

铝合金表面的阳极氧化对干膜润滑剂的某些性能的影响

赵家瑶 齐尚奎 那一凡 范煜

(中国科学院兰州化学物理研究所)

摘 要

本文介绍了铝合金的阳极氧化工艺和条件, 阳极氧化对粘结环氧-MoS₂干膜摩擦磨损性能和粘结强度的影响, 并根据电子显微镜观察、接触角测定和粘附功计算的结果, 说明了干膜润滑剂的粘结强度和耐磨寿命与底材表面性能之间的关系。

前 言

铝合金由于它的质量轻、机械强度大而被广泛地用于各工业部门。然而, 这种材料的相对运动件难以润滑、不耐磨损。如何提高该材料的润滑效果和延长其耐磨寿命是一个很有意义的课题。本研究试图利用阳极氧化来改善干膜润滑剂对铝合金的润滑效果和延长其耐磨寿命, 并通过电子显微镜观察、接触角测定和粘附功计算来说明干膜润滑剂的粘结强度和耐磨寿命与底材表面性能间的关系。现将其结果分铝合金的阳极氧化及其对干膜润滑剂某些性能的影响和氧化膜的表面性能三部分叙述如下。

一、铝合金的阳极氧化

1. 阳极氧化的装置与工艺

本研究所用阳极氧化装置示意图, 如图1所示。该装置中, 电压由整流器的输出来调节, 电流通过滑线变阻器调节。

具体工艺如下: 试样打磨→除油(10%NaOH, 60℃, 2分钟)→水洗→酸洗(10% HNO₃, 室温, 8分钟)→水洗→阳极氧化→水洗, 烘干后储藏在干燥器中。

2. 铝合金阳极氧化结果

在18% H₂SO₄电解质溶液中, 用铝合金(LY-12)作阳极, 在不同的电压、电流密度和氧化时间下进行了试验, 其典型结果列于表1中。从表1可以看出, 在电压24伏特、电流密度1安培/分米²、时间1~2.5小时条件下能生成均匀的氧化膜。

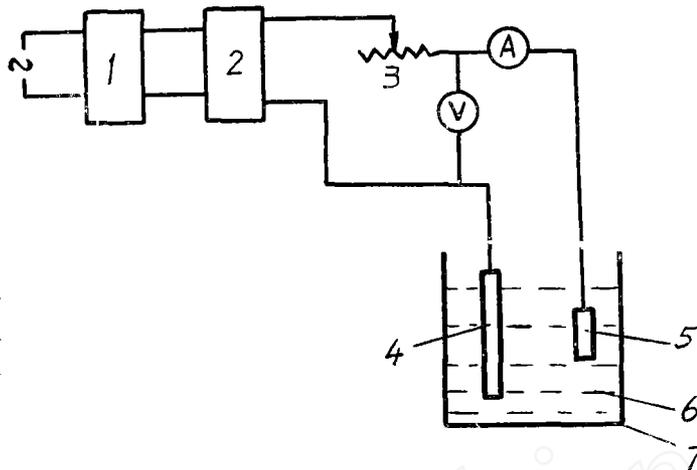


图1 阳极氧化装置示意图

1—稳压器；2—整流器；3—滑线变阻器；4—阴极（铅板）；
5—阳极（试样）；6—18% H_2SO_4 水溶液；7—电解槽

二、阳极化处理对干膜润滑剂某些性能的影响

1. 阳极化处理对干膜粘结强度的影响

我们在处理前、后的铝合金试块上喷涂环氧- MoS_2 干膜，考察了它们的粘结强度。环氧- MoS_2 干膜成膜剂的配方为：环氧树脂（6101）： MoS_2 ：磷苯二甲酸酐：丙酮 = 1 : 3 : 0.36 : 4.7（重量比）。

表1 铝合金的氧化条件

材 料	电 解 质	氧 化 条 件			温 度 $^{\circ}C$	氧 化 层 外 观
		电 压 (伏特)	电 流 密 度 (安培/分米 2)	时 间 (小时)		
LY-12	18% H_2SO_4	18.5	1	0.5	16~20	膜不均匀
"	"	18	"	1	"	"
"	"	18	"	1.5	"	膜均匀
"	"	24	"	0.5	16~25	膜不均匀
"	"	"	"	1	"	"
"	"	"	"	1.5	"	"
"	"	"	"	2	"	"
"	"	"	2	"	16~26	"
"	"	"	"	2.5	"	"

粘结强度试验是在Q65-07型漆膜附着力测定仪上进行的。此方法将粘结强度分为七级，一级最好，七级最差。试验结果列于表2。从表2可以看出，环氧- MoS_2 干膜在阳极氧化铝合金底材上的粘结强度都比未处理的有明显提高。

