

## 微弧氧化技术在某产品零部件上的应用

孙丽华<sup>1</sup>, 刘淑艳<sup>1</sup>, 邸建国<sup>2</sup>, 陈言<sup>2</sup>, 李守敬<sup>2</sup>

(1. 北方华安工业集团有限公司, 齐齐哈尔 161046; 2. 驻 123 厂军代室, 齐齐哈尔 161046)

**[摘要]** 为提高某产品零部件表面抗高温火药气体冲刷能力, 解决该产品在设计定型试验中出现的船尾脱落问题, 将铝合金船尾的表面处理工艺由原来的普通阳极氧化调整为微弧氧化, 并进行了相应的工艺试验, 将缓升缓降恒压分段控制方式作为批量生产的主要运行方式。经测试, 微弧氧化膜层的各项性能指标明显优于阳极氧化膜层, 能够满足产品质量要求。

**[关键词]** 微弧氧化; 船尾; 抗火药气体冲刷

**[中图分类号]** TG174.45

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)01-0058-03

### Application of Micro-arc Oxidation in Parts of a Product

SUN Li-hua<sup>1</sup>, LIU Shu-yan<sup>1</sup>, DI Jian-guo<sup>2</sup>, CHEN Yan<sup>2</sup>, LI Shou-jing<sup>2</sup>

(1. Northern Hua'an Industrial Group, Qiqihaer 161046, China;

2. Military Representative office of 123 Factory, Qiqihaer 161046, China)

**[Abstract]** In order to improve ability of resistance to erosion of high temperature propellant gas on surface of parts of a product and solve the boattail drop-out problem arose from product approval test, surface treatment process of aluminum alloy boattail was adjusted from original general anodic oxidation to micro-arc oxidation, and corresponding process test was carried out, take slow-rise and slow-drop constant pressure stage controlled mode as main running mode of batch production. After test, each property of micro-arc oxide film obviously exceeds anodic oxidation film, can meet product quality requirements.

**[Key words]** micro-arc oxidation; boattail; resistance to erosion of propellant gas

微弧氧化可使铝合金表面生成致密的氧化铝陶瓷膜, 极大地改善了铝合金的耐磨性、耐腐蚀性、抗热冲击及绝缘性能, 在航空航天、军工、机械、电子、装饰等领域有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。某型号产品的研制过程中, 由于发射环境比较恶劣, 膛压高, 过载大, 采用普通阳极氧化处理的铝合金船尾, 在设计定型试验中被高温火药气体瞬间冲刷, 烧蚀严重, 导致出现船尾从弹体上脱落。基于铝合金微弧氧化膜具有良好的耐磨性及抗热冲击性, 将微弧氧化技术应用在铝合金船尾上, 既具有一定的理论基础, 又能满足武器系统高性能的需要。

### 1 铝合金微弧氧化原理及陶瓷膜特点

微弧氧化技术突破了传统阳极氧化的限制, 采用较高的工作电压, 使反应进入到一个等离子体化学和电化学综合反应的过程<sup>[2]</sup>, 在强电场的作用下, 阳极表面出现微区弧光放电现象, 微弧区的瞬间高温烧蚀作

用使得金属或合金的表面直接生成氧化物陶瓷相<sup>[3]</sup>。微弧氧化陶瓷膜层由内向外可分为过渡层、致密层和疏松层, 靠近铝基体是过渡层, 它和基体紧密牢固结合, 其上致密层, 主要结构组织是硬度较高且耐磨的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 内有少量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[4]</sup>。该陶瓷膜具有晶态氧化物陶瓷相结构, 这是其性能高于阳极氧化膜的根本原因, 它具有以下突出的特点:

1) 大幅度提高了材料的表面硬度, 显微硬度为 1 000~2 000HV, 最高可达 3 000HV, 可与硬质合金相媲美。

2) 膜层与基底金属结合力强。在微弧氧化过程中, 陶瓷相颗粒是在铝基体上原位“生长”出来的, 膜层与基体之间形成了微区冶金结合, 因此膜基结合强度高<sup>[5-6]</sup>。

