

LY12 铝合金微弧氧化的尺寸变化规律^①

薛文彬 邓志威 来永春 陈如意

(北京师范大学低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘 要 研究了 LY12 铝合金微弧氧化过程中工件尺寸变化规律, 并初步分析了氧化膜生长机理。氧化膜经过一段时间的线性增长后, 生长速度逐渐降低。氧化初始阶段向外生长为主, 氧化膜达到一定厚度后, 工件外部尺寸不再增加, 而逐渐转向基体内部生长。氧化膜分为疏松层和致密层两层结构, 致密层最终可占到总膜厚的 75% 以上, 打磨掉表面疏松层后, 工件基本上能保持原始尺寸。

关键词 铝合金 微弧氧化 尺寸变化

微弧氧化(MAO—Microarc Oxidation)又称微等离子体氧化或阳极火花沉积, 是一种在有色金属表面原位生长陶瓷氧化膜的新技术。美国五十年代在某些兵工厂开始研究阳极火花沉积^[1], 前苏联从七十年代中期开始独立研究微弧氧化且具较高水平^[2], 八十年代中、后期以来微弧氧化研究已成为国际研究热点并开始应用^[2-4], 而国内还处于起步阶段^[5, 6]。微弧氧化采用较高的工作电压, 将工作区域由普通阳极氧化的法拉第区域引入到高压放电区域, 这是对现有阳极氧化理论的突破。采用该技术可在铝合金表面生长一层致密的氧化铝陶瓷膜, 这层保护膜厚达 300 μm 、最高显微硬度超过 HV3000、绝缘电阻大于 100 M Ω 、与基体结合力强、尺寸变化小, 铝合金耐磨损、耐腐蚀、耐热冲击及绝缘性能得到极大改善, 在航空、航天、机械、电子、装饰等领域有广泛应用前景。工件经过微弧氧化处理后, 几何尺寸变化大小是实际应用时必须考虑的问题之一。本文研究了 LY12 铝合金微弧氧化过程中工件尺寸变化规律, 初步探讨了氧化膜生长机理。

1 实验方法

采用自行研制的 30 kW 微弧氧化装置进

行表面处理, 其装置类似普通阳极氧化设备, 包括专用高压电源、电解槽、搅拌系统、冷却系统, 工件与不锈钢板为对等电极。选用 LY12 铝合金作原材料, 样品为 $d40\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 的圆饼, 表面除油后放入电解槽中进行微弧氧化。使用蒸馏水配制的 5 g/L NaOH 溶液, 电流密度为 10 A/dm²。微弧氧化技术就是把基体铝变为氧化铝, 图 1 为氧化前后样品外形尺寸变化示意图, a 表示陶瓷氧化膜向外生长即尺寸增加部分, b 表示向基体内部氧化的深度, a 、 b 之间界面为样品初始表面位置, h 为氧化膜总厚度。使用涡流测厚仪测出氧化膜厚度 h , 测量误差小于 2%, 用精度为 0.01 mm 的螺旋测微计测定氧化前后铝合金圆饼的尺寸变化, 从而计算出 a 、 b 的大小。对同一样品每隔 1 h 测一次数据, 每次测量均在离圆饼中心 15 mm 的同一部位进行并获得多个数据, 取这些数据的平均值为每个样品的测量值。由于螺旋测微计精度限制, 初始 1~2 点数据相对误差较大, 但对分析膜生长规律没有影响。

2 实验结果

2.1 微弧氧化陶瓷膜生长规律

图 2 所示为 h 、 a 、 b 随微弧氧化处理时间

① 国家“八六三”计划资助项目 收稿日期: 1996-06-24; 修回日期: 1996-09-17 薛文彬, 男, 28 岁, 讲师, 硕士

变化曲线。分析表明,随氧化时间延长,氧化膜厚度逐渐增加。前 5 h, 总膜厚 h 与时间呈线性关系; 5 h 后, 膜生长速度降低, 逐渐接近饱和。本文最终膜厚 $230\text{ }\mu\text{m}$, 这已远远超过铝合金阳极氧化所能达到的极限厚度, 体现了微弧氧化的技术优势。

