

前 言

微弧氧化技术起源于 20 世纪 70 年代对阳极氧化技术的改进研究。该技术通过在电解液中施加高电压，诱导金属表面产生微弧放电，利用瞬时高温高压作用形成高性能氧化膜。微弧氧化技术因其优异的涂层性能、环保特性和广泛的应用前景，成为表面工程领域的研究热点。进入 21 世纪后，该技术在航空航天、汽车制造、生物医疗等领域得到快速推广。

微弧氧化包含很多复杂的化学反应和物质运输等现象，氧化膜的形成和被击穿不断重复，直到形成整体均匀、不存在薄弱区域的氧化膜。其过程受到电解液组成、电参数控制及基体合金等多重因素的影响。因此，实现对微弧氧化膜性能的调控是非常复杂的。

针对上述问题，本书在探讨氧化膜生长过程的基础上，提出基于起弧电位和阶段加载的微弧氧化新技术，旨在为微弧氧化技术的发展提供新的工艺措施和理论依据。围绕上述方法，本书从氧化膜组成、形貌及耐磨耐蚀性能等方面进行系统的讨论。通过大量试验数据，着重研究微弧氧化工艺对钛及锆合金表面微弧氧化膜特性的影响规律，阐述其性能调控机理。

本书中介绍的主要工作得到内蒙古自治区一流学科科研专项项目(YLXKZX-NGD-002)的资助。同时，依托先进轻金属材料开发与加工防护教育部工程研究中心、内蒙古自治区新型有色金属材料开发与加工成形关键技术集成攻关大平台等开展了大量工作，在此表示由衷感谢。在本书的撰写过程中，课题组的同事和同学做了大量的工作，于爽参与了本书第 1 章和第 5 章的撰写工作，丰志成负责全书的校对与整理，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，敬请同行专家及广大读者批评指正。

吕 凯

2025 年 7 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 微弧氧化技术概述	1
1.1.1 微弧氧化技术的概念与发展	1
1.1.2 微弧氧化技术原理与机制	1
1.1.3 微弧氧化的影响因素	2
1.2 微弧氧化技术在钛及锆合金表面改性方面的应用	3
1.2.1 微弧氧化技术在钛合金表面改性中的应用	3
1.2.2 微弧氧化技术在锆合金表面改性中的应用	4
1.3 微弧氧化技术发展现状与挑战	4
1.3.1 微弧氧化技术存在的问题	4
1.3.2 微弧氧化技术的研究热点与发展趋势	5
第 2 章 钛及锆合金表面微弧氧化膜的生长过程	7
2.1 微弧氧化膜的生长过程	7
2.2 微弧氧化膜在不同生长阶段表面形貌的变化	12
2.3 微弧氧化膜在不同生长阶段相组成及成分的变化	14
2.4 微弧氧化膜在不同生长阶段性能的变化	16
第 3 章 通过添加剂对钛及锆合金微弧氧化膜进行调控	21
3.1 TiO_2 作为添加剂对微弧氧化膜的调控	21
3.1.1 TiO_2 胶体作为添加剂对钛合金微弧氧化膜的影响	21
3.1.2 TiO_2 颗粒作为添加剂对钛合金微弧氧化膜的影响	34
3.1.3 TiO_2 加入电解液后微弧氧化膜的调控机制	46
3.2 ZrO_2 作为添加剂对微弧氧化膜的调控	50
3.2.1 ZrO_2 作为添加剂对钛合金微弧氧化膜的影响	51
3.2.2 ZrO_2 作为添加剂对锆合金微弧氧化膜的影响	60
3.2.3 碳酸锆作为添加剂对锆合金微弧氧化膜的影响	69
3.3 石墨烯及氧化石墨烯作为添加剂对微弧氧化膜的调控	75
3.3.1 石墨烯作为添加剂对微弧氧化膜的影响	75
3.3.2 氧化石墨烯作为添加剂对微弧氧化膜的影响	82

