

# 微弧氧化材料表面陶瓷化机理的探讨

邓志威 来永春 薛文彬 陈如意 宋红卫

(北京师范大学低能核物理所, 北京市辐射中心 北京 100875)

**摘 要** 根据大量的实验结果总结了微弧氧化过程中的一些规律. 并对铝合金微弧氧化表面陶瓷氧化层形成的机理进行了探讨.

**关键词** 微弧氧化 表面陶瓷化 耐磨

**分类号** TG172.453

## 1 引言

微弧氧化是一种在高电压、大电流下对金属材料进行表面处理的技术. 由于采用了较高的电压(大于250 V), 在微弧氧化处理过程中, 可在样品材料表面观察到光斑(弧光)现象. 光斑十分细小, 密度很大, 且无固定位置. 这种细小的光斑意味着在样品材料表面形成了大量的等离子体微区. 在微区内瞬间温度可达2500℃以上, 压力可达数百个大气压, 为上面提到的一系列化学、物理反应的进行创造了条件. 利用这一环境可在材料表面生成具有一定厚度、致密的陶瓷氧化层, 可用来改善材料自身的防腐、耐磨和电绝缘等特性.

微弧氧化是在阳极氧化基础上发展起来的一种材料表面处理方法. 但应该指出, 这一技术绝不是阳极氧化的简单改进, 无论是从机理上还是从效果上讲, 两种方法之间都存在着明显的差异. 近年来, 各国科学工作者根据自己对微弧氧化的理解和各自的需要, 提出了多种不同的微弧氧化方法<sup>[1~6]</sup>. 这些方法除具有微弧现象这一共同特征外, 存在着很大的差异, 甚至在命名上都无法统一. 这表明, 对可产生微区弧光条件下陶瓷层形成机理还缺乏共识.

## 2 实验结果与规律的探讨

微弧氧化的过程十分复杂, 给机理研究造成了很大的困难. 国际上等离子体微弧氧

化机理研究报道不少, 但多侧重于方法研究和结果的分析. 近年来, 低能所对微弧氧化进行了研究和开发, 积累大量的实验数据<sup>[7]</sup>, 找出了一些基本规律, 并以此为依据对实验方法进行改进, 取得了很好的效果.

### 2.1 电流随氧化时间变化的规律

本实验以 LY12 铝合金为样品. 实验中, 高压是通过脉冲形式施加在样品上. 在脉冲高度保持不变的条件下, 观察电流变化规律, 发现了一些有趣的现象. 在不同的时间段内, 峰值电流( $I_p$ )变化规律存有差异(见图 1). 由

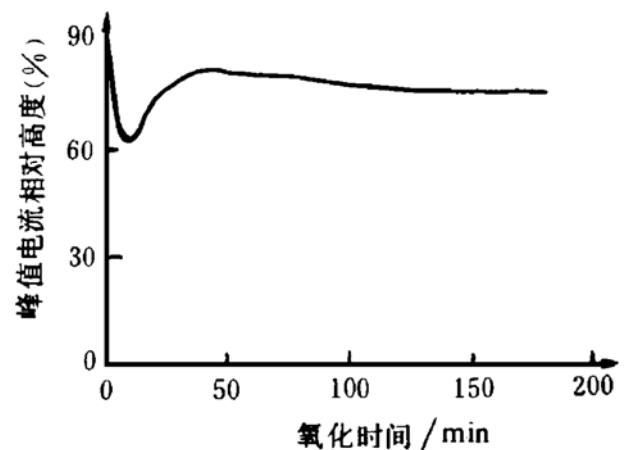


图1 峰值电流  $I_p$  随时间的变化曲线

图可见,  $I_p$  随( $t$ )的变化明显地分为三个阶段. 首先是初始氧化膜形成阶段,  $I_p$  迅速下降; 第二阶段为微弧的诱发阶段,  $I_p$  从最小值开始回生; 最后是平衡氧化阶段,  $I_p$  稳定中缓慢下降. 第一阶段是否能形成完整的绝缘氧化膜, 是微弧氧化成败的关键, 而诱发阶段微弧的性能(大小和数量)直接影响陶瓷氧化层的

