

Al_2O_3 含量对纳米复合磷化膜组织结构及耐磨性的影响

张影, 李淑英

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

[摘要] 通过在磷化液中加入纳米 Al_2O_3 的方法, 在碳钢表面形成具有较高硬度和耐磨性的纳米 Al_2O_3 复合磷化膜, 为需要耐磨性较高的齿轮、活塞环、轴承套、压缩机等运动承载件磷化提供了新的方法。通过电子探针、SEM、显微硬度仪及 UMT-2 显微磨损实验机等检测仪器对磷化液中纳米 Al_2O_3 颗粒含量对复合磷化膜中纳米颗粒复合量、磷化膜表面形貌、膜的显微硬度以及摩擦学性能的影响进行了研究。结果表明: 随着磷化液中纳米 Al_2O_3 颗粒含量的增加, 复合量增加, 表面光滑, 显微硬度提高, 摩擦因数减小, 减摩性增强。当磷化液中 Al_2O_3 颗粒含量为 10g/L 时, 磷化膜具有最佳的耐磨减摩性, 进一步提高磷化液中的纳米颗粒含量, 磷化膜性能反而下降。

[关键词] 复合磷化膜; 纳米 Al_2O_3 ; 硬度; 摩擦学性能; 磷化液; 耐磨性

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0038-03

Effect of Content of Al_2O_3 on Structure and Wear Resistance of Nano-composite Coating

ZHANG Ying, LI Shu-ying

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

[Abstract] Nanometer Al_2O_3 composite phosphate film was formed on the surface of mild steel by adding Al_2O_3 nano-particles into the phosphate solution, which increased the hardness and wear resistance, which is a new method for phosphating treatment of gears, piston rings, bearing holders, compressor and other movement bearing items which need stronger tribological function. The effects of nano- Al_2O_3 particle content in the phosphate solution on the nano-particle content, microstructure hardness and wear resistance of the composite coating were studied by electro probe, SEM, micro-rigidity apparatus and UMT-2 micro-wear test machine. The results show that the composite volume and hardness of the composite coating are improved with the increase of the nano-particles in the phosphate solution, surface lubricity and antifricition of composite coating are enhanced. The nano-composite coating has the best wear resistance and antifricition function when the nano-particle content in the solution is 10g/L, above which the wear resistance and antifricition function decreases

[Key words] Composite phosphate coating; Nano- Al_2O_3 ; Hardness; Tribological function; Phosphate solution; Wear resistance

0 引言

纳米复合磷化膜是指通过在磷化液中加入纳米颗粒使其同磷酸盐保护膜一起均匀地沉积到金属基体上的化学转化膜。纳米材料是指由极细晶粒组成(特征维度小于临界尺寸, 一般在 1~100nm 之间)的固体材料^[1]。近年来, 关于纳米材料在表面技术方面应用的报道屡见不鲜, 例如, 赵璐璐等人研究的经纳米 SiO_2 修饰后沉积出的 Ni-P-纳米 SiO_2 复合镀层有更好的硬度、耐磨性; 在快速电镀液中加入纳米 SiC 刷镀层的耐磨性和硬度均有较大幅度的提高, 摩擦因数减小; 纳米氧化铝粒子加入到橡胶中可以提高橡胶的介电性和耐磨性; 制备耐磨减摩的碳纳米

管复合镀层等^[2-6]。但对于纳米材料在磷化中的研究很少, 减摩耐磨是磷化的一个重要的用途, 近年来, 人们也研究了将磷化处理用于耐磨方面, 并且得到了广泛的应用^[7], 通过在磷化中添加特定的纳米材料所得的复合磷化膜具有较好的耐磨减摩性能^[8]。

在磷化应用的汽车、轻工、化工、电器、军事工业等领域中, 有些耐磨减摩的零件, 如各种齿轮、凸轮、挺杆、曲轴、活塞、万向接、油泵、制冷压缩机及武器部件等^[4]。用于增强磷化膜的耐磨性的方法, 通常都采用改变磷化膜配方, 如用锰系或改性锰系的配方来增强磷化膜的耐磨性^[7,9-15]。把纳米颗粒添加到磷化液中能够增强其耐磨性, 从而起到减摩的作用, 经实验证明^[8], 这是个不错的方法。其形成的复合磷化膜具有较好的耐磨性。本文主要探讨了磷化液中纳米颗粒含量对复合磷化膜中纳米颗粒含量、膜的显微硬度、磷化膜表面微观形貌及不同纳米颗粒含量形成的复合磷化膜在无润滑条件下的摩擦学性能的影响。

