

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.06.005

# 基于 MAO 技术的阀金属功能膜层研究

庞留洋, 白新燕

(中国兵器豫西集团 红阳机电公司 河南 南召 474678)

**摘要:** 根据多年来对微弧氧化工艺技术的研究与生产实践,总结出了铝、镁等阀金属及其合金表面不同功能膜层的制作方法。分析、讨论了不同电解液、电参数、时间及添加剂对微弧氧化过程、陶瓷膜层表面形貌、结构和性能的影响,并对我国微弧氧化技术的现状和国外的差别进行了说明,指出了我们的不足和今后的研究方向。

**关键词:** 铝及铝合金; 镁及镁合金; 微弧氧化; 功能膜层; 电解液

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

## Study of the Valve Metal Functional Film Based on the Technology of MAO

PANG Liuyang, BAI Xinyan

(Henan Western Group of Military Company Nanzhao 474678, China)

**Abstract:** According to the research and practice to micro arc oxidation technology for many years. This paper summarizes the method of making the surface different functional film of aluminum, magnesium and their alloys. The influences of various electrolytes, electrical parameter, time and additives on the MAO process as well as the surface morphology, microstructure and properties of MAO ceramic coatings are discussed. The present situation of the technology of MAO in our country and the difference to the foreign country are explained, and the deficiency and the future research direction are pointed out.

**Keyword:** aluminium and alloy; magnesium and alloy; micro arc oxidation; functional film; electrolyte

### 引言

铝、镁等阀金属以其资源丰富、密度低、比强度高、导热性好、无磁性、电磁屏蔽性能强、易加工成型及回收利用等优点,在通讯、交通、航空、航天及兵器等领域应用愈加广泛,被誉为21世纪最具发展潜力的绿色工程材料。随着制造业的迅猛发展及国家可持续发展战略的实施,其应用领域不断扩展。但铝、镁等阀金属材料存在的易腐蚀、硬度低、不耐磨及强度差等缺陷成为制约其应用的瓶颈。

如能在其表面进行有效的改性处理弥补其不足之处并获得独特功能效果,其应用前景将更加广阔。

微弧氧化技术的出现为解决铝、镁材料上述缺陷提供了一个崭新的手段。它突破传统阳极氧化的法拉第限制,利用微等离子放电所产生的复杂电化学反应、等离子体化学及热化学反应在特定介质中于工件表面原位生成夹杂型氧化层的过程。利用该技术原理通过不同工艺配方及施工参数的合理匹配,可在铝、镁等阀金属及合金表面获得高硬度、耐磨性、耐蚀性、绝缘性、隔热性、生物相容性及不同

收稿日期: 2016-09-26

修回日期: 2016-12-05

色彩的装饰性效果的膜层,这种膜层的性能大大超过化学氧化、普通阳极氧化及硬质氧化工艺制取的膜层性能,且加工时间短、槽液成分简单、浓度低和几乎不含一类环保限制的污染成分,是目前极具研究、开发的绿色表面处理工艺技术,和国家倡导的相关产业政策及可持续发展战略相契合。

## 1 技术现状

微弧氧化技术,俄罗斯、德国等工业发达国家处于领先和垄断地位,已进入工业化应用阶段,但他们对其拥有的工艺配方、工艺参数和设备配置等均严加保密。我国自1997年“等离子体微弧氧化表面改性技术”列入国家863高科技项目以来,从俄罗斯引进技术并通过消化、吸收、创新,在许多方面取得突破。目前我国在该领域对基础研究如膜层的形成机理、成膜的动力学和热力学规律研究较少,对于电性和槽液成分的匹配规律研究较少,较多注重应用,有点“拿来主义”倾向,从总体看该技术在我国处于研究、开发和初步工业化应用推广阶段。