质量. 这三个阶段之间存在着明显的转折点. 说明在微弧氧化过程中, 简单地采用单一的电压不一定合适, 应根据氧化过程中的不同阶段, 对工作电压进行调整. 这样即可以保证初始、诱发弧以及最后生成陶瓷氧化层的质量, 同时也可减少能耗. 该结论在以后的实验中得到了证实.

## 2.2 氧化过程中电解液内金属离子浓度的变化规律

LY12 铝合金除铝外还含 Si、Cu、Mn、Mg 等元素, 这些元素可在微弧氧化过程中进入电解液. 用 ICP-AES 分析方法对微弧氧化过程中定时提取的电解液样品进行 Al、Cu、Mn 离子浓度测定, 其结果为氧化层形成的机理研究提供了有用的信息. 测试结果表明(见图

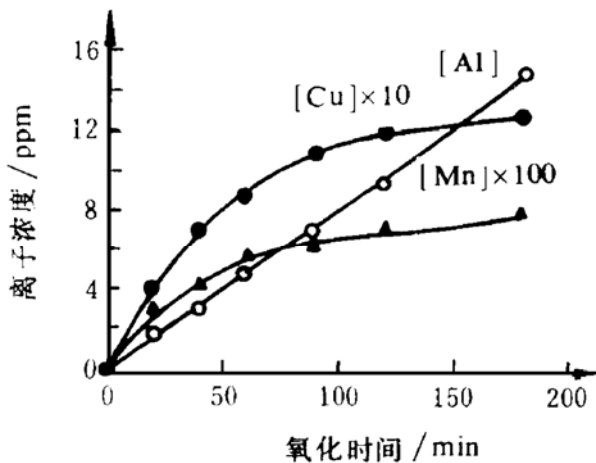


图2 Al、Cu、Mn 离子浓度随时间变化曲线

2), 电解液中 Al、Cu、Mn 离子的浓度均随氧化时间增加而增加, 但 Cu、Mn 离子浓度的变化规律却与 Al 不同. 根据结果可推导出 Cu、Mn 离子浓度( $C_{Cu}$ 、 $C_{Mn}$ )近似地与氧化时间  $t$  的平方根成正比 ( $C_{Cu} = a_{Cu} t^{1/2}$ ,  $C_{Mn} = a_{Mn} t^{1/2}$ ); 而 Al 浓度( $C_{Al}$ )则与时间  $t$  呈简单的直线关系 ( $C_{Al} = a_{Al} t$ ). 其中  $a$  为常数. 电解液中, Al 离子浓度的增加速度基本保持不变; 而 Cu、Mn 离子浓度在实验的初始阶段增加很快, 随后增加的速度有所下降.

在微弧氧化过程中作为基质的金属铝被氧化生成氧化物, 部分氧化物以三氧化二铝的形式滞留在材料表面形成氧化膜, 另一部

分以铝酸根的形式进入溶液. 在高压电场的作用下, 电化学沉积反应又可将部分铝酸根沉积在材料表面. 可见电解液中 Al 离子浓度增加的速度受阳极氧化、沉淀溶解平衡和电化学沉积等因素的控制. 金属铜、锰等的氧化物易于溶解, 因此在实验初始阶段铝合金材料表层的 Cu、Mn 等被氧化后直接进入溶液, 所以此时电解液中 Cu、Mn 离子的浓度增加较快. 随着时间的增加, 氧化向内层发展. 此时内层被氧化了的 Cu、Mn 等有一部分通过孔隙扩散还会进入溶液, 但由电化学沉积反应而生成的  $Al_2O_3$  沉积层加厚, 还有部分被滞留在新生层内. 由此造成电解液中 Cu、Mn 离子浓度增加速度的下降.

