

铝、镁合金微弧氧化技术研究进展

祝晓文, 韩建民, 崔世海, 王金华

(北京交通大学 机电学院, 北京 100044)

摘要: 综述了微弧氧化技术的基本原理, 介绍了铝、镁合金微弧氧化陶瓷层的组织结构和性能, 总结和分析了不同工艺参数如电压、电流密度、氧化时间等对陶瓷层性能的影响规律, 并对槽液体系如酸碱度、添加剂种类及溶液电导率等对微弧氧化陶瓷层性能的影响进行了介绍, 同时对该技术的工艺优点、存在问题进行了简述, 并提出了在微弧氧化技术研究开发时应注意的问题, 即加强微弧氧化技术基础理论的研究, 促进微弧氧化技术的工业化应用。

关键词: 铝合金; 镁合金; 微弧氧化; 陶瓷层

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0299(2006)04-0366-04

The research progress of micro-arc oxidation on Al and Mg alloys

ZHU Xiao-wen, HAN Jian-min, CUI Shi-hai, WANG Jin-hua

(Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The principle of micro-arc oxidation, microstructure and performance of the ceramic coatings on Al and Mg alloys were reviewed in this paper. The influences of voltage, electric density, oxide time and electrolyte on the performance of the coating were also discussed. Moreover, the technical advantage, existing problems and future development were briefly stated. Finally, the idea of strengthening basic study and promoting industrialization of the technology is provided.

Key words: Aluminum alloy; Magnesium alloy; Micro-arc oxidation; Ceramic coating

微弧氧化技术是在传统阳极氧化基础上发展起来的。从上世纪 70 年代开始, 美国伊利诺大学和德国卡尔·马克思工业大学的研究人员就开始研究铝、钛等金属的火花放电沉积 (Anodic Spark Deposition) 现象^[1]。70 年代 Markow 和他的助手们研究并丰富了这种放电现象, 成功地在铝阳极上沉积了氧化物, 之后这项技术被称为微弧氧化 (Micro-arc oxidation)^[2]。自上世纪 80 年代德国学者 P. Kurse 利用火花放电在纯铝表面获得含 Al_2O_3 的硬质膜层以来, 此技术获得了很大的进展。进入 90 年代以来, 美德俄和日本等国家加快了微弧氧化的研究工作^[3]。

国内的研究工作起步较晚, 1996 年才开始有这方面的论文^[4]发表。主要研究单位有北京师范大学低能核物理研究所、北京有色金属研究总院、

西安理工大学、哈尔滨工业大学、燕山大学、哈尔滨理工大学等, 其中以北师大在这方面的研究工作较为系统。

目前俄罗斯在研究规模和水平上占据优势, 在机理研究上也提出了自己的一套完整的理论, 并已成功的应用于许多工业领域。对该技术的研究取得了明显成效的单位为数不少, 影响比较大的单位主要有俄罗斯科学院远东分院和西伯利亚分院等。这些单位的研究工作及成果包括理论研究、工艺试验、工艺设计与控制、专利、专著、工业应用成果等^[5]。其它国家如美国、德国在该技术的研究及应用上也有较高的水平。国内在引进和吸收俄罗斯技术的基础上, 目前正在将耐磨、装饰性涂层的微弧氧化技术进行产业化应用。目前, 该技术在国内外都是研究热点之一。

1 微弧氧化原理

微弧氧化是在有色金属表面原位生长陶瓷氧

收稿日期: 2004-03-22

基金项目: 清华大学摩擦学国家重点实验室资助项目, 北京交通大学基金项目。

作者简介: 祝晓文 (1980-), 女, 硕士研究生。

化膜的一种新的表面改性技术.微弧氧化不同于传统的阳极氧化.它在工作中使用了较高的电压,将工作区域由普通的阳极氧化法拉第区引入到高压放电区域,完全超出了传统阳极氧化的范围.在微弧氧化过程中,化学氧化、电化学氧化、等离子体氧化同时存在,因此陶瓷层的形成过程非常复杂,至今还没有一个合理的模型能全面描述陶瓷层的形成.

