

纳米 SiO_2 添加剂对铸造铝铜合金微弧氧化陶瓷层耐磨性的影响

吴德凤¹, 雷源源^{1,2}, 张晓燕^{1,2}, 周小淞¹

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵阳 550025)

[摘要] 采用 Na_3PO_4 基础电解液, 添加不同量的纳米 SiO_2 , 对铸造铝铜合金进行微弧氧化处理, 分析了纳米 SiO_2 用量对微弧氧化膜层厚度、硬度、物相组成、微观表面形貌及耐磨性能的影响。分析表明: 纳米 SiO_2 参与了微弧氧化反应过程, 并进入微弧氧化膜层, 当其添加量为 3 g/L 时, 膜层的耐磨性能最佳。

[关键词] 纳米 SiO_2 ; 铸造铝铜合金; 微弧氧化; 耐磨性

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0042-03

Effect of Nano- SiO_2 Additive on the Microstructure and Wear Resistance of Micro-arc Oxidation Ceramic Coating on Casting Aluminum Alloy

WU De-feng¹, LEI Yuan-yuan^{1,2}, ZHANG Xiao-yan^{1,2}, ZHOU Xiao-song¹

(1. Materials and Metallurgy College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Province Key Laboratory of Structure and Strength of Materials, Guiyang 550025, China)

[Abstract] The effects of nano- SiO_2 additive in electrolyte on ceramic coatings formed by micro-arc oxidation process on casting aluminum-copper alloy on thickness, hardness, phase structure micromorphology and wear resistance were analyzed. The results show that nano- SiO_2 additive take part in the process of micro-arc oxidation. The optimal addition amount of nano- SiO_2 in the electrolyte is 3 g/L.

[Key words] nano- SiO_2 ; casting aluminum-copper alloy; micro-arc oxidation; wear resistance

铸造铝铜合金具有密度小、比强度高、易于加工等优点, 是继钢铁材料后的又一重要工程材料^[1-2], 但是铸造铝铜合金的耐磨性能差, 这使其应用受到了限制。微弧氧化技术(MAO)是对金属表面进行陶瓷化改性处理的新技术, 能够在金属表面获得结构致密、耐磨损、耐摩擦的陶瓷层, 从而使金属材料的应用得以拓宽^[3-5]。电解液组成对微弧氧化有重要的影响^[6-7]。目前国内外关于电解液添加剂对陶瓷层耐磨性能的研究比较多, 但多数集中于干磨条件下的耐磨性能研究。基于此, 文中研究了纳米 SiO_2 (n- SiO_2) 添加剂对铸造铝铜合金陶瓷膜在油润条件下的耐磨性能的影响。

1 实验

采用自制双脉冲微弧氧化设备进行微弧氧化, 工艺参数如下: 电压 600 V, 时间 60 min, 频率 400 Hz, 占空比

30%, 温度 30 ℃ 左右。所用 Na_3PO_4 基础电解液的组成如下: Na_3PO_4 12 g/L, Na_2WO_4 2 g/L, Na_2EDTA 2 g/L, NaOH 1.3 g/L。n- SiO_2 加入量依次为 1, 2, 3, 4, 5 g/L。

用 TT230 覆层测厚仪测陶瓷层表面几个位置的厚度, 取平均值。用维氏硬度计测陶瓷层表面几个位置的硬度, 取平均值。用扫描电镜(SEM)观察陶瓷层表面的微观形貌。用 X 射线衍射仪(XRD)检测陶瓷层的物相组成。用 MMS-2A 型数控磨损试验机进行耐磨测试(一次性加油润滑), 摩擦副为调质处理 35CrMo 钢(直径 40 mm), 试验力为 50 N, 试验时间为 30 min, 转速 200 r/min。

2 结果与分析

2.1 n- SiO_2 对膜层厚度及硬度的影响

如图 1 所示, 在微弧氧化电解液中加入 n- SiO_2 后,

[收稿日期] 2013-05-30 **[修回日期]** 2013-06-22

[基金项目] 贵阳市社会发展和民生科技计划(2012103-70); 贵州省国际科技合作计划(2012-7001); 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金(2010-9)

