

微弧氧化技术述评

席晓光

(朝阳师范高等专科学校生化工程系, 辽宁 朝阳 122000)

[摘要] 微弧氧化(MAO)又称为微等离子体氧化(MPO)、阳极火花沉积(ASD)或火花放电阳极氧化(SDAO),它是一种直接在有色金属表面原位生长陶瓷膜层的表面处理新技术。该技术突破了传统阳极氧化的诸多不足之处,通过对工艺过程的控制,可以使金属表面陶瓷化,生成的陶瓷薄膜具有优异的耐磨和耐蚀性能、较高的硬度和绝缘电阻。基于目前微弧氧化技术在Al、Mg、Ti及其合金表面改性方面的广泛应用和进展,综述了微弧氧化技术的工艺原理、技术特点、微弧氧化膜层的性质和影响因素以及该技术的应用现状。

[关键词] 微弧氧化;表面改性;陶瓷膜

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0066-03

Review on Micro-arc Oxidation

XI Xiao-guang

(Division of Chemistry and Life Engineering, Chaoyang Normal College, Chaoyang 122000, China)

[Abstract] Micro-arc oxidation (MAO), also called micro plasma oxidation (MPO)/anodic spark deposition (ASD)/spark discharge anodic oxidation (SDAO), allows the deposition of in situ ceramic oxide coating on the surfaces of nonferrous alloys. The process overcomes some shortcoming of the traditional anodic oxidation process by combining electrochemical oxidation with a high voltage spark treatment. The formed ceramic coating with excellent anti-wear, anti-corrosion, high hardness and good insulation can make the metal behave as ceramic materials through adjustment of the process. Based on the extensive application and development of micro-arc oxidation on nonferrous metals, such as Al, Mg, Ti and their alloys, the mechanism and properties of this technology, the properties of the micro-arc oxidized film and its influencing factors were reviewed. In addition, the application status and development prospect were analyzed based on employment of this technology on the nonferrous metals and their alloys.

[Key words] Micro-arc oxidation; Surface modification; Ceramic film

0 引言

微弧氧化是指在Al、Mg、Ti、Nb、Zr等有色金属及其合金表面用等离子体化学和电化学原理原位生长陶瓷质氧化膜的表面处理技术。该技术突破了传统阳极氧化的诸多不足之处,通过对工艺过程的控制,可以使金属表面陶瓷化,生成的陶瓷薄膜具有优异的耐磨和耐蚀性能、较高的硬度和绝缘电阻。与其它同类技术相比,膜层的综合性能有了较大提高。而且,该技术工艺简单、易操作、处理效率高、对环境无污染,为Al、Mg、Ti及其合金的表面改性开辟了一条新的道路。近年来,针对微弧氧化技术的研究十分活跃,为了便于对该技术的理论学习和指导生产实践,本文综述了微弧氧化的原理及过程、技术特点、膜层特征、应用及发展前景。

1 微弧氧化的原理及过程

微弧氧化(MAO)是等离子体微弧氧化的简称,又称为微等离子体氧化(MPO)、阳极火花沉积(ASD)或火花放电阳极氧化(SDAO)^[1-3]。Al、Mg、Ti及其合金在金属-氧化物-电解液体系中具有电解阀门的作用,被德国学者A. 贡特舒尔茨称为阀金属,当这类金属浸入电解液中,通以电流后金属表面立即生成很薄的一层氧化膜绝缘层。形成这层完整的绝缘膜是进行微弧氧化的必要条件。当样品上施加的电压超过某一临界值时,绝缘膜上某些薄弱环节被击穿,发生微弧放电现象,样品表面产生游动的弧点或火花。由于击穿总是在氧化膜相对薄弱的部位发生,当氧化物绝缘膜被击穿后,在该部位又生成了新的氧化膜,击穿点转移到其它相对薄弱的部位,导致最终形成的氧化膜是均匀的。每个电弧存在的时间很短,但等离子体放电区瞬间温度很高,T. B. Van等^[4]认为其温度可超过2000℃,W. Krysmann计算出其温度可达到8000K^[5-6]。在如此高的温度下,此区域内的金属及其氧化物发生熔化,使氧化物的结构发生变化。微弧氧化不同于常规阳极氧化技术,其工作电压由普通的阳极氧化

