

微弧氧化技术在 Al、Mg、Ti 及其合金中的应用

李建中^{1,2}, 邵忠财^{2*}, 田彦文¹, 康凤娣¹, 翟玉春¹

1. 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳 110168

摘要: 综述了微弧氧化技术发展状况、机理及其影响因素。有色金属 Al、Mg、Ti 及其合金在工业中的地位越来越重要, 而其耐蚀性、耐磨性及硬度等应用性能不理想一直束缚其发展。微弧氧化技术可以直接在有色金属 Al、Mg、Ti 及其合金表面原位生长陶瓷层, 从而改善了其应用性能。介绍了微弧氧化技术在 Al、Mg、Ti 及其合金中的应用。

关键词: 微弧氧化; 陶瓷层; 耐蚀性; 合金; 应用性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2004)04-0218-04

APPLICATION OF MICROARC OXIDATION FOR Al, Mg, Ti AND THEIR ALLOYS

LI Jian-zhong^{1,2}, SHAO Zhong-cai², TIAN Yan-wen¹, KANG Feng-di¹, ZHAI Yu-chun¹

1. College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004;

2. Faculty of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Institute of Technology, Shenyang 110168

ABSTRACT: Microarc oxidation is a recently developed surface treatment technology under anodic oxidation. Its development status, mechanism and influence factors are introduced. The nonferrous metals such as Al, Mg, Ti and their alloys offer various possibilities of application in industry, but their poor property in corrosion resistance, wear resistance, hardness etc., limited their application. Through microarc oxidation, ceramic coating is directly in situ formed on the surface of nonferrous metals, by which their surface property is greatly improved. Applications of microarc oxidation for Al, Mg, Ti and their alloys is introduced in this paper.

KEY WORDS: microarc oxidation; ceramic coating; corrosion resistance; alloys; applied property

微弧氧化技术, 又称微等离子体氧化或阳极火花沉积, 是在普通阳极氧化的基础上发展起来的一种表面处理新技术。它可以直接在 Al、Mg、Ti 等有色金属表面原位生长陶瓷层。而陶瓷以其特有的绝缘、高硬度、高强度、耐磨、耐蚀、耐高温等优异性能成为继钢铁、铝材之后的第三代工程材料, 但由于其脆性, 可加工性差, 一直束缚其广泛应用。微弧氧化技术能在加工成形的 Al、Mg、Ti 等有色金属表面原位生长陶瓷层, 使第二代、第三代工程材料的完美结合成为可能^[1-3]。

在 20 世纪 30 年代, Guterschulze 和 Betz^[4,5] 第一次报道了铝合金阳极火花现象。二十年后, 美国在某些兵工厂才开始研究阳极火花沉积。直到 1970 年, 美、德、前苏联等国才注意到这种现象在金属表面氧化处理具有实用价值, 并于

1980 年加快了该技术的研发工作^[6-9]。我国于上个世纪 90 年代初, 以北师大低能核物理所为代表的一些研究机构开始对铝合金微弧氧化技术进行研究^[10]。微弧氧化技术现已成为国际材料科学研究的热点之一。

1 微弧氧化过程、机理及其特点

1.1 微弧氧化过程

微弧氧化是将 Al、Mg、Ti 等有色金属或其合金置于电解质水溶液中, 用电化学方法在该材料表面产生火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下生成陶瓷层。研究表明^[11], 微弧氧化分以下几个基本过程: 空气间电荷在氧化物基体中形成; 在氧化物孔中产生气体放电; 膜层材料的局部熔化; 热扩散; 胶体微粒的沉积; 带负电的胶体微粒迁移进入放电通道; 等离子体化学和热化学反应。

1.2 微弧氧化机理

自 20 世纪 50 年代, 人们对微弧氧化技术就开始了研究, 经过不断的努力, 其机理取得了很大的进展, 但目前仍处于初始阶段。70 年代初, Vjih 和 Yahalon 认为火花放电的同时伴随着剧烈的析氧, 伴随产生的电子被注射到氧化膜/电

收稿日期: 2004-02-05 初稿; 2004-03-04 修改稿

基金项目: 辽宁省自然科学基金(002054)