表 2 处理前、后铝材上粘结干膜润滑剂的粘结强度

材 料	干 膜 名 称	阳 极 氧 化 条 件			粘 结 强 度
		电 压 (伏特)	电 流 密 度 (安培/分米 ²)	时 间 (小时)	
LY-12	环氧-MoS ₂	24	1	0.5	1
"	"	"	"	1	1
"	"	"	"	1.5	1
"	"	未 处 理			5

2. 阳极化处理对干膜摩擦磨损性能的影响

将经阳极化处理和未处理的铝合金试块喷涂环氧-MoS₂膜后,在Timken试验机上进行膜的摩擦和耐磨寿命试验,其结果列于表3。由表3可见,经阳极化处理后干膜的耐磨寿命均有不同程度的延长,而其摩擦系数无明显变化。

三、铝的阳极氧化膜的表面状态和润湿性

为了阐明铝的阳极氧化处理对干膜润滑剂某些性能改善的本质,我们又对其表面状态和某些液体对铝合金表面阳极化处理前后的润湿性的影响进行了考察,其结果如下。

表 3 阳极化处理对干膜的摩擦和耐磨寿命的影响结果

材 料	阳 极 化 条 件			摩 擦 系 数	耐 磨 寿 命 (米/微米)
	电 压 (伏特)	电 流 密 度 (安培/分米 ²)	时 间 (小时)		
LY-12	19.5	1	1	0.09~0.11	348
"	24	"	0.5	0.08~0.11	183
"	"	"	1	"	330
"	"	"	1.5	"	443
"	"	2	1	"	284
"	未 处 理			"	177

试验条件: 负荷 7 磅; 线速度为 2.5 米/秒

1. 氧化膜的表面状态

铝的阳极氧化膜早在1932年已被认为是由两层组成,外层为较厚的多孔层,内层为很薄的致密层。Keller等人^[1]研究了在硫酸、磷酸、铬酸和草酸中所生成的氧化膜结构。他们提出多孔层是由六角棱柱的氧化物蜂窝组成的,而每个蜂窝的断面从外表面延伸到阻塞层相当于一个圆锥孔(或成星形)。后来许多研究者用复制和直接透射两种方法进行了许多电子光学和气体吸附研究^[2~5]。这些研究表明,阳极氧化膜的多孔结构与 Keller 等人提出的结构基本相似。

我们利用扫描电镜观察了阳极氧化膜的表面状态,其结果见图2。图2清楚表明,铝合金的阳极氧化膜为多孔结构,并有不规则的网状交叉部分。

阳极氧化膜的多孔结构是与膜的生长过程有关的,对此过程,已有许多报导^[6]。他们主要强调了电解质对氧化过程的影响。我们采用的硫酸对氧化膜有中等程度的溶解能力,我

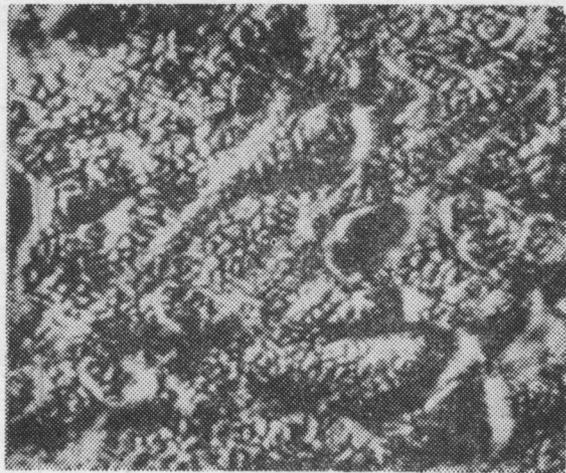


图2 铝合金表面阳极氧化膜的扫描电子显微照片(×1000)

阳极化条件: 18% H₂SO₄、24伏特、2安培/分米²、2.5小时

们试以下述的生长过程来说明多孔层的形成。在电解氧和电的作用下, 金属表面首先生成一层薄的致密的氧化铝膜, 此膜将铝离子的来源(金属)与供氧的电解质隔离, 也就显示出电阻。但由于晶格上的缺陷和酸的破坏作用, 膜被电源击穿, 失去介电性, 电解质进入击穿的孔内, 膜被溶解, 孔进一步扩大, 同时被电解质浸透而疏松。由此使膜变为多孔结构。电解质进入孔后与金属接触, 又生成新的致密的内层膜。这种多孔的阳极化膜对干膜的粘结强度和耐磨性具有重要的作用, 它创造了容易吸入各种填料和粘结剂的活性表面, 提高了干膜的粘结强度, 从而延长了膜的耐磨寿命。

