自润滑型铝合金硬质阳极氧化膜的摩擦磨损性能

郭清兵[1]，袁海兵[2]，李翠金[1]，肖乃玉[1]
(1. 仲恺农业工程学院，广州 510225；2. 惠东美新塑木型材制品有限公司，惠州 516321)

[摘 要] 为了提高铝合金硬质阳极氧化膜减摩耐磨性能，在硬质氧化膜的微孔中引入 PTFE 润滑性粒子，制备了具有自润滑性能的复合膜，并用 M-2000 型摩擦试验机对其摩擦磨损性能进行了研究。结果表明，制备条件对复合膜的减摩耐磨性能有较大影响。随电流密度的增大，膜的摩擦系数变化不大，耐磨损性能增加；随 H_2SO_4 浓度的增加，膜的摩擦系数降低，耐磨损性能降低。此外，复合膜的摩擦系数和耐磨性能随载荷的增加逐渐减小，高速(0.84 m/s)下的摩擦系数比低速(0.42m/s)下的摩擦系数平均高 0.17。

[关键词] 自润滑；铝合金；硬质阳极氧化膜；聚四氟乙烯(PTFE)
[中图分类号]TG174.464 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)02-0021-03

Sliding Wear Performance of Self-lubricating Aluminum Alloy Hard Anodic Oxidation Film

GUO Qing-bing[1], *YUAN Hai-bing*[2], *LI Cui-jin*[1], *XIAO Nai-yu*[3]
(1. Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China;
2. Meixin Manufacturing Co. Ltd., Huizhou 516321, China)

[**Abstract**] In order to improve the properties of friction reducing and wear resisting of aluminum alloy hard anodic oxidation film, the self-lubricating oxidation film was prepared by importing PTFE particles into the pores of hard anodizing film. The tribological properties were tested by M-2000. The results illustrate that the preparation conditions have an obvious effect on the tribological properties of the film. The wear resisting increases and friction coefficient almost unchange as the current density increasing, while the friction coefficient and the wear resisting of the sample reduces with increasing of the sulfuric acid content. Furthermore, the friction coefficient and wear resisting of film decrease with the increasing of load, and the friction coefficient of the film in high sliding rate (ie. 0.84 ms^{-1}) almost increased 0.17 than it in the low one (ie. 0.42 ms^{-1}).

[**Key words**] self-lubricating; aluminum alloy; hard anodic oxidation film; PTFE

铝及铝合金的硬质阳极氧化技术是铝质材料最重要的表面改性技术，多孔质铝阳极氧化膜具有均匀而规则的微观多孔结构，可应用于开发各种新型功能材料。自润滑阳极氧化铝就是在多孔阳极氧化膜的孔中沉积或原位合成具有润滑性的物质，在保持多孔质铝阳极氧化膜固有的质硬、耐磨及其与底材结合牢固等优点的同时，赋予其自润滑特性，改善阳极氧化膜的摩擦学性能。PTFE 具有极低摩擦系数，是一种优良的减摩自润滑材料，但纯 PTFE，耐磨性差。将 PTFE 与硬质氧化铝膜复合，可以发挥 PTFE 的自润滑和氧化铝的高耐磨优势。

美国 Nimet 公司研发的 Nituff 涂层工艺[1]，是将 PTFE 渗入铝合金硬质阳极氧化膜中，这种工艺不仅使硬质阳极氧化膜获得永久自润滑性能，而且协合膜硬度比硬质阳极氧化膜更高，俄罗斯等国科学家对含氟聚合物协合涂层也进行了较深入的研究[2-3]，取得了许多有价值的成果。国内协合含氟聚合物涂层技术领域的研究尚处于探索阶段，虽然开展了一些工作[4-9]，但同国外先进水平尚有一定差距。

通过将 PTFE 乳液微粒渗进阳极氧化膜的孔隙中，形成硬质氧化层/PTFE 复合膜，经过热处理，形成含 PTFE 的自润滑复合硬质阳极氧化膜。该膜兼有硬质氧化铝膜的硬度和耐磨性，同时良好的自润滑性。

[收稿日期]2010-01-12；[修订日期]2010-02-03
[作者简介]郭清兵(1979－)，男，湖北荆门人，博士，讲师，主要从事高分子复合材料摩擦的教学和研究。