作者简介: 李建中(1976-), 男, 博士研究生, 主要从事镁合金的表面处理研究。

* Tel: 024-81873802 E-mail: zhongcsh@163.com

解质界面上引起膜的击穿,产生等离子体放电;Tran Bao Van 等进一步研究了整个过程,并指出放电现象总是在常规氧化膜的薄弱部位首先出现;1977 年, S. Ikonopisov 首次用定量的理论模型揭示了微弧氧化的机理,同时引进了陶瓷层击穿电压 V_B , 并揭示了 V_B 的影响因素;1984 年, Albella 在前人研究的基础上,提出了放电的高能电子束源于进入陶瓷层中的电解质的观点;同年, Krysmann 提出了火花沉积过程模型,该模型认为微弧氧化放出大量的热,使形成的氧化物熔融、烧结而形成了具有陶瓷结构的膜层;Dittrich. K. H 提出了微弧氧化的工作电压与膜层的关系模型.他指出阳极表面附近类阴极(电解质/气体界面)的形成,即使形状复杂的基体及空心部件上也能形成均匀的陶瓷膜层. Nikolaev 提出了微桥放电模型,他认为氧化膜内存在放电通道,气体、熔化的粒子和电解液从此通道进入,使其逐渐缩小.刘文亮认为,在微弧氧化过程中沉积反应对生成表面疏松层起到很大的作用^[12-15].

1.3 微弧氧化技术特点

微弧氧化技术的第一个特点是突破了传统的阳极氧化电流、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,氧化电流由小电流发展到大电流,由直流发展到交流,致使在样品表面上出现电晕、辉光、微弧放电、甚至火花斑等现象,使样品表面上的氧化层处于微等离子体的高温高压的作用下,发生相和结构的变化.

微弧氧化技术的第二个特点是氧化膜厚度由硬质阳极氧化膜的几十 μm 增长到上百 μm ,最高可达 300 μm ,且大部分的氧化层渗透到基体中.在微弧氧化过程,微弧区瞬间高温高压,大大促进了孔壁附近膜里的氧和基体金属间的互扩散;另一方面,膜内气孔微弧放电时,放电通道也直接向膜层内部输送氧.由于微弧氧化采用较高的工作电压,使氧化膜内部电场强度较大,可达 10^6 V/cm ,促进了氧离子向内迁移.实验表明,电迁移对氧化膜质量起了很关键的作用.

微弧氧化技术第三个特点是氧化膜层具有明显的三层结构,即疏松层、致密层与界面层.疏松层是由很硬的空隙较大的物质组成,它可能是由微电弧溅射物和电化学沉积物而形成,表面疏松且粗糙,易打磨掉.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个 μm ,孔隙率在 5% 以下,含有很大部分的金属氧化物,硬度高且耐磨.氧化膜层第三层结构为界面层,这是氧化层与基体的交界处.界面层凹凸不平,与基体相互渗透,使氧化层与基体结合牢固,属典型的冶金结合.

微弧氧化技术的第四个特点是工艺技术简单,效率高,无污染,处理工艺的能力强^[16-19].

2 微弧氧化技术的影响因素

2.1 电解液的种类

电解液的组成对微弧氧化陶瓷层有着重要的影响.在不同的电解液中,微弧氧化陶瓷层的生长速率、结构、成分和元素分布皆有不同.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他盐溶液,这类电

解液对环境存在一定的污染,目前很少应用.碱性电解液主要有氢氧化钠,硅酸盐,磷酸盐,铝酸盐等四种体系.

在四种碱性电解液体系中,微弧氧化膜的生长规律基本相同.氧化开始阶段,陶瓷层厚度增加很快,随后逐渐减小.当氧化时间相同时,磷酸盐溶液中生成的微弧氧化膜最厚,氢氧化钠溶液中生成的微弧氧化膜最薄;磷酸盐和硅酸盐体系中微弧氧化膜生长较快.而有人认为,在较短的氧化时间内,氢氧化钠体系与铝酸盐体系中膜的生成速度最快,但随着时间的延长,膜的生成速度迅速变慢,氧化时间大于一定的值后致密层厚的增加很缓慢.而对于硅酸盐体系与磷酸盐体系,随着时间的延长,膜的生长速度减小不多.四种溶液中,微弧氧化时间相同且小于 90 min 时,在铝酸盐体系中生成的微弧氧化陶瓷层最厚,磷酸盐体系最薄.但当时间大于 90 min 时,氢氧化钠溶液中生成的微弧氧化陶瓷层比磷酸盐体系还薄.在硅酸盐溶液中生成的膜层表面较粗糙,氢氧化钠溶液体系中生成的膜层较平滑.不同溶液体系对微弧氧化制备的膜层硬度影响趋势是相似的,并且最终都趋于相等.只有硅酸盐体系中随着时间的增加,膜层的硬度逐渐增加,其余三个体系都是开始时迅速增加,随后就趋于平缓^[18-21].

