

微弧氧化工艺研究

高 成 徐晋勇 / 著

WEIHU YANGHUA
GONGYI YANJIU

附录 (910) 目录附录

附录一 参考文献

微弧氧化工艺研究

高成 徐晋勇 / 著

WEIHU YANGHUA
GONGYI YANJIU



电子科技大学出版社

University of Electronic Science and Technology of China Press

· 成都 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

微弧氧化工艺研究 / 高成, 徐晋勇著. — 成都:
电子科技大学出版社, 2018.3
ISBN 978-7-5647-5899-8

I. ①微… II. ①高… ②徐… III. ①金属表面处理
—研究 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 051518 号

微弧氧化工艺研究

高 成 徐晋勇 著

策划编辑 罗 雅

责任编辑 唐祖琴

出版发行 电子科技大学出版社

成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦九楼 邮编: 610051

主 页 www.uestcp.com.cn

服务电话 028-83203399

邮购电话 028-83201495

印 刷 成都市火炬印务有限公司

成品尺寸 185mm×260mm

印 张 12

字 数 308 千字

版 次 2018 年 3 月第一版

印 次 2018 年 3 月第一次印刷

书 号 ISBN 978-7-5647-5899-8

定 价 38.00 元

版权所有 侵权必究

前言

我国从 20 世纪 90 年代开始关注微弧氧化技术 (Micro arc oxidation, MAO), 在引进吸收俄罗斯技术的基础上, 国内的研究者对微弧氧化陶瓷膜的制备过程、能量交换、陶瓷膜的材料形态以及成膜机理、耐磨损性能和耐腐蚀性能等方面进行了大量的研究。这项技术在材料表面工程领域具有广泛的应用前景, 已成为国际材料科学研究领域的热点之一。

微弧氧化技术是一项高能量密度的材料加工方法, 又称为微等离子体氧化技术 (Micro-plasma oxidation, MPO)、阳极火花沉积技术 (Anodic spark deposition, ASD) 或等离子体增强电化学表面陶瓷化技术 (Plasma enhance electro-chemical surface ceramic coatings, PECC), 是通过控制相应的电参数和调整电解液体系, 利用微等离子体放电产生的瞬时高压作用, 并经过化学、电化学、等离子化学以及冶金等复杂反应的综合作用下, 在轻金属及其合金表面原位生长出陶瓷膜的一种表面处理技术。微弧氧化工艺的工作电压较高, 超出了阳极氧化的电压范围, 从而使阳极表面出现了微弧放电现象, 在反应过程中, 当施加的电压超过临界击穿电压时, 浸在电解液中的轻金属表面被击穿, 瞬间形成大量超高温微区 (103~104K), 导致表面膜层的薄弱部位被局部熔融甚至气化, 在放电通道内发生复杂的综合反应。当某一微区的弧光放电完成, 就会在其它相对薄弱的区域产生击穿, 所以陶瓷膜表面的宏观反应现象是大量游动的弧点。微弧放电使陶瓷膜内外兼顾生长, 一方面氧离子和电解液中的阴离子在微区强电场的作用下通过扩散向基体一侧渗透, 形成陶瓷膜内增长, 另一方面, 放电通道附近的氧化铝受微区放电火花作用而熔化, 与电解液成分一起被烧结, 然后熔融物质受放电通道内高压作用喷射到膜层表面, 在电解液的激冷作用下迅速凝固, 形成含有无数“火山口”微状的表面形貌, 其宏观效果是在膜层表面层层堆叠沉积, 使陶瓷膜向外增长。

本书相关研究是以镁、铝合金为制备基体, 通过单因素实验法和正交实验法综合优化电解液参数和电参数, 确定合适的微弧氧化制备工艺体系。结合 SEM、XRD 和 EDS 等材料检测分析手段, 研究微弧氧化膜显微形貌、微观组织、相结构和组成成分等。在陶瓷膜耐磨损性能、耐腐蚀性能、膜基结合性能等方面进行了应用研究, 为进一步推广镁、铝合金微弧氧化的应用提供试验和理论依据。

本书共分为 6 章。第 1 章为概述, 主要介绍了微弧氧化技术的基本原理、应用领域和国内外研究现状。第 2 章为试验设备与研究方法, 介绍了微弧氧化装置、陶瓷膜的制备方法、电解液的选取以及陶瓷膜的表征手段, 主要研究包括陶瓷膜的厚度、显微硬度、表面粗糙度、显微形貌的观测和成分分析、相结构分析、耐腐蚀性能、制备能耗、膜/基结合性能、复合膜层抗菌性能和耐摩擦耐磨损性能等。第 3 章为微弧氧化陶瓷膜的形成机制, 主要概述了陶瓷膜层的生长条件、陶瓷膜层表面的放电与击穿原理、液固界面的物理化学反应以及陶瓷膜层的凝固与相变过程。第 4 章为微弧氧化陶瓷膜的制备工艺研究, 重点研究在微弧氧化试验

过程中,电压、电流密度、脉冲数量、脉冲占空比和氧化时间对陶瓷膜性能的影响,以期建立电参数工艺体系对微弧氧化陶瓷膜生长特性和材料形态的关联性影响规律。另外,在微弧氧化电源模式和基体材料也起到重要的作用。第5章主要研究电解液成分对微弧氧化陶瓷膜性能的影响,通过正交试验优化设计,分析了电解液成分、浓度、温度、pH值和导电率等关键因素对陶瓷膜性能的影响规律。第6章为微弧氧化陶瓷膜力学性能的初步研究,主要包括基体和陶瓷膜的弹性模量和力学性能的研究方法、制备工艺对陶瓷膜力学性能的影响、陶瓷膜的滑动摩擦特性、陶瓷膜划痕剥落失效机理及抗划伤性研究、用划痕法表征膜/基结合性能及有限元模拟等部分内容。