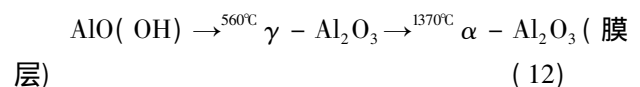
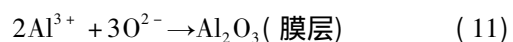
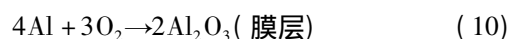
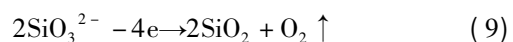
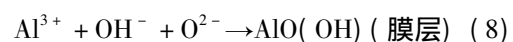
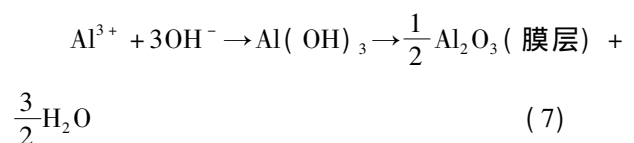
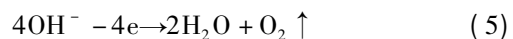
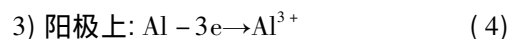
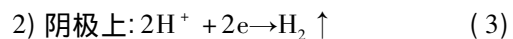
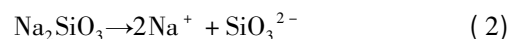
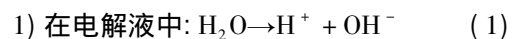
2004年,为满足武器装备科研开发的需要,我公司率先兴建了兵器行业首条大功率“铝、镁微弧氧化自动线”,为武器轻量化、选材多样化提供了重要手段。利用该线对铝、镁和钛等阀金属材料的微弧氧化成膜机理进行了研究、探讨,掌握了其中的一些规律,并对成膜过程中出现的许多现象提出了自己的独到见解;通过十余年的实验研究,研制出了多种具有不同功能的工艺配方与施工参数,在多种产品材料上试用取得良好效果。基于此于2005年申报的“微弧氧化技术应用”项目,被国家列为“火炬计划”推广项目<sup>[1]</sup>;2014年承担起草了中国兵器行业“弹箭用铝及铝合金微弧氧化膜层规范”和“弹箭用镁及镁合金微弧氧化膜层规范”两个行业标准,已于2016年发布、实施。该规范是国内首次公开发布,它的实施必将为该项技术的研究提供规范化保障并对该项工艺技术的应用、推广具有指导意义。

## 2 成膜机制

阀金属的成膜机理很复杂,目前有不同反应模型,各有千秋。其成膜机制为将铝、镁等阀金属材料置于特定的电介质中,通过特殊电源给工件施加

能量使其表面发生弧光,利用弧光放电增强并激发在阳极上的反应,从而使反应进入到等离子化学和电化学的综合反应过程,在这个过程中,当施加电压超过膜层孔洞两端内气体的临界击穿电压时,气体或膜层被击穿产生火花放电,形成瞬间高温区域使膜层薄弱区熔化,在其孔洞内发生复杂的等离子化学和电化学反应,槽液中的氧化性离子也参与反应生成混合型氧化物,由于电解液的激冷作用使熔融状态的氧化物沉积下来,堆积形成陶瓷层,由于氧离子不断向孔洞内迁移使得膜层增厚。整个过程通常分为四个阶段:初始阳极氧化阶段、微弧产生阶段、火花放电阶段及熄弧(或变弱)阶段,其膜层通常也由过渡层、致密层和疏松层组成,其反应机理目前还存在一些争议,在国内外还处于研究、开发及初步应用阶段。通常根据材料应用功能而选择不同的工艺配方、施工参数及膜厚等。

以铝合金在硅酸盐体系中成膜为例来说明。



电解液中还可添加一些可溶性盐和不溶性物质来调整膜层结构,提高膜层的致密性、耐腐蚀性、硬度、耐磨性及颜色等赋予膜层一些特殊性能。通常添加的诸如钨酸盐、钒酸盐、硼酸盐、铜盐或高锰酸盐等可溶性盐及碳化硅、石墨或二硫化钼等不溶性物质参与成膜反应。

微弧氧化技术的工艺流程很简单,这也是有别于其他工艺的一大优势。其工艺流程大致为:脱脂→热水洗→冷水洗→冷水洗→微弧氧化→冷水洗→封闭处理(根据不同需要)→热水洗→吹水→烘干。

