

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0199- 04

微弧氧化减摩陶瓷层的生成及其影响因素^①

高殿奎¹, 姜桂荣¹, 王玉林²

(1. 燕山大学 机械工程学院, 秦皇岛 066004; 2. 燕山大学 材料与化工学院, 秦皇岛 066004)

[摘 要] 为了降低微弧氧化陶瓷层的摩擦系数, 采用在微弧氧化电解液中加入石墨减摩相的方法, 在微弧氧化过程中同步沉积出含石墨相的陶瓷层。研究表明: 膜层厚度和成膜速度开始时都是随氧化时间的延长而增加, 达到最大值后, 又随时间的延长而降低; 石墨含量 5 g/L 时成膜厚度最大; 石墨减摩相的加入, 大幅降低了微弧氧化陶瓷层的摩擦系数。

[关键词] 微弧氧化; 石墨; 减摩; 成膜速度

[中图分类号] TG 174. 451

[文献标识码] A

现代工业的发展, 对材料质量的要求越来越高。铝质材料重量轻、比强度高、耐腐蚀、导电和导热性良好, 然而, 作为机械零部件材料, 铝质材料的弱点是质软、耐磨性能差、摩擦系数高且难以润滑等。最近十几年发展起来的如微弧氧化等技术^[1~ 10]使铝合金表面生成耐磨、耐腐蚀和耐高温的陶瓷层, 大大扩展了铝合金的应用范围, 使其在生产中得到了应用^[11]。但微弧氧化陶瓷层也有摩擦系数高的弱点^[12], 如何形成减摩陶瓷层并分析影响其生长的因素是本文作者所要研究的内容。

1 实验

1.1 实验试样及电解液

所选铝合金材料为 ZL109。其化学成分分析如表 1 所示。

表 1 铝合金化学成分

Table 1 Al-based alloy chemical composition

Element	Si	Cu	Mg	Ni	Al
w / %	12.5	1.3	1.2	0.6	Bal.

从 ZL109 材料中切取实验用试样, 每一片试样的尺寸皆为 40 mm × 20 mm × 5 mm。微弧氧化用的电解液为 NaOH 溶液, 向溶液中加入的减摩相为石墨。石墨不溶解于电解液中, 但可以通过搅拌形成悬浮液。

1.2 实验过程

微弧氧化实验工艺流程为:

试样除油 → 去离子水漂洗 → 微弧氧化 → 自来水漂洗 → 自然干燥

试验装置如图 1 所示。试样分别在不含有石墨的电解液中和含有石墨的电解液中进行微弧氧化。在含有石墨的电解液中进行微弧氧化时, 为使石墨能在电解液中分布均匀, 形成悬浮液, 始终加强搅拌。

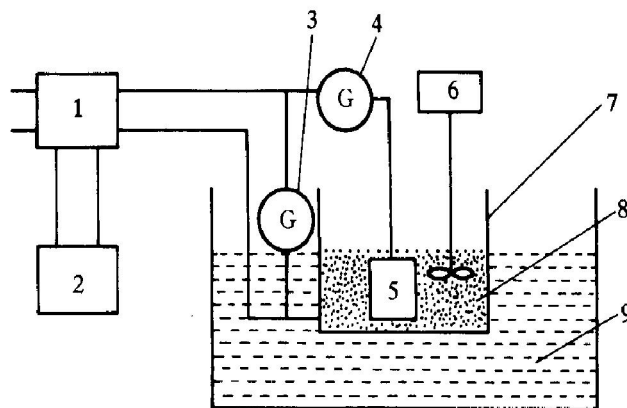


图 1 微弧氧化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of micro-arc oxidation instrument

- 1—Transformer; 2—Rectifier; 3—Voltmeter meter;
4—Current meter; 5—Sample; 6—Stirrer;
7—Negative pole; 8—Electrolyte; 9—Coolant

在微弧氧化过程中, 冷却系统也确保了电解液的温度保持在 33 ℃ 以下。

实验中的氧化过程可分为几个阶段, 在电压达到临界击穿电压之前几分钟内属于普通阳极氧化阶

① [收稿日期] 2001- 01- 21; [修订日期] 2001- 06- 11

[作者简介] 高殿奎(1944), 男, 副教授。

段, 表面生成很薄的绝缘氧化膜。当电压达到临界击穿电压时, 氧化膜被击穿, 试样表面出现无数细小的白色火花, 为火花放电阶段。随着外加电压和膜厚增加, 试样表面出现一些移动的较大红色弧点, 同时也存在大量的细小白色火花, 即进入微弧氧化阶段。这些较大红色弧点对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成和膜厚的增加起了重要的作用。当移动的大火花击穿了绝缘层, 产生放电通道, 由于膜被击穿, 基体与电解液直接接触, 瞬时电流密度很大, 氧化还原反应得以充分进行^[13]。随着大火花的跳动, 局部的高成膜速度促成了整体膜层的快速增长, 陶瓷层的厚度增加, 致密性提高。不溶于电解液的石墨在搅拌器的作用下形成了均匀的悬浮液, 在氧化膜的形成过程由于吸附等作用使石墨粒子沉积于陶瓷层中, 可增加陶瓷层的厚度。如果电解液中石墨含量过高, 必使电解液的功能受到影响, 使陶瓷层生长困难。因此电解液中石墨的含量对应减摩层的厚度应有一最佳值。

