

氧化时间对 ZA43 合金微弧氧化膜摩擦磨损性能的影响

崔联合¹, 彭桂枝¹, 张迎涛²

(1. 江阴职业技术学院 机电工程系, 江苏 江阴 214405;

2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 目的 研究 ZA43 合金微弧氧化陶瓷膜的摩擦磨损特性随氧化时间的变化规律。方法 制备微弧氧化时间不同的 ZA43 合金微弧氧化陶瓷膜样品, 采用球-盘磨损方法进行摩擦磨损实验, 分析陶瓷膜磨损前后的形貌、物相组成及元素组成, 测试膜层厚度和显微硬度。结果 陶瓷膜主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成。随着氧化时间的延长, 陶瓷膜厚度和平均硬度逐渐增大。在干摩擦条件下, 陶瓷膜的摩擦系数和磨损失重随氧化时间的延长而降低。结论 随着氧化时间的延长, ZA43 合金微弧氧化陶瓷膜的耐磨性逐渐提高, 其磨损机制以磨粒磨损为主。

关键词: ZA43 合金; 微弧氧化; 氧化时间; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0032-04

Effect of Oxidation Time on Friction and Wear Properties of Micro-arc Oxidation Films Formed on ZA43 Alloy

CUI Lian-he¹, PENG Gui-zhi¹, ZHANG Ying-tao²

(1. Mechanical Engineering Department, Jiangyin Polytechnic College, Jiangyin 214405, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT: **Objective** The friction and wear behaviors of the ZA43 alloy MAO ceramic films were studied with the variation of the oxidation time. **Methods** The ball-wear plate method was used to conduct the friction and wear experiment, the morphology, phase composition and elements of the ceramic films after the wear test were analyzed, and the thickness and the microhardness were measured. **Results** The results showed that the ceramic films were mainly made up of a phase composition of α -alumina and γ -alumina, and the thickness and average hardness increased with oxidation time; under dry friction condition, the friction coefficient and the weight loss caused by wear of the ceramic films decreased with the oxidation time. **Conclusion** With the extension of oxidation time, the wear resistance of the ZA43 alloy MAO ceramic films gradually increased, and the wear mechanism was mainly abrasive wear.

KEY WORDS: ZA43 alloy; micro-arc oxidation; oxidation time; friction and wear behavior

高铝锌基合金是当今世界发展很快的一类新型 多元系列铸造合金, 它以优良的铸造性能、力学性能

收稿日期: 2013-10-25; 修订日期: 2013-11-22

Received: 2013-10-25; Revised: 2013-11-22

基金项目: 江苏省高校优秀青年教师和校长境外研修计划(2012)

Fund: Supported by the Jiangsu Overseas Research & Training Program for University Prominent Young & Middle-aged Teachers and Presidents (2012)

作者简介: 崔联合(1968—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为材料成形与机械加工。

Biography: CUI Lian-he (1968—), Male, Master, Associate professor, Research focus: materials forming and machining.

以及低廉的制造成本等特点,成为铜合金的理想替代材料,目前已经在我国机械、冶金、造船等行业得到了广泛应用^[1-3]。但锌基合金普遍高温强度低,易发生蠕变,在干摩擦条件下的性能较差,不适合在高速摩擦和重载情况下使用。针对存在的问题,工业上常通过增加合金铝含量、加入稀土元素以及热处理等技术来改善合金性能,但这些技术工艺复杂,成本高,而且对合金的高温强度和摩擦性能提高不明显^[4-6]。文中拟研究微弧氧化(MAO)技术^[7-8]对 ZA43 高铝锌基合金摩擦磨损性能的改善效果,并研究氧化时间对摩擦磨损性能的影响规律。

1 实验

所用 ZA43 高铝锌基合金的主要化学成分(以质量分数计)为:Al 43% ,Cu 1.8% ~ 2.0% ,Mg 0.008% ~ 0.023% ,Zn 余量。