### 3 不同功能的膜层研制

微弧氧化技术的一大优点就是能够通过调整电源输出方式、槽液配方及工艺参数即可获得耐蚀性好、硬度高、绝缘性佳、隔热耐烧蚀性强、生物相容性优良和不同色泽的装饰性膜层。但获得这些不同功能膜层的影响因素很多,经过这些年的研究、实验与生产积累的经验,膜层经检测与应用考验达到了预期目的,现介绍如下:

#### 3.1 耐蚀性膜层

这类膜层应具有一定的厚度且膜层完整、致密、孔隙率低且无烧蚀现象。从中性盐雾试验(GB10125中的NSS)看,未封闭的膜层按照(GB6461)判定,经240h可达9级以上,若进行不同封闭处理可达500h以上。影响膜层耐蚀性的因素很多,应按照如下要求进行。

##### 3.1.1 供电方式

1) 若采用纯直流电源,应采用先恒流后恒压的供电方式,根据需要预设某一电压上限,以防止电压升高幅度过大,造成放电激烈、膜层微孔大且易造成边缘烧蚀。

2) 若采用脉冲电源,其占空比控制在10%左右,或在设定工作频率的情况下设定脉宽,这样在其它工艺参数相同的条件下,放电能量小,冷却时间长,膜层放电微孔小使得膜层致密、光滑,其耐蚀性好。

##### 3.1.2 电流密度

放电能量正比于电流密度;试验表明,铝及其合金 $J_a$ 为 $2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ ;镁及其合金 $J_a$ 为 $1 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 为宜。

实验表明,硅酸盐体系中 $J_a$ 为 $3 \text{ A/dm}^2$ 耐蚀性最好。

##### 3.1.3 过电压

实验表明,铝及铝合金微弧氧化 $U$ 为120V左右为宜,镁及镁合金微弧氧化 $U$ 为80V左右为宜。

#### 3.1.4 电解液成分

1) 铝及铝合金微弧氧化采用硅酸盐、偏铝酸盐、磷酸盐体系及复配体系,在相同膜厚条件下其耐蚀性相差不多。实验表明,溶液中添加 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等能填充反应产生的气孔,从而提高膜层的耐蚀性;不同体系槽液的稳定性、起弧电压也有差别。

常用电解液组成为:硅酸盐体系 $3 \text{ g/L NaOH}$ , $5 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ , $1 \text{ g/L Na}_2\text{WO}_4$ , $1 \text{ g/L}$ 稳定剂;磷酸盐体系 $2 \text{ g/L NaOH}$ , $5 \text{ g/L (NaPO}_3)_6$ , $1.5 \text{ mL/L}$ 稳定剂;偏铝酸盐体系 $2 \text{ g/L NaOH}$ , $4 \text{ g/L NaAlO}_2$ , $3 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ , $2 \text{ g/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , $1 \text{ g/L}$ 改良剂<sup>[1]</sup>。

2) 镁合金微弧氧化电解液以硅酸盐体系为主,实验测试表明,该体系制得的膜层致密,耐盐雾试验较其它体系高出24h左右。其基础配方为: $4 \text{ g/L NaOH}$ , $6 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ , $2 \text{ g/L NaF}$ <sup>[2]</sup>。可添加 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/L Na}_2\text{WO}_4$ 细化晶粒,提高耐蚀性。

##### 3.1.4.1 槽液电导率的影响

电解液电导率控制在 $4 \sim 6 \text{ S/m}$ ,因为电导率大则起弧电压低,发弧不均匀造成膜层微孔大;太低则起弧电压高,易造成边缘烧蚀。从电解液的电导与起弧电压及膜厚的关系(图1)可知,获得所需膜层要兼顾三者间的关系。