[作者简介] 吴德凤(1988—), 女, 内蒙古人, 硕士生, 主攻材料表面改性。

[通讯作者] 雷源源(1975—), 女, 贵州人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性。

膜层的厚度、硬度明显增加,随着 $n\text{-SiO}_2$ 添加量的变化,膜层的厚度与硬度呈现类似的变化规律,即随着 $n\text{-SiO}_2$ 添加量的增加,呈先提高、后降低的变化趋势。呈现这种变化规律的原因是: $n\text{-SiO}_2$ 加入到电解液中,形成均匀分散的带负电胶体粒子^[8],微弧氧化过程中,由于受到外加电场的作用,这些带负电的胶体颗粒以电泳的方式到达试样表面,通过电火花通道进入基体参与膜层的烧结过程,沉积到膜层表面的孔洞中,从而使得膜层的厚度增加,孔隙率有所降低,膜层表面质量的改善同时引起性能的改善,硬度随之提高,随着电解液中 $n\text{-SiO}_2$ 含量的增加,参与反应的 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒增多,所以膜层表面的厚度、硬度同时提高;但当 $n\text{-SiO}_2$ 含量过高时,过多的 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒在膜层表面沉积,不利于微弧氧化反应的进行,使得膜层的厚度下降,此时形成的膜层较为疏松,所以硬度反而降低。在本实验涉及条件下,当 $n\text{-SiO}_2$ 添加量为 3 g/L 时,膜层最厚(58 μm),且硬度最高(620HV),与未添加 $n\text{-SiO}_2$ 时相比,厚度增大了 11 μm ,硬度提高近 63%。

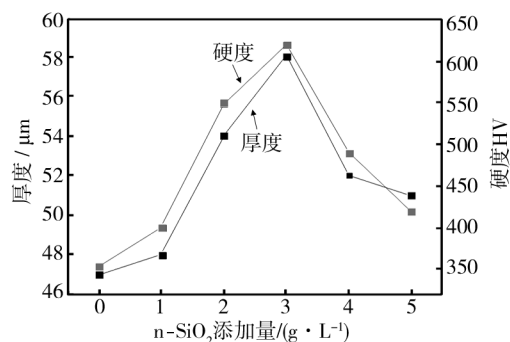


图 1 $n\text{-SiO}_2$ 添加量对膜层厚度及硬度的影响

Fig. 1 Effect of $n\text{-SiO}_2$ content on coating thickness and hardness

2.2 微弧氧化膜层的物相组成

图 2 为未添加 $n\text{-SiO}_2$ 和添加 3 g/L $n\text{-SiO}_2$ 所得微弧氧化膜层的 XRD 图谱。由图可见,两种微弧氧化膜层均主要由 Al 基体、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。未添加 $n\text{-SiO}_2$ 所得膜层的图谱上出现了少量基体材料中的 Al_2Cu 相,这是因为膜层较薄的缘故。添加 $n\text{-SiO}_2$ 的膜层中还存在少量莫来石相,并且由于厚度明显增大,图谱上未出现基体中的 Al_2Cu 相。莫来石相的出现说明 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒确实参与了微弧氧化反应过程,并沉积到膜层中。与未加 $n\text{-SiO}_2$ 的膜层相比,加入 $n\text{-SiO}_2$ 所得膜层的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相峰值明显更高,Al 基体相的峰值则较低,表明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的含量较大,Al 相的含量较低,从而使得微弧氧化陶瓷层的表面性能得到改善。