[收稿日期] 2008-03-27

[作者简介] 张影(1980-), 女, 河北石家庄人, 在读硕士, 主要从事金属腐蚀与防护方面的研究。

1 试 验

磷化液组成及工艺条件见表 1。基体材料是 A3 钢,规格为 20mm×40mm,纳米材料为 α 型纳米 Al_2O_3 ,粒径为 100nm。

表 1 磷化液配方

Table 1 The formulation of phosphate solution

| 物 质 | 含量 | 物 质 | 含量/(g·L ⁻¹) |
|---------------------------|-----------|-----------|-------------------------|
| 硝酸锌/(mL·L ⁻¹) | 16.0 | 硝酸镍 | 2.0 |
| 磷酸/(mL·L ⁻¹) | 12.0 | 硝酸钠 | 6.0 |
| 碳酸钙/(g·L ⁻¹) | 6.0 | 促进剂 A | 8.0 |
| 马日夫盐/(g·L ⁻¹) | 24.0 | 柠檬酸钠 | 3.0 |
| pH 值 | 2.20~2.57 | 游离酸度 FA/点 | 0.55~0.65 |
| 酸比 | 9.0~10.0 | 总酸度 TA/点 | 6.7~6.9 |

将一定量的分散剂(三乙醇胺和聚乙二醇 20000 形成的复合分散剂)先加入到磷化液中,在机械搅拌的情况下加入纳米 Al_2O_3 ,继续机械搅拌约 30min,超声波常温振荡 20min,最后制得分散性和稳定性均较好的不同纳米含量的纳米复合磷化液。用美国产 Tecnai G2 型透射电镜(TEM)检测得到的磷化液中 Al_2O_3 纳米颗粒的透射电镜照片如图 1。基体经脱脂(3~5min)→水洗→酸洗(3~5min)→水洗→表调(约 45min)等工艺过程后,在 60℃ 下进行磷化 15min。

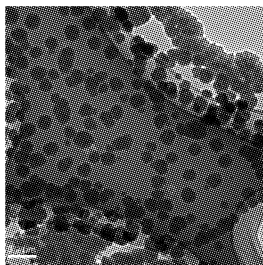


图 1 Al_2O_3 纳米颗粒的透射电镜照片
Figure 1 TEM image of nano- Al_2O_3 particle

通过 EPAM-1600 型电子探针仪测试了复合膜中 Al 元素的质量含量,然后计算出磷化膜中纳米颗粒质量含量;使用 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)观察不同含量纳米对磷化膜微观形貌的影响;硬度检测用 HVS-1000 数显显微硬度仪进行,所加压力为 300g,作用时间 10s,每个试样选取 5 个点,取平均值;在无润滑条件下,采用 UMT-2 型多功能测试系统评价复合磷化膜的摩擦磨损性能,对偶件为淬火并低温回火后的 GCr15 钢球,表面粗糙度 $Ra \leq 0.05\mu\text{m}$,硬度 61HRC,球径为 5mm,试验条件为:法向载荷 15N,单向位移 10mm,频率 1 次/min,共 15min,无润滑;用光学显微镜观察磨损后试件的磨损形貌。