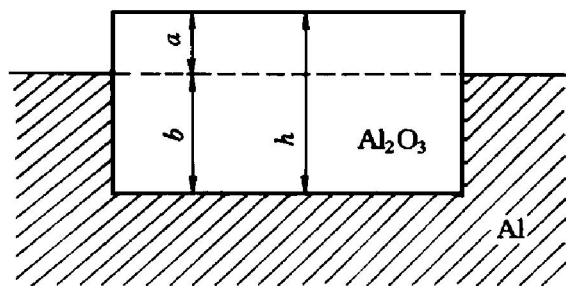


图1 样品在微弧氧化处理后外形尺寸变化示意图

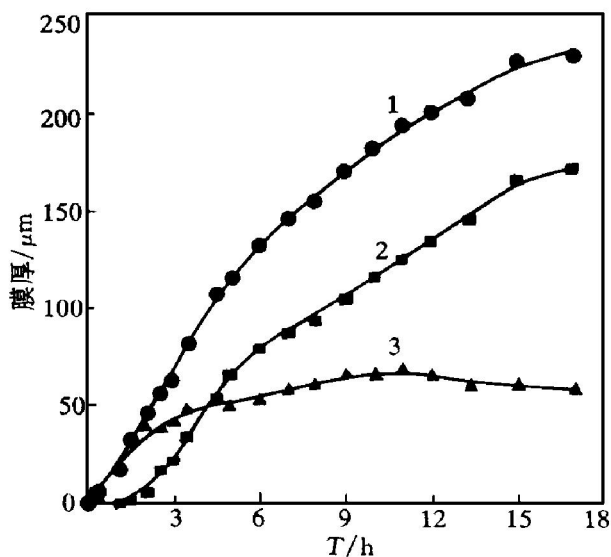


图2 LY12 铝合金微弧氧化过程中
 h , a , b 的生长曲线
1— h ; 2— b ; 3— a

比较图2中2, 3曲线可发现, 在开始2h, 氧化膜以向外生长为主, 向基体内生长的厚度 b 较小。但2h后, a 值趋于稳定, 即工件尺寸不再增加, 甚至还有所降低。这是由于基体氧化的同时, 也有部分膜溶解, 当膜向外生长速度小于溶解速度时, 膜外形尺寸减少。从图中还可看出, b 值2h后迅速增加, 表明此时向基体内部渗透氧化占据了主导地位, 氧化膜向

基体内氧化速度决定了总膜厚 h 的生长速度, 并且5h后 b 值呈线性变化。

图3反映了膜向外生长及向内生长部分在总膜厚中所占比例随膜厚变化情况。如图中所示, 相对于样品原始表面位置, 膜向外生长部分占总膜厚比例 a/h 逐渐下降, 最终达25%, 向基体内生长部分 b/h 为75%。