高成

2018年3月

目 录

第1章 概 述	1
1.1 微弧氧化技术	1
参考文献	11
第2章 试验设备与研究方法	17
2.1 微弧氧化装置	17
2.2 陶瓷膜层的制备方法	17
2.3 试验材料及电解液的选取	17
2.4 陶瓷膜层的表征手段	20
2.5 陶瓷膜层的耐摩擦耐磨损性能测试	23
参考文献	24
第3章 微弧氧化陶瓷膜层的形成机制	25
3.1 陶瓷膜层的生长条件	25
3.2 陶瓷膜层表面的放电与击穿原理	26
3.3 液固界面的物理化学反应	30
3.4 陶瓷膜层的凝固与相变过程	30
参考文献	31
第4章 微弧氧化陶瓷膜层的工艺研究	33
4.1 电参数对微弧氧化陶瓷膜层性能的影响	33
4.2 较大面积试样的微弧氧化研究及应用	48
4.3 电极放置方式对微弧氧化放电特性的影响	57
4.4 变参数控制工艺的研究	71
参考文献	74
第5章 电解液成分对微弧氧化陶瓷膜层性能的影响	76
5.1 电解液成分浓度对陶瓷膜层性能的影响	76
5.2 不同电解液体系对材料工艺的影响	109
5.3 电解液成分正交试验优化设计	126
参考文献	132



第6章 微弧氧化陶瓷膜层力学性能的研究	137
6.1 基体和陶瓷膜层的力学性能	137
6.2 不同氧化电流密度和时间对陶瓷膜层/铝合金力学性能的研究	146
6.3 微弧氧化陶瓷膜层划痕剥落失效机理及抗划伤性研究	157
6.4 划痕法表征膜/基结合性能及有限元模拟	162
6.5 陶瓷膜层的滑动摩擦特性	173
参考文献	183

1.1 微弧氧化陶瓷膜层的制备	1.1
1.2 微弧氧化陶瓷膜层的性能	1.2
1.3 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.3
1.4 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.4
1.5 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.5
1.6 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.6
1.7 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.7
1.8 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.8
1.9 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.9
1.10 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.10
1.11 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.11
1.12 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.12
1.13 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.13
1.14 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.14
1.15 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.15
1.16 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.16
1.17 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.17
1.18 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.18
1.19 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.19
1.20 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.20
1.21 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.21
1.22 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.22
1.23 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.23
1.24 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.24
1.25 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.25
1.26 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.26
1.27 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.27
1.28 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.28
1.29 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.29
1.30 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.30
1.31 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.31
1.32 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.32
1.33 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.33
1.34 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.34
1.35 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.35
1.36 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.36
1.37 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.37
1.38 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.38
1.39 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.39
1.40 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.40
1.41 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.41
1.42 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.42
1.43 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.43
1.44 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.44
1.45 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.45
1.46 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.46
1.47 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.47
1.48 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.48
1.49 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.49
1.50 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.50
1.51 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.51
1.52 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.52
1.53 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.53
1.54 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.54
1.55 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.55
1.56 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.56
1.57 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.57
1.58 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.58
1.59 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.59
1.60 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.60
1.61 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.61
1.62 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.62
1.63 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.63
1.64 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.64
1.65 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.65
1.66 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.66
1.67 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.67
1.68 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.68
1.69 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.69
1.70 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.70
1.71 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.71
1.72 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.72
1.73 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.73
1.74 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.74
1.75 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.75
1.76 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.76
1.77 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.77
1.78 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.78
1.79 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.79
1.80 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.80
1.81 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.81
1.82 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.82
1.83 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.83
1.84 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.84
1.85 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.85
1.86 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.86
1.87 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.87
1.88 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.88
1.89 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.89
1.90 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.90
1.91 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.91
1.92 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.92
1.93 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.93
1.94 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.94
1.95 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.95
1.96 微弧氧化陶瓷膜层的结合性能	1.96
1.97 微弧氧化陶瓷膜层的有限元模拟	1.97
1.98 微弧氧化陶瓷膜层的失效机理	1.98
1.99 微弧氧化陶瓷膜层的抗划伤性	1.99
1.100 微弧氧化陶瓷膜层的摩擦特性	1.100

第1章 概述

1.1 微弧氧化技术

1.1.1 基本原理

微弧氧化技术是一项高能量密度的材料加工方法,它的工作电压较高,超出了阳极氧化的电压范围,从而使阳极表面出现了微弧放电现象,反应进入到一个等离子体化学和电化学综合的过程^[1]。在这个过程中,当施加的电压超过临界击穿电压时,浸在电解液中的铝合金表面被击穿,瞬间形成大量超高温微区($10^3 \sim 10^4 \text{ K}$)^[2],导致表面膜层的薄弱部位被局部熔融甚至汽化,在放电通道内发生复杂的等离子体化学和电化学反应。微弧氧化(MAO)又称微等离子体氧化(MPO)、火花放电阳极氧化(SDAO)^[3]及阳极火花沉淀(ASD)^[4]等,是轻金属表面强化领域的一种新技术。其基本原理^[5]是将镁、铝、钛等金属及其合金制品做阳极,置于脉冲电场环境下的电解液中,使其表面在脉冲电场作用下产生微弧放电而生成一层与基体以冶金形式结合的氧化膜陶瓷层,从而提高其耐磨性能、耐蚀性能、显微硬度、绝缘电阻等。

微弧氧化技术是在普通阳极氧化的基础上发展起来的,利用弧光放电增强并激活在阳极上发生的反应,从而在轻金属材料表面原位形成优质陶瓷膜的方法。微弧氧化技术是一项高能量密度的材料加工方法,它的工作电压较高,超出了阳极氧化的电压范围,从而使阳极表面出现了微弧放电现象,反应进入到一个等离子体化学和电化学综合的过程^[6]。在这个过程中,当施加的电压超过临界击穿电压时,浸在电解液中的铝合金表面被击穿,瞬间形成大量超高温微区^[7],导致表面膜层的薄弱部位被局部熔融甚至汽化,在放电通道内发生复杂的等离子体化学和电化学反应。当某一微区的弧光放电完成,就会在其他相对薄弱的区域产生击穿,所以,反映在膜层表面的是大量游动的弧点。微弧放电使膜层内外兼顾生长,一方面氧离子和电解液中的阴离子在微区强电场的作用通过扩散向基体一侧渗透,形成陶瓷膜内增长;另一方面,放电通道附近的氧化铝受微区放电火花作用而熔化,与电解液成分一起被烧结,然后熔融物质受放电通道内高压作用喷射到膜层表面,在电解液的激冷作用下迅速凝固,形成含有无数“火山口”微状的表面形貌,其宏观效果是在膜层表面层层堆叠沉积,使陶瓷膜向外增长^[8-10]。