根据球-盘磨损实验的要求,将 ZA43 合金加工成 18 mm×18 mm×3 mm 的方形试样,处理工艺为:去油→漂洗→微弧氧化→漂洗→烘干。用 MAO50 多功能微弧氧化电源进行微弧氧化处理,试样为阳极,不锈钢板为阴极,电解液为 1 g/L NaOH+5 g/L Na₂SiO₃ 的碱性水溶液^[9],控制电解液的温度在 25 ℃ 以内,氧化时间取 15,25,35 min。

用 JXA-840A 型扫描电镜观察氧化膜的表面形貌,并用附带的能谱仪(EDS)对氧化膜的表面成分进行分析,用 max2500PC 型 X 射线衍射仪分析氧化膜的相组成。用 FM-700 型半自动数字显微硬度仪测试试样表面硬度,测量载荷为 0.1 N,加载时间 15 s。用 TT240 厚度测试仪测定微弧氧化膜的厚度。试样的摩擦磨损性能测定在 UMT-2 型摩擦磨损试验机上完成,采用回旋式干摩擦方式,摩擦副为 ϕ 9.5 mm 的 440C 不锈钢圆球,法向载荷为 100 g,摩擦时间为 10 min,摩擦系数由试验机自动记录^[9]。

2 结果与分析

2.1 微弧氧化陶瓷膜的表面形貌和物相组成

试样微弧氧化后的表面微观形貌见图 1a,XRD 分析结果见图 1b。从图 1a 中可以看到,氧化膜表面分布有微小孔洞,在孔洞周围有不规则的圆饼形、椭圆形及不规则形状的突起,各突起以孤岛或火山口状

呈现^[10],在微孔周围,生成的氧化物以搭桥方式连接在一起,形成了较大的连接状陶瓷颗粒。从图 1b 中可知,微弧氧化层由 α -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃ 及部分无定形相组成。 α -Al₂O₃ 为稳定相, γ -Al₂O₃ 为亚稳定相。 α 相可认为是氧化铝水合物经高温脱水后,在弧点的烧结作用下发生晶型转变,由 γ 相转变而成^[10-11]。陶瓷膜经摩擦磨损实验后,表面的元素组成分析如图 1c 所示。陶瓷膜主要由 O,Al,Si 及少量的 Zn 元素组成,未发现 Fe,C 等元素。

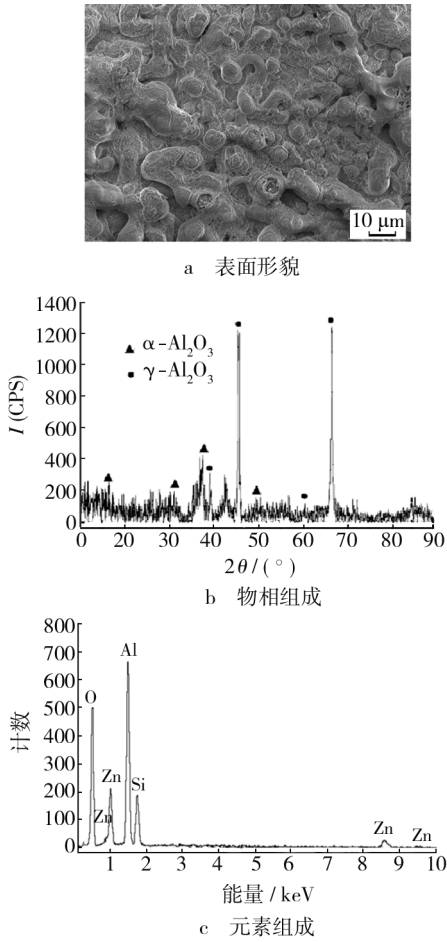


图 1 ZA43 合金微弧氧化膜层的表征结果
Fig. 1 Surface morphology, phase composition and elements after the test of MAO film on ZA43 alloy

