

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0186- 04

LY12 铝合金表面氧化铝陶瓷层的生长过程^①

蒋百灵, 白力静, 蒋永锋

(西安理工大学 材料学院, 西安 710048)

[摘 要] 借助于 SEM 和 XRD 观察了铝合金表面氧化铝陶瓷层的生长特性, 测定了铝合金表面陶瓷层的相组成。结果表明: 氧化铝陶瓷层生长明显分为 3 个阶段, 起始阶段陶瓷的生长呈典型的柱状特征, 后期以重熔增厚的方式为主, 铝合金陶瓷层与基体间以微冶金过渡形式结合, 陶瓷层表层中非定型相的比例高达 70%, 其余为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 微弧氧化处理液的组成及电参数的选择对陶瓷层的生长有一定的影响。

[关键词] 脉冲电场; 陶瓷层; 生长特性; 微冶金结合

[中图分类号] TB 74. 453

[文献标识码] A

铝合金以密度小, 比强度高且导热性好等特点, 倍受以提高系统运行速度、降低系统运动惯量为设计宗旨的诸多行业者的关注。但由于其表面强化问题, 特别是形状复杂的零件一直未能有效的解决, 而使其使用受到限制。传统的阳极氧化、镀铬和热喷涂等技术, 采用微弧氧化表面强化技术, 具有效率高、磨层性能好且工序简单、无污染等特点, 可在铝制复杂零件的表面均匀生长出一层与基体结合良好的高硬度的氧化铝陶瓷层^[1~3], 从而有效解决了这一问题。本文作者对铝合金在微弧氧化条件下氧化铝陶瓷层的生长过程、相结构及影响因素进行了探讨。

1 实验

实验材料为 LY12。采用自行研制的 65 kW 的微弧氧化设备。试样放入微弧氧化处理液中, 在电流密度为 $0.5 \sim 4.6 \text{ A/dm}^2$, 脉冲频率为 $50 \sim 1500 \text{ Hz}$ 的范围内进行不同时间的处理。采用 TT230 型数字式涡流测厚仪测量陶瓷层的厚度, 利用 D/MAX-RA 型 XRD 衍射仪分析陶瓷层的相结构, 利用 A-MARY-100B 型 SEM 观测陶瓷层形貌。

2 结果与分析

2.1 陶瓷层的生长过程

对经微弧氧化处理的 LY12 铝合金试样做截面

和表面的 SEM 观察, 结果如图 1 所示。

从图1可以看出, 陶瓷层表面晶粒熔融烧结,

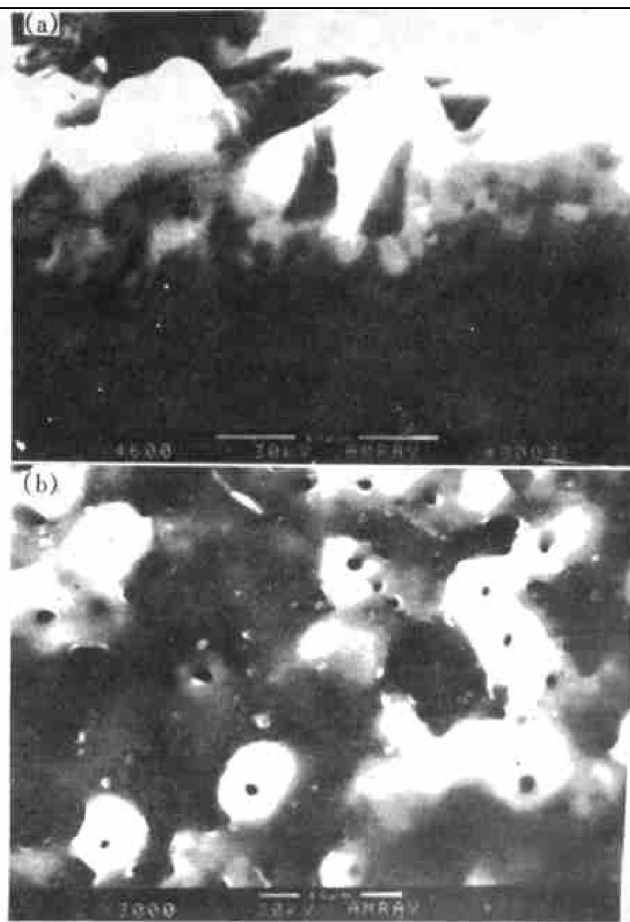


图 1 LY12 铝合金微弧氧化陶瓷层的形貌

Fig. 1 SEM morphologies of ceramic layer on LY12 by microarc oxidation treatment (10 min, 300Hz, phosphate electrolyte)
(a) —Cross section; (b) —Surface