第4章 基于热处理和组织成分调控起弧电位的微弧氧化膜特性研究	89
4.1 热处理对 β 型钛合金微弧氧化膜特性的调控	89
4.1.1 铸态与热处理态 β 型钛合金微弧氧化膜特性	89
4.1.2 时效处理对 β 型钛合金微弧氧化膜特性的影响	98
4.1.3 β 型钛合金微弧氧化与热处理的交互影响	106
4.2 热处理对 α 型钛合金微弧氧化膜特性的调控	108
4.3 基体Zr元素含量对 α 型钛合金微弧氧化膜特性的调控	116
第5章 钛及锆合金微弧氧化的分段加载工艺与电参数调控	127
5.1 分段加载电压工艺的调控	127
5.1.1 分段电压加载模式对微弧氧化膜形貌的影响	128
5.1.2 分段电压加载模式对微弧氧化膜组成的影响	133
5.1.3 分段电压加载模式对微弧氧化膜厚度与粗糙度的影响	137
5.1.4 分段电压加载模式对微弧氧化膜耐蚀性的影响	138
5.1.5 分段电压加载模式对微弧氧化膜耐磨性的影响	145
5.2 分段占空比工艺的调控	147
5.2.1 分段占空比对微弧氧化膜形貌的影响	147
5.2.2 分段占空比对微弧氧化膜厚度的影响	151
5.2.3 分段占空比对微弧氧化膜组成的影响	153
5.2.4 分段占空比对微弧氧化膜耐蚀性的影响	156
5.2.5 分段占空比对微弧氧化膜耐磨性的影响	159
5.3 电压、占空比及频率对微弧氧化膜的调控作用	162
5.3.1 正、负向电压对微弧氧化膜的调控	162
5.3.2 频率及占空比对微弧氧化膜的调控	173
5.3.3 电参数改变条件下放电能量对微弧氧化膜特性的影响机制	183

第1章 绪 论

1.1 微弧氧化技术概述

1.1.1 微弧氧化技术的概念与发展

微弧氧化技术起源于20世纪70年代苏联科学家对阳极氧化技术的改进研究。随着对轻质金属材料(如铝、镁、钛合金)表面性能需求的提升,传统阳极氧化技术的局限性逐渐显现,而微弧氧化技术凭借其独特优势逐步实现了工业化应用。进入21世纪后,该技术在航空航天、汽车制造、生物医疗等领域得到快速推广。

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO),又称等离子体电解氧化(plasma electrolytic oxidation, PEO),是一种在金属表面原位生长陶瓷氧化膜的高新技术。该技术通过在电解液中施加高电压,诱导金属表面产生微弧放电,利用瞬时高温高压作用形成高性能陶瓷涂层。微弧氧化技术因其优异的涂层性能、环保特性和广泛的应用前景,成为近年来表面工程领域的研究热点。微弧氧化主要应用于有色金属,在铝、镁、钛合金中得到广泛应用。相比于铝、镁等金属,钛合金微弧氧化技术研究开展较晚。微弧氧化可以突破传统表面处理方法的束缚,在金属表面原位形成较厚的膜层,并且具备许多优异性能,扩大了其应用范围。

1.1.2 微弧氧化技术原理与机制

微弧氧化包含很多复杂的化学反应和物质运输等现象,氧化膜的形成和被击穿不断重复,直到形成整体均匀、不存在薄弱区域的氧化膜。其中,放电微区的温度和压强都非常高,能够为化学反应提供反应条件。微弧氧化一般可分为四个反应阶段:阳极氧化阶段、火花放电阶段、微弧氧化阶段、熄弧阶段。

(1)阳极氧化阶段:样品与阳极连接并置于电解液中,接通电源后,样品表面会产生大量气体,这些气体形成均匀细小的气泡,随着电压的持续升高,气泡的数量和密度增加,会在样品表面形成很薄的氧化膜,气体的不断析出会使这层氧化膜呈现多孔结构,电压的升高会使这层氧化膜溶解速度加快,当氧化膜的生成速度低于溶解速度时,基体会被溶解。因此,阳极氧化阶段的时间太长将不利于膜层的生长,应尽量缩短阳极氧化阶段的时间。

