剂能促进成膜速率、稳定剂能提高电解液的稳定性[32]。颗粒添加剂比较复杂，这是因为一方面纳米颗粒凝聚在膜层的微孔，阻碍了颗粒进入到膜层中；另一方面，微弧氧化过程中，熔融氧化物向膜层外喷射。而膜层的微孔由于颗粒的添加，会使膜层的粗糙度和孔隙率下降，从而提高了膜层的性能[33—35]。电解液和添加剂配合可以起到不同的设计目的。杨艳等[36—37]在 $NaAlO_2$（10 g/L）电解液中微弧氧化处理 SiC 增强铝基复合材料时分别加入 NaF、$C_3H_8O_3$、$Ce(NO_3)_3·6H_2O$，加入量都为 1 g/L，结果表明，加入导电剂 NaF，F^-在电场驱动下更容易进入膜层的微孔及微裂纹中，因此微等离子弧的密度增大，微弧氧化后膜层更加细密均匀；加入稳定剂 $C_3H_8O_3$，增大了溶液黏度，使溶液流动性降低，提高了膜层表面的光洁度；加入改性剂 $Ce(NO_3)_3·6H_2O$，在微弧氧化过程中铈元素会与氧化物熔融烧结而进入膜层，膜层中较大的微孔明显减少。这些添加剂的加入都会使 SiC 增强铝基复合材料的耐蚀性得到提高，其中添加 $Ce(NO_3)_3·6H_2O$ 的耐蚀性最好。

3.3　电参数

电参数是除原材料、电解液之外影响金属复合材料微弧氧化膜生长、性能和组织结构的又一个重要因素。对于不同的原材料和电解液，电参数的选

择如电源、电流、占空比和频率等也有所不同。

3.3.1　电源模式及电压

微弧氧化电源形式经历了直流电源、交流电源、脉冲电源。在直流电源下，金属表面的放电特征难以得到控制，对反应过程不能进行控制。脉冲电源包括单向脉冲电源和双向不对称脉冲电源[38]。双向不对称脉冲电源能很好地避免电极表面产生的附加极化作用，并能改变正反半周的电容，调节电位大小，通过调节电压、电流、占空比、脉冲宽度和脉冲正/负比等，使微弧氧化膜层的性能达到最优，同时有效节约能源，是国内用得最多的电源。

氧化膜的击穿需要一定的电压，电压过低，阳极表面只发生阳极氧化。电压的选择既要能维持微弧氧化陶瓷层不断产生均匀的局部微区击穿，从而获得均匀致密的微弧氧化膜，又不能过高，以免陶瓷膜层后期局部烧蚀或过厚。研究表明，工作电压能够影响陶瓷层中主晶相的比例，在一定范围内提高正向/负向电压，陶瓷膜的厚度、致密性提高[39]。罗明军等[40]微弧氧化处理铝基复合材料，发现低电压下不能得到 α-Al_2O_3，且 α-Al_2O_3 含量较低，膜层较疏松。随着电压的升高，放电能量增大，膜层厚度增加，微孔孔径增大，孔数较少，耐蚀性呈现出先升高后降低的趋势。

3.3.2　电流密度

在一定范围内增加电流密度，陶瓷膜的厚度和硬度有较大提高，但并不是线性增加，电流密度越大，生长速度越快。与合金相比，金属复合材料在恒电流模式下微弧氧化处理的起弧时间偏长，电压上升缓慢。为减少其他相对金属复合材料的微弧氧化涂层生长的不利影响，可以通过提高电流密度来降低金属复合材料的起弧时间，但是金属复合材料的工艺难以控制，电流密度稍大，膜层生长过程极容易出现裂纹和烧蚀现象。目前，微弧氧化电流密度的范围为 2~30 A/dm^2。此外，电流密度还显著影响膜层的表面粗糙度、孔隙率和耐蚀性能等，电流密度越大，粗糙度越大，孔隙率越小，耐蚀性得到相应的提高[41]。K. Wu 等[42]分别微弧氧化处理 AZ91 镁合金、$Al_{18}B_4O_{33}$w/AZ91 和 SiCw/AZ91 复合材料，分析了微弧氧化对材料力学性能的影响。结果表明，在低电流密度下进行微弧氧化，镁基材料的极限拉伸强度和伸长率略有降低；而高电流密度下，极限拉伸强度和伸长率有明显的降低。宫兴伟[43]研究了 SiC/AZ91 镁基复合材料的微弧氧化行为发现，在一定范围内，随着电流密度的增加，涂层厚度增大，耐蚀性提高，但电流密度过大，剧烈的火花放电导致产生大尺寸微孔和微裂纹，使涂层耐蚀性能下降。