随着氧化时间的延长, 膜层进一步增厚, 跳动红色弧点逐渐变得稀疏, 开始出现固定在某些点上大的红色弧点, 这样的弧点能在氧化膜表面形成大的凹坑, 膜层几乎不再生长, 由于膜层的化学及电化学溶解作用, 膜层的厚度反而下降。因此微弧氧化时间对应陶瓷层的厚度也应有一最佳值。

2 结果

在不含石墨的电解液中对 ZL109 进行微弧氧化, 在铝合金的表面生成了陶瓷层。陶瓷层截面形貌如图 2 所示。

陶瓷层的形成条件为: 电流密度 0.03 A/cm^2 , 微弧氧化时间 45 min ; 散热方式为搅拌和冷却水冷却, 电解液温度低于 $33\text{ }^\circ\text{C}$ 。

在含有石墨的电解液中对 ZL109 试样表面进行微弧氧化的同时, 同步沉积了石墨, 形成了含有石墨减摩相的陶瓷层, 其截面形貌如图 3 所示。

陶瓷层形成条件是: 电流密度为 0.03 A/cm^2 ; 在 400 mL 电解液中加入 4 g 石墨即含量为 10 g/L 石墨的电解液, 强化时间为 45 min ; 散热方式为搅拌和冷却水冷却, 电解液温度始终低于 $33\text{ }^\circ\text{C}$ 。

对图 3 所示的陶瓷层进行了 X 射线衍射分析得知: 陶瓷层中不仅有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而且也含有 C 元素, 说明在陶瓷层中确有石墨相的存在。

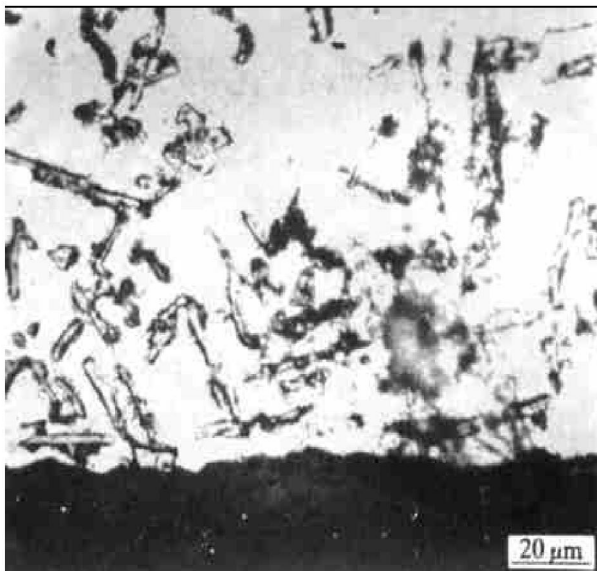


图 2 不含石墨相的陶瓷层

Fig. 2 Ceramic layer free of graphite phase

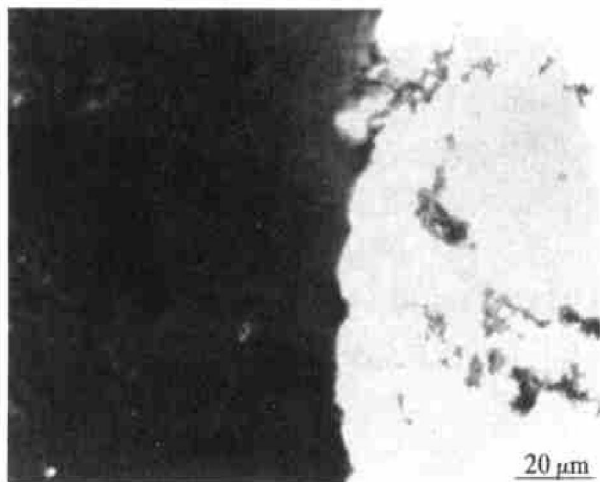


图 3 减摩陶瓷层形貌

Fig. 3 Anti-friction ceramic layer appearance

比较图 2 和图 3 所示的陶瓷层可见在加入石墨的电解液中生成的陶瓷膜颜色加深, 且膜层明显加厚, 这是由于在微弧氧化过程中, 石墨微粒沉积于陶瓷膜且分布十分均匀的结果。石墨相均匀分布于陶瓷膜中会大大降低陶瓷层的摩擦系数, 因而改善铝合金表面的摩擦性能。