(2)火花放电阶段:随着电压持续升高,达到击穿膜层的临界电压时,膜层开

始被电流击穿，同时表面伴随细小的火花点，此阶段为火花放电阶段。此阶段生成的等离子微弧氧化膜并不连续，且膜层较薄。该膜层的硬度和密度都很小，对最终形成的膜层作用不大，因此这一阶段的反应时间不宜过长。

(3) 微弧氧化阶段：微弧氧化阶段紧随火花放电阶段，电压继续升高，基体表面的火花变大，数量增多，并伴随有放电弧斑，声音变为尖锐刺耳的爆鸣声，此时成膜速度较快。随着膜层的逐渐形成，表面的弧斑变大，数量减少，且大多出现在膜层较薄弱的位置。此时膜层的生长速度变慢，但能够使膜层生长得更加均匀，致密性变好。因此，此阶段是膜层生长的最佳时机，对最终膜层性能的贡献最大，延长此阶段的反应时间能够直接决定膜层的厚度和质量。

(4) 熄弧阶段：氧化过程接近尾声，膜层随时间的延长而缓慢增厚，火花数量越来越少，爆鸣声也逐渐消失，氧化过程随之结束。若此时膜层表面出现个别较大的火花，则会出现弧光放电现象，这些弧光数量较少，能量较大，在膜层表面缓慢移动并能击穿已生成的氧化膜，出现烧蚀现象。因此，应尽量避免弧光放电现象的产生，缩短此阶段的反应时间。

上述四个阶段共同决定了微弧氧化膜的微观结构和综合性能，其中膜层生长速度最快的为微弧氧化阶段，并且微弧氧化阶段所形成的膜层对于最终膜层的性能贡献最大，是微弧氧化膜最终厚度和性能的主要决定阶段。

1.1.3 微弧氧化的影响因素

微弧氧化膜的性能与其厚度、相组成、微观结构有密切的关系。因此，可通过调节工艺改变其厚度、相组成、微观结构进而使膜层具有特殊性能。影响表面膜层性能的因素主要包括电解液成分、放电参数、工艺条件。

电解液按照 pH 可分为两大类，即酸性电解液和碱性电解液。其中，酸性电解液对环境的污染较大，因此现今主流电解液多为碱性。常用的电解液体系包括铝酸盐、磷酸盐和硅酸盐三种。三种电解液体系对钛合金微弧氧化膜有不同的影响。铝酸盐体系下膜层的厚度和粗糙度较小，硬度最大，耐磨性最低；硅酸盐体系下膜层粗糙度最大，硬度最小，耐磨性最高；而磷酸体系下生成的膜层介于两者之间。膜层电解液中的带电离子处于较高电场，在电泳作用下能够参与到微弧氧化的反应中，进而改变膜层的元素构成。同时，电解液的浓度会直接影响其电导率，进而改变成膜速度和致密性。电解液的温度不宜过高，过高会加剧氧化膜的溶解，使得膜层厚度变薄、致密性变差，膜层也更容易被击穿，造成烧蚀。电解液中加入有机盐或无机盐等添加剂也可使膜层具有特殊功能。

放电参数对微弧氧化膜的影响同样重要。其中，加载电压应控制在大于临界击穿电压几十伏到几百伏之间。对于不同的金属以及不同的电解液体系，其临界

击穿电压也有不同。电压太低会使膜层生长缓慢,膜层较薄。电压过高则会出现大面积击穿,严重影响其耐蚀性。电流密度越大,膜层的生长速度越快,膜层越厚,硬度越大,粗糙度越低。但电流密度太大则会造成烧蚀现象,不利于膜层的质量和性能。频率和占空比也会影响膜层性能,膜层厚度随频率增加而减小,占空比增大,厚度和粗糙度均提高。此外,氧化时间也是主要影响因素之一,氧化时间会显著影响氧化膜层厚度和裂纹宽度。

还有一些影响膜层性能的因素,即工艺条件。例如,在氧化前对试样表面进行清理,有助于提升最终氧化膜的致密性。电解液中加入乙二胺四乙酸二钠等络合剂能够使电解液更加稳定,电解液的使用寿命也更长。氧化过程中对电解液进行搅拌,有助于多余热量的散失,从而使温度均匀,同时能够使电解液的组分更加均匀,有利于提高膜层成分的均一性。