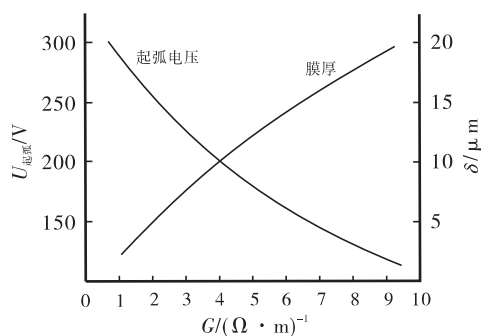


图1 溶液电导与起弧电压及膜厚的关系

##### 3.1.4.2 槽液温度

微弧氧化过程中槽液应有冷却和搅拌系统,控制电解液 $\theta$ 不高于 $45^\circ\text{C}$ 。

##### 3.1.5 膜层厚度

铝合金微弧氧化膜层厚度 $\delta$ 为 $12 \sim 18 \mu\text{m}$ ,镁合金微弧氧膜层厚度 $\delta$ 为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ ;以膜层微孔直径小、均匀致密为宜。膜厚与频率关系见图2。

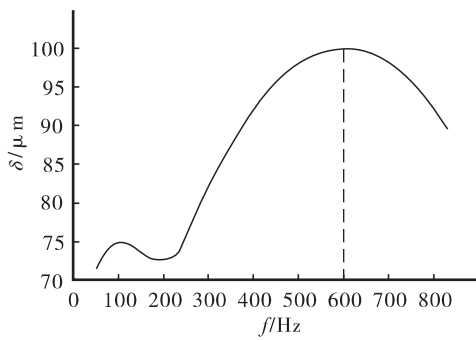


图2 膜厚与频率关系

### 3.2 耐磨及高硬度膜层

#### 3.2.1 电源

微弧氧化通常采用交流不对称脉冲电源,并使正半周的电流为负半周电流的1.5倍左右。一方面可增加冷却时间来抑制大弧放电倾向,另一方面负半周的阴极电流不仅可防止已生成的陶瓷膜转化成可溶物溶于电解液,还可使可溶物转化成陶瓷膜从而提高膜层硬度,通常使用时把疏松层磨去露出紧密层;若使用直流电源获得的膜层硬度和耐磨性要差些。交流不对称脉冲电源频率对膜层硬度影响很大,频率越高膜层的非晶态相越多且膜层致密性越好,铝合金通常选择600 Hz左右,见图3。其占空比控制在20%左右,这样意味着能量越高,陶瓷膜被击穿氧化的时间越长,给变相冷处理提供了时间;占空比太大则会造成膜层粗糙。

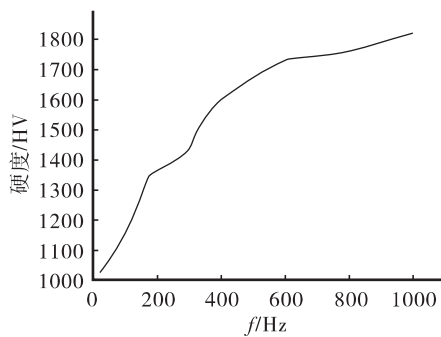


图3 硬度与频率关系

#### 3.2.2 电流密度

无论直流电源或交流脉冲电源,要保证铝合金材料的 $J_a$ 在 $15 \text{ A/dm}^2$ 左右,其相互关系如图4所示。镁合金材料 $J_a$ 3~5  $\text{A/dm}^2$ 为宜。对铝合金而言,一方面,大的电流则火花放电激烈,意味着作用在单位面积上的能量高,工件表面瞬间温度高有利

于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向高硬度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转化。另一方面电流密度大,膜厚增加快,使致密层冷却速度降低,也有利于高硬度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的富集;负向占空比控制在15%~30%为宜<sup>[3]</sup>,见图5。