1.1.2 发展现状

1.1.2.1 微弧氧化技术的发展现状

铝合金具有比强度高、导热导电性良好、塑性好、无低温脆性等优点,因而被广泛应用于



航空航天、汽车、机械和其他民用工业中^[11]。未经强化处理的铝合金,表面的自然氧化膜通常只有几十纳米,而且该膜层疏松多孔,塑性剪切抗力和加工硬化性能较低,所以,在高速和高接触应力环境下,未经强化处理的铝合金表面不具备良好的耐摩擦耐磨损性能^[12-13]。目前,适合于铝合金磨损防护的表面强化处理技术有化学转化膜处理、金属涂层处理、离子注入、激光处理等。化学转化膜处理技术包括阳极氧化法和化学氧化法,铝合金的阳极氧化膜和化学氧化膜存在质地软、耐磨性差、厚度薄、硬度低、承载场合容易破坏等缺点,目前多在装饰涂层方面有所应用;金属涂层处理技术有电镀和化学镀,这两种方法费时费力,用完的镀液对环境有较重污染;使用离子注入技术处理铝合金表面,可以获得具有特殊组织性能的表面合金层,但表面粗糙、易产生微裂纹;激光处理技术耗能较高,设备昂贵,处理效率低,难以广泛推广^[14-17]。

相比于上述方法,在阳极氧化的基础上发展起来的微弧氧化技术可克服这些不足。微弧氧化技术可在铝、镁、钛等金属及其合金表面原位生长一层致密的陶瓷膜,陶瓷膜与基体结合牢固,结构致密,韧性高,具有良好的耐磨损、耐腐蚀、耐高温冲击和电绝缘等特性^[11]。微弧氧化技术具有处理效率高、操作简单和易于实现膜层功能调节的特点,而且工艺不复杂,不会造成环境污染,是一项很有前途的材料表面处理新技术。

镁及其合金具有比强度高、密度小、价格低廉、电磁屏蔽、可以回收利用等一系列优点,越来越受到人们的重视,镁合金在汽车制造、电子和国防军事工业、航空航天等领域得到广泛的应用^[18],由于镁元素金属活泼性强,使得镁及其合金表面容易形成 MgO ,其耐磨性、耐蚀性、与基体结合力极差^[19],制约了镁合金的广泛应用,因此需要有硬度高、结合强度高及耐磨性良好的涂层涂覆其镁合金表面,使其改善表面性能^[20]。

目前常见的铝、镁合金表面改性方法有化学氧化、阳极氧化、金属涂层、有机物涂层等,这些表面处理技术可以解决上述存在的问题。化学氧化处理浸渍涂层一般很薄,主要是在装运和储藏过程中起保护作用,但不能加热到 533K 以上。金属涂层虽然没有污染且工艺简单,但很难在镁合金表面形成涂层,其内在原因是沉积的金属原子与基材原子无法组成金属键。导致这个结果是由于镁合金表面易被空气中的氧气氧化而形成氧化膜。所以采用电镀或者化学镀方法涂覆一层薄膜在镁合金表面是不易的,而采用化学镀则薄膜稳定性差^[21]。采用有机物方法在镁合金表面涂覆一层涂层,其由于涂层内部组织粗大,致密性差,涂层太薄,力学性能差,故与镁合金界面处结合力小,改善镁合金表面耐磨性能弱,所以只能短时间的保护铝合金表面,不能用做长期保护涂层^[22]。

目前,陶瓷材料已成为最热门的材料之一,主要由于高硬度、高熔点、耐氧化、高的抗压强度等优点被用于很多领域。然而陶瓷材料的塑性、韧性差和抗拉强度较低,因此制约了其广泛的应用^[23]。微弧氧化技术可以使 Al、Mg、Ti、Zr 等轻金属放入电解液中,通过微弧放电与电解液中溶剂发生复杂反应,使其金属表面生成一层陶瓷层。该技术工艺稳定、效率高、无污染、操作方便,且制备出的陶瓷层可以有效地保护基体,提高基体的耐磨性能及耐腐蚀性能,使基体的寿命延长^[24]。

目前,俄罗斯和美国在研究规模和水平上处于世界领先地位,在机理研究上提出了一整套相对完整的理论,并已成功应用于许多工业领域。我国从 20 世纪 90 年代开始关注此技术,并引进了俄罗斯的技术,现在也开始以耐磨损、耐腐蚀、装饰性涂层的形式走向实用阶



段,在成膜机理、工艺条件和膜层功能化方面有待进一步研究和开发。微弧氧化陶瓷膜的形成过程十分复杂,不同的研究结果表明,微弧氧化包含以下过程:(1)前期钝化膜的形成;(2)电荷在陶瓷膜表面的富集;(3)在陶瓷膜表面放电微孔中或表面产生气体放电,出现等离子体;(4)陶瓷膜的介电击穿;(5)离子及粒子的扩散;(6)膜层材料的局部熔融与冷凝沉积;(7)等离子体化学与热化学反应;(8)膜层材料的高温相变等。

微弧氧化技术最早由德国人于1932年首次提出,苏联于20世纪70年代开始该技术的研究,到20世纪80年代,微弧氧化技术发展为国际研究热点并获得应用^[25]。我国于20世纪90年代开展微弧氧化领域的研究,目前主要研究单位有长安大学、哈尔滨工业大学、燕山大学、北京师范大学低能核物理研究所、哈尔滨理工大学等。