1.2 微弧氧化技术在钛及钛合金表面改性方面的应用

1.2.1 微弧氧化技术在钛合金表面改性中的应用

钛合金是 20 世纪 50 年代发展起来的一种金属材料,具有优异的综合力学性能,在航空航天、石油化工、医疗器械,船舶等领域得到广泛应用,并成为新兴技术设备所必备的金属材料。但钛合金较低的耐磨性、较小的表面硬度以及在特殊环境下较差的耐蚀性是制约其发展的主要因素。通过表面改性的方法能够在保留内部金属特性的同时使其表面获得特殊性能。在多种表面改性方法中,微弧氧化的处理效率高,对环境污染小,且与基体有较高的附着力,使其能够适应更多的使用环境。钛及钛合金在实际应用的过程中,通常会处于高温高压等较为恶劣的工作环境,而钛合金的失效通常发生在材料表面,如腐蚀、磨损等,直接影响材料的性能、使用稳定性和使用寿命等。因此,为了改善钛合金本身固有的缺陷和不足,扩大适用范围,延长使用寿命,对其表面进行特殊处理具有重大意义。

钛合金经过微弧氧化后形成的膜层主要成分为 TiO_2 ,存在金红石和锐钛矿两种相,且膜层存在致密层和疏松层。膜层中还含有电解液中的部分元素,因此可通过向电解液中加入添加剂来使膜层具有特殊性能,或者将硅酸盐和含有磷酸根的电解液混合,可获得具有高附着力、耐磨性优异的膜层。微弧氧化能够提高钛合金的表面硬度和耐蚀性,因此在舰船上的应用前景广泛。通过微弧氧化工艺可以提高氧化膜中硬质合金相含量、降低表面粗糙度和提高耐蚀性。由于微弧氧化膜为多孔结构,多孔结构的存在可以使人体组织向内生长,且钛合金的生物相容

性较好,将Ca、Ag元素或离子渗入膜层,可使材料的生物相容性和抗菌性能得到显著提高。因此,钛合金微弧氧化可明显改善种植体与新生组织的机械啮合,缩短愈合时间。微弧氧化还可以对材料表面进行着色,并逐渐实现无毒无污染。

1.2.2 微弧氧化技术在锆合金表面改性中的应用

锆是一种高熔点金属,具有优良的物理性质和化学性质,力学性能良好,接近低碳钢,延展性好,易于加工成形,可制成各种规格的板、管与线材,可进行铸、锻、焊,广泛应用于航空航天、石油、化工、冶金等领域。锆合金的热中子吸收截面很小,常用于核反应堆中的包壳材料、压力管、格架等。锆对氧气的亲和力比较强,同时容易吸收氢气、氮气及氧气,对大多数有机酸、无机酸、高温水及液态金属都有良好的耐蚀性,相比不锈钢和钛等金属拥有更好的工艺性能,因此也是一种优良的化工耐蚀结构材料。除此之外,锆与人体的相容性好,也广泛应用于生物医学方面。

医学金属材料存在生物惰性,在生理环境中与组织细胞间的连接是机械性结合,而非生物性结合,界面结合强度低、易脱落。同时,复杂的生理环境会导致金属离子的溶解与扩散,会对组织细胞产生毒副作用。因此,需要进一步提高医用植入材料的耐蚀性和耐磨性,降低其生物惰性,努力改善其生物相容性,以实现种植体与宿主组织间的完美整合。微弧氧化制备的膜层,其对基体的附着力好,可有效地改善合金材料的耐蚀性,且微弧氧化的电解液参与膜层的形成,可以实现对膜层生物活性的调控。氢化锆具有大的中子散射截面、负的温度系数、良好的导热性能以及较高的氢含量等优点,能够保持良好的固有安全性能,因此被视为空间核反应堆理想的固体中子慢化剂和屏蔽材料。但是,氢化锆的实际工作温度为600~700℃,在此温度下氢化锆中的氢原子容易析出,会严重降低氢化锆的慢化效率,缩短其使用寿命,因此在氢化锆表面制备阻氢渗透层可以达到阻止氢析出的目的。