2 结果与讨论

2.1 磷化液中纳米颗粒含量对磷化膜中纳米颗粒含量的影响

图 2 是磷化液中颗粒含量对磷化膜中纳米颗粒含量影响曲线。从图中可以看出,随着磷化液中颗粒含量的增加,磷化膜中

纳米颗粒复合量也随之增加,增加的幅度较小,当纳米 Al_2O_3 含量在 8g/L 时,含量有轻微的减少,后含量急剧增大,在 10g/L 时,磷化膜中纳米 Al_2O_3 含量最大,含量大于 10g/L 时,膜中 Al_2O_3 含量又降低。随着磷化液中纳米颗粒含量增加,纳米颗粒与磷化过程中产生的磷酸盐结晶共沉积到基体表面的几率增大^[16],同时由于分散工艺相同,纳米颗粒的分散性差别不大,分散的颗粒被磷酸盐包裹的几率差别不很大,因此,复合量增加缓和。当包裹的纳米颗粒数量达到了包裹极限,而且纳米材料巨大的表面能很容易引发其发生团聚(如图 3),造成包埋困难甚至团聚,图 3 为 Al 元素的面扫电子探针图,亮点分布情况即为 Al 元素分布情况,从图中可以看出,a 点时纳米 Al_2O_3 含量浓度下, Al_2O_3 分散较均匀,只有极个别的地方出现团聚;b 点浓度时,纳米 Al_2O_3 出现了较多的局部团聚;到了 c 点的纳米含量浓度时,团聚严重;磷化液中纳米含量大于 10g/L 时,团聚起了主导作用,大部分纳米沉降到了底层,因此,复合到膜表面的纳米 Al_2O_3 含量降低。因此,磷化膜层中的纳米颗粒含量出现了增大→减小→急剧增加→减小的情况。

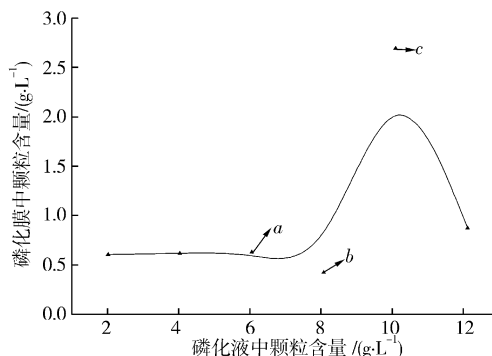


图 2 磷化膜中纳米颗粒含量随磷化液中颗粒含量的变化曲线
Figure 2 Variation of particle content in the coating with that in the phosphate solution

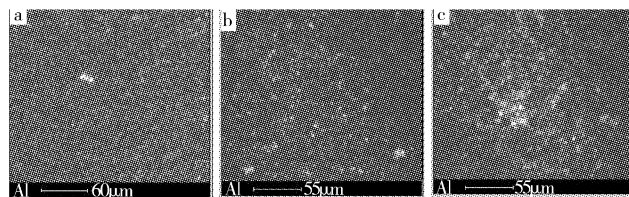


图 3 图 2 中 a、b、c 处 Al 元素面扫的电子探针图
Figure 3 The EMPA image for surface scan of Al in Fig. 2(a, b, c)

2.2 磷化液中纳米颗粒含量对硬度的影响

图 4 是磷化膜中纳米颗粒含量对硬度的影响曲线。由图可知,磷化膜的硬度随膜中 Al_2O_3 含量的增加相应地增大,在 10g/L 时,硬度达到最大值,约为 HV157,当含量大于 10g/L 时,复合磷化膜的显微硬度随着纳米颗粒含量的增加呈现降低的趋势。结合图 2 可知,膜中 Al_2O_3 含量跟膜的硬度正相关,所以图 2 和图 4 的形状走势相同。这主要是因为纳米 Al_2O_3 自身就是一种硬度很高的材料,纳米 Al_2O_3 的硬度是影响膜的硬度的主要因素。这就是在 Al_2O_3 复合量较低的情况,即显示了硬度的作用原因。

2.3 磷化膜中 Al_2O_3 的含量对磷化膜微观形貌的影响

根据表 1 所列配方可以得到如图 5 所示的磷化膜,由其微

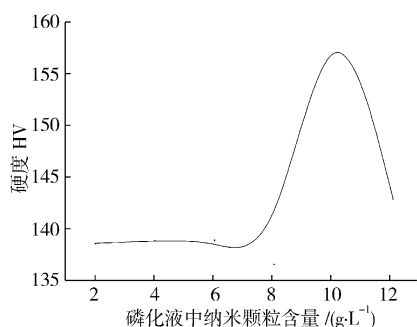


图4 磷化液中纳米颗粒含量对磷化膜硬度的影响

Figure 4 Effect of nano-particle content in the phosphate solution on hardness .