2. 润湿性的测定

粘结膜的粘结强度主要取决于粘结剂与底材间的粘结力。而粘结剂与底材间的粘结, 首要的条件是润湿。润湿性越好, 粘结性将会越好。因此, 我们通过润湿性的测定以及由此计算出的粘附功来予测粘结剂与底材间的粘结强度。

测定液体对固体的润湿性, 可以通过测液相与固相接触面张力来进行, 因为这一界面的张力实际上很难进行测定, 所以只能按液体润湿固体的程度间接地测出这种表面张力。

图3为固-液-气三相介面张力间关系的示意图, 各相介面上的表面张力之间的关系为:

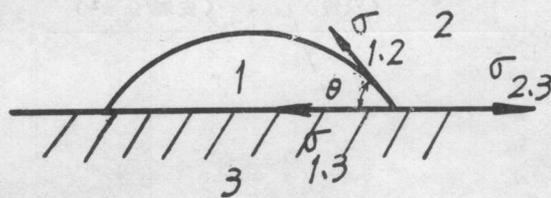


图3 固-液-气各相介面张力间的相互作用示意图

1—液滴; 2—空气; 3—固体; σ —介面张力;
 θ —固-液间的接触角

$$\sigma_{1.2} \cos \theta = \sigma_{2.3} - \sigma_{1.3} \quad (1)$$

$$\text{由(1)得 } \cos \theta = \frac{\sigma_{2.3} - \sigma_{1.3}}{\sigma_{1.2}}$$

式中: $\sigma_{1.2}$ ——液-气介面上的张力;

$\sigma_{2.3}$ ——气-固介面上的张力;

$\sigma_{1.3}$ ——液-固介面上的张力。

$\cos \theta$ 为润湿度, 当 $\theta < 90^\circ$ 时为液体润湿固体, θ 越小即 $\cos \theta$ 越大, 其润湿性越好。当 $\theta > 90^\circ$ 时为液体不润湿固体。

使用杜扑来(Dupre)的方程式可计算出粘附功A。

$$A = \sigma_{1.2} + \sigma_{2.3} - \sigma_{1.3} \quad (2)$$

$$\text{将(1)代入(2)式得 } A = \sigma_{1.2} (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

我们采用液滴法测定了水、环氧树脂(6101)的丁酮溶液在处理前、后的铝合金表面上的接触角,并用(3)式计算了粘附功,其结果列于表4中。从表4看出,处理后铝合金表面上的接触角都比未处理的小,它们的粘附功则相反,这表明经阳极氧化后的铝合金表面与粘结剂之间的粘结力得到了提高,与表2、3中的结果基本上是一致的。

表4 水、环氧树脂丁酮溶液在铝合金表面上的接触角和粘附功

材 料	阳 极 氧 化 条 件			液 体	温 度	接 触 角 (度)	Cosθ	A (尔格)
	电 压 (伏特)	电 流 密 度 (安培/分米 ²)	时 间 (小时)					
LY-12	24	1	0.5	蒸馏水	室 温	50	0.642	118.1
"	"	"	1	"	"	39	0.777	127.4
"	"	"	1.5	"	"	33	0.838	131.8
"	未 处 理			"	"	73	0.292	92.9
"	24	1	0.5	环氧丁酮溶液	"	18	0.951	87.8
"	"	"	1	"	"	13	0.974	88.8
"	"	"	1.5	"	"	10	0.984	85.8
"	未 处 理			"	"	25	0.906	89.1

注:水的表面张力为72达因/厘米;环氧(1克)丁酮(2毫升)溶液的表面张力为45达因/厘米

结 论

从以上的结果可以看出,铝合金表面阳极氧化处理后,由于形成了多孔的氧化膜,其表面活性提高,润湿性改善,粘附功增大。因而提高了粘结干膜润滑剂的粘结强度(由五级提高到一级),并延长了它的耐磨寿命。

参 考 文 献

- [1] Keller, F., Hunter, M. S. and Robinson, D. L., *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953), 411.
- [2] Wood, G.G., Osulliran, J. P. and Vavrko, B., *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968), 618.
- [3] Osulliran, J.P. and Wood, G.C., *Proc. Roy. Soc.*, A317 (1970), 511.
- [4] Grubitsch, H., Geymeyer, W. and Burik, E., *Aluminium*, 37 (19161), 569.
- [5] Paolini, G., Masaero, M., Sacchi, F. and Paganelli, M., *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965), 32.
- [6] Diggle, J.W., Downie, T. C., *Chem. Rev.*, 69 (1969), 365~405.