1.3 微弧氧化技术发展现状与挑战

1.3.1 微弧氧化技术存在的问题

尽管微弧氧化具备的优点众多,但现如今微弧氧化技术仍然存在诸多不足。主要集中在以下几个方面:

(1)关于微弧氧化成膜机理,目前尚无定论。微弧氧化是一个极其复杂的过程,因此有关微弧氧化膜的成膜、生长机理等基础理论问题还没有形成完整的理论体

系。可以说,至今仍没有建立起一个完美而统一的理论模型来描述整个微弧氧化成膜的过程。只有弄清微弧氧化技术所涉及的一些重要科学问题,才能更好地发展该技术,并为解决相关问题提供理论指导。微弧氧化理论基础研究还有待进一步完善,例如,微弧氧化过程的动力学研究是一项艰巨而复杂的任务,因为整个过程中既有阴离子在液相中的传质,也有阳离子在固相膜层中的传质以及电迁移等过程。

(2)影响微弧氧化膜性质的因素众多,且各因素之间还存在交互作用,目前仍无法建立完整的工艺数据库。改变电解液组成,除了考虑组分间的反应,还要兼顾组分在微区瞬时高温时的反应。电解液改变后的电导率变化,又与电参数的选定密切相关。此外,不同金属的微弧氧化处理作用机制也不尽相同。

(3)处理效率低和耗电量大等制约微弧氧化技术产业化应用的重大关键问题还未实际解决。微弧氧化处理是在高电压、大电流工况下进行的,对电能的消耗巨大。采用常规工艺处理超大型复杂轻金属构件,设备要求高,工作时间较长,能耗大。随着微弧氧化技术装备的发展,微弧氧化技术若要应用于复杂零件,需大力发展多功能可调式、双极不对称脉冲直流电源,以大幅提高微弧氧化设备的处理能力,提高膜层性能。

1.3.2 微弧氧化技术的研究热点与发展趋势

微弧氧化技术的发展包括以下几个方面:

(1)微弧氧化技术基础理论的发展。可以预见,今后一个时期,人们将利用等离子体物理、工程热物理、电化学、材料表面与界面等学科最新的理论方法,结合现代分析测试技术,如高速摄影技术、高分辨透射电子显微观察与分析技术等深入系统地研究微弧氧化膜的生长机理、界面结构及其对基体材料组织与性能的影响等重要基础理论问题。

(2)微弧氧化复合处理技术的发展。随着对材料性能要求的提高,单一微弧氧化技术制备的氧化膜有时难以满足实际需求。因此,为了进一步提高氧化膜的性能以满足使用要求,将微弧氧化技术与其他表面处理技术相结合,不失为一种可选方案。微弧氧化技术可以与其他技术相结合,使膜层具有新的性能特点,以弥补钛合金微弧氧化膜的不足。微弧氧化复合处理技术主要分为三类:预处理+微弧氧化、微弧氧化直接复合、微弧氧化+后处理。预处理是在微弧氧化前对基体先进行热处理或者喷丸等处理,通过影响膜层的生长进而改善其性能。直接复合技术多为向电解液中加入特定添加剂,添加剂会进入膜层并参与到微弧氧化的过程中。其中,颗粒添加剂能提高耐磨性、耐蚀性、耐高温性等。后处理主要是以溶胶-凝胶、磁控溅射、渗氮等工艺对微弧氧化膜进行处理,对膜层的放电微