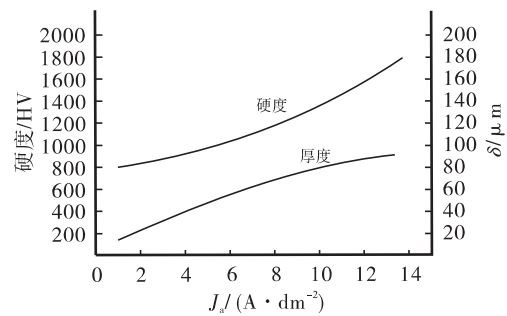


图4 电流密度与硬度、厚度的关系

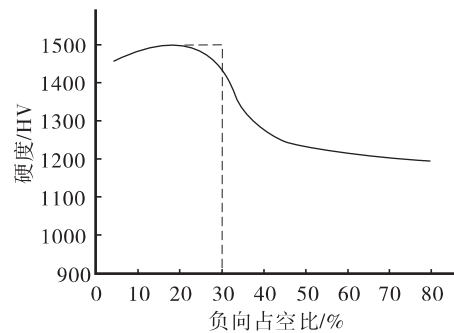


图5 硬度与占空比关系

#### 3.2.3 电解液浓度

对硅酸盐体系、磷酸盐体系来讲,溶液中各组分浓度要低些,使其起弧电压稍高;对偏铝酸盐体系其电解液浓度要稍高些,这有利于高硬度尖晶石 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 的形成;控制槽液 $\theta$ 不高于 $50^\circ\text{C}$ ,否则会造成边缘等局部烧蚀。

#### 3.2.4 添加物

微弧氧化过程中钨酸盐、钒酸盐及硼酸盐等盐类酸根离子参与等离子反应,细化膜层结构提高膜层硬度,通常在上述配方中添加 $2 \text{ g/L}$ 左右可提高膜层硬度15%;添加纳米级 $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等可提高膜层硬度20%左右。

#### 3.2.5 pH影响

对铝合金材料来讲,根据 $E\text{-pH}$ 图可知,控制槽液pH在7~9之间,此范围有利于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成,由于铝氧化物的两性超过此范围会造成溶解;对镁合金材料来讲,控制槽液pH在8~10之间为宜。

### 3.2.6 时间

对铝合金通常氧化  $t$  不低于 60 min, 检测表明, 微弧氧化 45 min 以后才有  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成; 对镁合金根据需要确定, 但  $t$  不低于 35 min。

### 3.3 耐磨、绝缘性膜层

通常硬度高的材料耐磨性好, 而微弧氧化技术是通过特殊的反应机理和膜层结构, 不仅能得到耐磨、减磨之膜层, 还可得到绝缘性极佳的膜层。

#### 3.3.1 电解反应

在硅酸盐体系电解液中通常加入钨酸盐、碳化硅等; 在偏磷酸盐体系电解液中, 用氧乙烷基酚非离子表面活性剂为乳化分散剂, 在聚四氟乙烯微粒上定向吸附, 增强聚四氟乙烯的阳极电泳倾向, 提高其在阳极工件上的共沉效率, 在微弧放电作用下和氧化物烧结在一起, 形成耐磨层<sup>[4]</sup>。通常情况下, 无论铝合金或镁合金材料在硅酸盐体系或偏磷酸盐体系及偏铝酸盐体系获得的微弧氧化膜层耐击穿电压都在 600 V 以上, 膜层经热水封闭后耐击穿电压会下降 100 V 左右。

#### 3.3.2 膜层后处理

利用微弧氧化膜层存在微孔的特点, 将工件加热至 120 °C 然后马上在其表面浸涂  $\text{MoS}_2$ 、聚氨酯聚四氟乙烯等固体润滑剂或液体石蜡来降低膜层的摩擦系数达到减磨之目的。

#### 3.3.3 电参数影响

为了获得既有较高硬度又有均匀微孔的膜层, 应选择脉冲电源。铝合金材料控制  $J_a$  在 8 ~ 10  $\text{A}/\text{dm}^2$ , 选取频率为 400 Hz。从图 4 可以看出, 随着  $J_a$  的增大, 硬度近乎成线性增长, 在此电流密度作用下, 一方面工件表面反应激烈、高温影响时间长有利于  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  向高硬度  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的转化, 同时膜层的快速增厚使得致密层冷却速度降低, 也有利于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在致密区的富集; 另一方面有利于密集微孔的形成<sup>[5]</sup>。

### 3.4 热稳定、隔热、耐烧蚀膜层

这类膜层多在武器装备的舱体、船尾、尾翼上应用。铝、镁及合金在硅酸盐体系或偏铝酸盐体系获得的微弧氧化膜层由不同的氧化物及非晶态化合物组成, 具有一定的热稳定性及隔热效果。要获得更好的隔热、耐烧蚀性能膜层要致密、厚度通常  $\delta$  不低于 50  $\mu\text{m}$ , 如果再添加氟锆酸盐则隔热性能会