1　实验

1.1　原材料及复合膜的制备

铝合金板(牌号 3003),尺寸为 1 mm×75 mm×150 mm;聚四氟乙烯浓缩液(DF－301),山东东岳高分子材料有限公司;其它所用试剂和药品都为一般实验室所用。自润滑硬质阳极氧化复合膜的制备工艺流程:

样板⟶表面打磨⟶碱蚀⟶热水洗⟶冷水洗⟶化学抛光⟶冷水洗⟶复合硬质阳极氧化⟶水洗⟶扩孔⟶热浸⟶热处理

先将铝合金样板进行打磨、碱蚀和化学抛光等表面处理后,放入氧化液(氧化液为 H_2SO_4 水溶液和聚四氟乙烯乳液的混合液)中进行阳极氧化,水洗后将阳极氧化后的复合硬质氧化膜放入 100 g/L 的 H_3PO_4 溶液进行扩孔处理,然后将复合硬质氧化膜热浸在 60～100 g/L 的 PTFE 乳液 30 min,温度为 80～90 ℃;最后将热浸后的复合氧化膜放入鼓风干燥箱中进行热处理除去膜孔及表面含浸的水分。

1.2　测试与表征

采用 M-2000 型磨损试验机研究氧化膜的摩擦磨损性能。摩擦试样尺寸为 23 mm×7 mm×1 mm,摩擦副为 45# 钢摩擦环,试验前用 1200# 砂纸打磨,保证对磨面光洁度均匀一致,非注明的情况下摩擦载荷为 30 N,滑动速度为 0.42 m/s。摩擦试验前用无水乙醇清洗试样和刚环的表面,除去表面污物。摩擦系数由机器直接给出,耐磨损性能采用阳极氧化膜被磨至铝合金基体时的摩擦环行走圈数来评价。采用 NJL-1 型正置式金相显微镜观察膜的磨损形貌。

2　结果与讨论

2.1　电流密度对复合膜摩擦磨损性能的影响

铝合金在阳极氧化时电流密度会影响氧化膜的厚度从而影响其摩擦磨损性能。为了考察不同电流密度条件下制备的复合膜的摩擦磨损性能,选取 H_2SO_4 质量浓度为 250 g/L,PTFE 乳液浓度为 20%,氧化时间为 90 min,在槽液温度为 0～5 ℃,不同电流密度条件下制备铝阳极氧化膜,所制备的试样的摩擦系数和耐磨性与电流密度关系见图 1。随着电流密度的增加,摩擦系数基本保持不变,在 0.7～0.8 之间,这表明电流密度对复合膜的摩擦系数影响不大。由于复合膜中含 PTFE 润滑材料,这也说明在复合膜表面只要有极少量 PTFE 就能在摩擦过程中形成转移膜,而一旦形成稳定的转移膜,摩擦系数将保持基本不变。复合膜的厚度与电流密度有关,电流较大时氧化膜层较厚[1],因此电荷密度较大时形成的膜呈现出更好的耐磨性能,从图 1 也可以看到,当电流密度超过 3.0 A/dm² 时,耐磨性增加的趋势变缓,一般情况下选择电流密度为 3.0 A/dm² 即可。

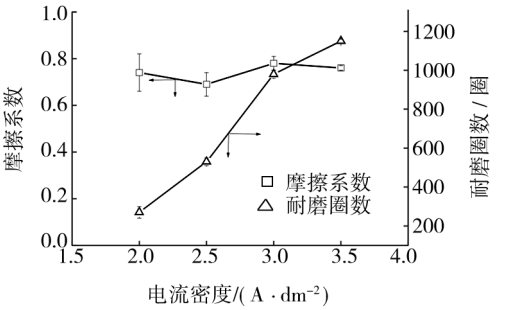


图 1　电流密度对复合膜摩擦系数和耐磨性能的影响

Fig. 1 Effect of current density on friction coefficient and wear resisting of compound film