3.3.3　占空比和频率

占空比 Φ 是在一个脉冲周期 T 内电流的接通时间Δt 与整个周期时间 T 的比值，即 $\Phi=\Delta t / T$，频率是单位时间内脉冲的次数。在恒流控制微弧氧化过程中，导致电压 $U(t)$上升主要原因是陶瓷层的电阻 R_1 和占空比的限流作用 R_2，即：

$$U(t)=I\cdot(R_1+R_2) \tag{1}$$

在氧化过程中，$R_1>>R_2$，说明不同占空比条件下的电压几乎相同，所以微弧氧化过程中，占空比对微弧氧化陶瓷层的生长速率不明显[44]。但是，占空比和频率可衡量单脉冲时的能量。占空比越小，单脉冲的时间越短，通过离子反应通道向外“喷射”的熔融物未迅速铺展而被低温电解液凝固，此时熔融物被堆积在放电微孔附近，形成较多的“火山”状突起形貌，导致膜层较致密。占空比越大，单脉冲时间越长，通过离子反应通道向外“喷射”的熔融物能得到充分铺展，膜层中的氧化物含量明显增加，但是过高的占空比会使膜层变疏松，导致膜层性能下降。频率越小，单个脉冲的能量越大，击穿氧化膜层时的能量也越大，“喷射”出来的熔融态氧化物在高能量作用下形成直径较大的微孔。相反，频率越大，膜层的微孔直径越小，微孔数量增多，致密性提高，膜层生长速度越慢[45]。所以增加频率和降低占空比有助于获得毛孔更细、表面更平滑的膜层[46]。

3.3.4　温度和氧化时间

微弧氧化电解液温度与普通阳极氧化电解液温度相比，有更宽的调整范围（10~50 ℃）[47]。温度低，起弧电压高，膜层生长速度慢，膜层表面更容易形成火山状的微结构；温度高，带电粒子向基体和膜层表面扩散的速度更有效，溶液导电率上升，陶瓷膜的生长速度加快，表面孔密度和孔隙率上升。温度过高，膜层溶解性和粗糙度增加[48]。为保证微弧氧化过程的统一，需要对电解液进行搅拌和冷却的装置。

随着氧化时间的延长，膜层厚度增加，但并不是线性的关系。氧化时间过短则膜层太薄，陶瓷膜

的保护效果较差；时间过长则阳极电压过高，烧蚀陶瓷膜，陶瓷膜微孔变大，导致膜层缺陷增多。石绪忠[49]微弧氧化 TiB_2/ZL101A 铝基复合材料，发现随着时间的延长，微弧氧化膜的厚度不断增加，但增加的速度逐渐减小，膜层也随之变粗糙，孔隙变大，数量减少。TiB_2/ZL101A 在经过 0.5、1 h 处理后，膜层中分别出现了晶相 γ-Al_2O_3 和莫来石（$Al_6Si_2O_{13}$），时间继续延长，物相变化不大，只是晶相 γ-Al_2O_3 和莫来石的含量增加。在整个微弧氧化过程中，TiB_2 稳定存在于膜层中，并不参与反应。