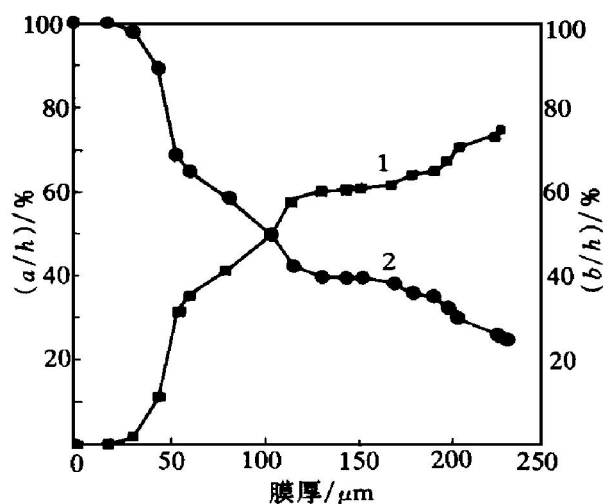


图3 a/h 和 b/h 随总膜厚 h 的变化曲线
1— a/h ; 2— b/h

2.2 氧化膜结构

图4为样品横截面的形貌, 从图中可看出, 陶瓷氧化膜由致密层和表面疏松层组成, 总膜厚约 $230\text{ }\mu\text{m}$, 与涡流测厚仪测量结果相一致, 其中疏松层约 $60\text{ }\mu\text{m}$, 致密层约 $170\text{ }\mu\text{m}$, 致密层占总膜厚75%。比较图2中 h 为 $230\text{ }\mu\text{m}$ 的数据, 发现相应的 a 、 b 值分别为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 、 $170\text{ }\mu\text{m}$, 这说明致密层与疏松层交界面就在样品原始表面附近, 相对于样品原始表面向外生长部分主要为疏松层, 而向基体内生长部分则为致密层。分析相同实验条件下膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的样品也有相似结果。

因此, LY12 铝合金工件通过微弧氧化处理后生成较厚陶瓷氧化膜, 在打磨掉表面疏松层后, 剩下一层致密耐磨氧化膜, 工件则基本上能保持原始尺寸不变。研究 LY12 铝合金微弧氧化膜相组成时发现^[6], 疏松层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成, 而致密层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 大约各占一半, 这使得致密层硬度很高, 耐磨

性能优异。

3 讨论

3.1 微弧氧化与阳极氧化的比较

田大志^[7]研究铝阳极氧化尺寸变化时发现,样品尺寸先逐渐增加,氧化膜达到极限厚度(43 μm)之后,外形尺寸开始减少,并可小于工件原始尺寸,氧化膜也继续向基体内生长。这类似于微弧氧化,但阳极氧化膜为无定形相,膜具有阻挡层和多孔层两层结构,阻挡层小于1 μm ,多孔层是膜的主体,且后加工较困难。微弧氧化过程中,由于微电弧的烧结作用,使微弧氧化膜中含有很高比例 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,性能上远优于阳极氧化膜,去掉表面疏松层后,留下耐磨致密层,且工件外形尺寸基本保持不变,因此,微弧氧化膜的可加工性有利于控制工件尺寸精度。

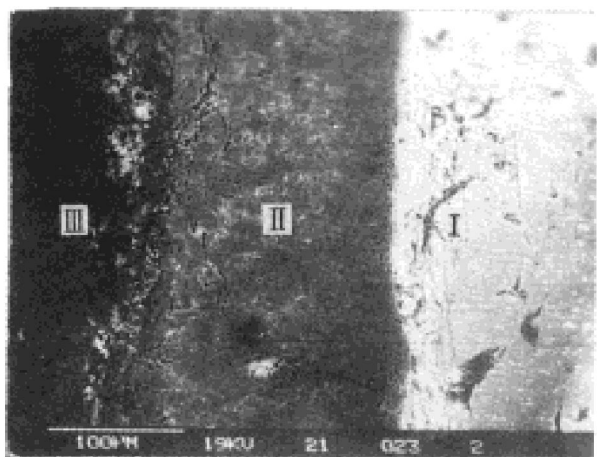


图4 微弧氧化处理后样品横截面的背散射像

I—基体; II—致密层; III—表面疏松层

3.2 微弧氧化机理

铝合金样品放入电解液中,通电后表面立即生成很薄一层 Al_2O_3 绝缘膜,这属普通阳极氧化阶段。当电极间电压超过某一临界值时,氧化膜某些薄弱部位被击穿,发生微区弧光放电现象,溶液里的样品表面能观察到无数游动的弧点。微等离子体区瞬间温度高达几千 $^{\circ}\text{C}$,足以熔化 Al_2O_3 和 Al ,微弧区熔融氧化铝凝固