蒋百灵^[22]等人研究了六偏磷酸盐系、硅酸盐系、磷酸盐系和磷酸盐与硅酸盐复合系镁合金的微弧氧化.结果表明,采用复合电解液体系处理的试样耐腐蚀性最好,六偏磷酸盐系最差,但六偏磷酸盐系微弧氧化层生长速度最快,而复合系中最慢.

有人^[16]还研究了采用酒石酸盐为主电解液的铝合金微弧氧化,但表面易形成比较脆的陶瓷层.

2.2 添加剂

添加剂对微弧氧化陶瓷层的制备和性能有很大的影响.添加剂 NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 、 Na_2MoO_4 、 Na_2WO_4 、 Na_2SnO_3 可使膜层中铝含量增加;在磷酸盐电解质中添加 KMnO_4 和 NaVO_3 可得到双重结构的膜层;添加 Na_2SiO_3 含量可增加膜层在空气中的击穿电压;添加 Na_2MoO_4 、 Na_2WO_4 和 Na_2SnO_3 可增加膜层的耐磨性;用 Na_3PO_4 代替 Na_2CO_3 可使膜层的孔隙率降低; Na_2WO_4 能抑制微弧氧化陶瓷层中多孔层的增厚,使涂层中铝元素的氧化反应更加充分;SiC 颗粒能够通过微弧氧化作用进入到一定深度的陶瓷涂层,从而提高了涂层的耐磨性,同时也使涂层的摩擦系数变大;加入少量的如钪,镧等稀土元素和过度金属如钴,镍等,可以使微弧氧化陶瓷层致密性提高,从而改善其耐磨性^[17-24].

2.3 电参数

电流密度是影响微弧氧化膜光洁度、膜厚的生长及膜性能关键参数之一.在一定范围内,微弧氧化陶瓷层厚度随着电流密度的增大而增加,陶瓷层的硬度也随之线性增加.但电流密度对膜层增长有一个极值,超过这个值,陶瓷层生长过程中极易出现烧损现象,表面粗糙,而且能耗也迅速增加.

电压是影响微弧氧化的重要因素之一.实验表明,不同的溶液有不同的电压工作范围.如果电压过低,陶瓷层生长速度较小,陶瓷层较薄,颜色较浅,硬度也低;工作电压过高,

工件易出现烧蚀现象。

电流频率对微弧氧化膜的生长也有一定的影响。频率不同膜层生长速率不同,性能也不一样。实验表明,使用脉冲电源可生成粗糙度好,厚度均匀的陶瓷层;在高频下陶瓷层组织中非晶态远远高于低频下试样,它最高可达到 95%;在高频下获得陶瓷层的致密度比低频下有明显提高。

有人研究了微等离子体的密度对膜层性能的影响。随着能量密度的提高,陶瓷层密度、膜层显微硬度及与基体的结合强度也有增大的趋势,而能量密度则主要与电压、电流有关系^[20~25]。

2.4 基体组成

基体的组成也可以影响微弧氧化陶瓷层的性质。研究表明,纯铝材料比铝合金容易生成陶瓷层,而含铜量高的铝合金材料难以生成陶瓷层,这主要是由于生成 CuMgAl_6 相的缘故。纯铝的陶瓷层硬度最低,而铝合金的陶瓷层硬度相对较大^[18]。

2.5 氧化时间及电解质的浓度、温度和 pH 值

随着氧化时间的延长,微弧氧化的陶瓷层厚度也逐渐增加,其增长速度逐渐缓慢;电解质的浓度对微弧氧化的陶瓷层厚度、粗糙度、膜的颜色及氧化过程的电流大小等都有不同的影响;微弧氧化过程中,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 Al_2O_3 氧化膜的溶解性增强,致使膜厚与硬度显著下降,其最佳温度 20~40℃ 之间;pH 值对微弧氧化过程也有不同程度的影响,一般来说,对于铝合金的微弧氧化电解液 pH 值取 10~11,这是由于在强碱性溶液条件下,铝元素很容易被溶解^[18~21]。

3 微弧氧化技术在有色金属中的应用

微弧氧化技术在有色金属表面处理的应用中,对铝及其合金基体生成陶瓷层的研究较多,对镁、钛及其合金的研究目前处于快速发展阶段、主要集中在膜层耐磨性和耐腐蚀性的研究。

3.1 铝及其合金

铝及其合金具有密度小、比强度高、耐蚀及易成型等诸多优点。在实用性上已成为仅次于钢铁的第二大材料,特别是成型与表面处理技术的复合应用,给予铝及其合金这种轻质材料良好的表面耐磨性及保护性,使其应用领域进一步扩展,被誉为 21 世纪的支柱材料之一。