2.2　硫酸浓度对复合膜磨损性影响

为了考察电解液浓度对复合膜的摩擦磨损性能的影响,在 PTFE 乳液质量浓度为 20%,电流密度为 3.0 A /dm²,氧化时间为 90 min,槽液温度在－4～1 ℃的条件下制备铝合金阳极氧化膜。所制备的试样的摩擦系数和耐磨性与 H_2SO_4 浓度关系见图 2,随着 H_2SO_4 浓度的增加,复合膜的摩擦系数逐渐减小,在较高的 H_2SO_4 浓度下进行电解氧化,形成的氧化膜微孔孔径比低硫酸浓度下的要大[10],电解液中的 PTFE 微粒更容易进入到氧化膜的微孔中,使得氧化膜中可以沉积更多的 PTFE 微粒,复合膜中 PTFE 的含量增加导致摩擦系数逐渐降低。从图 2 中也可以看出,随着 H_2SO_4 浓度的增加,耐磨圈数逐渐减少,其原因可能是随着 H_2SO_4 浓度的增加,氧化膜的厚度逐渐减少,导致氧化膜被磨穿失效。

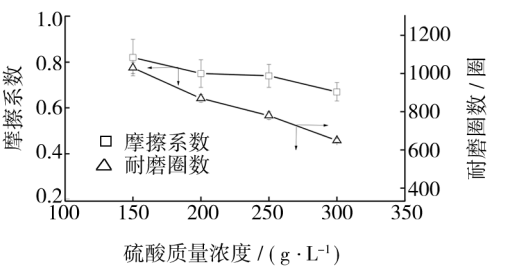


图 2　硫酸浓度对摩擦系数和耐磨性能的影响

Fig. 2 Effect of sulfuric acid content on friction coefficient and wear resisting of compound film

2.3　载荷对复合膜摩擦磨损性能的影响

载荷是摩擦学研究中重要的外界条件,复合膜的

摩擦系数与载荷的关系见图 3。复合膜的制备条件为：250 g/L H_2SO_4＋20%PTFE 乳液，电流密度 3.0 A/dm^2，氧化时间 90 min，然后经过热浸，热处理。在一定的滑动速率和不同载荷下的测试结果表明：随着载荷的增加，复合膜的摩擦系数不断降低。在外加载荷下，氧化膜表层的 PTFE 膜被压实，亚表层微孔中的 PTFE 被挤出，形成低剪切强度的界面层，使得摩擦系数降低，外加载荷越高，低剪切强度的界面层面积越大，摩擦系数越低。随着载荷的增加，复合膜的耐磨性能急剧下降。当载荷大于 30 N 时，摩擦不到 1 000 圈时，复合膜试样的磨痕上就露出白色的铝基体，复合膜的润滑防护功能完全失效。氧化铝膜是脆性膜，其承载能力有限，当载荷超过氧化膜强度时，氧化膜发生变形、破裂，脱落下来的碎块成为硬磨粒，导致强烈的磨粒磨损，加速了氧化膜的磨损过程。随载荷的增加，自润滑复合膜的磨损呈现加速状态，故不宜在高载荷条件下工作。

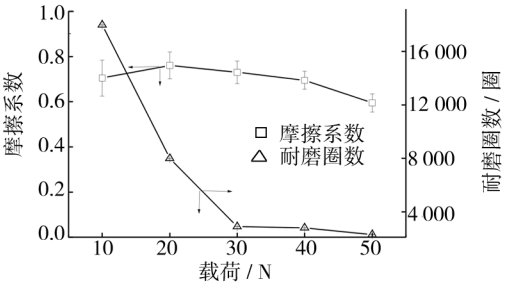


图 3　载荷对复合膜摩擦系数耐磨性能的影响

Fig. 3 Effect of loading on friction coefficient and wear resisting of composite film

2.4　滑动速度对复合膜摩擦性能的影响

图 4 是在不同槽液温度下制备的复合膜在不同滑动速度试验下，对复合膜摩擦系数的影响。自润滑复合膜的制备条件为：250 g/L H_2SO_4＋20%PTFE 乳液，电流密度 3.0 A/dm^2，氧化时间 90 min，然后热浸等。在固定的载荷下(10 N)，高速时(0.84 m/s)的摩擦系数大于低速时(0.42 m/s)的摩擦系数。高速下的摩擦系数平均比低速下的摩擦系数高 0.17，在较高的摩擦速率下，氧化膜表层覆盖的 PTFE 不能在对偶面上形成稳定的转移膜，摩擦过程中脱落的磨屑成为磨粒，使粘着磨损转变为磨粒磨损，复合膜的摩擦系数增大，磨损加速。