微弧氧化是源于阳极氧化技术,但与传统阳极氧化技术相比,它在电流、电压等方面进行了改进,微弧氧化处理电压由阳极氧化的几十伏提高到了几百伏,同时也在很大程度上突破了电流密度的限制。膜层组成成分也由无定形态转变为晶态,获得的氧化膜层的结构与陶瓷材料的结构相似^[26]。氧化膜层厚度也得到了极大地提升,从阳极氧化的几微米提升到如今的最高可至200微米,氧化膜层的致密度大幅提升,膜层与基体以冶金结合的方式增强了结合力度,各方面的改进大大改善了膜层的耐蚀、耐高温和耐磨等性能,在众多领域已获得广泛应用^[27]。

近代,全世界范围内研究微弧氧化技术的国家并不多,俄罗斯对微弧氧化技术的反应机理进行了较详尽的阐释,并且在航天、机械等领域成功应用该技术^[28]。发达国家对于微弧氧化技术极为重视,并努力将此技术向全世界进行推广,这在一定程度上也加快了该技术的发展速度。我国从1990年开始重视微弧氧化技术,研究初期我国引进国外的技术,并展开了对于该技术的研 究,如今我国的微弧氧化技术已突飞猛进,达到世界先进水平。随着针对微弧氧化技术研究的逐渐深入,该技术已被越来越多的研究者重视,国内从事微弧氧化技术研究的机构也越来越多,目前已有很多单位能够自主研制微弧氧化设备。然而国内研究水平总体仍较低,研究的深度仍不足,未能进行大规模的零部件生产和应用于多数工业领域^[29]。

通过微弧氧化处理后的金属表面获得的陶瓷膜层在耐磨、耐高温、耐蚀性等方面改进显著^[30],而且微弧氧化电解液可重复使用度高,回收方便,易于处理,操作简单,应用性强,因此深受研究者重视。

微弧氧化处理过程中电参数和电解液的成分决定了所获得的氧化膜层的组织成分和性能。微弧氧化使用的电解液成分决定了微弧氧化反应过程中参与反应的离子种类和数量,通常使用的电解液为酸性或碱性^[31]。酸性电解液对环境污染较大,因此一般均使用对环境污染较小的碱性电解液。然而碱性电解液也存在一定问题,因为若碱性太强,反应获得的膜层中的氧化物易被溶解,所以不能选用碱性过强的电解液^[32]。在微弧氧化反应过程中电解液中电解出的金属离子在弧光放电过程中参与反应,反应产物凝结结晶便组成了氧化膜层,因此可以通过调整电解液的组成成分来改变膜层的组成成分进而改变其性能。目前,常用的电解液有:硅酸盐电解液、铝酸盐电解液、磷酸盐电解液、锆酸盐电解液,其中硅酸盐体系应用最广^[33]。



1.1.2.2 微弧氧化工艺的研究现状

微弧氧化装置由专用控制电源、氧化系统、搅拌系统及冷却系统组成。制备微弧氧化陶瓷膜的工艺方法有多种,根据微弧氧化电源模式可以分为直流、交流及脉冲电源等;按照所用电解液的种类可以分为酸性和碱性氧化法两大类;依据微弧氧化过程中电流电压的控制方式又可分为恒压氧化法和恒流氧化法两种。

(1)直流氧化法:20世纪30年代初,Betz和Gunterschulze最初采用直流电源模式,在高压电场下,使浸在某种电解液里的金属表面出现火花放电现象,并成功地应用在镁合金的防腐上,在70年代前后,美国开始采用直流电源研究Al、Mg、Ti等金属表面的火花放电沉积膜。

(2)交流氧化法:70年代中后期,俄罗斯开始采用交流电源,使用较高的电压,微弧氧化技术的实用价值逐渐被开发。

(3)脉冲氧化法:最初德国采用单向脉冲电源进行此项技术的研究,并命名为火花放电阳极氧化^[34]。由于脉冲特有的“针尖”特性作用,使得局部阳极面积大幅度下降,表面微孔相互重叠,可形成粗糙度小、厚度均匀的膜层,在微弧氧化过程中,通过对脉冲幅度和宽度的优化选择,可使膜层综合性能达到最佳,并能有效节约能源。目前,脉冲交流电源应用较普遍。

(4)酸性氧化法:这是陶瓷膜初期的制备方法。Bakovets^[35]等在500V左右的直流电压下,以浓 H_2SO_4 为电解液制备出了陶瓷膜,并对其结构及性能进行分析研究。采用磷酸或其盐溶液作为电解液进行微弧氧化处理,可制备出较厚的陶瓷膜,此外在该电解液中加入含 F^- 的盐后,进一步改善了陶瓷膜性能。郝建民等人在 $pH=6.5\sim7$ 的弱酸性电解液中进行铝合金微弧氧化试验,获得光滑、致密、高硬度的陶瓷膜,并指出电压的变化规律在微弧氧化初期与碱性电解液的情况相似,生长速率在氧化中期明显低于碱性电解液中的速率,且在氧化后期时生长速率明显降低,大于碱性电解液中的降低幅度^[36]。

(5)碱性氧化法:碱性电解液对环境几乎无污染,而且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被重新利用,电解液中其他金属粒子也容易转变成带负电的胶体粒子进入膜层,改变陶瓷膜的相组成、相结构,从而影响陶瓷膜性能^[37]。陶瓷膜对电解液中的粒子的吸附具有选择性,文献指出,在所用电解液成分的离子中,陶瓷膜吸附能力的强弱依次为:SiO、PO、VO、WO、BO、CrO。因此,电解液以碱性居多,主要有硅酸盐体系、铝酸盐体系、磷酸盐体系、氢氧化钠体系和碳酸盐体系等电解液,其中以硅酸盐体系应用最广泛。

(6)恒压氧化法或恒流氧化法:是根据电控方式的不同对微弧氧化工艺从另一个角度进行分类。实际应用中在上述的不同工艺过程中均可以选用恒压或恒流氧化。它们具有各自的特点,恒压氧化法很容易控制陶瓷膜的厚度,但在微弧氧化后期容易造成击穿不足;恒流氧化法便于控制和计算能耗,但在微弧氧化后期容易破坏陶瓷膜。

