

微弧氧化陶瓷层对铝基快速模具材料性能的影响

Influence of Micro-arc Oxidation Ceramic Coating on Mould
Material Properties of Al Alloy for Rapid Tooling

赵建华^{1,2}, 马 薇¹, 张文达¹

(1 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045;

2 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400045)

ZHAO Jianhua^{1,2}, MA Wei¹, ZHANG Wenda¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2 National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing 400045, China)

摘要: 研究了微弧氧化(MAO)技术对铝基快速模具进行表面改性的问题。针对金属型铸造用模的特殊要求, 主要对 MAO 表面改性层的热疲劳性能以及表面改性层对熔体流动性的影响进行了研究。结果表明, 经过 MAO 处理的模具型腔对提高熔体充型能力有利, 且表面改性层厚度越厚, 熔体流动性越好。热疲劳性能试验表明 MAO 表面改性层比一般涂料涂层热疲劳循环寿命延长了许多。

关键词: 快速模具; 铝合金; 陶瓷改性层; 微弧氧化

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)03-0042-04

Abstract: The surface modification of Al alloy for rapid tooling by Micro-arc Oxidation (MAO) technology was studied. According to the special demand of mould used in metal mold casting, thermal fatigue of MAO layer, and influence of MAO layer on filling capacity of molten metal have been studied. The conclusions obtained are: MAO layer coated on the surfaces of mold is favorable to mold-filling of molten metal and as the layer gets thicker, the flowing capability of molten metal becomes better. The thermal fatigue tests indicated that the thermal fatigue life of MAO layer is much longer than that of other layers.

Key words: rapid tooling; aluminum alloy; ceramic layer; micro-arc oxidation

由于具备成形性能好、生产效率高和尺寸误差小等优点, 铝基快速模具近年来得到了重视^[1,3,6,9,11]。但是铝基快速模具本身的寿命总是较短, 而力学性能要求却不断提高, 所以怎样提高模具寿命变得尤为重要^[1]。很多研究者已经研究通过传统的表面改性方法来解决该问题, 但是结果并不理想^[6-9]。如今, 微弧氧化(MAO)技术, 作为一种新兴的材料表面改性技术, 已经引起了越来越多的关注^[10,11]。

本工作针对金属型铸造用模的特殊要求, 主要研究了 MAO 表面改性层试样对热疲劳性能的影响和 MAO 表面改性层对熔体流动性的影响。

1 实验

1.1 实验试样及试样处理

(1) 试样材料

本工作中所用的模具材料为 ZL101(GB/T1173—

1995) 合金, 它的化学成分如表 1。

表 1 ZL101 合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of ZL101 alloy
(mass fraction/%)

| Si | Mg | Impurities | Al |
|-----|-----|------------|-----|
| 7.2 | 0.3 | < 1.6 | Bal |

(2) 试样的形状与尺寸

在研究表面改性层对热疲劳性能的影响的实验中, 所用的试样尺寸如图 1。为了避免应力集中对实验数据的影响, 采用的是球形头的试样。

在研究表面改性层对熔体流动性的影响的实验中, 模具上设置了 9 个流道, 如图 2 所示。各流道长度为 120mm, 宽 8mm, 高 3mm。图 3 为不同表面改性层熔体流动结果的示意图(L 为熔体流动长度)。

(3) 试样的表面处理(见表 2)

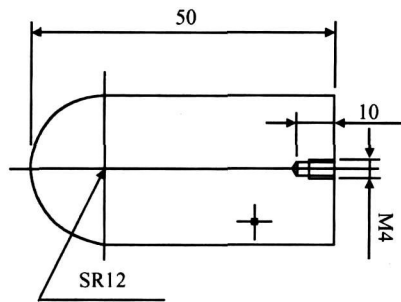


图 1 热疲劳试样的尺寸($R_a=0.4\mu\text{m}$)

Fig. 1 Dimension of the thermal fatigue sample($R_a=0.4\mu\text{m}$)