2.5　磨损试样表面形貌及磨损机理分析

图 5 是不同试样在滑动摩擦一定距离(1 000 转)后，磨损试样表面的光学显微镜照片，摩擦测试的条件为：载荷 10 N，摩擦速率 0.42 m/s。普通的铝合金材料通常硬度较低，与硬质对偶环摩擦时摩擦系数大，耐磨性差，从铝合金试样的磨损表面中可以看到，在试样

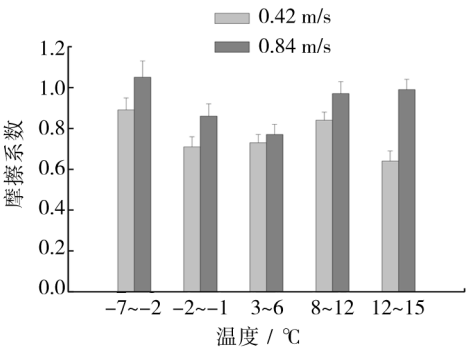
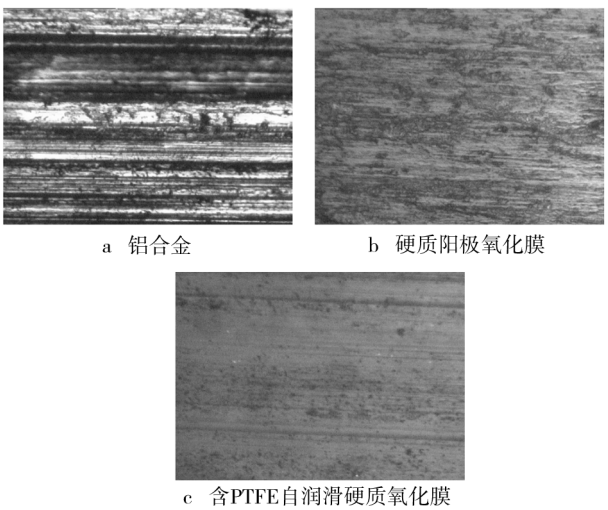


图 4　滑动速度对自润滑复合膜摩擦系数的影响

Fig. 4 Effect of gliding velocity on friction coefficient of self-lubricating composite film

的磨损表面产生严重的切削磨损和粘着磨损，有大量深浅不一的犁沟状磨痕，见图 5a。经过硬质阳极氧化后，试样表面硬度增加，磨损表面的犁沟与铝合金试样相比明显变小，磨损表面相对平滑，磨损量也大幅降低，见图 5b。通过 PTFE 改性硬质氧化膜，复合膜的摩擦学性能改善，表现为摩擦系数显著降低，含 PTFE 的自润滑硬质氧化膜在摩擦 1 000 转后，表面光滑程度比硬质氧化膜有进一步的改善，几乎没有明显的磨痕存在，见图 5c，说明 PTFE 有明显的润滑效果。



a 铝合金　　b 硬质阳极氧化膜

c 含PTFE自润滑硬质氧化膜

图 5　不同试样磨损表面

Fig. 5 Worn surface of different samples

3　结论

1) 在不同的阳极氧化条件下制备的含 PTFE 自润滑复合氧化膜的摩擦磨损测试结果表明，随电流密度的增大，试样的摩擦系数变化不大，耐磨损性能增加；随 H_2SO_4 浓度的增加，试样的摩擦系数降低，耐磨损性能降低。

2)　含 PTFE 的自润滑复合氧化膜的摩擦系数和

(下转第 37 页)

低发射率金属薄膜可以直接应用于多种武器装备的红外隐身技术中。

[参 考 文 献]