3 影响减摩陶瓷层生长的因素

3.1 微弧氧化时间对膜层厚度的影响

在含有 10 g/L 和 15 g/L 石墨电解液中, 对 ZL109 试样用不同时间进行微弧氧化, 得到了电流密度为 0.03 A/cm^2 时的氧化时间与陶瓷膜厚度关系曲线, 如图 4(a) 和 (b) 所示。

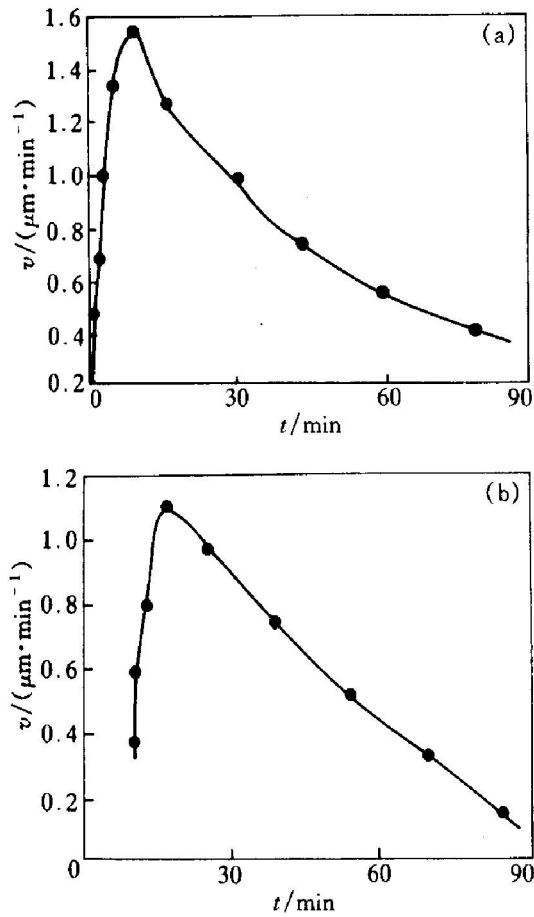


图 4 微弧氧化时间与膜厚的关系

Fig. 4 Relationship between micro-arc oxidation time and film thickness
(a) —10 g/L graphite in electrolyte;
(b) —15 g/L graphite in electrolyte

由图 4 可知, 随着微弧氧化时间的增长, 膜层先是增长, 达到最大值后再随着氧化时间的增长膜层厚度又开始下降。尽管两种石墨含量所生成的陶瓷层的厚度和曲线斜率不同, 但是生成最大厚度所对应的氧化时间是相同的, 即都是 45 min。

3.2 成膜速度与氧化时间的关系

用生成膜的厚度除以微弧氧化时间即得到成膜速度, 在含石墨 10 g/L 和 15 g/L 的电解液条件下, 陶瓷膜成膜速度与微弧氧化时间的关系曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 成膜速度随氧化时间的增加而增加, 但有最大值; 超过最大值所对应的时间则随时间的增加而下降。不同石墨含量最大成膜速度所对应的时间不同。

3.3 石墨含量对减摩陶瓷层厚度的影响

对于每种石墨含量, 陶瓷膜都有最大厚度。超过最大厚度, 膜层随时间加长而变薄。不同石墨含量所对应的最大膜层厚度不同。最大成膜厚度所对应的石墨含量为 5 g/L。

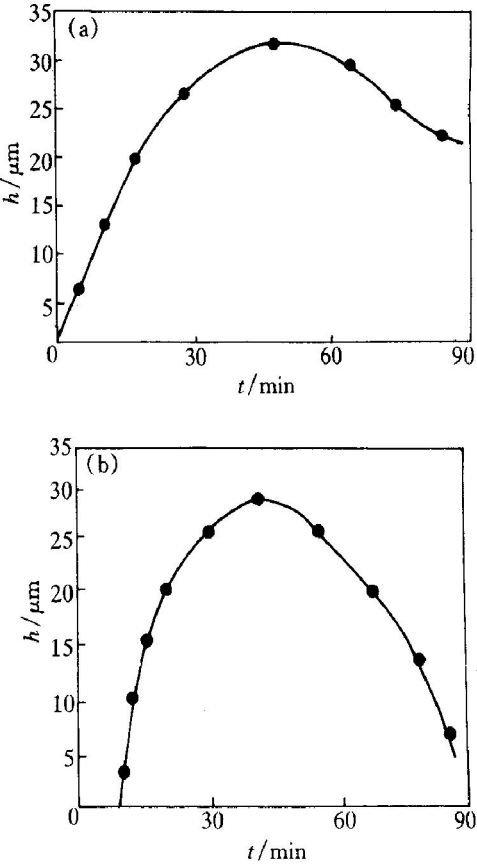


图 5 微弧氧化时间与成膜速度关系

Fig. 5 Relationship between micro-arc oxidation time and film-forming speed
(a) —10 g/L graphite in electrolyte;
(b) —15 g/L graphite in electrolyte