4　金属复合材料微弧氧化膜的主要性能

4.1　耐磨性

陶瓷膜层的致密性、厚度和相组成是影响陶瓷膜耐磨性的主要因素。田华等[50]在硅酸钠为主的电解液中微弧氧化处理 15SiCp/2024 铝基复合材料，经摩擦磨损实验发现，复合材料基体表面主要为微切削和犁沟，微弧氧化膜磨痕平滑，只出现了平行于摩擦方向的细小磨粒线，微弧氧化处理显著提高了复合材料的耐磨性。这是因为微弧氧化膜含有高硬度的莫来石、α-Al_2O_3 相，使膜层的显微硬度超过 20 GPa。微弧氧化时，氧化膜不断被重熔烧结，生成致密的氧化膜。Lee 等[51]在铝酸盐溶液中微弧氧化处理 A356/SiCp 复合材料，发现电流密度由 20 A/dm^2 升到 22 A/dm^2，处理时间由 25 min 延长到 50 min，膜厚由 50 μm 增大到 100 μm，涂层厚度增加，涂层硬度下降，孔隙率增大，导致磨损率增加。在严重磨损时，微弧氧化膜表现出了优异的耐磨性，这和 Erarslan Y[52]研究 $CuAl_2$ 增强铝基复合材料磨损性能的结果类似。

4.2　耐蚀性

形成金属复合材料的各单质金属有不同的电极电位，较容易引发局部电偶腐蚀，使金属复合材料的耐蚀性较差。经微弧氧化处理后，在其表面原位生成一层致密层，这有利于提高金属复合材料的耐蚀性。黄文现[53]微弧氧化处理 AZ91 镁合金和不同体积分数的增强相的 SiCp/AZ91 复合材料，发现在相同电参数下，AZ91 镁合金陶瓷层的表面平滑，呈现均匀的多孔形貌，SiC 体积分数越大，涂层的微孔尺寸分散度越大，涂层越粗糙，复合材料的耐腐蚀性能下降。Ming-Chao Yu[54]微弧氧化处理 Al_2O_{3f}/ZL109 复合材料，发现相同参数下复合材料陶瓷膜的厚度比铝合金的厚，这是因为一方面 Al_2O_3 纤维的电阻率比 Al 大，质量分数更高的增强相的复合材料微弧氧化时的演变电压增加得更快；另一方面，复合材料陶瓷层主要为莫来相（$3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$），复合材料表面的 Al_2O_3 纤维在微弧氧化初期可作为阻挡层，使微弧氧化初期的阻挡层更容易形成，微弧氧化处理极大地提高了 Al_2O_{3f}/ZL109 复合材料的耐蚀性。Wang 等[55]通过合成 $Al_{18}B_4O_{33}$w/AZ91 和 SiCw/AZ91 镁基复合材料，并进行微弧氧化处理，发现 SiCw/AZ91 材料的涂层表面不均匀且与基体结合不好，而 $Al_{18}B_4O_{33}$w/AZ91 材料的涂层更均匀致密。采用动电极极化法在 3.5%NaCl 溶液中研究其耐蚀性，发现 $Al_{18}B_4O_{33}$w/AZ91 复合材料的耐蚀性最好。

5　展望

微弧氧化技术综合了阳极氧化膜和陶瓷喷涂涂层两者的优点。通过对金属复合材料进行微弧氧化，提高了表面性能，延长了使用寿命，拓宽了使用范围。但金属复合材料微弧氧化存在机理研究不足、研究对象局限、膜层性能较单一等问题。要使微弧氧化技术能够在金属复合材料实际中得到更广泛的应用，还需要在以下方面进行深入研究：

1）加强机理研究。不同金属复合材料，其基体材料、强化相等对微弧氧化比单质金属有更复杂的过程，加强机理研究为工艺优化和实际应用提供理论指导具有重要意义。

2）拓宽研究对象。目前主要集中在以铝、镁为基的复合材料研究，没有致力于对钛基、复合板等金属复合材料的微弧氧化研究。关于基体成分设计、材料制造方式、增强体类型对微弧氧化膜的组织和性能的影响没有系统的研究。