铝及其合金微弧氧化陶瓷膜具有明显的疏松层、致密层、界面层三层结构。陶瓷氧化膜中相分布规律,外表面 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,由外到里逐步减少, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相由外到里逐渐增加,这种氧化层结构与烧结陶瓷层相似。其中膜层还包括少量的 $\alpha\text{-AlO(OH)}$ 和短程有序的非晶组织,由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-AlO(OH)}$ 和非晶组织允许变形,所以陶瓷膜不仅具有较高的硬度,而且具有较高度量的变形特性。

与普通阳极氧化相比,铝及其合金表面经微弧氧化处理之后,其氧化层硬度很高,一般显微硬度在 Hv1000 以上,最高可达 Hv2500~3000,但随着与基体距离的加大,硬度逐渐

下降;耐蚀性能也较未处理前有很大提高,经 1000 h 中性酸雾试验后,未发现腐蚀;耐磨性能提高 3~5 倍;耐热性和耐热冲击性有很大改善,在经受 35 次 300℃ 到 20℃ 水中淬火试验和 1300℃ 热冲击 5 次后,未因温度骤降而产生龟裂和膜层脱落;电绝缘性能好,其绝缘电阻 >100 MΩ;但拉伸性能变化不大,屈服强度、抗拉强度、弹性模量下降都小于 5%,伸长率也略有降低^[19~20]。

3.2 镁及其合金

镁合金具有密度低(1.74 g/cm³),比强度高,能量衰减系数大以及优良的电磁屏蔽等特点,在航天航空领域得到广泛应用,因自然氧化膜疏松多孔而导致耐蚀性差,进一步推广应用得到很大限制。

镁及其合金的微弧氧化陶瓷膜结构同铝合金微弧氧化陶瓷膜相似,分为疏松层、致密层和界面层。但致密层所占膜厚的比例为 90%。致密层主要由立方结构 MgO 相组成,疏松层由立方结构 MgO 和尖晶石型 MgAl_2O_4 相组成,其中还含有少量无定形相。

镁合金微弧氧化最早由 AHC 公司推出的 MAGOXID-COAT 在其表面上形成一种氧化陶瓷转化膜,不仅防腐耐磨,而且能防止电化学腐蚀。Zozulin 等研究了 AZ91D 和 AE41A 镁合金阳极氧化的阳极火花沉积,得到了比 HAE 和 Dow17 工艺所得膜层的耐磨防腐性能更好的 MgO 膜,他们是将镁合金在含 KOH, K_2SiO_3 和 KF 的溶液中进行微弧氧化,此工艺条件为温度 10~20℃,电流密度 5~15 A/dm²,电压 ≤340 V。薛文斌等在质量浓度为 10 g/L 的 NaAlO_2 溶液中对 MB15 镁合金进行了 2 h 的微弧氧化处理,得到了膜厚超过 100 μm 的氧化膜,大大提高了镁合金的耐蚀性能。蒋百灵等在六偏磷酸盐系、硅酸盐系、磷酸盐系和磷酸盐与硅酸盐的复合系 4 种不同的电解液中对镁合金进行了微弧氧化处理,并对微弧氧化试样经 96 h 酸雾试验,结果表明复合电解液中处理的样品耐蚀性最好^[21~23]。

3.3 钛及其合金

钛及其合金具有密度小、比强度高、耐蚀性优异和生物相容性好等优点,在航空航天、石油化工、医用材料等领域有广泛应用。但它的摩擦系数大、耐磨性差,在还原性酸中腐蚀比较严重,与其他金属接触时会产生危害性很大的接触腐蚀,这些都阻碍了其应用范围的扩大。微弧氧化主要对钛合金的腐蚀、机械性能、表面粗糙度、氢的渗透性、低周疲劳强度等方面有较重要的影响。

目前,对钛及其合金微弧氧化的研究用电解液主要为:磷酸盐体系、硅酸盐体系和铝酸盐体系。钛及其合金微弧氧化的陶瓷膜由两部分组成,外层为疏松层,内层为致密层,氧化陶瓷膜和基体没有明显的界面层。外层主要是由晶态 TiAl_2O_3 和少量的金红石型 TiO_2 相及 SiO_2 非晶相组成,而内层主要是金红石型 TiO_2 相组成,还有少量的锐钛矿型 TiO_2 。对于电解液为磷酸盐体系,氧化膜还含有 Ti、P、O 元素组成的伦琴非晶相,这层非晶相抑制腐蚀陶瓷层,且氢的渗透性低。

钛及其合金通过阳极氧化所得膜厚一般小于 1 μm,

达到 $2\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ 已属不易. 而微弧氧化膜可达到 $50\ \mu\text{m}$, 且提高了其各方面应用性能.