[收稿日期] 2007-02-09

[作者简介] 席晓光(1961-),男,辽宁朝阳人,蒙古族,副教授,学士,研究方向为电化学及生物工程。

法拉第区引入到高压放电区域,完全超出了传统的阳极氧化的范围。在微弧氧化的过程中,化学氧化、电化学氧化、等离子体氧化同时存在,致使陶瓷氧化膜的形成过程非常复杂,至今尚无一个合理的模型全面描述陶瓷膜的形成。

MAO 过程通常包括 4 个阶段:阳极氧化阶段、火花放电阶段、PMAO 阶段和熄弧阶段^[7-8]。

1) 阳极氧化阶段 将样品置于选定的电解液中,施加电压后,试样表面和阴极表面出现无数细小均匀的白色气泡。随着电压的增加,气泡逐渐变大变密,产生速度也逐渐增加。这一现象一直持续到击穿电压之前,此阶段称为阳极氧化阶段。在该阶段,电压上升速度快,但电流变化小。电压较低时,试样表面形成一层很薄的氧化膜,但随着电压的升高,氧化膜的溶解速度增大,当氧化膜的溶解速度高于生成速度时,会产生基体溶解现象,故应尽量缩短阳极氧化阶段。

2) 火花放电阶段 当施加的电压达到击穿电压时,试样表面开始出现细小、亮度较低的火花点。这一阶段属于火花放电阶段,试样表面开始形成不连续的 PMAO 膜,但膜层的生长速率很小,硬度和致密度较低,对最终形成的膜层的性能贡献不大,这一阶段的时间也不宜过长。

3) PMAO 阶段 火花放电阶段之后,随着电压的继续增加,火花逐渐增大、变亮,火花密度也增加。试样表面开始出现均匀的放电弧斑,弧斑较大、密集度较高。弧斑随电流密度的增加而变亮,伴有强烈的爆鸣声,此阶段为 PMAO 阶段。火花放电与 PMAO 阶段紧密衔接,很难明确区分。在 PMAO 阶段,随着时间的延长,试样表面细小密集的弧斑逐渐变大且稀疏,同时电压缓慢上升,电流逐渐下降。弧斑较密集的阶段对氧化膜的生长最有利,大部分的膜层在此阶段形成;弧斑较稀疏的阶段对氧化膜的生长贡献不大,但可提高氧化膜的致密性并降低表面粗糙度。PMAO 阶段是形成陶瓷膜的主要阶段,对氧化膜的最终厚度、膜层表面质量和性能都起到决定性作用。基于该阶段在整个微弧氧化过程中的作用,在保证膜层质量的前提下,应尽量延长该阶段的持续时间。

4) 熄弧阶段 PMAO 阶段末期,电压达到最大值,氧化膜的生长呈现 2 种趋势。一种是试样表面的弧斑越来越疏并最终消失,爆鸣声停止,表面只残存少量的细碎火花,这些火花最终也完全消失,PMAO 过程随之结束,这一阶段称为熄弧阶段;另一种趋势是试样表面的弧点几乎完全消失,同时其它一个或多个部位突然出现较大的弧斑,这些弧斑明亮刺眼,长时间停滞不动,并伴随大量的气体产生,爆鸣声增强,该阶段称为弧光放电阶段。弧光放电的产生会破坏已经产生的氧化膜,严重者会导致基体的烧蚀。因此弧光放电现象不利于氧化膜的形成,实际操作过程中应尽量避免该现象的发生。

2 微弧氧化的技术特点

微弧氧化是从普通的阳极氧化发展而来的,它突破了传统阳极氧化电流、电压法拉第区域的限制,把阳极电位由几十伏提高到几百伏,氧化电流也从小电流发展到大电流,由直流发展到交流,致使样品表面出现电晕、辉光、微弧放电、甚至弧光放电等现象^[9]。实验表明,在不同的时间段内,峰值电流不同,峰值电

流的变化可明显分为 3 个阶段^[10]。首先是初始氧化膜的形成阶段,峰值电流迅速下降;然后是微弧诱发阶段,峰值电流从最小值开始回升;最后为平衡氧化阶段,峰值电流稳中有降。这 3 个阶段之间存在明显的转折点,所以在微弧氧化过程中不能简单地采用单一的电压,应根据氧化过程中的不同阶段对工作电压进行调整,以确保第一阶段生成完整的绝缘层、诱发弧以及最后生成陶瓷氧化膜的质量。