3）优化工艺研究。金属复合材料微弧氧化工艺更难控制，针对不同的金属复合材料成分和表层组织结构，合理控制工艺参数和能量分配，以提升效率，改善性能。在加入添加剂以改善金属复合材

料陶瓷膜的性能，延长电解液寿命，提高能量转化率等方面还有许多工作要做。

4）着色研究及结合其他技术。微弧氧化陶瓷膜具有色彩多样性、颜色均匀的特点。加大对金属复合材料表面陶瓷膜颜色的研究，可为消费者提供更多的选择。其次，将微弧氧化技术和其他技术进行结合，以进一步改善陶瓷膜性能，使陶瓷膜具有多功能性，或者制备复合材料。

5）研制高效节能的电源和开发便携式的小型微弧氧化设备。目前微弧氧化处理面积最大不超过 3 m^2，且能耗较大，降低能耗以便接近生产实践要求。同时，工程应用中，微弧氧化膜现场修补工作较困难，开发便携式适合在工程现场修补的设备更有助于该技术的大规模工业应用。

参考文献

[1] 刘江.金属复合材料生产技术的现状与发展趋势[J]. 金属功能材料, 2008, 15(1): 44—47.
LIU Jiang. Current Situation and Development of Production Technology for Metal Matrix Composite[J]. Metallic Functional Material, 2008, 15(1): 44-47.

[2] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理, 2000(1): 1—3.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Review of Microarc Oxidation Technique on Surface of Non-ferrous Metals[J]. Metal Heat Treatment, 2000(1): 1—3.

[3] GUNTHERSCHULZE A,BETZ H. Neue Untersuchungenüber Die Elektrolytische Ventilwirkung[J]. Zeitschriftfür Physik, 1932, 73(9/10): 586—601.

[4] GUNTHERSCHULZE A, BETZ H. Die Elektronenströmung in Isolatoren Bei Extremen Feldstärken[J]. Zeitschriftfür Physik, 1934, 91(1/2): 70—96.

[5] KURZE P, KRYSMANN W, SCHNEIDER H G. Application Fields of ANOF Layers and Composites[J]. Crystal Research and Technology, 1986, 21(12): 1603—1609.

[6] 张文华, 胡正前, 马晋. 俄罗斯微弧氧化技术研究进展[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(1): 25—29.
ZHANG Wen-hua, HU Zheng-qian, MA Jin. The Development of Research on Microarc Oxidation Technology in Russia[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2004, 32(1): 25—29.

[7] 伍婷, 龚成龙, 王平. 中国微弧氧化技术研究进展[J]. 热加工工艺, 2015, 44(24): 16—19.
WU Ting, GONG Cheng-long, WANG Ping. Research Progress of Micro-arc Oxidation in China[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(24) : 16—19.

[8] 姜桂荣, 邹杰, 吴来磊,等. 预制膜对铝合金微弧氧化陶瓷层生长过程的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 34—39.
JIANG Gui-rong, ZOU Jie, WU Lai-lei, et al. Effect of Prefab Film on Growth of Micro-arc Oxidation Coating on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 34—39.

[9] 朱铭泳, 张日恒. 船用钛合金微弧氧化-电泳技术研究[J]. 钛工业进展, 2015, 32(3): 30—34.
ZHU Ming-yong, ZHANG Ri-heng. Research on Micro-arc Oxidation and Electrophoresis Technology of Marine Titanium Alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2015, 32(3): 30—34.

[10] ZHU W, FANG Y J, ZHENG H, et al. Effect of Applied Voltage on Phase Components of Composite Coatings Prepared by Micro-arc Oxidation[J]. Thin Solid Films, 2013, 544: 79—82.

[11] 吴珺仪, 李忠盛, 吴护林,等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜表面复合化学镀 Ni-P-SiC 的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 101—106.
WU Jun-yi, LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, et al. Investigation on Electroless Ni-P-SiC Composite Plating on Micro-arc Oxidation Film of Aluminium Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 101—106.

[12] LIU S, LI B, LIANG C, et al. Formation Mechanism and Adhesive Strength of a Hydroxyapatite/TiO_2 Composite Coating on a Titanium Surface Prepared by Micro-arc Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2015, 362: 23-27.