① [基金项目] 陕西科学技术研究发展项目(99K- G3)

[收稿日期] 2000- 12- 21; [修订日期] 2001- 05- 18

[作者简介] 蒋百灵(1960-), 男, 教授, 博士。

晶粒的中心具有小孔。从截面形貌又可知, 陶瓷层完全不同于中心孔贯穿膜层的阳极氧化膜^[4], 而呈现出典型的蘑菇柱状特征。结合 SEM 观察结果和微弧氧化处理液的 pH 值测定, 认为陶瓷层的生长过程可分为陶瓷颗粒的形成、柱状烧结长大和陶瓷层的重融增厚 3 个阶段。这是由于在高压脉冲电场作用下, 电解质在微弧氧化处理液中由于极化成键作用^[5], 在试样自氧化表面缺陷部位发生吸附, 而形成放电中心^[6], 随后在等离子体化学、电化学、化学等的共同作用下, 陶瓷颗粒在试样表面不同部位形成, 由于击穿总在薄弱部位进行, 所以陶瓷颗粒分布均匀^[7]。待陶瓷颗粒烧结堆积长至相互接触后, 又以搭桥形式多次重叠烧结、填充长大。经过数次的重融堆积, 陶瓷层得以增厚。也即陶瓷层内部熔融的氧化物顺着等离子放电通道喷射出并瞬间烧结, 陶瓷层的同一部位多次放电后形成大颗粒。这也符合 SEM 照片观察和文献[8]的推论。

2.2 陶瓷层的微观结构

图 2 所示为经过多次重复击穿后, 已完全连接成熔融堆积态并有柱状特征的陶瓷层的表面形貌。与初期形成的颗粒形貌(图 1)对比, 其不同点在于: 在陶瓷层生长初期, 陶瓷颗粒垂直于基体表现出明显的柱状特征, 其中心区具有烧结填充痕迹的微孔不止一个, 不同部位有互不贯通的烧结气孔(图 1); 颗粒长到一定程度后, 陶瓷颗粒以搭桥形式烧结结合, 小陶瓷颗粒存在于陶瓷层的凹陷部位, 大陶瓷颗粒中心微孔周围出现多次熔融烧结的痕迹, 部分

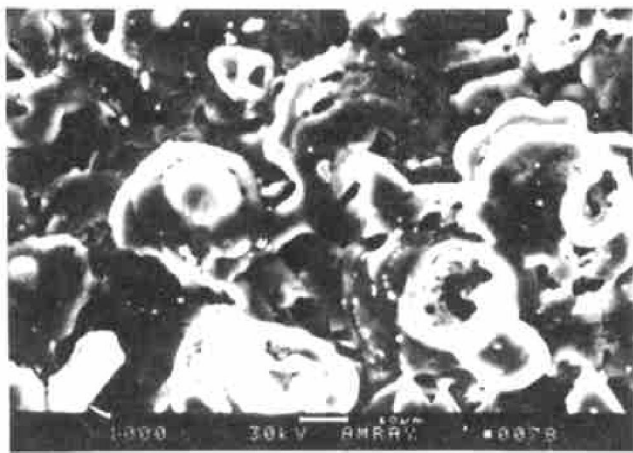


图 2 LY12 铝合金微弧氧化陶瓷层的形貌
(2 h, 300 Hz, 磷酸盐体系)

Fig. 2 SEM morphology of surface of ceramic layer on LY12 by microarc oxidation
(2 h, 300 Hz, phosphate electrolyte)

微孔已被熔融物封闭(图 2)。

图 3 所示为陶瓷层截面的 SEM 像。可以发现, 从基体到陶瓷层, 腐蚀程度逐渐减轻, 其中还出现白色的 CuMgAl_6 强化相颗粒, 表明其组织结构逐渐发生变化, 能谱分析结果表明陶瓷层与基体间是以微冶金过渡形式结合的, 陶瓷层与基体间有明显的过渡层。这个结论与已有的文献[8]不一致。



图 3 LY12 铝合金微弧氧化陶瓷层的截面形貌

Fig. 3 Cross-section microstructure of ceramic layer on LY12 by microarc oxidation treatment
(2 h, 300 Hz, phosphate electrolyte)