微弧氧化工艺稳定、设备简单、易操作和维护;电解液可达到环保要求,无污染;基体原位生长陶瓷膜,结合牢固、均匀致密;微弧氧化处理可一次完成,也可分几次完成。特别对于氧化膜要求很厚的产品,可以分几次氧化来完成。同时,微弧氧化工艺也存在一些不足之处,如生产过程能耗大,电解液冷却困难,生产过程中存在一定的噪声以及在高压下的用电安全等,这些都需要进一步的改进和完善。

3 微弧氧化膜层的特征及影响因素

3.1 微弧氧化膜层的特征

微弧氧化膜层成分由阳极氧化的无定形态转变为晶态,这种氧化层的结构与烧结陶瓷的结构相似。氧化层生长厚度由硬质阳极氧化的几十微米增加到 200 μm 以上,氧化层更加致密,与基体的结合强度更高。氧化层具有明显的 3 层结构,即疏松层、致密层和界面层。疏松层是基体表面氧化所致,比较疏松,在微等离子体的作用下,容易被粉化,使氧化层表面粗糙。对于光洁度要求较高的零部件,需要将这一层除去。致密层是微弧氧化层的主体,约占氧化层总厚度的 60% ~ 70%,这一层致密、孔隙小,每个孔隙的直径约为几微米,孔隙率在 5% 以下。在致密层的相结构中,铝合金的氧化膜层以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主体,镁合金的氧化膜层以 MgO 为主体,硬度很高。氧化层中第 3 层结构为界面层,这是氧化层与基体的交界处,与基体相互渗透,相互契合,是典型的冶金结合。

基于以上的膜层结构,微弧氧化的陶瓷膜通常具有如下特点:1) 较高的表面硬度,显微硬度在 1000 ~ 2000HV,最高可达 3000HV,达到硬质合金的水平,远超过热处理后的高碳钢、高合金钢和高速工具钢的硬度;2) 膜层具有良好的耐磨损性能;3) 膜层具有良好的耐热性及抗腐蚀性,克服了 Al、Mg、Ti 等合金应用中的瓶颈,因此具有广阔的应用前景;4) 膜层具有良好的绝缘性能,绝缘电阻可达 100M Ω 。

3.2 影响微弧氧化膜层性能的因素

与常规的阳极氧化工艺相比,微弧氧化对工件的前处理要求不苛刻,因而工件的表面状态对工艺的质量影响不大。而工作电压、电流密度、电解质浓度和电解液的温度、pH 值及导电率等对最终膜层的性能影响很大。具体而言,对应每一不同的电解液,都有自己的工作电压范围,如果工作电压过低,则成膜速度较慢,膜层较薄,膜的颜色较浅,硬度也较低;工作电压过高,工件又容易出现氧化膜局部击穿现象,对膜的耐腐蚀性能不利。G. A. Markov 等^[11]测定了不同电流密度下的电压-时间曲线,反映了电压与膜生长速度之间的关系。另有文献^[12]报道,采用交流脉冲电压,并控制一定的正反向电压比,可获得性能较好的膜

层,并且,提出了测定微弧氧化工艺的电流效率的方法以及工作电压与电流密度、膜生长速度之间的经验公式。

酸性电解液与碱性电解液相比,微弧氧化时选择后者的居多。在碱性电解液中,阳极反应生成的金属离子很容易转变成带负电的胶体粒子而重新利用,其它金属粒子也容易转变成带负电的胶体粒子而进入膜层,调整和改变膜层的微观结构而获得新的特性。T. F. Barton 等人^[13]研究了无机添加剂 NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 、 Na_2MoO_4 、 Na_2WO_4 、 Na_2SnO_3 、 KMnO_4 和 Na_2VO_3 对铝合金微弧氧化膜层性质的影响,研究结果表明: NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 、 Na_2MoO_4 、 Na_2WO_4 、 Na_2SnO_3 等的添加有助于提高膜层中的 Al 含量;在磷酸盐电解质中添加 KMnO_4 和 Na_2VO_3 ,可观察到膜层具有双重结构; Na_2SiO_3 可增加膜层在空气中的击穿电压。此外,人们采用不同的电解质组分获得了许多色彩均匀的装饰性膜层、绝缘膜层、隔热膜层、光学膜层以及在催化、医药、生物工程中应用的功能性膜层^[14]。