3) 具有比硬质合金还高的耐磨性能和较低的摩擦因数。

4) 具有较好的耐热性能, 与基体结合牢固, 300

$\mu\text{m}$  厚的膜层在 101.325 kPa 下可以承受 3 000  $^{\circ}\text{C}$  的高温,在 10 132.5 kPa 下的气体介质中可承受 6 000  $^{\circ}\text{C}$  的高温长达 2 s<sup>[7-8]</sup>。

2 微弧氧化技术在船尾上的应用

2.1 微弧氧化设备

选用的微弧氧化设备为 WHD-300 型,额定容量为 300 kW,正、负向直流电流在 0~700 A 可调,正向电压在 0~750 V 可调,负向电压在 0~250 V 可调,具备恒流、恒压、恒功率三种控制方式。

2.2 微弧氧化处理条件

工艺流程为:上船尾、挂料→脱脂→纯水洗→微弧氧化→纯水洗→纯水封闭→吹干→卸料→成品检验。

微弧氧化处理可使铝合金表面形成厚 1~300  $\mu\text{m}$  的膜层,根据某船尾在射击过程中与高温火药气体的作用时间(毫秒级)及产品结构尺寸要求,将船尾的微弧氧化膜层厚度确定为 40~60  $\mu\text{m}$ 。所用电解液组成如下:氢氧化钾 1~2 g/L,硅酸钠 4~6 g/L,四硼酸钠 0.5~1 g/L,铝酸钠 2~3 g/L。工艺参数为:脉冲频率 50 Hz, 占空比正向 50%、负向 50%,氧化时间 60~90 min,电解液温度 20~40  $^{\circ}\text{C}$  (采用冷却塔及制冷机组进行冷却),电解液 pH 值 10~12。

由于微弧氧化在工作中使用较高的电压,若夹具与工件未能紧密接触,电解液进入到夹具与工件的空隙内,会因导电不好、局部电流密度过大而造成接触部位局部烧蚀,影响产品质量。某船尾零部件质量约 3 kg,初期试验阶段采用铝丝捆绑方式,在铝丝与工件未紧密接触部位存在局部烧蚀点。为保证产品质量,设计了专用夹具,采用螺钉紧固方式,保证夹具与工件紧密接触,有效地解决了船尾表面局部烧蚀问题。

2.3 微弧氧化控制方式工艺试验

根据船尾微弧氧化膜层的性能要求及上述微弧氧化处理条件,分别进行了恒流控制方式及缓升缓降恒压分段控制方式的工艺试验。

2.3.1 恒流控制

恒流控制是指在微弧氧化处理过程中维持电流幅值不变,电压随时间变化。在操作上,采用恒流控制法较恒压控制法更为方便,正向电流密度控制在 8~10 A/dm<sup>2</sup>,负向电流密度控制在 10~12 A/dm<sup>2</sup>。微弧氧化时,氧化电压开始上升较快,达到微弧放电时,电压上升缓慢,随着膜的形成,氧化电压又较快上升,最后维持在一较高的电解电压下。在试验过程中采用恒流控制方式,每槽装夹量仅为 2 件,若超出 2 件,电压上下波动会超出 20 V,工件在槽内会出现时明时暗现

象,膜层外观也随之不均匀。其主要原因是:恒流控制方式以电流为参考值,如果瞬间电流大,电压将向下调整,而电流又会随之变小,从而电压再次上调,电流大小变化快,造成电压波动。由于恒流控制方式生产效率较低,在批量生产中未被采用,仅用于工件的重复处理。