2.3 相结构分析

用 D/MAX-RA 型 XRD 衍射仪测定了陶瓷层的相结构(如图 4 所示)。结果表明: 陶瓷层中存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形相, 且其相对含量随不同条件和位置而变化; 外表层中无定形相含量高于 70%, 其余依次为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 陶瓷层与基体界面附近, 无定形相含量接近 50%, 其余依次为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 而且从表层至基体界面, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对含量依次增多, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形相的相对含量依次减少; 电流密度越大, 陶瓷层越致密; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对含量越多, 无定形相的相对含量越少。Krysmann 等^[9,10]认为弧点存在的时间为 10~15 μs , 其温度高达 8000 K, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔点为 2050 $^\circ\text{C}$ ^[8], 微弧氧化处理液的温度不超过 50 $^\circ\text{C}$, 可知熔融氧化铝在高达 106 K/s 的冷速下急冷, 具有极大的过冷度。根据形核率公式^[8] $I = A \exp[-(\Delta G^* + Q)/kT]$, (A 为常数), 快速冷却条件下的形核率决定于扩散激活能 Q 而非形核功 ΔG^* 。因而认为, 当脉冲电流提供的能量和击穿陶瓷层所消耗能量差分别达到时, 具备成分和结构条件的熔融物才能在瞬间分别形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

晶相, 否则形成无定形相, 并在瞬间快速冷却条件下得以保留至室温。因此能差的大小、熔融物的成分和结构决定了陶瓷层中 α 相、 γ 相和无定形相的相对量。至于快速冷却, 它能阻止晶体形核与长大, 使得陶瓷层中非定形相的含量增加。因而 α 相、 γ 相和无定形相在陶瓷层中的相对量不同。陶瓷层的这种相含量对其性能有极大的影响。其中 α - Al_2O_3 的生成可极大的提高硬度, 而 γ - Al_2O_3 晶相和无定性相允许陶瓷层有一定的变形性。相比其它方法得到的陶瓷层, 微弧氧化陶瓷层具有硬度与变形特性的良好结合性, 使得它在机械与耐磨行为上类似于硬质合金, 从而有效的拓展了铝合金的使用范围。

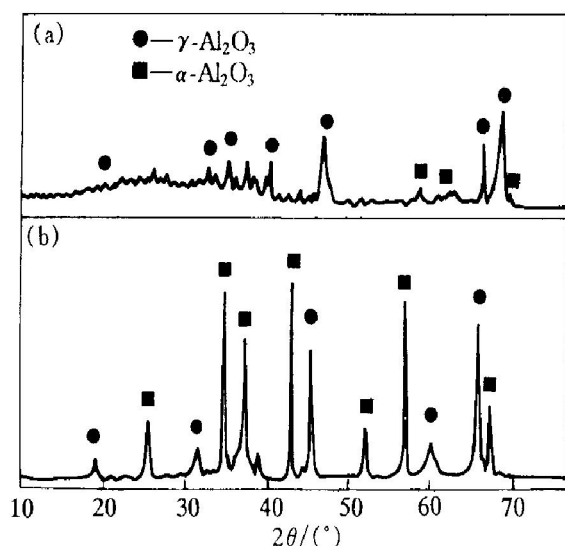


图 4 陶瓷层不同部位的 XRD 分析

Fig. 4 XRD analysis of different parts of ceramic coating

(a) —Surface of ceramic coating;

(b) —Interface between ceramic coating and substrate

2.4 陶瓷层生长的影响因素

图 5 所示是 LY12 硬铝合金在相同电压和温度下在 3 种不同电解液中膜厚随微弧氧化时间的变化关系曲线。从图中可知, 在不同微弧氧化处理液中陶瓷层的厚度随时间和电流密度变化趋势相似, 尽管微弧氧化处理液的组成也影响陶瓷层的生长率, 但陶瓷层的生长规律基本相同, 即在成膜的初期膜厚随时间的延长而加厚, 而陶瓷层的增厚并不是无限的, 陶瓷层的生长过程中存在着生长与溶解的动态关系, 不同的电解液中陶瓷层出现溶解的时间不同。

