

文章编号: 1001-3849(2005)03-0024-05

微弧氧化技术的研究现状

侯亚丽, 刘忠德

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 微弧氧化技术是一种直接在有色金属表面原位生长陶瓷膜的新技术。详细介绍了微弧氧化技术的发展历史和研究现状,微弧氧化的基本原理、基本工艺过程以及膜层的性能特点,并对这种陶瓷膜层的应用予以展望。

关键词: 微弧氧化; 陶瓷膜层; 有色金属

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A

Research Status of Micro-arc Oxidation Technique

HOU Ya-li, LIU Zhong-de

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract Micro-arc oxidation is a new technique, which can in-situ form ceramic coatings on the surface of some non-ferrous metals. The development history and the research status of micro-arc oxidation technique, the basic principle and producing process of micro-arc oxidation and structure and properties of the ceramic coatings were reviewed. Finally, the applications of this kind of ceramic coatings were prospected.

Keywords micro-arc oxidation; ceramic coating; non-ferrous metal

引言

随着现代工业及科学技术的发展,陶瓷材料以其特有的性能、丰富的资源优势成为继金属材料、高分子材料之后又一重要的工程材料。由于整体陶瓷材料的脆性大,可加工性差,一直束缚其广泛应用。在金属及合金表面实施陶瓷化涂层,可以在保证原金属材料使用性能的前提下用廉价的金属材料取代贵金属及合金,同时可以赋予原金属材料一些其它表面技术所无法得到的特殊性能,拓宽其适用范围,而且用可加工材料作为基础进行表面陶瓷化处理,能够提高陶瓷材料的可加工性^[1]。所以为了提高材料的综合性能,人们常常采用表面改性的方法,等离子微弧氧化技术便是一种在金属材料表面进行陶瓷

化改性处理的新方法。

1 微弧氧化技术

微弧氧化(MAO)又称阳极火花沉积(ASD)等离子体氧化(MPO)或火花放电阳极氧化(ANOF),还有人称为等离子增强电化学表面陶瓷化(PECC),是一种在有色金属(Al、Ti、Ta、Mg等)及其合金表面原位生长陶瓷层的新技术^[1-7]。微弧氧化的基本原理是使工作电压突破传统的阳极氧化的工作电压范围(法拉第区),进入高电压放电区,在电极上发生微弧等离子放电条件下,在基本材料(电极)上原位生成氧化膜。微弧氧化过程是许多基本过程的总和,这些过程伴随着热化学反应、电化学反应以及导电电极之间的物质输送等复杂现象。微弧氧

收稿日期: 2004-07-10

作者简介: 侯亚丽(1980-),女,江苏常州人,江苏大学材料科学与工程学院研究生。

化成膜机理,或者说成膜的热力学与动力学规律,至今仍不太清楚。

1.1 微弧氧化技术的发展历史

早在 20 世纪之前, Sluginov 就已经发现当金属浸入电解液中通电后,会产生火花放电的现象^[8]。20 世纪 30 年代初期, Gunterschulze 和 Betz 第一次报道了在高电场下浸在液体里的金属表面出现火花放电的现象,火花对氧化膜具有破坏作用。后来研究发现,利用此现象也可制成氧化膜,并最初应用在镁合金的防腐上,直到现在镁合金火花放电阳极氧化技术仍然在研究和开发之中^[9]。大约从 20 世纪 70 年代开始,美国、德国、前苏联都开始研究此技术。美国的伊利诺大学和德国的卡尔马克思工业大学等单位用直流或单相脉冲电源模式研究了 Al-Ti 等贵金属火花放电沉积膜,并分别命名为阳极火花沉积(ASD)^[10,11]和火花放电阳极氧化(ANOF)^[12,13]。俄罗斯无机化学研究所的研究人员 1977 年发表了一篇论文,开始了此项技术的研究。他们采用交流电源模式,使用的电压比火花放电阳极氧化高,并称之为微弧氧化(MAO)。从文献上看,美国、德国、前苏联三国基本上各自独立地发展这项技术,相互之间文献引用很少。进入 20 世纪 90 年代,美、德、俄、日等国都加快了该项技术的研究开发工作,论文数量增长得较快^[9]。该技术已引起许多研究者的关注,正成为国际材料科学研究的热点之一。在世界范围内,各种电源模式同时并存,但是研究表明,使用交流电源在铝合金的表面生长的陶瓷氧化膜性能比直流电源高得多,因此交流模式是微弧氧化技术的重要发展方向^[9]。