2.3.2 缓升缓降恒压分段控制

缓升缓降恒压控制实为多段恒压控制模拟恒流,它以电压为参考值,瞬间大电流变化时由电容组补充瞬时电流,所以电压基本恒定。

研究发现,微弧氧化过程一般分为普通阳极氧化、火花放电、微弧放电及弧放电四个阶段<sup>[9-12]</sup>。在阳极氧化阶段,电压较低时,零件表面生成很薄的一层氧化膜,这层氧化膜的溶解速度也很快,所以应尽量缩短阳极氧化阶段,即在最短时间内将电压升高。在火花放电阶段,零件表面开始形成不连续的氧化陶瓷膜,膜层不致密,硬度较低,膜的生长速率也非常低,此阶段对最终形成的膜层贡献不大,应快速增加电压至微弧放电阶段。微弧放电阶段是陶瓷膜形成的主要阶段。在弧放电阶段,电压保持最大值,而电流逐渐下降,并最终降到零点<sup>[13]</sup>。在整个微弧氧化过程中,随着处理时间的增加,正、负向电压逐步升高,且负向电压要比正向电压低很多<sup>[14]</sup>。具体的设定值见表 1,在生产过程中,可根据处理零件的厚度要求,选择适宜的段数。

表 1 缓升缓降分段控制正、负向电压值  
Tab.1 Slow-rise and slow-drop stage controlled positive and negative voltage value

段数	正向电压 /V	负向电压 /V	段数	正向电压 /V	负向电压 /V
1	200	30	13	525	75
2	270	50	14	530	75
3	400	50	15	535	80
4	460	60	16	540	80
5	480	60	17	545	82
6	490	65	18	550	82
7	495	65	19	555	85
8	500	70	20	560	85
9	505	71	21	565	87
10	510	71	22	570	87
11	515	71	23	575	91
12	520	75	...	...	...

采用缓升缓降恒压分段控制,通常每槽装夹量为 4 件,试验中为提高生产效率,增大装夹量,对船尾个别部位进行局部保护,每槽装夹量可达到 6 件。但在实施过程中,对于新配制溶液,当电压运行至第 3 段时,瞬间电流超出设定的保护值。主要原因是:在微弧氧化过程的开始阶段,船尾表面的膜层较薄,电流密度相对较大,电压增加过快,导致出现电流过大现象。为

此,对第3段电压值进行了相应的调整,在第2和第3段之间又增加两段,使其逐步升至400 V。调整后,每段瞬间氧化电流未超出设定的保护值,其膜层质量满足产品质量要求。

### 2.3.3 恒流控制生产注意事项

由于微弧氧化溶液不易分析,各成分不能按其消耗定量调整,随着生产的进行,溶液的成分在不断发生变化,为达到规定的膜层厚度,工艺参数需适当调整。新配制的溶液,溶液成分活性大,电导率高,在相同的处理时间内,电压值低,膜层较薄,电流密度应按上限值控制或适当增加处理时间。随着溶液的逐渐老化,电压逐渐升高,膜层越来越厚,为保证相应的膜层厚度,应降低电流密度值或适当减少处理时间。采用恒流控制方式,若中间因故停机,再次启动,可按原工艺参数及剩余时间继续完成生产。

### 2.3.4 缓升缓降恒压分段控制生产注意事项

在微弧氧化的开始阶段,膜层较薄,电流密度相对较大,加之使用的是新配制的溶液,为防止瞬间氧化电流超出其设定的保护值,首次使用时,第1挂要采用恒流操作活化溶液,第2挂以后方可采用缓升缓降恒压操作,且每挂装夹量应逐渐增至规定的处理数量。此外,为达到规定的膜层厚度,工艺参数也需适当调整,初期生产电流值较大,可适当减少缓升缓降处理段数。随着溶液不断变化,在相同处理时间内,电流值降低,膜层变薄,为保证相应的膜层厚度,应适当增加缓升缓降段数或从第2段开始逐段增加正向电压5~10 V。

中间因故停机,再次启动后,如果程序不能从停机时的段数开始处理,电压将从初始电压缓慢上升,待其突破现有膜层电压后才能继续成膜,处理时间较长,所以不宜采用恒压方式继续生产,可采用恒流方式处理至规定的膜层厚度。