分析陶瓷层中 Al、Cu、Mn 含量的测试结果<sup>[8]</sup>也可做出相同的解释. 微弧氧化生成的陶瓷氧化层具有明显的三层结构, 即: 外部的疏松层、中间的致密层和内部的结合层. 在三种结构中, Cu、Mn 在致密层中含量最高, 在疏松层中最低. 可以认为疏松层主要由  $AlO_2^-$  经电化学沉积反应形成的, 而电解液中的 Cu、Mn 离子不直接参与该反应, 所以疏松层中 Cu、Mn 的含量较低. 同时该层的形成阻止了深层氧化后 Cu、Mn 离子进入溶液, 加上弧光放电引起的微区高温相变, 使 Al、Cu、Mn 等的氧化物形成完整陶瓷层(黑色的致密层), 也阻止了 Cu、Mn 向外扩散, 所以致密层中 Cu、Mn 含量较高.

## 2.3 陶瓷氧化层中 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 相深度分布规律

利用 X 射线衍射法(XRD)对 LY12 铝合金表面生成陶瓷氧化层(厚度为  $230 \mu m$ )不同深度的相结构进行分析. 分析谱图的结果显示,  $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$  相构成了陶瓷氧化层的主体. 其中  $\alpha$  相的含量由外向内逐步增加, 而  $\gamma$  相含量则不断减少(见图3). 在内层具有钢玉结构的  $\alpha-Al_2O_3$  含量高达 50% 以上, 并与  $\gamma-Al_2O_3$  有机结合在一起, 因而使氧化层具有很高的硬度.

$\alpha-Al_2O_3$  为  $Al_2O_3$  的稳定相, 熔点可以达

到2 050℃,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等氧化铝变体则为亚稳相, 在800~1 200℃加热,  $\gamma$ 相可转变为 $\alpha$ 相. 微弧氧化可以在材料表面形成大量、微小的等离子体高温区, 这确实为从无序的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和从 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 转变提供了条件. 如该过程存在, 由于比重的差异而造成的氧化物体积收缩, 必然要在陶瓷层上有所反应. 然而在高倍电子显微镜下观察这种迹象并不存在. 所以在微弧氧化过程中, 依次相变不是 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、或 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成的主要途经.

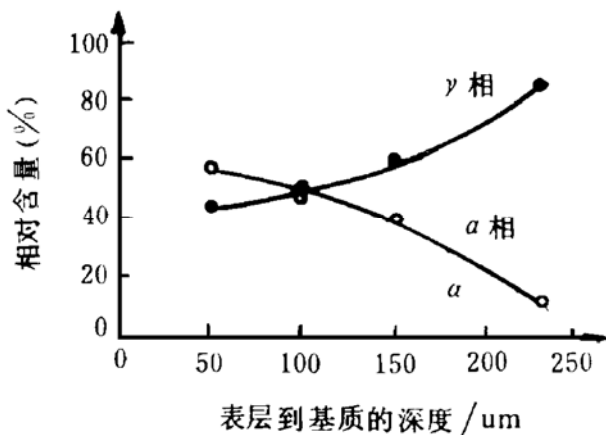


图3  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分布曲线

McPherson<sup>[9]</sup>研究热喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 亚稳相形成机理时发现, 液滴状熔融的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在较大过冷度下 $\gamma$ 相成核率大于 $\alpha$ 相成核率, 因此高冷却速率导致液滴凝固时易形成 $\gamma$ 相. 利用这一观点可对本实验结果做出更合理的解释. 在微弧氧化过程中, 每个火花熄灭瞬间内, 熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 迅速固化形成含有 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 结构的陶瓷氧化层. 外表层熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 直接同溶液接触冷却速率大, 有利于 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相的形成. 由外向内熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与溶液直接接触的几率减小, 冷却速率逐步下降. 所以, 陶瓷氧化层外表面 $\gamma$ 相的相对含量较高, 并由表向里逐渐下降.  $\alpha$ 相则正好相反, 其相对含量由表向里逐渐升高. 这一推理与前面实验结果完全一致. 尽管陶瓷氧化膜的形成过程

很复杂, 但最终组成陶瓷膜的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相主要从熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 凝固而来.