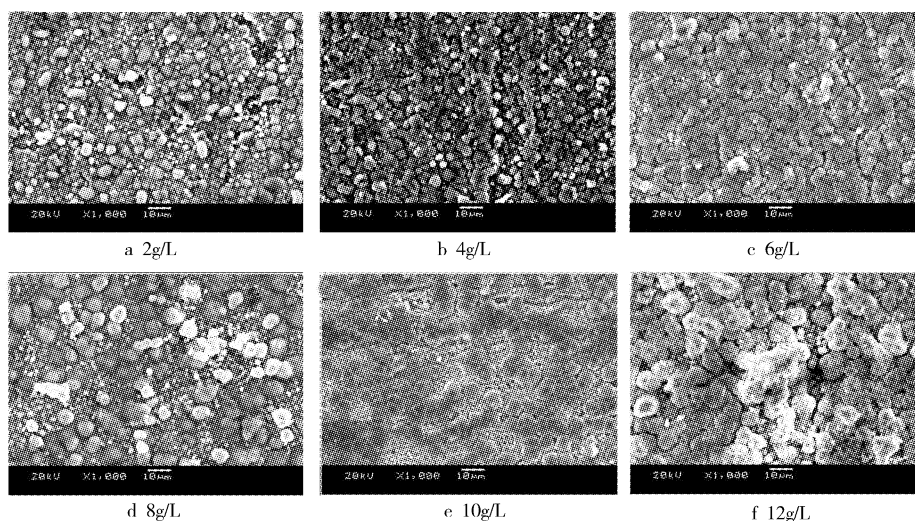


图5 不同纳米含量的磷化膜的SEM图 1000 ×

Figure 5 The SEM image of difference nano- Al_2O_3 content in the coating 1000 ×

2.4 对摩擦磨损性能的影响

在15N载荷下的磷化膜表面的摩擦曲线如图6。从图中可看出,磨损过程存在着明显的磨合阶段和稳态磨损阶段,磨合阶段的摩擦因数有差异,但到了稳态磨损阶段磷化膜被磨掉后接近基体部位的磨损阶段,摩擦因数表现的差异不大。而且膜中 Al_2O_3 含量越高,其摩擦因数越小,表现出更好的耐磨性。 Al_2O_3 含量较低的磷化膜如图6中的a、b、c曲线,其磨损过程中,摩擦因数先是较大后降低,这主要是由于膜的非金属特性本身即能起到减摩的作用,在摩擦磨损过程中,摩擦表面接触状态不稳定,出现局部的粘着,表现为摩擦因数波动范围较大,经过一段时间后,摩擦表面接触状态趋于稳定,摩擦因数减小^[18]。且随着纳米 Al_2O_3 含量的升高,耐磨性显现出明显降低,由最高值的0.82降低到0.52。对于纳米颗粒含量较高的d曲线,其在磨合阶段表现出较小的摩擦因数,主要是其膜表面中的纳米 Al_2O_3 起了主要的减摩作用,随着磨损时间的增加,表面的纳米颗粒逐渐被磨掉,露出基体,磨损曲线趋于平缓。

结合扫描电镜图也可以看出,磷化膜表面最平整的,硬度也最大,其耐磨性能也是最好的^[19]。越粗糙的,表面耐磨性越差。

磨损试验后的磨痕形貌的光学显微电镜照片见图7。由图7可看出,磨损表面出现明显的粘着磨损及犁沟变形的特

观形貌可知,膜为球块状结晶膜,这是因为本试验使用的基体为碳钢,形成的磷化膜为磷酸锌铁盐(又称P膜)^[17],球状磷酸盐均匀分布在基体表面,层叠堆积成一定厚度的磷化膜。随着磷化液中纳米 Al_2O_3 含量的增加,膜的表面变得越来越平滑。在磷化不断进行的同时,随着磷化液中纳米 Al_2O_3 含量的增加,纳米 Al_2O_3 填充到孔性结晶膜的含量也越来越大,使膜表面看起来越来越光滑,在图5d中,磷化膜中纳米 Al_2O_3 含量降低时,表面膜颗粒增大,膜变得粗糙;在图5e中,磷化膜中纳米 Al_2O_3 含量最大,膜变得紧密,表面呈现出最光滑。由此可看出,不同纳米 Al_2O_3 含量的磷化膜的微观形貌跟磷化膜复合的纳米量有对应关系。