1.2 微弧氧化技术的研究现状

世界上从事微弧氧化研究的国家主要有俄罗斯、美国、日本、德国等,其中以俄罗斯投入最大。俄罗斯在机理研究上提出了自己一整套完整的理论,并且已成功地应用于许多工业领域,如航空、纺织、石油、交通等许多部门^[14]。在 90 年代,俄罗斯在研究规模和水平上曾经一度占据优势。目前,俄罗斯除了基础研究和应用开发外,已开始进行技术转让和设备输出。美、日、德国国家的参与不仅扩大了该技术在国际上的影响,同时也促进了微弧氧化技术的工艺类型多样化、处理对象种类的增多以及应用领域的扩大。

进吸收俄罗斯技术的基础上,目前已从酝酿与探索阶段进入到深入研究与应用开发阶段,某些研究成果已达到或接近国际最好水平。而研究单位也从最初的几家发展到几十家,多数单位通过引进或自主开发拥有了自己微弧氧化专用设备。国内研究此技术的单位主要有北京师范大学、哈尔滨环亚微弧技术有限公司、北京航空材料研究院等。其中北京师范大学低能核物理研究所在这方面的研究工作较为系统,他们对铝合金微弧氧化陶瓷层的制备过程、能量交换、膜的形貌结构以及应用等都做了有益的探讨^[4~7]。哈尔滨环亚微弧技术有限公司已经由试验掌握阶段转向小批试生产,并已建成一条半自动化生产线^[1]。哈尔滨工业大学材料科学与工程学院用等离子增强电化学表面处理技术对铝合金表面进行陶瓷化处理,对生成的陶瓷膜层进行研究,分析了其成膜过程和机理。燕山大学材料化工学院等单位用低碳钢表面热浸镀 Al-Si 合金后进行微弧氧化的方法获得复合膜层,该膜层具有耐热、耐磨性,提高了钢的耐蚀性,为钢材及微弧氧化技术的应用开拓了广阔的前景。此外,湖南大学化工学院、北京矿冶研究总院、青岛科技大学等单位也对该技术进行了一定的研究,但有关陶瓷膜的性能研究并不多。

国外研究水平整体高于国内,但都没有进入大规模的工业应用阶段,要深入了解并掌握该技术,进一步扩大其应用领域,还需对微弧氧化的形成机理以及氧化膜的性能作进一步研究。随着人们对微弧氧化技术的不断探索和研究以及该技术日益表现出的独特优点,微弧氧化技术在表面技术领域将会倍加受到重视,并在实际中得到更广泛的推广和应用。

2 微弧氧化的基本工艺过程

将 Al-Mg-Ti 等有色金属样品放入电解质溶液中通电后,金属表面立即生成很薄的一层金属氧化物绝缘膜。形成完整的绝缘膜是进行微弧氧化处理的必要条件。当在样品上施加的电压超过某一临界值时,这层绝缘膜上某些薄弱环节被击穿,发生微弧放电现象,浸在溶液里的样品表面上可以看到无数个游动的弧点或火花。因为击穿总是在氧化膜相对薄弱部位发生,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区域,因此最终形成的氧化膜是均匀的^[9]。每个电弧存在的时间很短,但等离子放电区瞬间温度很高,

我国从 20 世纪 90 年代开始关注此技术,在引

Van^[10]认为其温度超过 2 000 K, Krysmann^[12,13]计算出温度可达 8 000K。在此区域内金属及其氧化物熔化,使氧化物发生结构变化。微弧氧化不同于常规的阳极氧化技术,它在工作中使用较高的电压,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^[4]。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,陶瓷氧化膜的形成过程非常复杂,至今还没有一个合理的模型全面描述陶瓷膜的形成。

研究发现,微弧氧化过程可分为四个阶段^[2,4]。在电压达到临界击穿电压之前几分钟内属于普通阳极氧化阶段,表面生成一层很薄的绝缘氧化膜;当电压达到临界击穿电压时,氧化膜被击穿,试样表面出现无数细小的白色火花,此为火花放电阶段;随着外加电压和膜厚的增加,表面出现移动的较大红色弧点,同时也存在大量细小白色火花,此时进入微弧阶段;停止加压一段时间后红色弧斑开始减弱直到完全消失,这是最后一个阶段。但有时跳动的弧点逐渐变得稀疏,开始出现少数更大的红色弧点,这些弧点

不再移动,而是停在某一部位连续放电,并发出尖锐的爆鸣声,同时仍可观察到大量白色火花,此时进入弧光放电阶段,这种连续放电的弧点对膜破坏较大,在膜表面形成大坑,损坏陶瓷膜的整体性能。因此,应通过改变实验条件尽量避免它出现。微弧氧化过程中,火花、微弧均属微区弧光放电现象,放电区域处于等离子状态。