[13] LUO Q, CAI Q Z, XIN-Wei L I, et al. Preparation and Characterization of ZrO_2/TiO_2 Composite Photocatalytic Film by Micro-arc Oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(23): 2945—2950.

[14] 王志刚, 陈伟东, 闫淑芳, 等. $Na_5P_3O_{10}$ 体系氢化锆表面微弧氧化陶瓷层组织与阻氢性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015(11): 2877—2881.
WANG Zhi-Gang, CHEN Wei-dong, YAN Shu-fang, et al. Microstructure and Hydrogen Permeation Resistance of Zirconium Hydride Coated by Micro Arc Oxidation Process in $Na_5P_3O_{10}$ Solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015(11): 2877—2881.

[15] 查全性. 电极过程动力学导论[M].北京: 科学出版社, 1987: 458.
CHA Quan-xing. Introduction to Electrode Kinetics[M]. Beijing: Science Press, 1987: 458.

[16] 朱庆振, 薛文斌, 鲁亮, 等. $(Al_2O_3$-$SiO_2)_{sf}$/AZ91D 镁基复合材料微弧氧化膜的制备及电化学阻抗谱分析[J]. 金属学报, 2011, 47(1): 74—80.
ZHU Qin-zhen, XUE Wen-bin, LU liang, et al. Preparation of Microarc Oxidation Coating on $(Al_2O_3$-$SiO_2)_{sf}$/AZ91D Magnesium Matrix Composite and Its Electrode Chemical Impedance Spectroscopic Analysis[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(1): 74—80.

[17] YOUNG C L. Activity Coefficients of Solutions of C4-C8 Hydrocarbons in N-tetracosane and N-dotriacontane[J]. Transactions of the FaradaySociety, 1968, 64: 1537—1546.

[18] YAHALOM J, ZAHAVI J. Electrolytic Breakdown Crystallization of Anodic Oxide Films on Al, Ta and Ti[J].

Electrochimica Acta, 1970, 15(70): 1429—1435.

[19] VIJHA K. Sparking Voltages and Side Reactions During Anodization of Valve Metals in Terms of Electron Tunnelling[J]. Corrosion Science, 1971 ,11(6): 411—417.

[20] IKONOPISOV S. Theory of Electrical Breakdown During Formation of Barrier Anodic Films[J]. Electrochimica Acta, 1977(10): 1077—1082.

[21] ALBELLA J M, MONTERO I, MARTINEZ-DUART J M. Anodization and Breakdown Model of Ta_2O_5 Films[J]. Thin Solid Films, 1985, 125(1/2): 57—62.

[22] MONTERO I, ALBELLA J M, MARTINEZ-DUART J M. Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta_2O_5 Films[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1985, 132(4): 814—818.

[23] YEROKHIN A L, SNIZHKO L O, GUREVINA N L, et al. Discharge Characterization in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2003, 36(17): 2110—2120.

[24] XUE Wen-bin. Features of Film Growth During Plasma Anodizing of Al 2024/SiC Metal Matrix Composite[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6195-6200.

[25] WANG Y, WANG X, WU K, et al. Role of $Al_{18}B_4O_{33}$ Whisker In MAO Process of Mg Matrix Composite and Protective Properties of the Oxidation Coating[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(3): 267—272.

[26] WANG Y K, SHENG L, XIONG R Z, et al. Study of Ceramic Coatings Formed by Micro-arc Oxidation on Al Matrix Composite Surface[J]. Surface Engineering, 1999, 15(2): 112—114.

[27] 王艳秋. 镁基材料微弧氧化涂层的组织性能与生长行为研究[D].哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
WANG Yan-qiu. Microstructure,Properties and Growth Behavior of Microarc Oxidation Coatings on Magnesium-based Materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.

[28] BULYSHEV S I, FEDOROV V A. The Kinetic of Coating Formation in Microarc Oxidation Process[J]. FizKhimobrob Mater, 1993, 17(6): 93—95.