### 3 小 结

微弧氧化的产物是一种多孔状、与基质结合牢固、具有陶瓷特性的氧化物, 其物理、化学特性与微弧氧化处理时电参量的选择、电解液的配方以及样品自身的特性有关, 但与材料基质本身相比, 其耐磨、耐蚀、电绝缘等性能得到明显的改善. 与阳极氧化比较, 微弧氧化工艺简单<sup>[7]</sup>, 对环境污染小, 是一项理想的材料表面改性新技术.

### 参 考 文 献

- 1 Guenthrschulze A, Bets H. Electronic Conduction in Insulators at Extreme Field Strengths. *ibit* 1934, 91:196~210
- 2 邓舜扬. 铝的阳极氧化法的进展. *Materials Protwction*, 1990, 23(9):4~8
- 3 左洪波, 孔庆山, 尚文琦. 等离子体增强电化学表面陶瓷化技术. *材料保护*, 1995, 28(7):21~22
- 4 Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of Anodic Spark Deposition. *American Ceramic Society Bulletin*, 1977, 56(6):563~566
- 5 Mahyshev V. Micro-arc Oxidation, A New Method for Strengthening Aluminum Surfaces. *Matelloberfkarche*, 1995, 49(8):606~608
- 6 Rudnev V S, Gordienko P S. Dependence of the Coating Thickness on the Micro Oxidation (MAO) Potential. *Zashch Met*, 1993, 29(2):304~307
- 7 邓志威, 薛文彬, 汪新福等. 铝合金表面微弧氧化技术. *材料保护*, 1996, 29(2):15~16
- 8 来永意, 陈如意, 邓志威等. 微弧氧化技术及其应用. 第一届磨损腐蚀学术会论文集, 柳州, 1996, 196~198
- 9 McPherson R. Formation of Metastable Phases in Flame- and Plasma-prepared Alumina. *J Mater Sci*, 1973, 8:851~858

(下转第188页)

- 13 Zhang Yinfen, Pan Hongbin, Xie Liqing et al. The DL-alanine ESR Dosimeter in the Radiation Processing. *Radiat Phys Chem*, 1990, 35(4~6):783~788
- 14 Xie Liqing, Zhang Yinfen, Dai Jinxian et al. Uses of

Polymer-Film/ESR Dosimeters in Dosimetry of Ionizing Radiation. *Radiat Phys Chem*, 1993, 42(4~6):837~840

## Progress on Radiation Processing by Electron Beam

GU Hongchun GU Yongbao LAN Liqiao LI Fengmei LIU Xiaoguang  
QIAN Simin WANG Ying XIE Lichun ZHANG Yinfen

(*Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University,  
Beijing Radiation Center, Beijing 100875*)

**Abstract** The main recent progress on radiation processing by electron beam-electron irradiation modification on silicon power devices, radiation crosslinking of wires and cables by electron beam and dosimetry for radiation processing are described.

**Key Words** radiation processing electron beam irradiation modification radiation crosslinking dosimetry

(上接第195页)

## Formation Mechanism of Surface Ceramics on Aluminum Alloy with Micro Arc Oxidation

DENG Zhiwei LAI Yongchun XUE Wenbin  
CHEN Ruyi SONG Hongwei

(*Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University,  
Beijing Radiation Center, Beijing 100875*)

**Abstract** With micro-arc oxidation, a ceramic oxidizing layer with the fare thickness and the high density is formed on aluminum alloys. In the work, the formation mechanism of surface ceramics on aluminum alloys with micro-arc oxidation are suggested, based on the experimental data.

**Key Words** micro-arc oxidation surface ceramics wear-resistance