再度提高。

#### 3.4.1 电解液

无论铝或镁材料其电解液多采用偏铝酸盐和硅酸盐混合体系, 且各组分含量按上限配制。添加 6 g/L 左右氟锆酸钾, 氟锆酸钾在碱性环境下水解成带负电的  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  胶团, 在电场的作用下向阳极工件迁移、吸附, 在瞬间高温、高压作用下沉积、脱水、烧结, 反应生成的  $\text{ZrO}_2$  抑制了其它晶态氧化物的生成并与其一起形成混合型隔热、耐烧蚀膜层, 测试表明 40  $\mu\text{m}$  的膜层经氧-火焰吹烧 25 s 膜层不破裂。

#### 3.4.2 电参数

试验对比表明, 采用不对称脉冲电源获得的膜层性能优于直流电源, 因为脉冲电源特有的“针尖效应”使微弧氧化的膜层表面微孔相互叠加, 并通过正、负脉冲幅度和幅宽的优化使膜层获得最佳性能。对铝合金材料其  $J_a$  控制在 6 ~ 8  $\text{A}/\text{dm}^2$ , 镁合金材料控制  $J_a$  在 2 ~ 4  $\text{A}/\text{dm}^2$ ; 选取频率  $f$  为 300 Hz; 占空比 30%。

### 3.5 生物相容性膜层

这类膜层多应用于医学领域。通常在镁、钛及合金生物医用材料上制取, 钛及钛合金本身具有比强度高、生物相容性和耐腐蚀性优良的性能, 是迄今为止骨骼及牙齿等硬组织最好的替代材料, 但它耐磨性较差, 易向肌体释放金属离子, 因而对钛合金表面改性以完善其生物学性能引起医学界的日益重视。镁合金的弹性模量与人体骨骼相近, 可避免应力干涉效应, 镁参与人体新陈代谢促进骨骼形成、愈合, 特别是镁在含  $\text{Cl}^-$  的体液环境中被腐蚀降解, 作为植入材料, 避免二次手术给患者带来经济损失和精神痛苦, 具有独特应用前景。但镁及合金在生理环境活性高、腐蚀速度高, 不能直接植入必须进行钝化处理, 以降低腐蚀速度。这两种材料均可通过添加含有钙、磷元素的药剂通过微弧氧化处理获得, 既有一定耐蚀性和机械强度又具有生物相容性的膜层, 再通过水热合成处理, 高温激活膜层中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  离子从膜层中渗出在特殊环境下生成羟基磷灰石从而改善材料的生物相容性。

#### 3.5.1 镁合金电解液工艺参数

镁合金材料微弧氧化电解液组成及操作条件,

5 g/L NaOH, 12 g/L  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 6 g/L  $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 5 g/L 细化剂, 5 mL/L  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ,  $f = 400 \text{ Hz}$ , 占空比 15%,  $J_a 2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 20 \text{ min}$ , 膜层  $\delta$  为 15  $\mu\text{m}$ 。

### 3.5.2 钛合金电解液工艺参数

钛合金微弧氧化电解液组成及操作条件: 3 ~ 6 g/L NaOH, 12 g/L  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 ~ 5 g/L  $(\text{NaPO}_3)_3$ , 6 ~ 12 g/L  $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 ~ 5 g/L 改良剂,  $f = 600 \text{ Hz}$ , 占空比 25%,  $J_a 5 \sim 6 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 25 \text{ min}$ , 膜层  $\delta 20 \mu\text{m}$  左右。

### 3.6 不同颜色的装饰性膜层

这类膜层多应用于建筑装饰行业。铝、镁合金通过阳极氧化后经染色、封闭、固色等多种工序可获得不同色彩,但微弧氧化技术通过调整配方及施工参数获得的膜层自带常见色彩,大大减少了工序节约了化工材料,减少了污染物排放且固色性好,但由于影响膜层颜色的因素很多,以下工艺配方在生产时应根据情况作适当调整。如果着重考虑颜色,微弧氧化后的膜层应进行适当的封闭处理,可进行 90  $^\circ\text{C}$  以上的热纯水封闭或常温硅酸锂液封闭处理。微弧氧化膜层色彩不如阳极氧化膜层染色、着色鲜映性好。