热处理氧化法曾经是钛及其合金表面涂敷稳定的氧化薄膜以防电偶腐蚀的主要方法, 但其缺点非常明显即能耗大, 处理时间长, 劳动强度大, 控制工序复杂, 对复杂形状零件表面获得的镀层不均匀, 进行热处理的零件机械性能易变坏等. 微弧氧化法则没有上述缺点, 且微弧氧化陶瓷层能承受较大的破坏载荷, 具有高的耐腐蚀稳定性, 可重复使用^[25~27].

4 结论

微弧氧化技术是有色金属 Al、Mg、Ti 及其合金材料表面改性的一项重要技术. 通过微弧氧化对其处理所生成的氧化膜具有膜厚、硬度高、耐磨、耐蚀、耐绝缘以及抗高温冲击等优异特性, 拓宽了其应用范围. 在军事、航天航空、纺织、机械、电子、汽车、石油化工及医疗等工业部门有着广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] P I Butyagin, Ye V Khokhryakov. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys[J]. Materials Letters, 2003(57):1748.
- [2] L Rama Krishna, K R C Somaraju. The tribological performance of ultra - hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2003(163):484.
- [3] 薛文斌, 邓志威, 来永春. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理, 2000, 25(1):1.
- [4] Güntherschulze A and Betz H. Neue Untersuchungen über die elcktrdytische Ventilwirkung[J]. Z. Phys., 1932(78):196.
- [5] Güntherschulze A, Betz H. Die Elektronenstromung in Isolatoren bei extremen Feldstarken[J]. Z. Phys., 1934(91):70.
- [6] Markov G A, Markov G V. The formation method of anodic electrolytic condensation[P]. SU, 526961. 1976 - 08 - 30.
- [7] Nikolacv A V, Markov G A, Peshchevitskii B I. A new phenomenon electrolysis[J]. Izv Sib Otd Akad Nauk SSSR, Ser Khim, 1977(5):22.
- [8] Kurze P, Krysmann H G. Application fields of ANOF layers and composites[J]. Cryst Res Technol, 1986, 21(12):1603.
- [9] 柳田和夫. Ceramics films on aluminum by electrolytic deposition process[J]. フルトヒア, 1987, 17(4):49.
- [10] 邓志威, 薛文斌. 铝合金表面微弧氧化技术[J]. 材料保护, 1996, 29(2):15.
- [11] Tran Bao Van, Brun S D Write G P. Anodic spark reaction products in aluminum, tungstate and silicate [J]. Bulletin America society, 1977, 56(6):563.
- [12] Vijn A K. Mechanism of Anodic Spark Desposition [J]. Corros Sci, 1971(11):411.
- [13] Yahaln J. Proc shmp ox - Electrolyte Interfaces (Edited by Alnitt R. S) [J]. The Journal Electrochem, Inc. 1973 (10):503.
- [14] Ikonopisov S. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge [J]. Electrochem Acta, 1977 (22):1077.
- [15] 刘文亮. 铝合金在不同溶液中的微弧氧化膜层性能研究 [J]. 电镀与装饰, 1999, 9(4):21.
- [16] S V Gnedekov, O A Khrisanfova. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum [J]. Surface and coatings technology, 2001(145):146.
- [17] 薛文斌, 邓志威, 来永春. LY12 铝合金微弧氧化的尺寸变化规律 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 3(7):140.
- [18] 贺子凯, 唐培松. 不同基体材料微弧氧化生成陶瓷膜的研究 [J]. 材料保护, 2002, 4(35):31.
- [19] 张欣宇, 方明, 吕江川. 电解液参数对铝合金微弧氧化的影响 [J]. 材料保护, 2002, 8(35):39.
- [20] 徐勇. 国内铝和铝合金微弧氧化技术研究动态 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 4(24):154.
- [21] 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, 6(28):153.
- [22] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建. 镁合金微弧氧化陶瓷层耐腐蚀性的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 5(22):300.
- [23] A V Apelfeld, O V Bepalova. Application of the particle backscattering methods for the study of new oxide protective coatings at the surface of Al and Mg alloys [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000(161):553.
- [24] G Sundararajan, L Rama Krishna. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology [J]. Surface and Coatings Technology, 2003(167):269.
- [25] Wenbin Xue, Chao Wang. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti - 6Al - 4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution [J]. Materials Letters 2002(52):435.
- [26] 黄平, 徐可为, 慈勇. 钛合金表面微弧氧化膜的特点及成膜分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 4(32):272.
- [27] 赵树萍. 钛及其合金微弧氧化镀层的形成及性质 [J]. 钛工业进展, 2002(3):5.