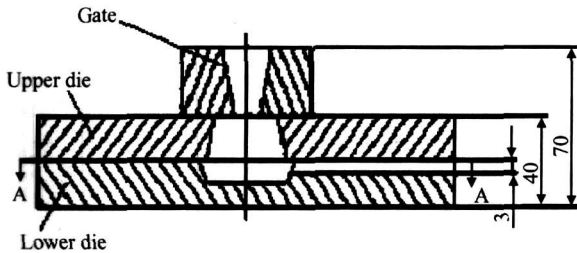


图 2 流动性实验装置图

Fig. 2 Test facility about filling capacity

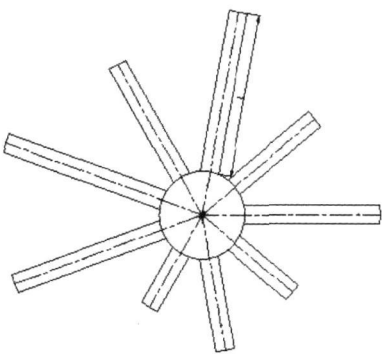


图 3 不同表面改性层流动结果示意图

Fig. 3 Schema of fluidity results among different layers

1. 实验方法

通过 PW1830 型 X 射线衍射研究表面改性层的相成分,采用 JEOL6300 型扫描电子显微镜观察表面改性层的显微结构,应用 ED300 型涡流测厚仪测量表面改性层的厚度。

设计了热循环疲劳实验,将经微弧氧化、阳极氧化、喷涂处理的试样(试样尺寸如图 1 所示,每种表面改性工艺处理三个试样)同时浸入铝液中,铝熔体温度控制在 $(700\pm10)^{\circ}\text{C}$,加热 10s。然后迅速置于流动的 25°C 冷水中激冷。上述过程循环进行,借助放大镜逐次观察表面改性层剥落情况,详细记录各个试样的循环次数和表面改性层剥落情况。以采用相同表面改性工艺处理工艺的三个试样,开始产生 2mm^2 表面改性层局部剥落时的循环次数平均值,来评价表面处理工艺的热循环疲劳寿命。循环次数越小,热循环疲劳寿命越短。

设计了研究表面改性层对熔体流动性的影响的实验(如图 2 所示),对流道表面采取表面改性处理,每种表面改性工艺处理 3 个流道,将模具预热到预设温度

表 不同表面处理的工艺参数

Table 2 Process parameters of different surface processing

| Surface processing | Solution composition | Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Voltage/V | Current density/ $(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$ | Time/min |
|---------------------|---|---------------------------------|-----------|--|----------|
| Anodic oxidation | $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ | 10 15 | 25 27 | 2 2.5 | 40 |
| Micro arc oxidation | Sodium silicate, sodium borate | 40 60 | 400 700 | 5 | 40 |
| Spraying | Coating material is ZnO water soluble release agent; compressed air pressure is 0.3MPa; thickness of the coating is $55\mu\text{m}$ | | | | |

200°C 左右,在铝液 700°C 时浇筑到模具,待铝液完全凝固后自金属模中取出试样。测量试样中三个相同表面改性层流道的平均长度,即可比较在相同的条件(浇筑温度、模具预热温度、压头等)下,不同表面改性层对熔体流动性影响大小。熔体流动长度越长,表面改性层对流动性的改善作用就越大。所采用的微弧氧化膜层厚度分别为 14, 45, $68\mu\text{m}$ 。

结果与讨论

1. 对热疲劳性能的影响

图 4 为在热循环疲劳实验中表面改性层开始出现局部剥落的热循环次数。可以看出,三种表面处理工艺耐热疲劳性的好坏依次为微弧氧化膜层> 阳极氧化膜层> 喷涂涂层。

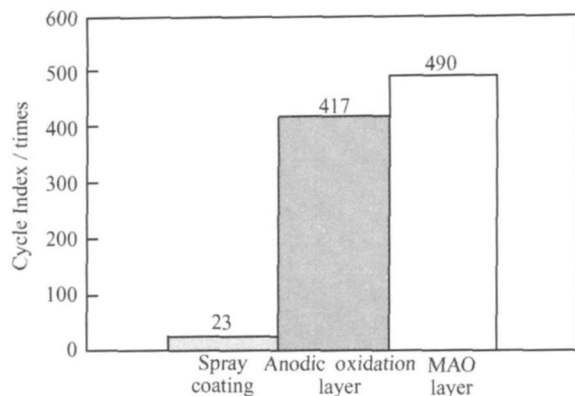


图 4 三种表面处理工艺膜层热疲劳性能

Fig. 4 Comparison of thermal fatigue properties among three surface modification layers