2 陶瓷层组织结构与生长规律

铝微弧氧化致密层是微弧氧化层的主体,约占总厚度的 70%.其结构包括 γ - Al_2O_3 和 β - Al_2O_3 ,随着制备工艺的不同,涂层中还可能出现其它外来氧化物.致密层晶粒较细小,硬度高,绝缘电阻大,其成分基本不受电解液溶液影响,增长速度随时间延长变得缓慢.疏松层晶粒较粗大,存在许多孔洞,孔洞周围又有许多微裂纹向内扩展,成分受电解液组分影响较大,厚度随时间延长呈线性增加.对于光洁度要求高的工件,疏松层需磨光,磨光后工件可基本保持原有尺寸.

ZL 系列铝合金微弧氧化膜主要由 Al、Si 和 O 元素组成,膜的相结构主要为 γ - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 和 SiO_2 ^[6].在硅酸盐溶液中对 ZL101 铸造铝合金进行等离子体微弧氧化表面处理,获得的陶瓷膜由莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), γ - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 晶态相和 SiO_2 非晶相组成,从陶瓷膜表面到内部,莫来石、 γ - Al_2O_3 相含量增加, β - Al_2O_3 相含量逐渐减少,而 SiO_2 非晶相主要存在于外层膜^[7].

镁合金微弧氧化研究较少,陶瓷层的相结构主要为立方结构 MgO 和 Mg 晶体,槽液成分在一定程度上影响膜层成分^[8].水玻璃电解液体系得到的镁微弧氧化陶瓷层主要由 MgO、 MgSiO_3 、 MgAl_2O_4 和无定形相组成,MgO 的含量随陶瓷层厚度的增加而增加,无定形相则反之^[9].ZM5 镁合金微弧氧化膜主体相为立方结构的 MgO,氧化膜表层含有一定量的 MgAl_2O_4 尖晶石相,膜内层的 MgAl_2O_4 相含量比表层低得多.疏松层由 MgAl_2O_4 和 MgO 相组成,而致密层主要为 MgO 相.微弧氧化过程中,形成一定厚度疏松层后,工件外部尺寸不再增加,膜层增厚后由向基体内部渗透的氧化占据了主导地位,氧离子向内扩散是主要扩散方向,氧化膜向内生长速度决定了总膜厚的生长速度,膜生长受氧扩散过程所控制^[10].

镁合金微弧氧化陶瓷层可以超过 $200\mu\text{m}$ ^[10],远大于 Zozulin^[11]等人用阳极火花沉积方法得到

的 $25\mu\text{m}$ 氧化镁膜.膜层较为致密,与基体结合良好.Zozulin 研究表明镁合金微弧氧化膜具较高耐蚀性,耐磨、绝缘等性能都得到提高.而陶瓷层的表面和结构对其耐蚀性有很大影响^[12].

3 工艺参数对氧化膜的影响

电参数、氧化时间及电解液温度等工艺参数对膜层性能的影响较大.

3.1 电参数

3.1.1 电压

电压选择不能过高或过低.若工作电压过低,则成膜速度小,膜层较薄,硬度也较低.若工作电压过高,不利于熔融态的氧化物凝固结晶,且易出现氧化膜局部被击穿现象,对膜的耐蚀性不利.

3.1.2 电流密度

电流密度对陶瓷层性能影响比较大,在一定范围内所有溶液中陶瓷层厚度都随着电流密度的增大而增加,但电流密度对膜层增长有一个极值,这个值的存在对实际生产中电流与电压的选择具有较大的意义,超过这个值,陶瓷层生长过程中极易出现烧损现象^[13].微弧氧化陶瓷层的硬度也随着电流密度的增大而增加,但达到一极限值后,基本不再随电流密度而变化^[14].通过改变电流密度或处理时间来增加陶瓷层厚度,可增大绝缘电阻及击穿电压^[15].另外,陶瓷层表面粗糙度随电流密度增大而增大^[16],膜层耐蚀性随电流密度增加先下降后上升^[17].