孔和裂纹进行封堵,以达到降低粗糙度、提高耐蚀性的目的。此外,还可以采用多场耦合工艺来进一步提升微弧氧化膜的性能,如综合超声波、磁场优化放电均匀性等。

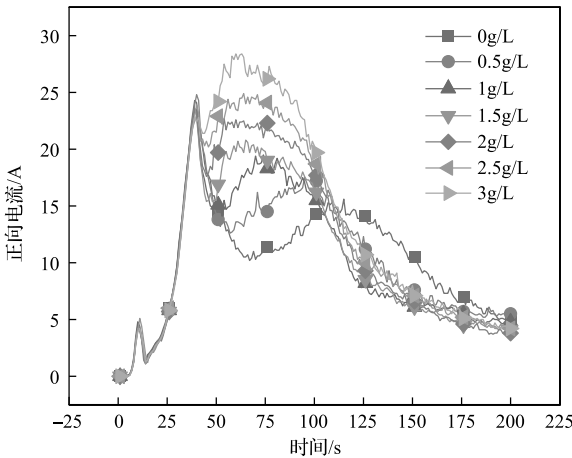
(3)低能耗微弧氧化工艺的发展。低能耗微弧氧化工艺的发展是针对传统微弧氧化处理中存在的电压高、电流大、设备要求高、工作时间较长以及能耗大等问题的一种创新趋势。因此,低电压微弧氧化技术、局部协同调控工艺等以降低能耗为目的的探索也将成为重要的研究方向。

第2章 钛及锆合金表面微弧氧化膜的生长过程

本章以 TC4 钛合金与 R60705 锆合金为例，采用硅酸盐电解液体系进行微弧氧化处理。通过对微弧氧化处理时间的研究，探讨膜层在生长增厚过程中的生长速度、表面形貌、组成及性能的变化趋势。

2.1 微弧氧化膜的生长过程

图 2-1 为含 TiO_2 (5nm 胶体) 电解液体系下对 TC4 钛合金进行微弧氧化处理过程中的正、负向电流的变化。由图可以看出，随着 TiO_2 胶体的加入，微弧氧化过程中的电流显著增大，并且正向电流峰值出现的时间明显提前。表明 TiO_2 胶体的加入使得临界电压降低，初生的氧化膜更容易被击穿，产生更大的电流；同时直接影响成膜速度，更大的电流使得成膜速度加快。 TiO_2 胶体的加入使得微弧氧化的电流整体前移，这将缩短微弧氧化过程前两个阶段的反应时间，并延长微弧氧化阶段的时间，将有利于提高膜层的最终性能。产生这一变化是因为电解液中纳米 TiO_2 颗粒带负电，由于外加的强电场，在电泳的作用下，这些颗粒很容易向钛合金正极移动。当其移动到金属基体表面时，作为外来质点，能够引起该处放电。同时，当电流过大时，电流所产生的热效应增强，胶体沉聚作用增强。这些纳米 TiO_2 颗粒附着到初生的膜层表面，促进膜层“击穿—生长—再击穿”的过程，增加表面的形核位置，促进 TiO_2 膜层的形核和生长。



(a) 正向电流

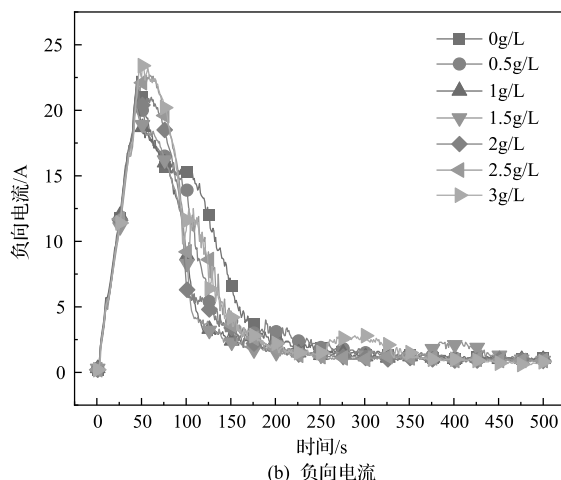


图 2-1 含 5nmTiO₂ 胶体电解液体系下对 TC4 钛合金进行微弧氧化处理过程中正、负向电流随时间的变化曲线

随着 TiO₂ 胶体浓度的增加, 5nm 胶体加入后电流也呈现峰值提高的趋势, 且峰值出现的时间提前。这是由于胶体的比表面积大, 在微弧氧化的强电场下表面所携带的有效电荷更多, 加入电解液中更容易分散。在 200s 后, 电流变化无明显差异, 此时氧化过程进一步向深层渗透, 电解液中的 TiO₂ 被新的氧化膜隔绝, 难以参与到微弧氧化过程中。随着膜层厚度的增加, 膜层难以被再次击穿, 膜层增厚变慢。在反应的中后期, 颗粒状 TiO₂ 能够沉积吸附到膜层的微孔和缝隙中, 而这对于微弧氧化过程中的电流几乎没有影响, 因此在反应后期, 电流逐渐减小, 电流变化趋于平稳。