[1] 李世祥. 光电对抗技术[M]. 长沙:国防科技大学出版社, 2000.
[2] 刘世良. 红外隐身技术与热隐身材料的研究进展[J]. 飞航导弹,1994,4(15): 55－59.
[3] 胡传忻. 隐身涂层技术[M]. 北京:化学工业出版社. 2004.
[4] Culler Gregory D,Nottingham. Infra-red Reflective Coverings:USP, 5955175[P]. 1999.
[5] 刁训刚,郝维昌,王天民,等. 低发射率薄膜的红外隐身特性研究[J]. 宇航材料工艺,2007,(5):39－42.
[6] Davisson C, Weeks J R. The Relation between the Total Thermal Emissive Power of a Metal and Its Electrical Resistivity[J]. J Opt Soc Am, 1924,(8):581－605.
[7] Parker W J, Abbott G L. Theoretical and Experimental Studies of the Total Emittance of Metals, in Symposium on Thermal Radiation of Solids, S. Katzoff, Ed[R]. U S Govemment Printing Office, Washington, D C, 1965, NASA SP－55.
[8] Rarnanathan K G, Yen S H. High-temperature Emissivities of Copper, Aluminum and Silver[J]. Opt Soc Am, 1977,67(1):32－38.
[9] Estalote E A, Rarnanathan G. Low-temperature Emissivities of Copper and Aluminum[J]. Opt Soc Am, 1977,67(1):39－43.
[10] Ramanathan K G ,Yen S H, Estalote E A. Total Hemispherical Emissivities of Copper, Aluminum and Silver [J]. Appl Opt,1977,16(11):2810－2817.
[11] 胡小草,刁训刚,郝雷. 大面积柔性基底 TiO_2/Ag/Ti/TiO_2 多层膜的制备及其光电和红外发射特性[J]. 稀有金属,2008,32(3):300－305.
[12] 唐兆麟,黄荣芳,闻立时. 超薄金属膜电阻率尺寸效应[J]. 材料研究学报,1997 11(4):438－440.
[13] 程曙霞,等. 光洁金属表面方向发射率的一种计算方法[J]. 材料研究学报,2002, 16(3):23－26.
[14] 苏文礼. 真空镀金属膜厚度及光学常数的测量[J]. 计测技术·光学计量, 1999,(16):28－29.
[15] 孙兆奇,蔡琪,何玉平,等. Cu 块材及 Cu 膜的光学常数研究[J]. 安徽大学学报,2004,28(2):28－39.

(上接第 23 页)

耐磨性能随载荷的增加逐渐减小,在较高摩擦速率(0.84 m/s)下试样的摩擦系数比较高,比在低摩擦速率(0.42 m/s)下测定的摩擦系数高 17%左右。

3) 在光学显微镜照片下,可以明显观察到经过相同距离的滑动摩擦后,经 PTFE 处理的铝合金硬质阳极氧化膜的磨痕,比普通硬质阳极氧化膜的磨痕要平整、光滑,说明 PTFE 涂层起到了良好的润滑效果。

[参 考 文 献]

[1] 王祝堂. 铝材及其表面处理手册[K]. 南京:江苏科学技术出版社,1995.
[2] Tsuneo Kadooda. Process for Surface Treatment of Aluminum Article:Us,4465562[P]. 1984－08－14.
[3] Minoru Aramaki. Method of Forming Coating Film of Fluoroesim by Physical Bapor Deposition: Us Pat: 4863762[P]. 1989－09－05.
[4] 邹洪庆,刘爱民,吴厚昌,等. 铝及铝合金含氟聚合物协和涂层技术研究[J]. 材料保护,2002,35(10):9－11.
[5] 郑宇飞,旷亚非,周海晖,等. 铝高压阳极氧化制备 Al_2O_3-PTFE 复合氧化膜[J]. 电镀与环保,2005,25(6):41－43.
[6] 胡继星,韩仙虎. 铝合金聚四氟乙烯复合膜的摩擦学性能[J]. 合成润滑材料,2005,32(3):7－9.
[7] 彭成允,张智富,张春艳,等. 铝合金表面自润滑涂层研究[J]. 武汉理工大学学报,2005,27(1):16－18.
[8] 刘世永,张会臣,高学敏,等. 6063 铝合金复合硬质阳极氧化及摩擦行为研究[J]. 轻合金加工技术,2004,32(4):42－44.
[9] 邹洪庆,吴厚昌,吕基成,等. 铝合金材料氟聚合物协和涂层处理能力:中国,1687488[P]. 2005－10－26.
[10] 袁海兵,黄承亚,谢刚,等. 铝合金硬质阳极氧化工艺的研究[J]. 表面技术,2007,36(5):46－48.