[29] 薛文斌,金乾,朱庆振,等. SiC_p/AZ31 镁基复合材料微弧氧化膜结构与性能分析[J].无机材料学报, 2009, 24(3): 612—616.
XUE Wen-bin, JIN Qian, ZHU Qing-zhen, et al. Structure and Properties of Microarc Oxidation Coatings on SiCp/AZ31Magnesium Matrix Composite, Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(3): 612—616.

[30] RIBEIRO A R, OLIVEIRA F,BOLDRINI L C, et al. Micro-arc Oxidation as a Tool to Develop Multifunctional Calcium-rich Surfaces for Dental Implant Applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 54: 196—206.

[31] XUE Wen-bin. Features of Film Growth during Plasma Anodizing of Al 2024/SiC Metal Matrix Composite[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6195—6200.

[32] 陈静,徐晋勇,高成,等. 铝合金微弧氧化溶液体系的研究进展[J].材料导报,2011, 25(8): 107-109.
CHEN Jing, XU Jin-yong, GAO Cheng, et al. Research Progress of Solution Systems in Micro-arc Oxidation Process for Aluminum Alloys[J]. Materials Review, 2011, 25(8): 107-109.

[33] SHOKOUHFAR M, ALLAHARAM S R. Formation Mechanism and Surface Characterization of Ceramic Composite Coatings on Pure Titanium Prepared by Micro-arc Oxidation in Electrolytes Containing Nanoparticles[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 291: 396—405.

[34] ALIOFKHAZRAEI M, ROUGHAGHDAM A S, Shahrabi T. Abrasive Wear Behaviour of Si_3N_4/TiO_2 Nanocomposite Coatings Fabricated by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: S41—S46.

[35] BAHRAMJAN A, RAEISSI K, HAKIMIZAD A. An Investigation of the Characteristics of Al_2O_3/TiO_2 PEO Nanocomposite Coating[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 13—26.

[36] 杨艳, 穆耀钊, 孙长涛, 等.添加剂对铝基复合材料微弧氧化膜层性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(4): 150—152.
YANG Yan, MU Yao-zhao, SUN Chang-tao, et al. Effect of Additives on Performance of Micro-arc Oxidation Coating on Aluminum Matrix Composite[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(4): 150—152.

[37] 穆耀钊, 杨艳, 李延安, 等.NaF 对铝基复合材料微弧氧化膜层生长及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(10): 148—150.
MU Yao-zhao, YANG Yan, LI Yan-an, et al Effect of NaF on Growth and Performance of Micro-arc Oxidation Coating on Al-based Composite[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(10): 148—150.

[38] 赵晓鑫, 马颖, 孙钢. 镁合金微弧氧化研究进展[J]. 铸造技术, 2013,34(1): 45—47.
ZHAO Xiao-xin, MA Yin, SUN Gang. Research Progress of Micro-arc Oxidation Process for Magnesium Alloy[J]. Foundry Technology, 2013, 34(1): 45—47.

[39] 张雅萍, 刘向东, 吕凯, 等. Na_2SiO_3 电解液体系下正负向电压对 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜层特性的影响[J]. 铸造技术, 2011, 32(2): 184—188.
ZHANG Ya-ping, LIU Xiang-dong, LU Kai, et al. Effects of Forward/Reverse Voltages on Characteristics of Films Formed on Surface of Ti6Al4V in Na_2SiO_3 Electrolyte System by Microarc Oxidation[J]. Foundry Technology, 2011, 32(2): 184—188.

[40] 罗军明, 吴小红, 徐吉林. 添加剂对铝基复合材料微弧氧化膜组织及耐蚀性影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(4): 185—188.
LUO Jun-ming, WU Xiao-hong, XU Ji-lin. Effect of Additives on Microstructure and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings of Aluminum Matrix Com-

posite[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(4): 185—188.

[41] EZHILSELVIV, NITHIN J, BALARAJU J N, et al. The Influence of Current Density on the Morphology and Corrosion Properties of MAO Coatings on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2016.