## 3 微弧氧化膜层的表征

1) 外观。船尾经微弧氧化处理后,膜层连续均匀,无起泡、裂纹、局部脱落及松散等缺陷。图1为微弧氧化样件膜层表面的500倍金相照片,从图1看,微

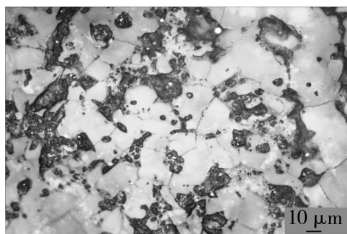


图1 微弧氧化膜层金相照片

Fig. 1 Metallograph of micro-arc oxide film

弧氧化膜为多孔状氧化层,比较致密。

2) 硬度。经显微硬度计检测,采用恒流方式处理,膜厚36 μm样件的硬度为641,648,660HV。采用缓升缓降恒压方式处理,膜厚46 μm样件的硬度为778,859,917HV,膜厚61 μm样件的硬度达1 397HV(见图2)。

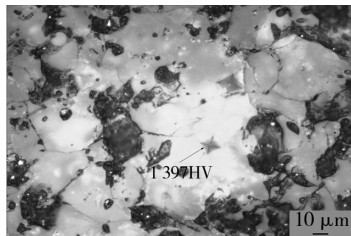


图2 微弧氧化膜层显微硬度照片

Fig. 2 Hardness micrograph of micro-arc oxide film

3) 耐蚀性。船尾经微弧氧化处理后,以5%(质量分数)的NaCl溶液为喷雾介质,在35℃的温度下连续喷雾96 h,考核合格。

4) 耐烧蚀性。微弧氧化处理的样件,经氧-乙炔烧蚀试验检测,出现裂纹的时间大于10 s。

5) 附着强度。经锉刀试验检测,膜层与基体未出现分离,在产品运输、装配过程中,微弧氧化膜层无脱落。

## 4 射击试验验证

如图3和图4所示,在靶场射击试验过程中,采用普通阳极氧化处理的船尾被高温火药气体瞬间冲刷出孔洞及沟痕,导致船尾从弹体上脱落,而采用微弧氧化



图3 阳极氧化船尾靶场试验照片

Fig. 3 Range test picture of anodic oxidation boattail

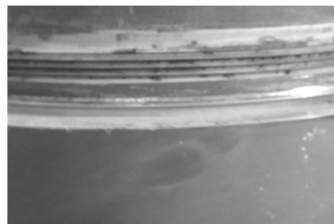


图4 微弧氧化船尾靶场试验照片

Fig. 4 Range test picture of micro-arc oxidation boattail

作用使镀层的结构致密,镀层的硬度增大。

### 3 结论

1) 经过单因素实验确定了 Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的最佳工艺条件为: $J=10\text{ A/dm}^2$ ,  $\text{pH}=2$ ,  $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V=200\text{ r/min}$ 。

2) 在最佳工艺条件下,通过正交实验得出的最佳镀液配方为:主络合剂的质量浓度为  $18.9\text{ g/L}$ ,辅助络合剂的质量浓度为  $3.85\text{ g/L}$ ,分散剂用量为纳米氧化铝粉末质量的 2%,结晶氯化铝的质量浓度为  $12\text{ g/L}$ 。

3) 采用最佳工艺和最佳镀液配方所得的镀层与基体结合良好,纳米氧化铝微粒均匀地分布于镀层的表面,其厚度可达到  $13.93\text{ }\mu\text{m}$ ,纳米氧化铝的质量分数平均可达到 10.90%,镀层的显微硬度可达到 867.9 HV。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] HE X Z, ZHOU X L, ZHANG X W. Effect of  $\text{Ni}^{2+}$  on Chromium Electrodeposition in Cr(III) Plating Bath[J].

Adv Eng Mater, 2011(150/151):1555.