5 结论

通过在电解液中加入石墨的方法在 ZL109 微弧氧化过程中成功地在陶瓷层中沉积了石墨减摩相, 并揭示了微弧氧化时间对陶瓷层厚度和成膜速度的影响。提出了生成最大减摩层厚度所应选取的石墨含量为 5 g/L。

[REFERENCES]

[1] LIU Zhaor-jing(刘兆晶), ZUO Hong-be(左洪波), SHU Shu-jun(束术军), et al. 铝合金表面陶瓷膜层形成机理[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(6): 859- 863.
[2] XUE Wen-bin(薛文斌), DENG Zhi-wei(邓志威), CHEN Ru-yi(陈如意), et al. 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 (金属学报), 1999, 35(6): 638- 642.

- [3] XIN Li(辛 丽), LI Mei-shuan(李美栓), QIAN Yu-hai(钱余海), et al. 氧化铝膜的破裂行为[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(3): 326–329.
- [4] SHONG Ren-guo(宋仁国), HE Wang-zhong(何望昭), HUANG Wei-dong(黄卫东), et al. 激光表面重熔对喷涂铝涂层微观结构及其阻氢性能的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(2): 179–183.
- [5] LIANG Gong-ying(梁工英), LI Ceng-fang(李成芳), SHU Zun-yi(苏俊义). 铝合金激光熔覆处理等离子涂层的显微组织[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(1): 28–32.
- [6] DENG Zhi-wei(邓志威), XUE Wen-bing(薛文彬), WANG Xin-fu(汪新福), et al. 铝合金表面微弧氧化技术[J]. Materials Protection (材料保护), 1996, 29(2): 15–16.
- [7] LIU Fen-ling(刘凤岭), LUO Gen-xing(骆更新), MAO Li-xin(毛立信). 微弧氧化与材料表面陶瓷化[J]. Materials Protection (材料保护), 1998, 31(3): 22–24.
- [8] LI Yan-xiang(李言祥), LI Wei(李 炜). 用等离子喷涂加激光重熔方法在铝合金表面熔覆陶瓷[J]. Surface Technology (表面技术), 1996, 25(3): 35–37.
- [9] ZUO Hong-bo(左洪波), KONG Qing-shan(孔庆山), SHANG Jiu-qi(尚久琦). 等离子体增强电化学表面陶瓷化[J]. Materials Protection (材料保护), 1995, 28(7): 21–22.
- [10] ZENG Xiao-yan(曾晓雁), TAO Zeng-yi(陶曾毅), SONG Bei-di(宁蓓蒂), et al. 激光制备金属陶瓷复合层技术的现状及展望[J]. Material Science and Engineering (材料科学与工程), 1995, 13(4): 8–14.
- [11] LEI Yong-chun(来永春), CHEN Ru-yi(陈如意), DENG Zhi-wei(邓志威), et al. 微弧氧化技术在纺织工业中的应用[J]. Corrosion Science Protection Technology (腐蚀科学与防护技术), 1998, 10(1): 49–52.
- [12] SHEN De-jiu(沈德久), WANG Yu-ling(王玉林), LU Li-hong(卢立红), et al. 铝合金表面微弧氧化自润滑陶瓷覆层[J]. Materials Protection (材料保护), 2000, 33(5): 51–52.
- [13] GAO Dian-kui(高殿奎), SHEN De-jiu(沈德久), WANG Yu-ling(王玉林). 低碳钢热浸镀铝微弧氧化陶瓷层厚度研究[J]. Materials Protection (材料保护), 2001, 34(5): 26–27.

Formulation and influential factors of micro-arc anti-friction ceramic layer

GAO Dian-kui¹, JIANG Gu-rong¹, WANG Yu-lin²

(1. College of Mechanical Engineering, Yanshan University,
Qinhuangdao 066004, P. R. China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Yanshan University,
Qinhuangdao 066004, P. R. China)

[Abstract] To decrease the friction coefficient of macro-arc oxidation ceramic layer, the method of adding graphite anti-friction phase into the macro-arc oxidation electrolyte was adopted and the ceramic layer with graphite phase was deposited during the process of macro-arc oxidation. This improves the friction capability of macro-arc oxidation ceramic layer greatly. The results show that, at the beginning, the film thickness and film-forming speed will increase with the time and then it reaches the maximum and falls with the time; the film-forming speed reaches its maximum when the graphite contents is 5g/L; the adding graphite anti-friction phase decreases the friction coefficient of ceramic layer obviously.

[Key words] micro-arc oxidation; graphite; anti-friction; film-forming speed

(编辑 何学锋)