2.2 氧化时间对陶瓷膜厚度和硬度的影响

表 1 为微弧氧化不同时间所得陶瓷膜的厚度和表面硬度。由表 1 可知,随着氧化时间的延长,陶瓷层厚度和表面硬度不断增加^[11]。氧化 35 min 的陶瓷膜厚度可达 19.2 μm,其表面硬度也有大幅提高,由氧化前的 138HV 增加到 1150HV,比基体 ZA43 合金材料提高了 7.3 倍左右。

表 1 ZA43 合金表面陶瓷膜的厚度和硬度
Tab.1 Thickness and hardness of the ceramic oxide film on ZA43 alloy

氧化时间/min	陶瓷膜厚度/ μm	陶瓷膜硬度 HV
0	0	138
15	11.2	600
25	18.6	900
35	19.2	1150

2.3 氧化时间对陶瓷膜摩擦磨损性能的影响

2.3.1 对摩擦性能的影响

图 2 所示为微弧氧化不同时间所得陶瓷膜摩擦系数与磨损时间的关系曲线。由图 2 可见,虽然氧化时间不同,但所得的陶瓷膜摩擦系数具有相同的变化规律,即随着磨损时间的延长,摩擦系数均有不同程度的增加。氧化 15 min 的试样,其摩擦系数从开始的 0.12 左右增大到 0.64,增长幅度较大;氧化 25 min 和 35 min 的试样,其摩擦系数从开始的 0.11 左右分别增大到约 0.60,0.53,增幅稍低。可见经微弧氧化处理后,ZA43 合金耐磨性的变化规律与其表面硬度的变化规律相同,即随着氧化时间的延长,摩擦系数降低,耐磨性逐渐增加。

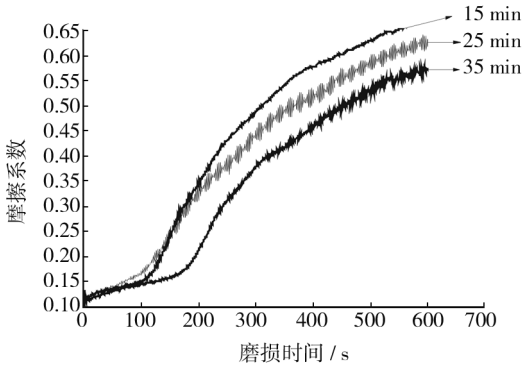


图 2 微弧氧化试样摩擦系数随磨损时间的变化
Fig.2 Relationship of friction coefficient of ZA43 alloy films and time in MAO treatment

2.3.2 对磨损性能的影响

表 2 为微弧氧化不同时间所得陶瓷膜的磨痕宽度和磨损失重。随着氧化时间的延长,膜层厚度增加,陶瓷膜的磨痕宽度和磨损失重均降低,尤其磨损失重降低幅度较大。在相同的实验条件下,摩擦系数较低的陶瓷膜,其磨痕宽度和磨损失重也较低,这是由于氧化 35 min 所得的陶瓷膜中高硬耐磨相含量较多,使得膜层表面硬度较高,摩擦系数较小,对磨钢球

压入陶瓷面的深度较浅。由以上分析可知,随着氧化时间的延长,陶瓷层的耐磨性提高。

表 2 微弧氧化试样的磨痕宽度和磨损失重
Tab.2 The effect of MAO treatment time on the wear trace width and abrasive wear mass loss

氧化时间/min	磨痕宽度/ μm	磨损质量损失/mg
15	289	0.9
25	262	0.5
35	169	0.2

2.4 微弧氧化时间对陶瓷膜磨痕结构的影响

图 3 为微弧氧化不同时间所得陶瓷膜的磨痕微观形貌。氧化 15 min 的陶瓷层较薄,在滑动方向上,磨痕呈片形鱼鳞状,磨损较为严重,表面明显有磨屑产生,其磨损方式为凿削式磨粒磨损。氧化 25 min 和 35 min 的陶瓷膜表面有轻微擦伤,磨痕较浅,为低应力擦伤式磨粒磨损。