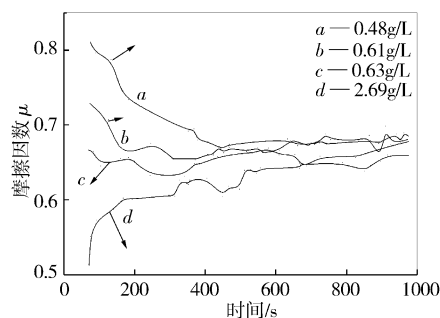


图6 不同纳米含量的磷化膜的摩擦曲线

Figure 6 Friction curve of phosphate coating film containing different nano particle quantity

征^[18],局部出现粘着磨损严重,甚至剥落的现象,如图7a、图7b、图7c,这可能跟形成的膜的局部脆性较大有关;随着纳米含量的增加,图7d中表面上几乎没有了剥离现象,但犁沟变形还是比较明显,粘着磨损较前三个也降低了,另外,较大的纳米 Al_2O_3 含量弥补了膜表面的微孔缺陷,使表面变得光滑,其硬度也最高,表面平整,表现出最好的耐磨性能。这主要是因为纳米 Al_2O_3 增强了膜的硬度,使膜表面的脆性减弱,因此,摩擦因数也降低了。

(下转第74页)

细针状晶体组成,具有独特的针状晶形,其间存在较大的间隙;纯钨呈现多边形,晶界清晰连接紧凑,因此,可以判断在影响区表面温度已经达到钨的再结晶温度 1 600K,甚至温度更高。

3 结 论

1) 在功率密度小于 $2\text{kW}/\text{cm}^2$ 的激光作用下,金属基材氧化锆涂层试件只在涂层表面有作用痕迹,涂层下的基材没有发生结构破坏。

2) 氧化锆涂层具有一定隔热效果,厚度越大,隔热效果越好;随厚度增加,隔热效果增加的幅度减小;随激光功率增加,隔热效果增加的幅度增大。

3) 涂层提高结构的抗激光性能,有涂层试件背壁温度低于无涂层试件,而且抗烧蚀性能明显提高。

(上接第 40 页)

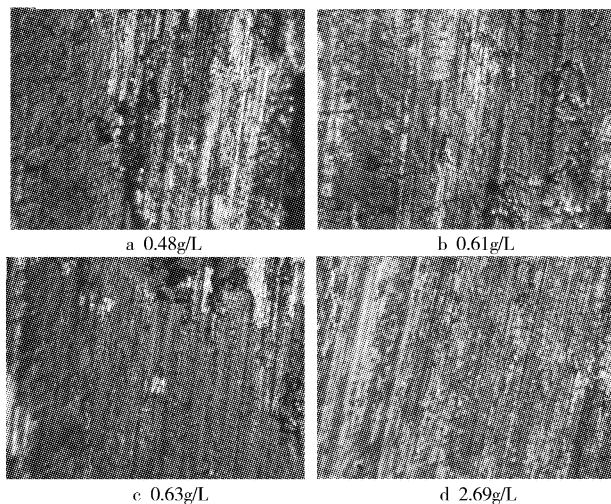


图 7 不同纳米含量的磷化膜磨痕光学电镜照片 $400\times$

Figure 7 The optical electron microscope photographs of wear track on phosphatecoating containing different nano particle quantity $400\times$

3 结 论

1) 在一定范围内,磷化液中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入量增大,磷化膜中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合量提高、硬度增大。当磷化液中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量为 $10\text{g}/\text{L}$ 时,磷化膜中纳米 Al_2O_3 复合量和硬度最大,但其分散性会变差,出现团聚现象。