温度对微弧氧化的工艺影响较大,当温度过高时,工作电压不能太高,若电压过高,镀液容易出现飞溅,膜层也容易被局部烧焦或击穿。因此,良好的冷却系统是保障微弧氧化顺利进行的必要条件。此外,西安理工大学的蒋百灵教授研究了溶液电导率对镁合金微弧氧化陶瓷层生长规律和耐腐蚀性能的影响,发现溶液电导率可作为微弧氧化溶液体系和陶瓷层耐蚀性的表征参量,便于实时监控生产过程。随溶液电导率的增大,产生微弧氧化现象的起弧电压逐渐减小,陶瓷层的厚度表现出近似线性增长,陶瓷层表面微孔数目逐渐减少,微孔孔径逐渐增大,陶瓷层内显微缺陷数量逐渐增多;随溶液电导率的增大,陶瓷层的耐蚀性表现出先增后减的变化规律^[14]。

4 微弧氧化的应用概况

4.1 微弧氧化在铝合金中的应用

采用微弧氧化技术在铝合金表面原位生长陶瓷膜,厚度可达到 200~250 μm ,显微硬度可达到 1500~2500 HV,膜层由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。这种膜层可以获得比硬质合金还高的耐磨性和较低的摩擦因数。用具有这种陶瓷层结构的铝合金部件作成的滚珠,其使用寿命可提高 10 倍以上。汽车、装甲车的发动机汽缸和活塞长期工作在高温和严重的粘着、摩擦条件下,使用寿命有限,采用微弧氧化处理能显著提高发动机的寿命和效率。微弧氧化形成的多孔陶瓷层有很好的耐热性能,试验表明,300 μm 厚的耐热层在 101.325kPa 下可承受 3000℃ 的高温,在 10132.5kPa 下的气体介质中可承受 6000℃ 的高温达 2s,得到的耐热层与基体结合牢固,该技术已经用于运载火箭和卫星发动机上。

4.2 微弧氧化在镁合金中的应用

镁合金具有较低的密度、较高的比强度、良好的阻尼性能和优良的电磁屏蔽性能等特点,在航空、航天、汽车、通讯等领域得到广泛的应用,而其耐腐蚀性能因其自然氧化膜疏松多孔而较差,微弧氧化处理可显著改善其耐磨性和耐腐蚀性能。

镁及其合金的微弧氧化最早是由 AHC 公司开发的 MA-GOXID-COAT 涂层,该涂层防腐耐磨能力甚佳。A. J. Zozulin 等

人^[15]研究了 AZ91D 和 AE41A 镁合金的阳极火花沉积,得到了比 HAE 和 DOW17 工艺性能更好的 MgO 膜层。薛文斌等^[16]在 10g/L 的 NaAlO_2 溶液中对 MB15 镁合金进行 2h 的微弧氧化处理,得到厚度达 100 μm 的氧化膜,大大提高了镁合金的耐腐蚀性能。蒋百灵等^[17]在六偏磷酸盐体系、磷酸盐体系、硅酸盐体系和磷酸盐与硅酸盐的复合体系中对镁合金进行微弧氧化处理,盐雾试验结果表明复合电解液中处理的样品具有更好的耐腐蚀性能。

4.3 微弧氧化在钛合金中的应用

对钛合金进行微弧氧化处理可对合金的腐蚀性能、机械性能、氢渗透性、生物兼容性和疲劳强度等方面产生重大影响。

目前,对钛及其合金微弧氧化的研究主要集中在氧化处理工艺:电解液、电参数、膜层的结构和性能等方面。通常采用的电解液为磷酸盐体系、硅酸盐体系和铝酸盐体系。微弧氧化后的陶瓷膜层由 2 部分组成:外层为疏松层,主要由晶态 TiAl_2O_3 和少量的金红石型 TiO_2 相及 SiO_2 非晶相组成;内层为致密层,主要由金红石型 TiO_2 相组成,还有少量的锐钛矿型 TiO_2 。陶瓷层与基体没有明显的界面层。电解液为磷酸盐体系时,氧化膜还含有 Ti、P、O 元素组成的伦琴非晶相,提高了陶瓷层的耐腐蚀性能,且氢的渗透性降低。