#### 3.6.1 铝及铝合金材料:

铝合金材料微弧氧化不同颜色膜层溶液组成及操作条件。

1) 白色膜层: 4 g/L NaOH, 5 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $J_a 4 \sim 6 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 15 \text{ min}$ ; 随着处理时间延长膜层颜色会变灰色。

2) 灰白色膜层: 4 g/L 偏铝酸钠, 3 g/L 柠檬酸钠, 2 g/L 氟化钠; 时间根据电流大小及槽液温度而定。

3) 紫色膜层: 3 g/L KOH, 4 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 4 g/L  $\text{NaAlO}_2$ , 3 g/L  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , pH 11 ~ 12,  $J_a 3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 20 \text{ min}$ ; 若添加 2 g/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 膜层颜色会变为浅绿色。

4) 黄色膜层: 3 g/L NaOH, 6 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 4 g/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 7 g/L  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 1 g/L  $\text{KMnO}_4$ ,  $J_a 3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 20 \sim 30 \text{ min}$ 。

5) 淡黄色膜层: 4 g/L  $\text{NaAlO}_2$ , 3 g/L  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 2 g/L 改良剂, 1 g/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 时间根据电流大小而定。

6) 浅紫色膜层: 4 g/L NaOH, 12 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 1.5 g/L 着色剂,  $J_a 3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 20 \text{ min}$ 。

7) 暗褐色膜层: 4 g/L  $\text{NaAlO}_2$ , 3 g/L  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 2 g/L 改良剂, 2 g/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 时间根据电流大小而定。随着时间或铁氰化钾质量浓度的增加膜层黑度会加深。

8) 棕黄色膜层: 4 g/L  $\text{NaAlO}_2$ , 3 g/L  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 2 g/L 改良剂, 1 g/L  $\text{KMnO}_4$ 。

9) 黑色膜层: 4 g/L NaOH, 10 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 4 g/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  或 4 g/L NaOH, 10 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 6 ~ 9 g/L  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 时间根据电流大小而定。将上述配方中  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  换成  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  情况相似, 添加钴盐也可获得类似效果。

#### 3.6.2 镁及镁合金材料

镁及镁合金材料微弧氧化不同颜色膜层溶液组成及操作条件。

1) 白色膜层: 2 ~ 3 g/L NaOH, 4 ~ 5 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $J_a 1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 15 \text{ min}$ ; 随着处理时间延长膜层颜色会变灰色。

2) 黄色膜层: 8 g/L  $\text{NaAlO}_2$ , 0.5 g/L  $\text{KMnO}_4$ ,  $t 15 \text{ min}$  随着处理时间延长膜层颜色会变为深褐色。

3) 褐黑色膜层: 4 g/L NaOH, 10 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 1 g/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 2 g/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  或少量铜盐<sup>[3]</sup>。随着电流与处理时间的变化膜层颜色会发生一系列变化。

4) 绿色膜层: 4 g/L NaOH, 5 g/L  $\text{NaAlO}_2$ , 0.5 g/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $J_a 1 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ , 时间以膜层颜色而定。

#### 3.6.3 钛及钛合金材料

钛及钛合金材料微弧氧化不同颜色膜层溶液组成及操作条件。

1) 灰黄膜层: 2 g/L NaOH, 5 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $J_a 1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ ,  $t 15 \text{ min}$  随着处理时间延长膜层颜色会变灰色。

2) 深黄色膜层: 4 g/L NaOH, 5 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 5 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 0.5 g/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $t 15 \text{ min}$ ,  $J_a 1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ , 随着处理时间延长膜层颜色会变为深灰色<sup>[3]</sup>。

3) 棕、褐色膜层: 2 g/L NaOH, 10 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 1 g/L  $\text{FeSO}_4$ , 钒酸盐少许,  $J_a 1 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ , 时间视膜层颜色而定; 若采用直流电源则应采用恒流方式。

(下转第 33 页)