3.1.3 频率

频率的高低可明显改变铝陶瓷层的相结构.由 XRD 分析表明,高频下组织中非晶态组成物远远高于低频下处理的非晶态组成物,最高可达到 95%^[13].对镁合金氧化膜,随着频率的增加,膜层的厚度起伏不是很大;而随着电流频率的增加,膜层的腐蚀率先降低后增加^[16].高频处理还可以改善陶瓷层表面致密性,但高频处理易烧蚀,膜厚很难增加^[8].

3.2 其他工艺条件

3.2.1 氧化时间

氧化时间越长,氧化膜生长得越厚,但膜厚增加的速度逐渐减缓,如果时间足够长,膜层的厚度趋于一定值^[18].不同电流密度时,膜厚随时间变化规律不同:成膜速度在较低的电流密度下不随时间而变,在较高的电流密度时随时间增加而下降,最终趋于零,且电流密度越高下降速度越快^[19].铝合金微弧氧化膜中的 γ - Al_2O_3 含量随着氧化时间的延长而增加,但近表层 β - Al_2O_3 相含量只

是缓慢增加,基本保持不变^[20]。镁合金氧化膜腐蚀率与氧化时间呈现先下降后上升的曲线规律^[17],即存在最小腐蚀率的氧化时间。

3.2.2 电解液温度

当电解液的温度过低时,氧化作用较弱,致使膜厚与硬度的数值较低;而温度过高时,则由于碱性氧化液对氧化膜的溶解性增强,膜厚与硬度显著下降^[21]。

4 电解液体系

4.1 电解液的酸碱性

微弧氧化常用的电解液分为酸性电解液和碱性电解液两类。酸性电解液为浓硫酸或磷酸和其盐类溶液,有时还需加入一定的添加剂,对环境存在一定的污染,目前很少采用。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进入膜层,调整和改变膜层的微观结构而获得新的特性,所以电解液由初期的酸性发展为现在广泛采用的碱性。而 Vladim Malyshev 的研究结果表明,微弧氧化膜在碱性电解液中会有一部分溶解,所以试验研究通常采用呈弱碱性的电解液。

4.2 溶液电导率

陶瓷层的生长速度与溶液电导率之间有近似线性的正比增长关系,其线性斜率随溶液体系的不同而有所差异,表征膜层致密度的击穿场强随电导率的升高呈现先升后降的变化趋势^[22]。

4.3 添加剂

根据用途的不同,可向溶液中加入无机添加剂、石墨和聚四氟乙烯 (PTFE) 等来改变膜层性能。另有研究表明,氧原子比高的酸根离子很容易吸附到铝合金基体或陶瓷层的表面,形成外来杂质放电中心,产生等离子体放电,使氧离子、电解质离子与铝基体强烈结合^[23]。

哈工大姜兆华等研究了在水玻璃-氢氧化钾体系中加入偏铝酸钠后的影响,发现加入偏铝酸钠对铝膜层的生长有利,随 NaAlO_2 浓度的提高膜层的厚度、显微硬度、击穿电压也升高,但其浓度不能太高,否则不能成膜。同时他们还研究了在六聚偏磷酸钠中加入偏铝酸钠,得出了相同的结论^[24]。

武汉理工大学研究硅酸盐电解液中加一定比例氢氧化钠制得的铝氧化膜有很好的耐腐蚀性和抗热震能力^[25]。

青岛科技大学对电解液稳定性进行了研究,针对电解液混浊现象分析了混浊原因,加入络合

剂 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 及表面活性剂 SDS (十二烷基苯磺酸钠) 做对比试验,结果表明加入后可延长电解液使用寿命,提高成膜速度,且对膜层耐蚀性、硬度等不会产生不良影响^[26]。