5 展 望

目前随着环保和节能意识的增强,轻合金在国民经济中的各个领域都得到广泛的应用。微弧氧化技术工艺简单、生产效率高、对环境污染小,获得的膜层具有优异的综合性能,作为表面处理领域的新技术,在航空、航天、机械、纺织、医疗、电子和装饰等领域具有广阔的应用前景。随着对该技术的不断认识和改进、技术本身的不断完善和成本的降低,微弧氧化技术将会体现出更大的技术价值和应用空间。

[参 考 文 献]

- [1] 张欣宇,石玉龙. 等离子体微弧氧化技术及其应用[J]. 青岛化工学院院报,2002,23(1):69-73
- [2] 李淑华,尹玉军,程金生,等. 微弧氧化技术与材料表面陶瓷化[J]. 特种铸造及有色合金,2001,12(1):36-37
- [3] 薛文斌,邓志威,来永春,等. 铝合金微弧氧化膜的形成过程及其特征[J]. 电镀与精饰,1996,18(5):3-6
- [4] Van T B, Brown S D, Wirtz O P. Mechanism of anode spark deposition [J]. American Ceramic Society Bulletin,1977, 56(6): 563-566
- [5] Krysmann W, Kurze P, Dittich K H, et al. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge [J]. Crystal Research and Technology, 1984, 19(7): 973-979
- [6] Kurze P, Krysmann W, Schreckenbach J, et al. Coloured ANOF layers on aluminium [J]. Crystal Research and Technology, 1987, 22(1):53-58
- [7] Xue W, Wang C, Chen R, et al. Structure and properties characterization of coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by micro-arc oxidation in aluminum [J]. Materials Letter, 2002, 52(6):435-441

(下转第 75 页)

- 社,1983.7-9
- [2] 林丽华,陈立功.残余应力测量技术现状及其发展动向[J].机械,1998,25(5):53-57
- [3] 西拉德.超声检测新技术[M].北京:科学出版社,1991.435-460
- [4] 魏智,徐蔚,曲云霞,等.表面波声弹性应力检测基础[J].河北工业大学学报,2002,31(1):10-13
- [5] Benson R W, Raelson V J. Acoustoelasticity[J]. Product Engineering,1959,30:56-59
- [6] Crecraft D I. The measurement of applied and residual stresses in metals using ultrasonic waves[J]. Journal of Sound Vibration,1967,51(5):173-192
- [7] Murnaghan F G. Finite deformation of an elastic solid [M]. New York:Wiley, 1951.63-64
- [8] Bach F, Askegaard V. General stress-velocity expressions in acoustoelasticity[J]. Experimental Mechanics,1979,19:69-76
- [9] Hayes M, Rivlin R S. Surface waves in deformed elastic materials[J]. Archive of Rational Mechanics and Analysis,1961,8:359-380
- [10] Iwashimizu Y, Kobori O. The rayleigh wave in a finitely deformed isotropic elastic material[J]. Journal of the Acoustical Society America, 1978,48(3):910-916
- [11] Gerhart G R. Rayleigh wave velocity for a stress-induced slight anisotropic solid[J]. Journal of the Acoustical Society America,1976,46(3):1085-1088
- [12] Hirao M, Fukuoka H, Hori K. Acoustoelastic effect of Rayleigh surface wave in isotropic material[J]. Journal of Applied Mechanics, 1981,48:119-124
- [13] Jassby K, Saltoun D. Use of ultrasonic Rayleigh waves for the measurement of applied biaxial surface stresses in aluminium 2024-T352 alloy[J]. Materials Evaluation,1982,40:198-205
- [14] Husson D. A perturbation theory for the acoustoelastic effect of surface waves[J]. Journal of Applied Physics,1985,57(5):1562-1568
- [15] 王寅观,田冲,姚国民,等.利用 Rayleigh 表面波无损检测热套圆盘的平面残余应力的研究[J].声学学报(中文版),1999,24(1):53-57
- [16] Luthi T. Determination of biaxial and triaxial stress distribution using ultrasonics[J]. NDT International,1990,23(6):351-356
- [17] Duquennoy M, Ouafoutou M, Ourak M. Ultrasonic evaluation of stresses in orthotropic materials using Rayleigh waves[J]. NDT & E International, 1999,32:189-199
- [18] 罗瑞灵,陈立功,刘毅萍.电磁超声换能器在残余应力超声测量中的应用[J].无损检测,1998,20(11):316-319
- [19] 潘永东,钱梦麟,徐卫疆,等.激光超声检测铝合金材料的残余应力分布[J].声学学报(中文版),2004,29(3):254-257
- [20] 钱梦麟.激光超声学的若干进展[J].声学技术,2002,21(1/2):19-23
- [21] 钱梦麟.激光超声检测技术及其应用[J].上海计量测试,2003,30(3):4-6
- [22] Tanala E, Bourse G, Fremiot M, et al. Determination of near surface residual stresses on welded joints using ultrasonic methods[J]. NDT & E International, 1995,28(2):83-88
- [23] Bray D E, Tang W. Subsurface stress evaluation in steel plates and bars using the LCR ultrasonic wave[J]. Nuclear Engineering and Design, 2001, 207:231-240
- [24] Hirao M, Fukuoka H, Hori K. Acoustoelastic effect of Rayleigh surface wave in isotropic material[J]. Journal of Applied Mechanics, 1981,48(3):119-124