图 6 所示为微弧氧化过程中电流密度与陶瓷层厚度的关系曲线。由图可知, 在一定范围内所有溶

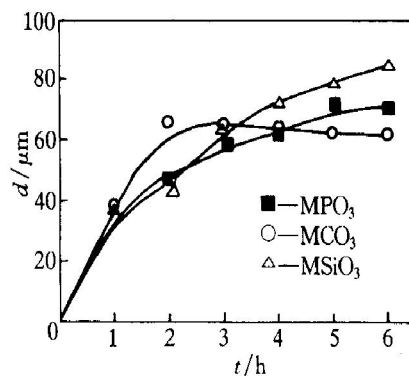


图 5 陶瓷层厚度与生长时间的关系

Fig. 5 Dependence of layer thickness on time and electrolyte

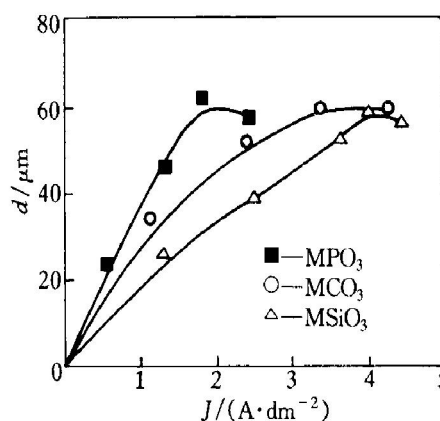


图 6 电流密度与陶瓷层生长厚度的关系

Fig. 6 Dependence of layer thickness on current density and electrolyte

液中陶瓷层厚度都随着电流密度的增大而增大, 当电流密度进一步加大, 磷酸盐与硅酸盐膜层厚度又会出现下降趋势, 碳酸盐在本次实验范围内, 膜厚仍然随电流密度的增大呈增长趋势。可知, 在不同微弧化处理液中陶瓷层的厚度随电流密度变化的趋势相似, 电流密度对膜层增长均有一个极值, 而这个值的存在, 对实际生产中电流与电压的选择具有较大的意义, 超过这个值, 陶瓷层生长过程中极易出现烧损现象。

实验中还发现脉冲频率影响陶瓷层的致密度。相同条件下, 高频时陶瓷层生长速度较快, 但厚度较薄且难以增厚; 生成的陶瓷层颗粒细小、致密且分布均匀, 颗粒中心的微孔孔径小, 从而表面比较平整。有关现象与机理有待进一步研究。

3 结论

1) 微弧氧化陶瓷层颗粒首先在自氧化缺陷部

位形成, 然后以垂直于基体的柱状特征长大, 随后以重融烧结堆积的方式使得陶瓷层增厚。

2) 陶瓷层与晶体间存在着以微冶金结合的过渡层。

3) α 相、 γ 相和无定形相在陶瓷层的不同部位相对含量不同。而电流密度(能量密度)是决定 α 相、 γ 相和无定形相的相对含量的主要因素。

4) 电流密度和微弧氧化处理液的组成对陶瓷层生长趋势的影响相似, 而频率的提高使得陶瓷层颗粒得以细化。

[REFERENCES]

- [1] Kurze P, Krysmann W, Scheider H G. Application fields of ANOF layer and composites [J]. Cryst Res Technol, 1986, 21(12): 1603– 1609.
- [2] Writz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by anodic spark deposition [J]. Mater Manu Process, 1991, 6(10): 87– 115.
- [3] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition [J]. Am Ceram Soc Bull, 1977, 56(6): 563– 566.
- [4] QIAN Miaogen(钱苗根). Surface Technology of Materials and its Applications Handbook (材料表面技术及其应用手册) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1998. 404– 538.
- [5] Hoffman R. Solids and Surface (固体与表面) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996. 74– 46.
- [6] Albella J M, Montero I, Martinez-Duart J M. Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum [J]. The Electrochem Soc, 1984, 131(5): 1101– 1108.
- [7] XUE Wenbin, DENG Zhiwei, CHEN Ruyi. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy [J]. Am Cera Soc, 1998, 81(5): 1365– 1368.
- [8] XUE Wenbin(薛文斌), DENG Zhiwei(邓志威), CHEN Ruyi(陈如意). 铝合金微弧氧化膜与基体界面区的硬度和弹性模量分布 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(6): 638– 642.
- [9] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) [J]. Crys Res & Tech, 1984, 19(7): 973– 978.
- [10] Dittrich K H, Krysmann W, Kurze P. Structure and properties of ANOF layers [J]. Crys Res & Tech, 1984, 19(1): 93– 97.

Growth of alumina ceramic coatings on aluminum matrix material surface

JIANG Bai-ling, BAI Li-jing, JIANG Yong-feng
(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China)

[Abstract] The growth feature in high electric fields and phase composition of alumina ceramic coating on aluminum surface by SEM and XRD were investigated. The results show that at first typical column features and then increasing height with mainly reciprocal molting were found on ceramic coating growth, which was influenced to some extent by the composition of microarc oxidation solution and substrate, and the proportion of amorphousness on ceramic coatings surface reached above 70%, the rest was α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 .

[Key words] pulse electric fields; ceramic coating; growth feature; micro-metallurgic bonding

(编辑 龙怀中)