1.1.2.3 微弧氧化应用领域

从微弧氧化陶瓷膜的特性来分,主要分为耐磨陶瓷膜、腐蚀陶瓷膜、防护陶瓷膜、功能性陶瓷膜、光学陶瓷膜、装饰陶瓷膜等,在军工、航空、航天、机械、汽车、纺织、电子、医疗、装饰化工等行业中具有巨大的推广潜力和广阔的应用前景^[38-39]。微弧氧化后的表面陶瓷膜具



有不同的功能和应用范围,主要有如下几种。

(1) 耐磨陶瓷膜的应用领域微弧氧化后的陶瓷膜硬度可超过 $2000\text{HV}^{[40]}$, 膜基结合性能良好, 具有较高的耐磨性。机械中高速运转的零部件, 如纺织机械中高速旋转的铝合金纱锭部件; 汽车发动机的缸体、阀芯、阀套和活塞; 高速巡航导弹头部、新型火箭炮、武装直升机火箭弹、高精度陀螺仪表等; 烟草机械和印染机械上一些高耐磨传动零部件^[41-42], 采用铝合金等轻金属合金微弧氧化处理后, 减轻了重量, 提高了硬度, 增加了其耐磨性。

(2) 耐腐蚀陶瓷膜的应用领域能耐海水、耐酸、碱、盐雾等的腐蚀, 可用作化工、船舶、潜水艇、深水器械等设备的防腐膜层。滨海电站凝汽器用的薄壁管; 海上油气开采用的石油平台支柱、海水循环加压系统的高压泵、连接器等^[43]。

(3) 绝缘、隔热陶瓷膜的应用领域微弧氧化陶瓷膜特定的组织结构, 可使陶瓷膜具有良好的隔热性和耐热冲击性, 渗碳炉电辐射管外套管用的 18-8 型号的不锈钢, 表面浸镀铝后进行微弧氧化陶瓷化处理, 耐热温度提高 400°C , 使用寿命提高两倍以上^[44]。实验研究结果表明 300 μm 厚的陶瓷膜在 101.325kPa 下可承受 3000°C 的高温, 在 10132.5kPa 下的气体介质中可承受 6000°C 的高温达 2s, 不会产生裂纹, 提高了工件的工作温度, 可用于火箭、火炮等需瞬时耐高温的零部件^[45]。

(4) 光学、装饰功能性陶瓷膜的应用领域做成不同性能、不同颜色的陶瓷膜层。例如黑色或白色, 可吸收或反射的光能大于 80%; 可用于太阳能吸热器或电子元件的热片; 彩色的陶瓷膜用作手机的外壳等高级装饰材料。

(5) 功能性陶瓷膜的应用领域利用陶瓷膜表面的多孔特性, 替代底漆, 对面漆具有较强的吸附性能; 可用于快艇的螺旋桨表面; 汽车发动机的箱体表面; 生物医学材料中可将钛合金微弧氧化技术用于人工牙的表面。

1.1.2.4 低能耗研究现状

微弧氧化技术虽然具有诸多优点, 但目前仍未能实现大规模产业化应用。常用微弧氧化电源为 500V 左右, 电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$, 一台普通汽车活塞的面积为 4dm^2 , 所需制备功率高达 10kW, 这在实际生产中是绝对不允许的。目前运行的微弧氧化生产线, 高能耗, 低产出, 电流密度一般高于 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 能量效率不足 30%, 这是限制微弧氧化产业化的瓶颈问题。实现低能耗的微弧氧化制备工艺, 是促进该技术大规模应用推广的重要途径。

放电击穿是形成陶瓷膜的关键因素, 这样势必需要采用高电压、大电流达到临界击穿值^[46-48], 一般起弧电压需要 200~400V, 这是其高能耗原因之一。许多研究人员通过改善电源参数来降低微弧氧化能耗, 其中, V. Timoshenko^[49] 对 MA2-1 镁合金进行微弧氧研究发现, 采用双极性脉冲电源可以有效提高成膜能量效率; A. L. Yerokhin^[50] 采用 2024 铝合金, 通过调节脉冲频率, 发现脉冲频率为 1kHz~3kHz 可以提高成膜速率, 降低能耗。高能耗的原因之二为微弧氧化溶液对能量利用率较低^[51]。A. L. Yerokhin 将微弧氧化总体电流分为成膜电流、传统阳极氧化电流和电极表面电化学反应电流^[52], 由于氧化过程伴随等离子体化学、电化学、热化学、声光发射和高温烧结沉积作用, 膜层生长的有效电流大幅度下降; 高能耗的原因之三为大量电能转化为热能消耗掉。有研究认为, 微弧氧化的能量可以分为 50%~80% 的热能消耗, 5% 的电源设备消耗和 15%~45% 的有用功消耗^[53], 由此可见, 微弧氧化能量大部分集中在热量的损耗上, 而体现在膜层生长方面较少。微弧氧化电解液和阳极



试样都可以看作闭环系统的电阻元件,只要有电流通过,电解液便会产生一定的热量,阳极试样随着陶瓷膜的不断增厚,其电阻值也不断增加,热量随之上升,膜层表面的放电弧光是放电通道的宏观体现,可以使膜层温度高达上千度,大量热量通过电解液均匀释放^[54]。可见,降低热能损耗是解决微弧氧化高能耗的重要途径。为维持有效温度条件,需要采用大功率冷却设备,从而增加微弧氧化陶瓷膜的制备成本。目前,俄罗斯已能处理几十到几百平方分米表面积的铝合金零件^[55],并且只需要几分钟就可以获得具有优良综合性能的微弧氧化膜层,每平方分米面积耗电仅为 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ W}$ ^[56],具有很高的生产效率。