图 2-2 为 R60705 锆合金微弧氧化过程中电流随时间的变化曲线。

恒压条件下, 微弧氧化膜的生长与电流的大小息息相关。图 2-2 中, 前 5min, 随着电压的迅速升高, 电流快速增大, 弧光出现, 基体表面产生大量小气泡并逸出。随后, 基体表面发生击穿放电, 出现密集的、微小的银白色火花, 并来回跳动, 一定时间后, 火花开始变黄变大, 同时电流增大速度明显变缓。在 3min 左右, 正向电流几乎不变, 火花呈橘黄色, 同时产生刺耳的轰鸣声。5min 后电流开始明显减小。这是因为微弧氧化前期, 随着电压的迅速升高, 基体表面的氧化绝缘膜被击穿, 发生弧光放电现象, 瞬间形成高温区域将氧化物和基体溶解, 而这些熔融物与电解液接触发生激冷, 形成微弧氧化膜。随着电压的继续升高, 氧化膜再次被击穿, 该过程在短时间内不断重复, 使微弧氧化膜迅速生长。随着该过程的不断重复, 氧化膜增厚, 绝缘性逐渐增强, 电流也因此开始逐渐减小, 当氧化膜的绝缘性足以承受电压的击穿时, 电流将降至最低点。

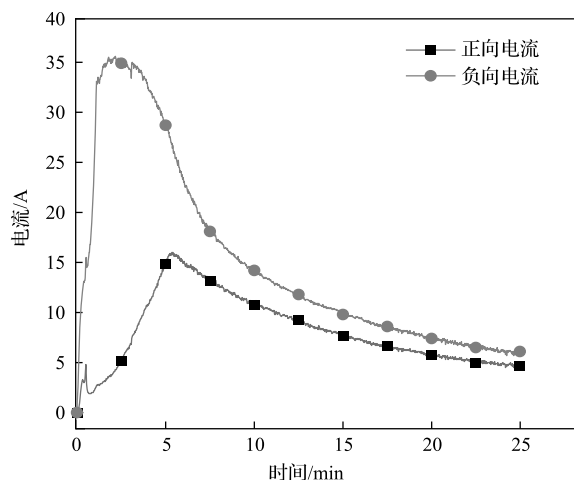


图 2-2 R60705 钛合金微弧氧化过程中电流随时间的变化曲线

图 2-3 为向电解液中加入 5nmTiO₂ 胶体添加剂时膜层的截面形貌。可以看出，添加剂对膜层生长的影响主要集中在 5min 前后，加入添加剂后膜层的厚度显著提高，在随后的氧化过程中，膜层厚度呈现增加的趋势。

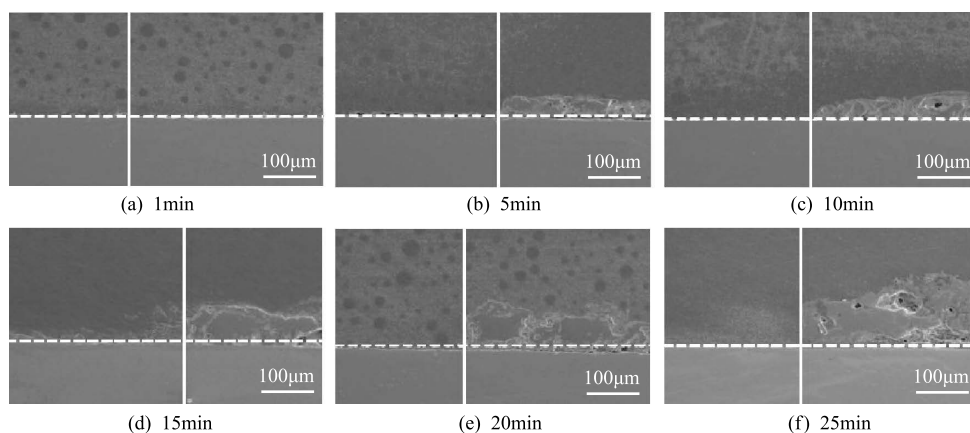
图 2-3 电解液中加入 1.5g/L 5nm TiO₂ 胶体添加剂时微弧氧化膜生长过程的截面形貌