2.3 微弧氧化膜层的微观形貌

图 3 对比了 $n\text{-SiO}_2$ 添加量不同的微弧氧化膜层的

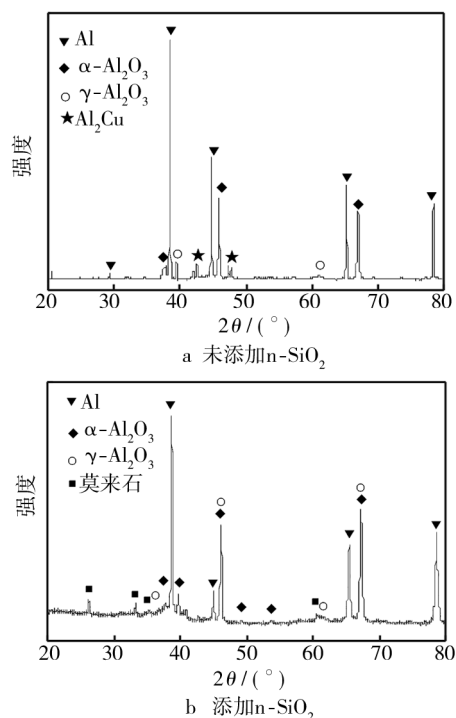


图 2 微弧氧化膜层的 XRD 分析图

Fig. 2 XRD analysis of MAO coating

SEM 形貌。由图可见,陶瓷层的表面凹凸不平,分布着较多的孔洞、粒状物及火山状堆积物。这些孔洞是微弧氧化过程中,电解液中的各离子与试样反应的通道,同时也是微弧氧化弧光放电产生电火花的过程中,熔融状态的氧化物以及反应生成的气体喷出的通道,这些孔洞的数量和尺寸会对膜层性能造成很大的影响。未添加 $n\text{-SiO}_2$ 的试样,表面存在数量较多的孔洞和微裂纹。添加 $n\text{-SiO}_2$ 后,形成的胶体颗粒在电场作用下参与微弧氧化反应,使得膜层表面的微观形貌发生改变。随着 $n\text{-SiO}_2$ 含量的增加,膜层表面的孔隙率

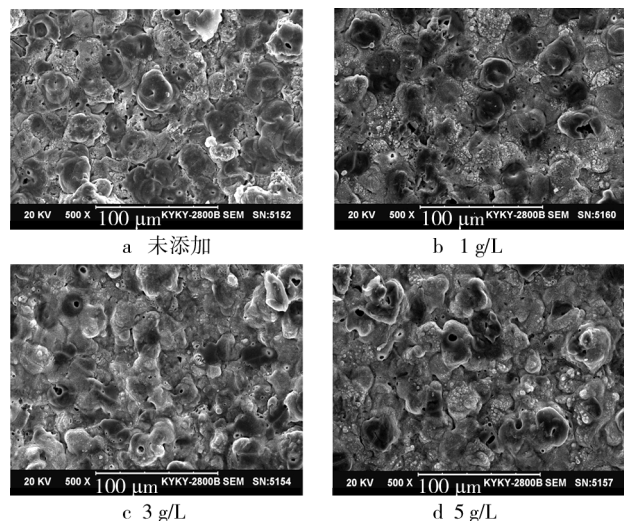


图 3 $n\text{-SiO}_2$ 添加量不同所得微弧氧化膜层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of MAO coating in different concentrations of $n\text{-SiO}_2$

有所下降,微裂纹数量减少,火山状堆积物增多。火山状堆积物的增多说明 n-SiO_2 的加入促进了微弧氧化反应的进行。当 n-SiO_2 添加量为 3 g/L 时,如图 3c 所示,与未添加 n-SiO_2 时相比,膜层表面较为均匀,孔洞数量明显减少。当 SiO_2 添加量过高时,微弧氧化反应过于剧烈,在实验过程中可看到明显的喷溅现象,陶瓷层表面的孔洞尺寸增大,过多的 n-SiO_2 颗粒在膜层表面聚集沉积,使得膜层粗糙度增大。

2.4 膜层的耐磨性

图 4 为 n-SiO_2 添加量不同的微弧氧化膜层摩擦系数与摩擦时间的关系曲线。与未添加 n-SiO_2 的试样相比,添加 n-SiO_2 后的膜层表面摩擦系数均降低,耐磨性能均提高。随着 n-SiO_2 添加量的增加,膜层表面的摩擦系数逐渐降低,当 n-SiO_2 添加量为 3 g/L 时,摩擦系数最低(约为 0.23),耐磨性能最佳;进一步增加 n-SiO_2 的添加量,膜层的摩擦系数反而增大,耐磨性降低。这是由于 n-SiO_2 的加入促进了反应的进行,并改善了膜层的表面质量,使得膜层表面硬度增大;而 n-SiO_2 添加量过高时,膜层的粗糙度增大,硬度下降,膜层的硬度直接影响着耐磨性,所以膜层的耐磨性呈现