(上接第58页)

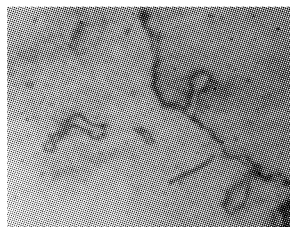


图9 夹杂物 1200×

Figure 9 Inclusion accumulation

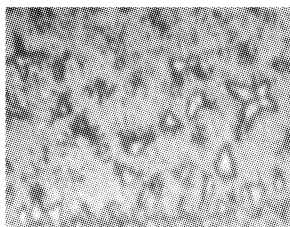


图10 夹杂物的形状 1200×

Figure 10 Shape of inclusion

规律可循的。工艺参数的选取,是一个在矛盾中选优的复杂过程。工艺参数选取适当,可以获得高质量的熔覆层。

[参考文献]

- [1] 刘喜明,关振中.送粉式激光熔覆层与基体间结合界面的特性[J].中国激光,1999,26(11):1047-1052
- [2] 赵栋,白蓉,昆明举,等. Y_2O_3 对多道搭接镍基碳化钨金属陶瓷激光熔覆层的影响[J].应用激光,2002,22(2):123-126
- [3] 查莹,周昌炽,唐西南.改善激光熔覆镍基合金和陶瓷硬质相复合涂层性能的研究[J].中国激光,1999,26(10):947-950
- [4] 蒋百灵,吴建国,张淑芬.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):5-8
- [5] 来永春,陈如意,邓志威.微弧氧化技术在纺织中的应用[J].腐蚀科学与防护技术,1998,10(1):49-52
- [6] 邓志威,来永春,薛文斌.微弧氧化技术表面陶瓷化机理的探讨[J].原子核物理评论,1997,14(3):193-195
- [7] Markov G A, Mironova M K, Potapova O G. Structure of anodic films in the microarc oxidation of Al [J]. Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater, 1983, 19(7):1110-1113
- [8] 曾庆圣,何宏辉,霍天成,等.镁合金等离子体微弧氧化膜层研究[J].表面技术,2005,34(5):26-29
- [9] Barton T F, Johnson C B. The effect of electrolyte on the anodized finish of a magnesium alloy [J]. Plating & surface finishing, 1995, 32(5):138-141
- [10] 蒋百灵,张先锋.不同电导率溶液中镁合金微弧氧化陶瓷层的生长规律及耐蚀性[J].稀有金属材料与工程,2005,34(3):393-396
- [11] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coating for magnesium alloys [J]. Metal Finishing, 1994, 3(5):39-44
- [12] 薛文斌,邓志威,张通和.铸造镁合金微弧氧化机理[J].稀有金属材料与工程,1999,28(6):153-156
- [13] 蒋百灵,张淑芬,吴国建.镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(5):300-304