图 2-4 为电解液中加入不同 TiO₂ 添加剂时 TC4 钛合金表面氧化膜的生长速度。可以看出，氧化膜的生长速度呈现先快后慢的趋势，并且随着氧化时间的延长，生长速度趋于平缓，这与氧化过程有关。在氧化初期，氧化发生在整个表面，此时膜层的临界电压远低于所施加的电压，因此整个表面迅速被氧化，厚度增加较快。在反应后期，氧化膜基本形成，此时临界电压与所施加电压接近，因此微弧放电只存在于部分薄弱区域，膜层呈现点状生长，厚度增加较慢。膜层厚度的增加随氧化时间延长而减缓。当氧化时间继续延长时，膜层会出现弧光放电现象，

能显著使膜层增厚,但此时膜层易被烧蚀,因此氧化时间不宜过长。对比三种添加剂下氧化膜的生长速度可知,采用 5nm 胶体添加剂时膜层增厚最明显,且其促进效果伴随整个氧化过程。而采用 200nm 颗粒添加剂时,对增厚的促进效果仅发生在前 5min,后续氧化过程对膜层增厚的促进效果不明显。5nm 颗粒添加剂的作用介于前两种添加剂之间。

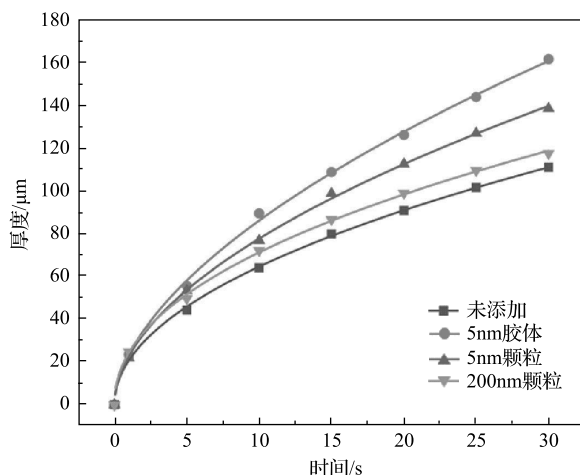
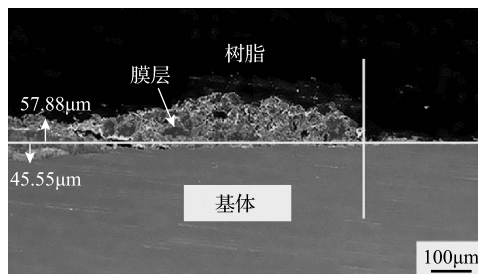
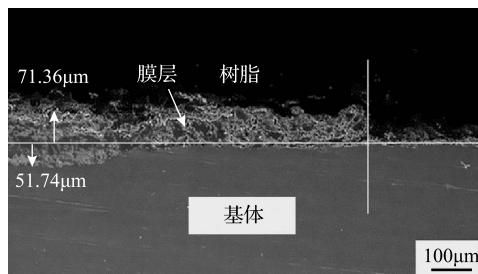


图 2-4 电解液中加入不同 TiO_2 添加剂时 TC4 钛合金表面氧化膜的生长速度

不同氧化时间下, R60705 锆合金微弧氧化成膜区域和未成膜区域的分界线附近区域的微观形貌如图 2-5 所示。图 2-5 (a) ~ (e) 分别为氧化时间 5min、10min、15min、20min、25min 的锆合金试样分界区截面微观形貌。分界线左边为成膜区域, 右边为未成膜区域。从图中可以观察到, 微弧氧化膜存在向内、向外的双向生长情况, 随着氧化时间的延长, 膜层明显增厚。由于密封不彻底, 在垂直分界线附近存在一部分特殊区域, 该区域与正常膜层的生长方式不同, 图 2-5 (a) 中该区域呈向外生长的趋势, 向内生长缓慢, 随着氧化时间的延长, 该区域的面积逐渐减小。



(a) 5min



(b) 10min