2) 随着磷化膜中纳米量的增大,膜表面变得平整光滑,粗糙度降低。

3) 膜的磨损实验表明,当膜中纳米 Al_2O_3 复合量增大时,其摩擦因数减小,减摩性增强。磷化膜表面的磨损机制在纳米 Al_2O_3 复合量较低时为粘着,犁削和局部剥落,含量较大时 ($10\text{g}/\text{L}$),磨损主要是犁削和粘着磨损。

[参 考 文 献]

[1] 黄丽,孙正滨,张金生. 复合材料领域中的纳米技术进展[J]. 复合

4) 在氧化锆涂层上再附着 1 层反射性能较好的材料或高熔点金属材料形成复合涂层,可取得更好的防护效果,并改善表面粗糙的影响。

5) 激光作用下,表面快速熔化和凝固能产生均匀、细化显微结构和完全致密的热障涂层,在基材上可获得紧密堆积的柱状晶结构氧化锆涂层。

[参 考 文 献]

- [1] 华六五. 大气等离子喷涂纳米 ZrO_2 涂层工艺与性能研究[J]. 固体火箭技术,2007,30(2):155-158
- [2] 张红松. 等离子喷涂 ZrO_2 涂层的火焰喷烧和水淬热冲击[J]. 表面技术,2006,35(4):30-33
- [3] 张红松. 激光熔敷氧化锆热障涂层微观结构研究[J]. 航空材料学报,2003,23(3):1-4
- [4] 材料学报,2001,18(3):1-4
- [5] 赵璐璐,金红,金彦,等. 镍磷纳米 SiO_2 化学复合镀层耐腐蚀特性研究[J]. 辽宁师范大学学报,2004,27(3):288-291
- [6] 徐龙堂,徐滨士,周美玲,等. 含纳米粉镀液的电刷镀复合镀层试验研究[J]. 中国表面工程,1999,12(3):7-11
- [7] 冯文洁,唐海红,赵志英,等. 浅谈纳米氧化铝的研制及应用[J]. 山西冶金,2004,95(3):49-51
- [8] 陈小华,张刚,陈传盛,等. 镍磷化学复合镀碳纳米管的摩擦磨损性能研究[J]. 无机材料学报,2003,18(6):1320-1324
- [9] 张玉峰,李敏睿. 高强度常温复合发蓝膜层结构及耐磨性研究[J]. 表面技术,2003,32(3):31-33
- [10] 李相国. 复合磷化膜的耐磨性[J]. 机械工程师,2005,37(2):76-77
- [11] 雷霆,李淑英. 纳米三氧化二铝增强磷化膜耐磨性的研究[J]. 材料保护,2006,16(5):16-20
- [12] 王章忠. 钢铁材料表面锰磷化膜的耐磨性研究[J]. 新技术新工艺,2002,14(7):42-44
- [13] 刘治国,李金生,王锡义. 锰系耐磨磷化工艺改进[J]. 电镀与精饰,2007,29(3):37-39
- [14] 李金钢. 耐磨复合磷化液的研究[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版),2005,1(4):79-81
- [15] 吴德枫,迟长志,时海芳. 耐磨复合磷化工艺研究[J]. 辽宁工程技术大学学报,2005,24(增刊):233-235
- [16] John Donofrio. Zinc phosphating [J]. Metal Finishing, 2000,98(6):57-73
- [17] Andrzej Kozowski, Witold Czechowski. Wear resistance of manganese phosphate coatings [J]. Electrodeposition and Surface Treatment, 1975,3(1):55-63
- [18] 周谟银,方肖露. 金属磷化技术[M]. 北京:中国标准出版社,1999. 1-2
- [19] 尹健,朱建培. 注塑模电刷镀纳米复合涂层的耐磨性研究[J]. 电加工与模具,2002,37(3):25-27
- [20] 王家安,赵振铎,王丽君. 中温锌系磷化膜及皂化膜的组织结构研究[J]. 材料保护,2007,40(1):8-9
- [21] 高玉周,李崇,张会臣,等. 压缩机动涡旋表面磷化膜层的磨损性能[J]. 大连海事大学学报,2006,32(2):127-129
- [22] 钟彬,苟伟,李国卿,等. 氮气含量对 CrN_x 薄膜相结构及摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报,2007,28(3):134-137