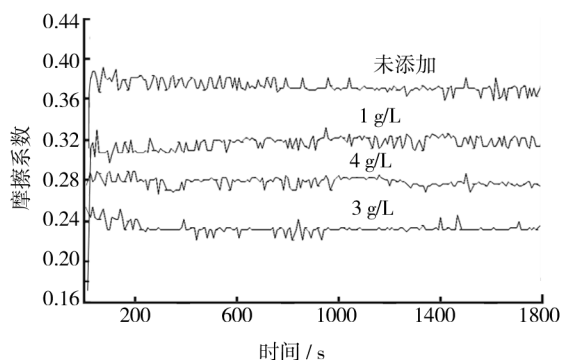


图 4 n-SiO_2 添加量不同所得微弧氧化膜层的摩擦系数

Fig. 4 Friction coefficient of MAO coating in different concentrations of n-SiO_2

与硬度类似的变化规律。

3 结论

1) 在磷酸盐电解液中加入 n-SiO_2 , n-SiO_2 参与了微弧氧化反应,使得微弧氧化膜层的厚度和硬度得到提高,耐磨性得到改善。此外, n-SiO_2 的加入还能够减少膜层表面的微裂纹。

2) n-SiO_2 添加量为 3 g/L 时,所得膜层的表面质量最佳,表面较为均匀,孔洞数量及尺寸适合,摩擦系数最低,耐磨性最好。

[参 考 文 献]

- [1] 蒋百灵,张先锋,朱静. 铝、镁合金微弧氧化技术研究现状和产业化前景[J]. 金属热处理,2004,29(1):23—28.
- [2] 丁志敏,王树娟,沈长斌,等. 钢基铝镀层陶瓷氧化膜的摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学学报,2009,29(5):447—451.
- [3] 钟涛生,蒋百灵,付球涯. 铝合金微弧氧化陶瓷层光泽度性能的研究[J]. 表面技术,2009,38(5):44—46.
- [4] 杨巍,蒋百灵,时惠英. LY12 铝合金微弧氧化膜层的形成与生长机制[J]. 中国有色金属学报,2010,20(10):1949—1954.
- [5] 韩东锐,张波,欧家才,等. 微弧氧化 6061 铝合金的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2010,7(2):29—32.
- [6] 杨巍,蒋百灵,鲜林云,等. 溶质离子在铝合金微弧氧化陶瓷膜形成过程中的作用机理[J]. 中国有色金属学报,2009,19(3):464—468.
- [7] 国春艳,刘向东,张雅萍,等. 电解液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 含量对 ZAlSi12 合金微弧氧化层特性的影响[J]. 材料热处理学报,2010,31(3):132—135.
- [8] 索相波,马世宁,邱骥,等. 纳米 SiO_2 复合处理对 7A52 铝合金微弧氧化陶瓷层孔隙率及性能的影响[J]. 航空材料学报,2009,29(6):66—69.

[参 考 文 献]

- [1] 庞祖高,张银意,唐志强,等. 挤压速度对铝型材分流模寿命影响的模拟分析[J]. 锻压技术,2010,35(1):142—145.
- [2] 陈建亭,吴晓春,闵永安. SDH2 与 8407 钢热疲劳性能的对比研究[J]. 材料热处理学报,2007,28(增刊):71—75.
- [3] 庞祖高,雷声远,韦春萍. 预渗处理对 H13 钢盐浴多元共渗行为的影响[J]. 表面技术,2011,40(2):15—17.
- [4] 庞祖高,韦芙丹,单朝军. H13 热作模具钢 RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗层的研究[J]. 表面技术,2011,40(6):50—52.
- [5] 庞祖高,单朝军,韦芙丹. H13 钢 RE-N-C-S-V-Nb 多元共

渗层的组织与性能[J]. 金属热处理,2012,37(1):61—63.

- [6] 胡心彬,李麟. H13 钢热疲劳后碳化物形态和组分的变化[J]. 材料热处理学报,2007,28(6):82—87.
- [7] 宋雯雯,闵永安,吴晓春. 热作模具钢 SDH8 与 H13 的强韧性对比研究[J]. 金属热处理,2008,33(9):59—61.
- [8] KAJOCH W,KAJKIEL A. Aluminum Die Cast Short Sleeves[J]. Cast Met,2004(7):193—199.
- [9] 程先华,谢超英. 稀土元素在钢的化学热处理中作用机理研究[J]. 中国稀土学报,1994,12(4):336—339.
- [10] 张承宗. 金属腐蚀与防护[M]. 北京:冶金工业出版社,1985.

(上接第 38 页)