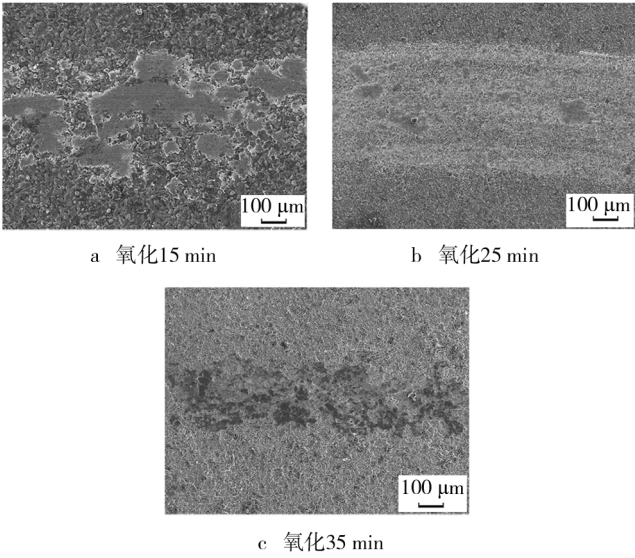


图 3 微弧氧化试样的磨痕形貌
Fig.3 Morphology of wear trace on ZA43 alloy after MAO treatment

当微弧氧化时间为 15 min 时,由表 1 可知,合金膜层厚度仅为 11.2 μm ,硬度为 600HV,干摩擦时,由于磨损实验压头硬度远高于合金表面硬度,在载荷的作用下,合金表面会产生大量磨削,从而形成了这种凿削式的磨粒磨损形式。当微弧氧化时间达到 35 min 时,氧化膜厚度迅速增加,合金表面生成了一层硬度较高的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相陶瓷层,使得磨损大幅度减少,耐磨性得到明显提高^[12],在这种条件下就会发生

低应力擦伤式磨粒磨损。观察磨痕形貌发现,陶瓷膜经摩擦磨损实验后,试样表面有磨粒出现,EDS分析未发现Fe、C等元素(图1c),说明对磨时没有钢球中的物质转移到陶瓷膜上,可见没有粘着磨损的明显特征。就一般规律而言,粘着磨损的程度与材料表面性质密切相关,其中材料的熔点和表面硬度是两个重要的因素^[13]。陶瓷膜为硬脆性材料,通常不会产生塑性变形而导致粘着现象的发生,当摩擦力超过材料的断裂强度极限时才会发生摩擦断裂。在陶瓷膜生成的过程中会有许多熔化后凝固的小颗粒粘附在试样表面,从而形成的胞状突起^[9],这些突起物在摩擦过程中易破碎而形成细小的陶瓷颗粒,进而导致磨粒磨损的发生。

3 结论

1) 陶瓷膜表面有大量的圆饼结构和呈火山口状的等离子放电痕迹,微弧氧化陶瓷膜主要由 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 相组成。

2) 随着氧化时间的延长,ZA43合金表面陶瓷膜的厚度和表面硬度均增加,经35 min氧化后的表面硬度是氧化前的8.3倍左右。由此可见,微弧氧化能显著提高合金的表面硬度和耐磨性。

3) 在干摩擦条件下,随着氧化时间的延长,陶瓷膜的摩擦系数和磨损失重均逐渐降低,表明其耐磨性逐渐提高。

4) 陶瓷膜表面有胞状突起,磨痕呈片状鱼鳞,其磨损形式为磨粒磨损。其中,氧化15 min的为凿削式磨粒磨损,氧化35 min的为低应力擦伤式磨粒磨损。

参考文献

[1] 涂益民,何柏林,李杏端. ZA-27合金与球墨铸铁焊接工艺研究[J]. 热加工工艺,2003(6):27—30.
TU Yi-min, HE Bo-lin, LI Xing-rui. Study on Welding Process between ZA-27 and Spheroidal-graphite Cast Iron[J]. Hot Working Technology,2003(6):27—30.