3 微弧氧化的特点

3.1 微弧氧化的工艺特点

微弧氧化是从阳极氧化发展而来的,但在工艺上微弧氧化具有许多阳极氧化所不具备的优点。微弧氧化装置较简单,电解液大多为碱性,对环境污染小。溶液温度可变化范围较宽。微弧氧化的工艺流程较简单且处理效率高,对材料的适用性宽。两种技术的工艺特点比较见表 1。但是,微弧氧化工艺仍存在一些不足之处,如生产过程中能耗较大,电解液冷却困难,生产过程有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。

表 1 微弧氧化和阳极氧化工艺特点比较

工 艺	微 弧 氧 化	阳 极 氧 化
电压、电流	高电压、强电流	低电压、电流密度小
工艺流程	去油→微弧氧化	碱洗→酸洗→机械性清理→阳极氧化→封孔
溶液性质	碱性	酸性
工作温度	常温	低温
处理效率	高	低
对材料适应性	宽(适用于 Al、Mg、Ti 等多种金属及其合金)	窄

3.2 微弧氧化陶瓷膜的性能特点

研究表明^[15-17],微弧氧化陶瓷膜具有卓越的性能特点。该膜层硬度、耐磨性、耐腐蚀性等与阳极氧化相比都有了较大的提高。两种方法生成的膜层性能比较如表 2 所示。

4 微弧氧化技术的应用

通过微弧氧化工艺方法获得的膜层与基体结合紧密,为原位生长膜层,厚度最多可达几百 μm,显微硬度可超过 300 HV,绝缘电阻大于 100 MΩ^[4]。极大改善了 Al、Mg、Ti 等有色金属及其合金的耐蚀性、耐磨性、抗冲击性和绝缘性,可以在很大程度上扩大上述金属的应用领域^[5,18-20]。所以微弧氧化技

术在航空、民用、涂层、装饰等领域都有广阔的应用前景。

不同的膜层,其应用领域也不相同。根据膜层的特点,可将微弧氧化陶瓷膜层分类^[21],具体的分类及应用领域如表 3 所示。

5 展 望

国内外许多文献都报道了这种陶瓷膜的应用,并对其可能的应用前景予以了展望^[22,23]。目前,微弧氧化技术在国内外都还没有进入大规模的工业应用阶段,但该技术生成陶瓷膜的特点决定了其特别适用于高速运动且耐磨、耐腐蚀性能要求高的零部件处理。如对发动机活塞(铸造高硅铝合金材料)进

表 2 铝合金微弧氧化膜与阳极氧化膜的性能比较^[9,23]

性 能	微 弧 氧 化 膜	硬 质 阳 极 氧 化 膜
最大厚度 μm	200~ 300	50~ 80
显微硬度 /HV	1 500~ 2 500	400~ 600 ¹⁾
击穿电压 /V	约 2 000	较低
膜均匀性	内外表面均匀	较低易产生“尖边”缺陷
孔隙率 /%	0~ 40	> 40
柔韧性	韧性好	膜较脆
耐腐蚀性	好	一般
耐磨性	好	差
粗糙度	较小	一般
抗热振性	好	好
抗热冲击性	好	差
1) 在铝合金上可达 400~ 600 HV,在纯铝上可达 1 500 HV.		

表 3 微弧氧化陶瓷膜层的应用领域

微 弧 氧 化 膜 层	应 用 领 域	应 用 举 例
腐蚀防护膜层	化学设备、建筑、泵部件	阀门
耐磨膜层	纺织机械、发动机部件、管道	纺杯、压掌、滚筒、轴
电防护膜层	电子、化工设备、能源工业	电容器线圈
装饰膜层	仪器仪表、土木工程	电熨斗
光学膜层	精密仪器	显微镜零部件
功能性膜层	催化、医疗设备、医用材料	Ti合金人工关节

行微弧氧化处理,极大地提高了活塞的硬度和耐磨性,改善了活塞表面磨损严重的状况^[15];又如在石油工业管道工程中,用微弧氧化处理的闸阀挡板,具有良好的抗硫化氢介质的腐蚀性,其使用寿命可增加几倍;在机器制造业中,微弧氧化涂层可应用于真空无油泵和涡轮泵的高速旋转零部件^[14];对于承片台类零件进行微弧氧化处理后,完全可以满足产品高速运动部件质量轻,表面硬度高的使用要求。微弧氧化本身也具有很多优点,如工艺简单、不引入有毒物,符合当今清洁工艺发展的要求,处理零件能力强,特别是对异型零件、孔洞、焊缝的可加工能力强于其它表面陶瓷化工艺。微弧氧化陶瓷膜具备了阳极氧化膜和陶瓷喷涂层两者的优点,可以部分地替代它们的产品。目前国内已经开始进入耐磨和装饰膜层的应用阶段^[21],但微弧氧化处理后的工件表面色泽不均匀,加工的成本仍有些偏高,要想进一步扩