[42] WU K, WANG Y Q, ZHENG M Y. Effects of Microarc Oxidation Surface Treatment on the Mechanical Properties of Mg alloy and Mg Matrix Composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 447(1): 227—232.

[43] 宫伟兴. 镁合金与镁基复合材料微弧氧化涂层的制备及其耐蚀性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
GONG Wei-xing. Research on Preparation and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings of Magnesium Alloy and Magnesium Matrix Composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.

[44] 王虹斌, 方志刚, 蒋百灵. 微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用[M].北京: 国防工业出版社, 2010: 19—21.
WANG Hong-bin, FANG Zhi-gang, JIANG Bai-ling. Microarc Oxidation Technology and Its Applications in Sea Environments[M]. Beijing: National Defense Industry Press,2010: 19—21.

[45] 宾远红,刘英,李培芬. 频率和占空比对镁合金微弧氧化的影响[J]. 科学技术与工程, 2011, 11(31): 7640—7643.
BIN Yuan-hong, LIU ying, LI Pei-fen. The Effects of Magnesium Alloy MAO Coatings with Different Frequency and Duty Ratio[J]. Science Technology and Engineering 2011, 11(31): 7640—7643.

[46] BAYATI M R, GOLESTANI-FARD F, MOSHFEGH A Z, et al. In-situ Derivation of Sulfur Activated TiO_2 Nano Porous Layers through Pulse-micro Arc Oxidation Technology[J]. Materials Research Bulletin,2011,46(10): 1642 —1647.

[47] 庞留洋. 铝合金微弧氧化技术在军品零部件上的应用[J]. 新技术新工艺, 2009(2): 29—31.
PANG Liu-yang. The Application of Aluminum Alloy Microarc Oxidation in Military Parts[J]. New Technology & New Process, 2009(2): 29—31.

[48] ALBOSTA M M S, MA K J. Influence of Electrolyte Temperature on Properties and Infrared Emissivity of MAO Ceramic Coating on 6061 Aluminum Alloy[J]. Infrared Physics & Technology, 2014, 67: 63—72.

[49] 石绪忠. TiB_2/ZL101A 铝基复合材料微弧氧化与耐腐蚀性研究[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(4): 10—12.
SHI Zhong-xu. Micro-arc Qxidation and Corrosion Resistance Investigation on TiB_2 Particle Reinforced ZL101A Matrix Composite[J]. Development and Application of Materials, 2010, 25(4): 10—12.

[50] 田华, 薛文斌, 李夕金,等. 15SiCp/2024 铝基复合材料表面微弧氧化膜的摩擦学特性[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(5): 636—641.
TIAN Hua, XUE Wen-bin, LI Xi-Jin, et al. Tribological Preformance of Micro-arc Oxidation Coatings on 15SiCp/2024 Aluminum Matrix Composites[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2008, 36(5): 636—641.

[51] LEE J M, KANG S B, HAN J. Dry Sliding Wear of MAO-coated A356/20% SiC_p Composites in the Temperature Range 25~180 ℃[J]. Wear, 2008, 264(1/2): 75—85.

[52] ERARSLAN Y. Wear Performance of In-situ Aluminum Matrix Composite after Micro-arc Oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 347—352.

[53] 黄文现. SiCp/AZ91 镁基复合材料微弧氧化工艺与涂层耐腐蚀性能研究[D].哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
HUANG Wen-xian. Study on Microarc Oxidation Technology and Corrosion Resistance of SiCp/AZ91 Magnesium Matrix Composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.

[54] YU M C, LIANG W. Preparation and Corrosion Resistance of the Micro-arc Oxidation Coating on Al_2O_3/ZL109 Composites[J]. Rare Metals, 2013, 32(3): 290—293.

[55] WANG Y Q, WU K, ZHENG M Y. Effects of Reinforcement Phases in Magnesium Matrix Composites on Microarc Discharge Behavior and Characteristics of Microarc Oxidation Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(S1/2): 353—360.