- [2] HE X Z, ZHANG X W, ZHOU X L. Study on Electrodeposition of Ni-graphite Composite Coatings in Sulfamate Bath[J]. Adv Eng Mater, 2011(150/151):1546.
- [3] 李卫东,周晓荣.电沉积复合镀层的研究现状[J].电镀与精饰,2000,19(5):44-45.
- [4] 彭元芳,曾振欧.电沉积纳米复合镀层的研究现状[J].电镀与涂饰,2002,21(6):17.
- [5] 钟诚.复合电镀研究新进展[J].四川化工,2004,7(1):16-18.
- [6] 胡耀红,陈力格,赵国鹏,等.三价铬镀铬阳极的研究[J].材料保护,2006,39(4):26-28.
- [7] 张胜利,朱玉法,冯绍彬.三价铬体系铬-镍合金电镀工艺及镀层性能的研究[J].材料保护,2005,38(5):35-37.
- [8] 吴慧敏,艾佑宏,吴琼.三价铬电镀铬的工艺研究[J].表面技术,2007,36(1):62-64.
- [9] LOW C T J, WILLS R G A, WALSH F C. Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit[J]. Surface and Coating Technology, 2006(206):371-383.
- [10] BERKH O, BODNEVAS A, ZAHAVI J. Electrochemical Cr-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coating Part I: Some Aspects of the Codeposition Process[J]. Plat Surf Finish, 1995,82(1):54-49.

(上接第 60 页)

处理的船尾膜层完好,有效保证了产品设计定型试验按期完成。

### 5 结语

铝合金船尾表面处理工艺由原来的普通阳极氧化调整为微弧氧化后,船尾的表面硬度及耐腐蚀性有了极大的改善,尤其是船尾与弹体的螺纹连接强度及抗高温火药气体瞬间冲刷能力得到了有效提高。通过设计定型试验及 5 000 发船尾批量生产试制考核,船尾微弧氧化处理膜层满足产品设计要求。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 薛文斌,邓志威,来永春,等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性[J].电镀与精饰,1996,18(5):3-6.
- [2] 徐晋勇,王斌,高原.铝及铝合金等离子体微弧氧化技术的研究[J].机械,2006,33(9):1-4.
- [3] 梁军,田军,周金芳,等.磷酸盐-氢氧化钾溶液中镁合金微弧氧化膜层结构和性能研究[J].电镀与精饰,2005,22(12):4-7.

- [4] 白基成,郭永丰,张海龙,等.铝合金表面微弧放电陶瓷化改性新技术[J].电加工与模具,2006(增刊):26-29,33.
- [5] 张汀,袁航,颜余仁,等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的组织与性能研究[J].科学技术与工程,2011(1):154-157.
- [6] 段关文,李金富,王拥军,等.铝合金微弧氧化研究[J].表面技术,2007,36(3):30-33.
- [7] 席晓光.微弧氧化技术述评[J].表面技术,2007,36(4):66-68,75.
- [8] 王玉林,沈德久.微弧陶瓷化在耐磨耐热件上的应用[J].轻合金加工技术,2005,33(6):29-31.
- [9] 严志军,朱新河,程东,等.影响铝合金微弧氧化起弧电压的因素[J].金属热处理,2007,32(11):81-83.
- [10] 邓志威,薛文斌,汪新福,等.铝合金表面微弧氧化技术[J].材料保护,1996,29(2):15-16.
- [11] 张欣宇,石玉龙.等离子体微弧氧化技术及其应用[J].青岛化工学院学报,2002,23(1):69-73.
- [12] 石玉龙,茹凤虎,彭红瑞,等.铝材表面的等离子体微弧氧化技术研究[J].电镀与精饰,2000,19(1):15-18.
- [13] 刘黎,危立辉.微弧氧化工艺过程的自动控制研究[J].大众科技,2008,8(3):96-97.
- [14] 辛铁柱,赵万生,刘晋春.铝合金微弧氧化过程的特性研究及机理分析[J].表面技术,2006,35(1):14-16.