以碱性微弧氧化电解液为基础,溶入适量硫代钼酸铵及相应添加剂,则微弧氧化处理后涂层中含一定量的自润滑相 MoS_2 , 可使涂层的摩擦系数显著降低^[27]。

另外在微弧氧化电解液中加入钨酸钠可抑制陶瓷层中多孔层的形成及增厚,还可以改善膜层相结构,提高陶瓷涂层耐磨性能。SiC 颗粒可以进入陶瓷涂层,进一步改善膜层的耐磨性,增大膜层的摩擦系数^[28]。

浙江大学郑宏晔等对 LD30 铝合金采用正交设计法优化了电解液配方,得到最佳的电解液配方:硼酸含量 10g/l,钨酸钠含量 2g/l,氢氧化钾含量 2g/l^[29]。

5 微弧氧化技术工艺优点及存在问题

微弧氧化技术是在阳极氧化基础上发展起来的,其膜层不仅有着显著的综合性能,而且与阳极氧化技术相比,工艺上有着突出的特点:1) 微弧氧化采用弱碱性溶液,对周围环境不造成污染,属于清洁加工工艺;2) 工艺简单,对于工件的预处理不像阳极氧化要求的那样严格和繁杂,只要求工件表面去污去油,不需要去除表面的自然氧化层,也不需要表面打毛,适宜大规模自动化生产;3) 微弧氧化可以一次完成,也可以分几次完成,对于氧化膜要求很厚的样品可以分几次氧化,而阳极氧化一旦中断就必须重新开始;4) 不需要真空或低温条件。

但该技术目前仍存在一些问题,如工艺参数和配套设备的研究需进一步完善;氧化电压较常规铝阳极氧化电压高得多,操作时要做好安全防护措施;微弧氧化电流效率较低;以及电解液温度上升较快,需配备较大容量的制冷和热交换设备。从应用角度看,尽管工件进行微弧氧化时生成的氧化膜质量受电参数影响明显,但难以实现在生产中对之进行精确控制。而且微弧氧化起弧电压很高,氧化初期尖端电流大,起弧后电流要保持在较小范围内,使生产中控制电参数有较大的困难。

6 结 语

纵观国内对微弧氧化技术的研究,铝和铝合金微弧氧化技术试验研究居多,且主要集中在以

提高膜层性能为目的、不断改进工艺参数的探索上,大多数的研究以现象和结果分析为主,其结论也大同小异。镁合金方面的研究刚刚起步,主要集中在对其耐腐蚀性的研究上。发表的论文大多基于定性研究,未得出定量结果。虽然对膜层的某性能随某工艺参数的变化规律的研究很多,但还需要更多的能用于工艺控制的具体研究。膜层的耐蚀与耐磨性等与膜厚的变化有一定的关系,尽管对膜厚的影响因素有一些研究,尚没有具体的膜厚要求可供参考。总体来讲,由于微弧氧化陶瓷膜所具有的优异性能及其该技术具有的工艺优点,其在机械、汽车、国防、电子、航天航空及建筑民用等工业领域必将有着极其广泛的应用前景。微弧氧化技术已出现多样化趋势,钢表面热镀锌层的微弧氧化也有研究,而且随着铝及铝合金应用范围的不断扩大,微弧氧化技术也会不断的向前发展。

参考文献:

- [1] Magurova, Yuliya Vladimirovna Application of oxide coating to metals in electrolyte solutions by micro plasma methods, Revista de Metalurgia (Madrid) 36 5 Sep 2000 Cent National de Investigations Metalurgicas, 323 - 330.
- [2] Yerokhin AL, Nie X, leyland A, et al Plasma Electrolysis for Surface Engineering [J]. Surface and Coating Technology, 1999, (122): 72 - 93.
- [3] Kurze P. Magnesium legierungen electrochemisch beschichten [J]. Metalloberflach, 1994, 48 (2): 104 - 105.
- [4] 邓志威,薛文彬,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.
- [5] 张文华,胡正前,马晋. 俄罗斯微弧氧化技术的研究进展 [J]. 世界有色金属, 2004 (1): 43 - 46.
- [6] 罗胜联,周海晖. ZL 系列铸铝合金的微弧氧化 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 (3): 491 - 494.
- [7] 薛文彬,王超,陈如意,等. Al-Si 合金微弧氧化膜结构和成分表征 [J]. 北京师范大学学报 (自然科学版), 2003, 39 (5): 618 - 622.
- [8] 蒋百灵,张淑芬. 氧化镁陶瓷层的组织结构及耐蚀性能 [J]. 西安理工大学学报, 2000, 16 (4): 327 - 329.
- [9] 蒋百灵,吴国建. 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, 1998, 23 (1): 5 - 7.
- [10] 薛文斌,邓志威,来永春,等. ZM5 镁合金微弧氧化膜的生长规律 [J]. 金属热处理学报, 1998, 19 (3): 42 - 45.
- [11] ZOZUL N A J. Anodized Coating for Magnesium Alloys [J]. Metal Finishing, 1994, 92 (3): 39 - 44.
- [12] 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 - 303.
- [13] 蒋百灵. 铝合金微弧氧化陶瓷层组织结构与性能的研究 [J]. 中国机械工程, 2001 (3): 23 - 26.
- [14] 唐培松. 铝合金表面微弧氧化工艺条件研究 [D]. 昆明理工大学硕士学位论文, 2001.
- [15] 沈德久,廖波,王玉林. 影响铝微弧氧化陶瓷层电绝缘性的工艺因素探讨 [J]. 材料开发与应用, 2002, 17 (4): 22 - 23.
- [16] 卢立红,沈德久,王玉林. 微弧氧化陶瓷膜层的性能及应用 [J]. 材料保护, 2001, 34 (1): 17 - 18.
- [17] 吴国建. 镁合金微弧氧化膜层制备技术及其耐蚀性研究 [D]. 西安理工大学, 2002.
- [18] 贺子凯. 铝合金微弧氧化生成陶瓷膜的研究 [J]. 昆明理工大学学报, 2001, 26 (1): 17 - 20.
- [19] 卢立红,沈德久,王玉林. 工艺参数对铸造铝-硅合金微弧氧化层特性的影响 [J]. 电镀与精饰, 2001, 23 (1): 32 - 34.
- [20] 薛文彬. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的相分布及其形成 [J]. 材料研究学报, 1997, 11 (2): 169 - 172.
- [21] 董玉英,沈丽如. 铝及其合金微弧氧化过程中工艺条件对氧化膜性能的影响 [R]. 中国核科技报告, 2002.
- [22] 李均明,蒋百灵. 溶液电导率对 LY12 铝合金微弧氧化陶瓷层的生长速度和致密度的影响 [J]. 材料热处理学报, 2003, 24 (1): 63 - 65.
- [23] 蒋永锋,李均明,蒋百灵,等. 铝合金微弧氧化陶瓷层形成因素的分析 [J]. 表面技术, 2001, 30 (2): 37 - 39.
- [24] 姜兆华,辛世刚. $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{NaAlD}_2$ 体系铝合金微等离子体氧化研究 [J]. 材料工程, 2000, 7: 40 - 42.
- [25] 胡正前,马晋. 硅酸盐电解液中铝合金微弧氧化陶瓷膜层的结构与性能 [J]. 金属热处理, 2003, 28 (3): 23 - 26.
- [26] 闫凤英,石玉龙,周璇. 微弧氧化电解液配方改良的初步研究 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22 (1): 5 - 7.
- [27] 沈德久,王玉林,卢立红,等. 铝合金表面微弧氧化自润滑陶瓷覆层 [J]. 材料保护, 2000, 33 (5): 51 - 52.
- [28] 熊仁章,盛磊,杨生荣,等. 添加剂对铝合金微弧氧化陶瓷涂层结构和耐磨性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2002, 25 (3): 17 - 18.
- [29] 郑宏晔,王永康,李炳生,等. 铝合金微弧氧化表面陶瓷膜的制备 [J]. 材料保护, 2004, 37 (2): 19 - 219.

(编辑 张积宾)