国内对微弧氧化工艺体系、电解液及膜层结构和性能的研究较多,而从能量方面入手研究的较少。针对微弧氧化高能耗的问题,目前,一些高校和研究所也开始在此方面进行研究和探讨。其中对微弧氧化能量问题研究较多的有北京师范大学低能核物理研究所,吉林大学和哈尔滨工业大学也进行了试验探讨。西安理工大学的蒋百灵^[57]研发的微弧氧化设备可以在电流密度低于 1 A/dm^2 的情况下,一次性处理试样面积大于 3 m^2 。严志军^[58]等人根据微弧氧化的成膜机理研究了低能耗的纯方波窄脉冲直流电源,可以有效降低阳极起弧电压,制备能耗达 $2.8 \sim 3.2 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$ 。安茂忠^[59]课题组对镁合金微弧氧化溶液体系进行研究,发现 KF 可以明显改善起弧电压。过萍^[60]等人研制了一整套低能耗镁合金微弧氧化技术,工作能耗仅为 $0.15 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$ 。虽然许多研究人员通过采用双极性脉冲电源、改善电参数和溶液体系配方^[61-63]来实现降低微弧氧化能耗、获得优质陶瓷膜的目的,但迄今为止,仍然无法实现对大面积尺寸工件的处理,一次性处理面积最大为 $3 \sim 4 \text{ m}^2$ ^[64-65]。微弧氧化低能耗问题仍然是亟待解决的关键问题。

1.1.2.5 表面抗菌技术研究概况

单一抗菌表面处理技术研究主要包括以下几种方式。

(1) 溶胶—凝胶法主要以钛醇盐及其相应的溶剂为原料,同时加入少量水、酸、络合剂及其他添加剂等,经搅拌和陈化制成稳定的溶胶,用旋转涂层、溅射法、浸渍提拉及喷涂等方法将溶胶施于基体表面,最后经干燥焙烧,在基体表面形成抗菌膜。以该方法为基础抗菌膜的制备工艺目前研究最多的是 TiO_2 及 SiO_2 抗菌膜的制备。Jeon^[66]等人在利用 sol-gel 法制备掺银 SiO_2 膜层,抗菌结果显示,在一定的温度下, SiO_2 膜层对大肠杆菌和葡萄球菌的抗菌能力几乎达到 100%。马春^[67]等在陶瓷釉面砖上采用溶胶—凝胶法制备出 TiO_2 抗菌膜,并通过添加 Ag^+ 作为辅助抗菌剂,制备出杀菌率 90% 以上的抗菌膜层。通过简单的设备,在材料的表面形成高度均匀的多组分涂层和特定组分的不均匀膜层,且基体形状不受限制,负载膜催化剂易回收利用,在催化反应中容易处理,但在干燥过程中由于溶剂蒸发产生残余应力容易导致膜层龟裂,而且膜层与基体的结合力也较差。

(2) 离子注入是将高能离子在真空条件下加速注入材料表面的方法。熊娟^[68]等人采用离子注入法将 Cu^{2+} 注入不锈钢中,探讨注入剂量、注入能量与抗菌性能的关系,制备出最佳状态下的抗菌膜。Tsuji^[69]等人将阴性银离子注入聚乙烯表面,改善材料的亲水性和抑制细菌黏附等性能,是一种注入聚合物绝缘体表面较合适的抗菌方法。离子注入能在基体表面内侧形成一层新的表面合金层来改变表面状态以获得抗菌性能,从而解决了其他工艺制备的膜层表面与基体的连接问题。但是离子注入得到的改性层非常薄,在某些特定应用领域,往往无法满足所需要的表面性能。



(3) 渗入法是一种在较高温度下进行粒子扩散以达到牢固结合的方法。王世森^[70]等人采用固体渗铜法在不锈钢基体制备抗菌层。采用自制的渗铜剂,研究了渗铜温度、保温时间工艺参数对渗层的影响,在 800℃,保温 8h 缓慢冷却,制得抗菌性能最佳的不锈钢状渗层。倪红卫^[71]等采用 CuO 和 NH₄Cl 作为渗剂在不锈钢表面进行渗铜处理,当渗铜温度大于 900℃后,渗层中富铜相 Cu₉Fe_{0.1} 及 Cu_{3.8}Ni 快速增加,抗菌效果较佳。渗入法要求温度较高,耗时较长,工艺过程较复杂,在抗菌膜的制备中应用较少。

(4) 近年来,抗菌性表面功能材料,尤其是具有抗菌作用的电/化学镀层,因不存在有机、无机抗菌剂的缺点,而且价格低,应用面广,工艺过程简单,逐渐显示出广阔的应用前景。Zhao^[72]等人利用化学镀的方法在不锈钢表面沉积 Ag-PTFE 膜,该膜层降低了细菌在表面的黏附能力。赵亚萍^[73]等人采用正交试验法,在优化电镀工艺的基础上,研制出一种新型的 Ag-Ni/Cr 抗菌膜层,采用布砂法可使膜层中银粒含量大幅增加,并采用自制的活化剂和有效的活化方法使得原先没有明显抗菌作用的银粉具有对革兰氏阳性菌(如金黄色葡萄球菌)大于 90% 以上的抗菌率,同时还兼顾膜层的耐蚀性能。Chi^[74]等人通过电镀银在阳极化铝表面进行抗菌性研究,TEM 显微组织观察发现,银完全溶于铝基体中呈纳米线黑白相间分布,这表明银纳米线由许多小的结晶粒子组成,而且在交流模式下的电镀过程中,阳极电压与阴极电压交互作用,在阴极电压作用时,银离子被还原成银,因此形成黑白相间分布。抗菌检测结果显示,试样对革兰阳性和革兰阴性菌都具有 95% 以上的抗菌率。电镀/化学镀法制备抗菌膜虽然有诸多优点,但有时也难以兼顾抗菌性和机械性的双重要求,目前它在这方面的研究尚处初级探索阶段。

1.1.2.6 电极结构研究现状

无论是调整电源特性及参数还是修改溶液配比,微弧氧化的制备能耗至今尚未得到很好的控制,迫切要求我们从多个角度来考虑降低能耗的方法。调整微弧氧化系统电极结构是降低微弧氧化制备能耗同时获得满足条件的膜层性能的新途径之一^[75]。对阳极而言,阳极工件的形状对微弧氧化放电特性有着极其显著的影响。当阳极试件为三角形时,三角形试件尖角及中心的电流密度和厚度有很大区别,尖角处电流密度远大于中心电流密度,同时,三角形尖角处膜层厚度最大、耐磨性和耐腐蚀性最好,中心区域膜层的相关性能最差。三角形工件的大小及顶角角度对陶瓷层的均匀程度有很大影响,工件个边长的增加使得相同时间内陶瓷层的厚度减小,均匀度和平滑度下降,当三角形各边长小于 5cm 时,膜层最均匀平滑。在其他微弧氧化工艺条件一定的情况下,增加三角形工件顶角角度能够使膜层均匀性逐渐提高,角度为 90°时,膜层均匀性可达 90%^[76];就平面型阳极工件而言,在工件表面开大小适宜的孔有利于陶瓷层均匀性的提升,如果将孔开在工件的中心,那么工件中心孔周围的膜厚就会相应的增加,而边缘处的膜厚无明显变化,这就减小了边角膜厚与中心区域膜厚之间的差值,故而膜层均匀性得到改善。