和0303标牌又继续进行湿热试验,试验中发现漆层自发脱落。说明标牌表面的涂层是在高低温试验后,附着力下降,高低温试验产生的亮斑应为漆层起泡现象。

为验证涂层失效原因,取未刻字的平面着色标牌,按国军标要求进行一个循环的高低温试验,结果未发现表面出现亮斑或脱落现象,通过附着力测试,该标牌表面清漆层附着力为2级,附着力有所下降,但未失效。根据两次试验的结果,初步认为刻字过程对标牌造成很大影响,分析原因,是因为刻字后破坏了表面的清漆,漆面出现裂纹。也不排除在刻字过程中,机械润滑剂、油污等有机物对平面着色层造成污染和损害,导致高低温试验后骨胶变质,影响了性能。刻字部位是涂层的薄弱环节,易渗透水汽,加速涂层的脱落。针对该问题,通过刻字后增加罩光的方式,对受损涂层加以修补,来提高产品质量,但该方法也增加了操作工序和物料损耗,增加了成本。

### 3 总结

1) 激光标刻法制作标牌具备以下优势:工序少,减少了操作人员的数量和用人成本;合格率高,制作成本只有平面着色的四分之一;在外观和稳定性等方面均优于平面着色法制作标牌的

工艺;不需使用大量的化学试剂,污染少;可标刻二维码标识。它是种新兴的、先进的、环保的工艺技术,将引领是表面加工技术向更高的领域迈进。

2) 激光标刻法制作标牌后表面喷涂聚氨酯清漆,可以通过高低温、湿热、盐雾和霉菌试验的综合试验,环境适应性和耐蚀性好,性能稳定,适用于航空产品的标牌制作上。

### 参考文献

- [1] 路长厚. 金属标牌种压印凹凸字符质量的在线检测研究[J]. 机械工程学报, 2005, 41(2): 87-91.
- [2] 梁建宏. 氯化钠在铝标牌制作中的应用[J]. 丝网印刷, 1994, (2): 21-22.
- [3] 黄仁瑜. 电铸标牌[J]. 印刷工业, 2004, (7): 30-31.
- [4] 曹友元. 铝氧化标牌面板制作工艺[J]. 丝网印刷, 2000, 84(4): 14-15.
- [5] 李国胜. 不锈钢标牌制作浅谈[J]. 网印工业, 2010, (11): 10-12.
- [6] 朱刘. 新型光致抗蚀剂在不锈钢标牌制作中的应用[J]. 丝网印刷, 1999, (3): 32-33.
- [7] 赵庶忠. 电泳工艺在标牌制作中的应用[J]. 网印工业, 2005, (1): 27-30.
- [8] 王菲. 超大幅面全固态 Nd: YAG 激光打标机的研制[J]. 长春理工大学学报, 2008, 31(4): 67-70.

(上接第22页)

### 4 结语

利用微弧氧化技术可在铝、镁等有色金属及合金上制取具有不同功能与用途的类陶瓷膜层,这种膜层与材料基体属冶金结合,且具有一定的韧性,隔热、耐磨、绝缘效果佳,耐蚀性强,硬度高,且能够实现不同色彩的装饰效果。

微弧氧化工艺流程简便、槽液成分简单、药剂易于获得,废水处理简易,属国家倡导的清洁生产、环境友好型工艺技术,更为重要的是它赋予这些有色金属材料新的功能,极大地拓展了其应用空间,对武器装备轻量化也具有重要意义。但该工艺技术存在能耗高,槽液稳定性差,工件易烧蚀,膜层染色

困难,颜色品种不丰富等弊端有待克服。

### 参考文献

- [1] 庞留洋. 铝合金微弧氧化技术在军品零部件上的应用[J]. 新技术新工艺, 2009, (2): 30-32.
- [2] 张璇. 镁合金微弧氧化电解液组成对膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(4): 19-20.
- [3] 庞留洋. 浅谈铝、镁及合金陶瓷膜的制备[J]. 涂装与电镀, 2008, (4): 38-40.
- [4] 宣天鹏. 表面工程技术的设计与选择[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 213-216.
- [5] 王虹斌, 方志刚, 蒋百灵. 微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 112-123.