展其应用领域,还需要对原理及陶瓷膜做进一步的研究

参考文献:

- [1] 左洪波,孔庆山,尚久琦,等.离子体增强电化学表面陶瓷化技术[J].材料保护,1995,28(7):21-22.
- [2] 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.
- [3] 孔庆山.等离子体增强的电化学表面陶瓷化工艺技术(PECC技术)[J].材料工程,1996,(4):11-13.
- [4] 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,(4):3-6.
- [5] 薛文斌,邓志威,来永春,等.铝合金微弧氧化过程中能量转化的实验研究[J].表面技术,1997,26(3):21-23.
- [6] 薛文斌,邓志威,来永春,等.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.

- [7] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 镁合金微等离子体氧化膜的特性 [J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 89-172.
- [8] Sluginov N P. Electric discharges in water [J]. J Russ Phys Chem Soc, 1980, 12(12): 193.
- [9] 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.
- [10] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anode spark deposition [J]. Am Ceram Soc Bull, 1977, 56(6): 563-566.
- [11] Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramics coatings by anodic spark deposition [J]. Mater Manuf Process, 1991, 6(1): 87-115.
- [12] Krysmann W, Kurze P, Dittrich H G. Process characteristics and parameters of oxidation by spark discharge (ANOF) [J]. Cryst Res Technol, 1984, 19(7): 973-979.
- [13] Kurze P, Krysmann W, Schreckenbach J, et al. Colored ANOF layers on aluminum [J]. Cryst Res Technol, 1987, 22(1): 53-58.
- [14] 宋希剑, 秦东. 微弧氧化涂层性质及应用 [A]. 中国材料研究会. 材料研究与应用新进展 [C]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 584-587.
- [15] 宋希剑, 秦东. 铸造高硅铝合金表面微弧氧化陶瓷层的耐磨性 [J]. 材料保护, 2000, 33(4): 51-52.
- [16] 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.
- [17] 熊仁章, 盛磊, 郭洪光. 铝合金微弧氧化陶瓷层的性能研究 [J]. 材料保护, 2000, 33(7): 13-14.
- [18] Yerokhin A L, Voerodin A A. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purpose on Al alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 110 140-146.
- [19] Voevodin A A, Yerokhin A L. Characterization of wear protective Al-Si-O coating formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86-87 516-521.
- [20] Nie X, Leyand A. Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on Al alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119 1055-1060.
- [21] 刘凤岭, 骆更新, 毛利信. 微弧氧化与材料表面陶瓷化 [J]. 材料保护, 1998, 31(3): 22-24.
- [22] Kurze P, Krysmann W, Schneider H G. Application fields of ANOF layers and composites [J]. Cryst Res Technol, 1986, 21(12): 1603-1609.
- [23] 旷亚非, 许岩, 李国希. 铝及其合金材料表面处理研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2000, 22(1): 16-19.

常州市恒泰化工制造有限公司

常州市恒泰化工制造有限公司二十多年来专业从事电镀挂具耐酸碱绝缘涂料、电镀挂具研究、开发、设计与制造。本公司一直与化工部涂料研究院及江苏石油化学学院等院校挂钩, 不断改进和提高产品质量。本公司凭借雄厚的技术实力, 过硬的产品质量, 完善的服务体系, 赢得了国内外客户的信赖与支持。

本公司主要产品:

1. 自干型 PVC 耐酸碱绝缘挂具涂料; 该产品操作简单、使用方便、价廉物美。同时可用于局部电镀的遮盖。
2. 518A 绿勾胶; 该胶耐强酸、强碱、耐高温,

涂膜厚、弹性好, 使用寿命长, 质量可与进口同类产品相媲美, 但价格仅为为其一半。

3. 电镀挂具制作: 本公司凭借先进的技术和工艺, 专业生产各类电镀挂具。并代用户设计和制造各类电镀挂具, 同时提供来料加工及浸胶烘烤服务。铝合金轮毂挂具、塑料电镀挂具的制作更是本公司一大特色。

4. 为用户提供各种钛制品的制作与设计。
5. 为用户提供热熔粉末型及耐高温粉末涂料。
6. 为用户提供电镀前处理剂——除蜡水。

公司地址: 常州市新北区西夏墅镇
电 话: 0519-3431226 (0)13706116423
http://www.htci.net
开户银行: 常州市农行西夏墅办事处
联系人: 周定方

邮 编: 213135
传 真: 0519-3433226
E-mail: webmaster@htci.net
帐 号: 374-60590104 0007096