[2] 冯建情,曾建民,顾红. 高铝锌基合金(30%~50%Al)摩擦磨损性能研究[J]. 热加工工艺,2005(4):15—17.
FENG Jian-qing, ZENG Jian-min, GU Hong, et al. Study on Friction and Wear Proper Ties of High Aluminum(30%~50%Al) Zn-based Alloys[J]. Hot Working Technology, 2005(4):15—17.

[3] 谭银元. 高铝锌合金的研究进展与应用[J]. 特种铸造及

有色合金,2001(6):30—31.

TAN Yin-yuan. Progress and Application of High Al-Zn Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys,2001(6):30—31.

[4] 顾冬青,邵红红,纪嘉明. 新型高铝锌基合金制备及其性能[J]. 特种铸造及有色合金,2010,30(6):584—586.
GU Dong-qing, SHAO Hong-hong, JI Jia-ming. Preparation of New High Aluminum Zinc-based Alloy and Its Properties[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys,2010,30(6):584—586.

[5] 王智民,刘宝第,张冀粤. 高铝锌基合金热处理过程组织转变机理[J]. 西安理工大学学报,2000,16(3):256—260.
WANG Zhi-min, LIU Bao-di, ZHANG Ji-yue. The Structure Transformation Mechanism of High Aluminum Zinc Based Alloy during Heat Treatment[J]. Journal of Xi'an University of Technology,2000,16(3):256—260.

[6] 辛铁柱,赵万生,刘晋春. 铝合金微弧氧化过程的特性研究及机理分析[J]. 表面技术,2006,35(1):14—30.
XIN Tie-zhu, ZHAO Wan-sheng, LIU Jin-chun. Characteristics and Principle Analysis of Micro-arc Oxidation on Al Alloy Surface[J]. Surface Technology,2006,35(1):14—30.

[7] 段关文,李金富,王拥军,等. 铝合金的微弧氧化研究[J]. 表面技术,2007,36(3):30—33.
DUAN Guan-wen, LI Jin-fu, WANG Yong-jun, et al. Research of Micro-arc Oxidation of Aluminum Alloy[J]. Surface Technology,2007,36(3):30—33.

[8] 慕伟意,李争显,杜继红,等. 铝合金微弧氧化陶瓷涂层研究进展[J]. 表面技术,2013,42(4):94—99.
MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Research Progress of Ceramic Coatings Formed on Aluminum Alloys by Micro-arc Oxidation[J]. Surface Technology,2013,42(4):94—99.

[9] 刘忠德,张迎涛,罗锐. 电流密度对ZA43微弧氧化膜层摩擦性能的影响[J]. 轻金属,2013(4):60—63.
LIU Zhong-de, ZHANG Ying-tao, LUO Rui. Effects of Current Density on Tribological Behavior of Micro-arc Oxidation Coating on ZA43 Alloy[J]. Light Metals,2013(4):60—63.

[10] 房爱存,解光胜. 微弧氧化技术在铝镁及其合金海洋环境防腐中的应用[J]. 表面技术,2012,41(1):54—57.
FANG Ai-cun, XIE Guang-sheng. Application of Micro-arc Oxidation Technology in Aluminum Magnesium and Its Alloys Against Corrosion in the Marine Environment[J]. Surface Technology,2012,41(1):54—57.

[11] 刘元,李兴俊,龚正朋. 氧化时间对7A09超高强铝合金微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 表面技术,2013,42(2):53—55.

- CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion Protection Requirements and Technical Measures of Fasteners Based on the Marine Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 105—108.
- [5] 李晨钰, 朱立群, 刘慧丛, 等. 温度对 2A12 铝合金在模拟油箱积水环境中初期腐蚀行为的影响[J]. 航空学报, 2013, 34(6): 1493—1500.
- LI Chen-yu, ZHU Li-qun, LIU Hui-cong, et al. Influence of Temperature on Initial Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 2A12 in Simulated Tank Water Environment[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2013, 34(6): 1493—1500.
- [6] DONG C F, SHENG H, AN Y H, et al. Corrosion of 7A04 Aluminum Alloy under Defected Epoxy Coating Studied by Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67: 269—273.
- [7] JELENA B B, INGRID M, ŽELJKA J, et al. Studies on Adhesion Characteristics and Corrosion Behaviour of Vinyltriethoxysilane/Epoxy Coating Protective System on Aluminum[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 3508—3517.
- [8] 李旭东, 朱武峰, 穆志韬, 等. LD2 铝合金腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 8—12.
- LI Xu-dong, ZHU Wu-feng, MU Zhi-tao, et al. Corrosion Behavior Investigation of LD2 Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 8—12.
- [9] MARKEVICIUS G, CHAUDHURI S, BAJRACHARYA C, et al. Polyoligomeric Silsesquioxane (POSS)-Hydrogenated Polybutadiene Polyurethane Coatings for Corrosion Inhibition of AA2024[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75: 319—327.
- [10] 罗来正, 肖勇, 陈智君, 等. 航空用 2D12 铝合金在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 39—41.
- LUO Lai-zheng, XIAO Yong, CHEN Zhi-jun, et al. Research on Corrosion Behavior of 2D12 Aluminum Alloy for Aircraft in Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 39—41.
- [11] XU W F, LIU J H. Microstructure and Pitting Corrosion of Friction Stir Welded Joints in 2219-O Aluminum Alloy Thick Plate[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2743—2751.
- [12] 李郑琦, 何宇廷, 邵青, 等. 基于支持向量机的机载产品延长日历寿命方法[J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2010, 11(4): 6—10.
- LI Zheng-qi, HE Yu-ting, SHAO Qing, et al. Research on SVM-based Predicting Method on Calendar Life Extension of Airborne Products[J]. Journal of Air Force Engineering University (Natural Science Edition), 2010, 11(4): 6—10.
- [13] DENNIS E T, KIRILL L L, CHAVANIN S, et al. Nanocomposite of Polypyrrole and Alumina Nanoparticles as a Coating Filler for the Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 5452—5459.
- [14] DAN Z H, TAKIGAWA S, MUTO I, et al. Applicability of Constant Dew Point Corrosion Tests for Evaluating Atmospheric Corrosion of Aluminum Alloys[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 2006—2014.
- [15] 陈群志, 韩恩厚, 李祥海, 等. IMR 纳米复合涂层与现役飞机典型涂层抗紫外线老化性能对比研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 234—236.
- CHEN Qun-zhi, HAN En-hou, LI Xiang-hai, et al. Comparison Test of Anti-aging Performance to UV Radiation of Nano-composite Coatings of IMR with Typical Coatings Applied Presently for Aircraft Structures[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(4): 234—236.
- [16] 穆志韬, 陈定海, 朱做涛, 等. 腐蚀条件下 LD2 航空铝合金裂纹扩展规律研究[J]. 航空学报, 2013(3): 574—579.
- MU Zhi-tao, CHEN Ding-hai, ZHU Zuo-tao, et al. Fatigue Crack Growth Behavior of Aerospace Aluminum Alloy LD2 under Corrosion[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2013(3): 574—579.
- [17] 陈群志, 房振乾. 飞机结构日历寿命及腐蚀防护研究应关注的问题[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 72—77.
- CHEN Qun-zhi, FANG Zhen-qian. Consideration on Some Calendar Life and Corrosion Protection Questions of Aircraft Structures[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 72—77.
- (上接第 35 页)
- LIU Yuan, LI Xing-jun, GONG Zheng-peng. Effects of Oxidation Time on Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings of Super-high-strength Aluminum Alloy 7A09[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 53—55.
- [12] 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]. 摩擦学报, 2009(5): 447—451.
- DING Zhi-min, WANG Shu-juan, SHEN Chang-bin, et al. Friction and Wear Property of the Ceramic Oxide Film on Aluminum Coating on the Steel[J]. Tribology, 2009(5): 447—451.
- [13] 施涛. 钛合金微弧氧化耐磨陶瓷层制备与性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
- SHI Tao. Research on Preparation and Property of Wear Resistance Ceramic Coating on Titanium Alloy with Micro-arc Oxidation Technology[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.