利用微弧氧化技术制备镁基生物涂层时我们观察到,阴阳极电极距离为 15mm 时,膜层表面孔径尺寸各异,若增加电极距离则较大孔的数量减少,增大极距至 75mm 发现膜层表面大孔明星减少,取而代之的是很多细小孔洞,阴阳极间距取 35mm 时,膜层表面最均匀。此外,生物涂层的厚度随着阴阳极间距的减小而增厚,能耗也随之降低^[77-78]。

在对铝电解槽的电极构造进行试验时发现,阴极设计的好坏严重影响着铝电解槽各项



指标。阴极结构中阴极炭块组的设计至关重要,常规的放置方式是将钢棒水平嵌入阴极炭块中,这样的结构导致铝液剧烈波动,甚至电极短路,因为该放置方式会产生较大水平电流^[79],电流进而产生垂直的磁场,电磁力引发不良后果。改进后的电极结构能够很好地解决此问题,新的电极结构在原结构中横向水平钢棒上放置竖向钢棒,使电解过程中产生竖向电流,达到减小水平电流的目的。实验研究表明,新型电极结构使电解槽中的阴阳极电压、溶液电压及铝液电流密度均比普通的模式略低。

1.1.2.7 微弧氧化机理及放电特性研究概况

以第二章第2节试验材料及电解液的选取中的第六种材料和电解液为研究对象,微弧氧化反应初期,阳极表面快速生成的高阻抗钝化膜和大量的氧气泡,是微弧氧化顺利起弧必备的两个条件。

阳极试样被大量的氧气泡屏蔽,加上高阻抗钝化膜阻挡电子通行,致使逐渐增大的正电压对阳极极化严重,钝化膜迅速到达临界击穿状态,产生微弧放电现象。氧气泡除了能形成类似气体阻挡层的界面,增加电解液与基体之间的阻抗外,还能在放电击穿时被电离击穿为等离子体。小氧气泡在固液界面处聚少成多,融合成大气泡,为了平衡内外压力,氧气泡发生膨胀,在游离固液界面时被瞬间击穿,氧气的温度急剧升高,氧气分子的热能不断地转化为动能,粒子之间的强烈碰撞导致大量原子或分子中的电子被撞掉,氧气被电离成氧原子等离子体族团(如图1-1所示)。

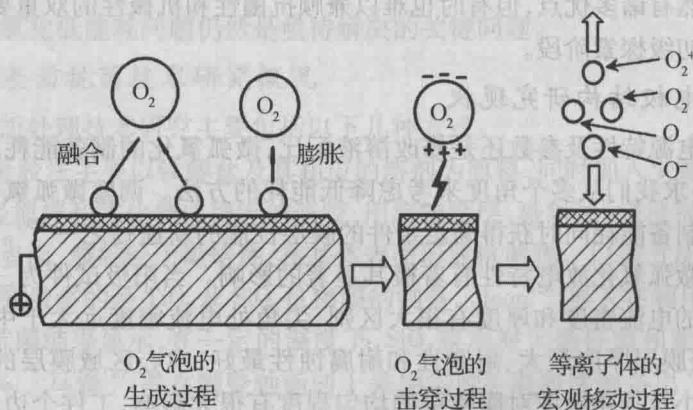


图1-1 氧等离子体的产生过程

在强电场的作用下,包含有 O₂、O、O²⁺ 和 O⁻ 的中性氧等离子族团,按照极性分别向阴、阳极急速飞去,高能 O⁻ 和部分 O 粒子以极大的动能撞击阳极表面,O⁻ 在外电场的加速作用下优先对表面钝化膜进行刻蚀^[80],而呈电中性的 O 原子丝毫不受电场约束,以各向通行的速度撞击到阳极表面,此外,等离子体杂质放电中心(如:SiO₃²⁻)不断地向陶瓷层注入电子,以上行为直接导致膜层表面出现大量刻蚀深孔和截留空穴。微弧氧化的电击穿现象总是最先发生在膜层相对薄弱的地方,深度不一的刻蚀空穴无疑成为放电击穿最首要的诱导因素,研究表明^[81-82],虽然刻蚀坑处最易形成放电通道,但能否击穿放电则由刻蚀空穴底部到基体之间的阻抗大小决定,如果由于阻抗的原因,某些刻蚀深孔和截留空穴无法被击穿,那么这些空穴将保持与氧气泡直径相当的尺寸,若氧化膜的某处相对薄弱即该处刻蚀空穴阻抗小到足以被击穿,那么空穴口周围将呈现圆饼状的氧化物冷凝痕迹,氧化物在冷凝的过程中



产生的微裂纹将成为诱发放电击穿的另一因素。

初期微弧氧化陶瓷层依照以上过程快速形成后,放电击穿变得越来越困难,是陶瓷层在生长过程中产生的一些微孔和微裂纹对击穿发挥了重要的助推作用,在外加高压电场的作用下,各缺陷之间随机地引发穿流现象,在陶瓷层上成功建立“短路通道”从而击穿陶瓷层。(见下图1-2)