后形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和其它各种相^[6]。

微弧氧化膜是多孔的,孔底气泡首先被击穿放电,从而在膜内部形成放电通道。初始一段时间内,样品表面游动弧点较大,部分熔融物向外喷出,形成孔隙率高的疏松层。随着氧化时间延长,膜厚度增加,击穿变得越来越困难,试样表面较大的弧点逐渐消失,可看见大量细碎火花。膜内部微弧放电仍在进行,使氧化膜继续向内部生长,形成致密层。此时,一方面,疏松层阻挡致密层内部放电时熔融物进入溶液,使其尽量保留在致密层内;另一方面,疏松层外表面同溶液保持着溶解和沉积平衡,使疏松层厚度基本维持不变。

铝阳极氧化过程中,铝离子向外迁移,而氧离子同时向内迁移。氧化膜较厚时,氧离子向内迁移速度很慢,但对微弧氧化来说,热扩散和电迁移对膜生长起较大作用。微弧区瞬间的高温高压,大大促进了孔壁附近膜里的氧和铝离子间互扩散;另一方面,膜内气孔微弧放电时,放电通道也直接向膜内部输送氧。由于微弧氧化采用较高工作电压,使氧化膜内部电场强度较大,可达到 10^6 V/cm ,促进氧离子向内迁移。实验表明,电迁移对氧化膜质量起了很关键的作用,因此,在微弧氧化过程中,形成一定厚度疏松层后,向基体内部渗透氧化占据了主导地位,向内生长速度决定了总膜厚的生长速度,这与图2的结果是一致的。

4 结论

(1) 氧化膜经过一段线性增长后,生长速度逐渐降低。在初始一段时间内,氧化膜以向外生长为主,达到一定厚度后,工件外部尺寸不再增加,甚至略有降低,而氧化膜逐渐转向基体内部生长。

(2) 氧化膜分为表面疏松层和致密层两层结构,二者界面在工件原始表面附近。致密层厚度最终可占到总膜厚75%以上,打磨掉疏松层后,工件基本上能保持原始尺寸。

参考文献

- 1 Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Am Ceram Soc Bulletin, 1977, 56(6): 563.
- 2 Petrosyants A A, Malyshe A N. Trenie i Iznos, 1984, 5(2): 350.
- 3 Dittrich K H, Krysmann W, Kurze P *et al.* Cryst Res Technol, 1984, 19(1): 93.
- 4 柳田和夫. アルトピア, 1987, 17(4): 49.
- 5 邓志威, 薛文彬, 汪新福等. 材料保护, 1996, 29(2): 15.
- 6 薛文彬, 来永春, 邓志威等. 见: 纪晓春 ed. 第一届全国磨损腐蚀学术会议, 柳州: 中国腐蚀与防护学会, 1996: 105.
- 7 田大志. 电镀与精饰, 1991, 13(3): 35.

SIZE CHANGE OF LY12 ALUMINUM ALLOY IN PROCESS OF MICROARC OXIDATION

Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Lai Yongchun, Chen Ruyi

Institute of Low Energy Nuclear Physics,

Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875

ABSTRACT The regularity of size change of samples in process of microarc oxidation of LY12 aluminum alloy was studied, and the formation mechanism of the oxidation film was simply discussed. The growth rate of film decreases gradually after some time with linear growth. The oxidation mainly takes place on the external surface in the initial stage and the geometry size of samples increases, but after this stage, when the oxide film with a certain thickness is formed, the process of oxidation shifts onto substrate. The total thickness of the film continuously increases, but the geometry size of samples would merely change. The oxide film contains loose layer and compact layer, the compact layer can finally be more than 75% of total thickness of film. After the loose layer of surface is ground off, the sample would nearly maintain the same size as the original one.

Key words aluminum alloy microarc oxidation size change

(编辑 黄劲松)