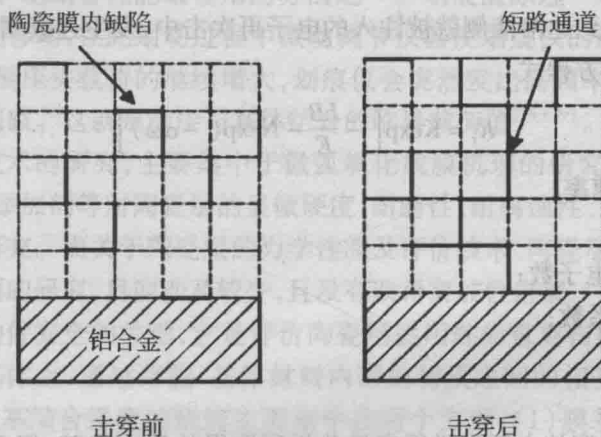


图1-2 陶瓷层上短路通道的形成

伴随着一系列击穿放电行为,大量的焦耳热被释放出来,用于熔化放电通道附近的氧化铝,熔化的氧化铝又由于受到电解液的激冷作用而凝固,在反复的熔化和凝固过程中,发生一系列的相变过程形成比体积不同的稳态和亚稳态 Al_2O_3 ^[83],其中 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 是唯一的稳态相,非稳态相有 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 等,当反应温度为 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 时,非稳态相(主要为 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$)将不可逆地逐步转化为稳态相^[84],由于放电通道内部较固/界面处的通道口温度要高出许多,更加有利于 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 不断的转化为 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$,故陶瓷层沿表面指向基体方向 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量越来越多,膜层越来越致密,而表面急速冷却时形成的粗糙层中 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较多。

借助热作用、离子电流、机械作用^[85]等机理对瞬间电击穿过程仅仅做出了以上的定性分析,最新的电子雪崩机理却辅导我们逐步实现了电击穿过程的定量分析。Ikonopisov、Kadary 和 Klein 以及 Albella 分别提出了由电子雪崩引出的3大电击穿理论模型:Ikonopisov模型、连续雪崩模型、杂质中心放电模型。Ikonopisov^[86]认为微弧氧化过程中离子电流只用于保持膜层的不断增厚,而击穿行为则由基于漏电流的电子电流则负责引发。漏电流主要是由膜层微裂纹,基体自身少量的合金元素或杂质离子的掺入造成的。此外,还引入了一个极其重要的概念膜击穿电位(V_B),指出 V_B 主要由溶液的电导率(ρ)和温度(T)、电解液的组成(ξ)以及基体材料性质(M)决定,升压方式,电流密度等均为次要影响因素,对 V_B 的影响较小,通过以上研究,Ikonopisov 建立了 V_B 与 ρ 、 T 之间的关系

$$V_B = \alpha_B + b_B \lg \rho \quad (1.8)$$

式中, α_B 、 b_B 为基体金属有关的常数。

$$V_B = \alpha_B + \beta_B / T \quad (1.9)$$

式中 α_B 、 β_B 为与电解液有关的常数。

目前,式(1.8)、(1.9)成为电击穿行为最有力的理论依据,能够很好地解释许多相关成



果和实验现象,因而被人们广泛认同。

Kadary 和 Klein^[87] 在研究金属的电击穿现象时指出被注入陶瓷层的电子相互撞击留下的截留空穴在外电场的作用下向阴极方向漂移,阴极附近的局部场强得到增加,有利于载体的倍增和电子的持续注入,为引发更大的雪崩和产生更多的截留空穴创造条件,直至造成极限雪崩,由于截留空穴穿越膜层的速率较电子穿越膜层的速率缓慢许多,因此,有部分空穴簇还未及时穿越膜层到达溶液侧就被注入的电子再次击中,发生连续雪崩。据此,他们得出了电击穿速率的求解方程式

$$R_r = K \exp \left[-\frac{LB}{E} - N \exp(-\alpha \omega) \right] \quad (1.10)$$

式中, R_r ——电击穿速率;

E ——电场强度;

N ——极限雪崩电子数;

α ——碰撞电离系数;

ω ——膜厚;

K, L, B ——常数。

式(1.10)是对击穿放电行为进行定量分析所取得的重大突破,但无法得到验证而且缺乏辅助的定量关系式来解释其他的实验现象,因此在实际中的功用受到很大限制。

Nikolaev^[88] 提出了微桥放电模型。他研究发现氧化膜内存在放电通道,在与阻抗层表面接近的放电区域内,因为不断地释放大量的能量而不能使氧化膜生长,释放的能量导致孔底部的物质(氢氧化铝、氧化物、金属)的熔化、蒸发。主要由于放电时间很短,就表现为“爆炸”特征,“爆炸”后的气体、熔化的粒子从放电通道进入电解液中,使得放电通道空间压力变小。但熔化的微粒进入电解液后迅速被冷却。放电结束之后,电解液中的微粒又涌向压力较小的空间,反应产物在孔的四周和底部沉积、积累使得氧化膜保持持续生长。随后反复发生以上所述的过程,促使氧化膜不断增长。

近年来, Yerokhin^[89] 研究了发生在氧化物—电解液界面的单个微放电的尺寸特性及其在氧化过程中的整体行为,提出了类似于接触辉光放电电解模型,解释了微放电现象中空间的瞬时电特性。

到目前为止,还没有一种合理的理论模型能完整解释所有的实验现象和全面描述陶瓷膜的生长过程。因此,对于微弧氧化机理、成膜的热力学和动力学等规律的研究仍需进一步探索和不断完善。

1.1.2.8 基体与陶瓷层的力学性能研究现状

在薄膜力学性能研究中弹性模量是最重要参量之一,特别是对薄膜纳米多层膜及超薄膜的研究出“超硬度”“超模量”效应之后,对薄膜弹性模量的研究吸引了许多的科研者。

经过实验研究表明^[90],经过微弧氧化处理的镁合金表面形成含有 MgO 、 $MgAl_2O_4$ 及 $MgSiO_4$ 物相。试样做力学试验时发现,随着微弧氧化时间的延长,含有主要 MgO 的陶瓷层界面处组织结构不一样,使得镁合金基体的性能发生变化。徐连勇^[91] 通过三点弯曲法研究一种铁基陶瓷涂层的弹性模量。结果表明,随涂层厚度的增大,弹性模量增大。分析认为,一方面涂层越厚,测量精度越高;另一方面涂层厚度增大,孔隙率降低。