喷涂涂层在循环 23 次后, 试样头部开始出现多处局部剥落; 阳极氧化膜层表面在经受 417 次热冲击循环后出现局部膜层剥落; 而微弧氧化膜层在经受 490 次热冲击循环后开始出现局部剥落。结果说明微弧氧化膜层热疲劳性能好。

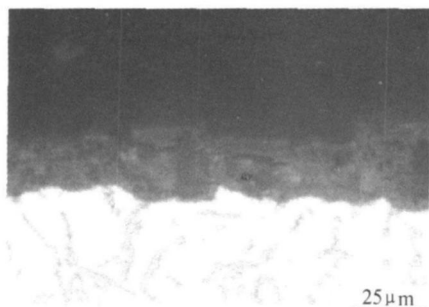


图 5 微弧氧化膜层断面图

Fig. 5 Cross section of MAO layer

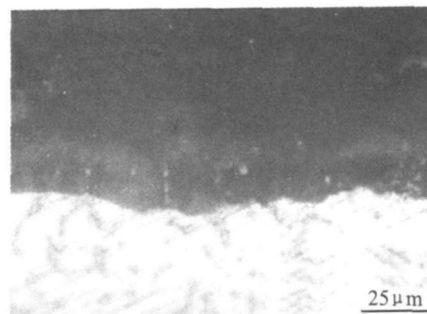


图 6 阳极氧化膜层断面

Fig. 6 Cross section of Anodic oxidation layer

从图 5 和图 6 中可以看出, 微弧氧化膜层呈双层结构, 外层疏松多孔, 内层致密光滑。从微弧氧化层的 XRD (图 7) 分析可知, 内层由莫来石、 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 、铝基相组成, 其中铝基相最多。外层包含大量的莫来石相、少量的 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 。 Al_2O_3 、莫来石的性能如表 3 所示, 氧化铝是具有一系列优良性能的高熔点金属

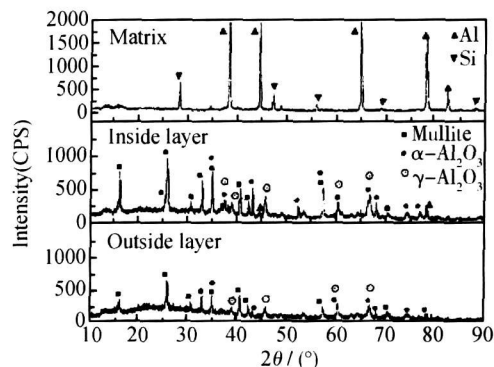


图 7 ZL101 微弧氧化膜层 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of ZL101 MAO layer

表 3 Al_2O_3 和莫来石的物理性能Table 3 Physical properties of Al_2O_3 and mullite

| Material | Bending strength / MPa | | Young's modulus of elasticity / GPa | Linear thermal expansion / ($\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$) | Coefficient of heat transfer / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) |
|-------------------------|------------------------|---------|-------------------------------------|---|---|
| | 25 °C | 1000 °C | | | |
| Al_2O_3 | 440 | 340 | 360 | 8.1 | 28.4 |
| Mullite | 172 | 98 | 144 | 5.13 | 4.0 |

氧化物; 莫来石具有热膨胀系数低, 弹性模量低(热应力小), 导热系数低(热绝缘性好)的特点。因此, 微弧氧化膜层的硬度和弹性模量, 从表面到内部逐渐增大到最高, 然后到接近合金基体转变的基体/陶瓷交界层。

另外, 由于表面改性层与基体之间呈幅度较大的相互交错连结, 微弧氧化膜层间的结合力更强, 因此抗剥落性能优良。

对熔体流动性的影响

2.2.1 不同表面改性层类型对熔体流动性的影响

同阳极氧化膜层、喷涂涂层相比, 在相同条件下, 模具表面的微弧氧化膜层更有利于提高熔体充型能力(见图 8)。

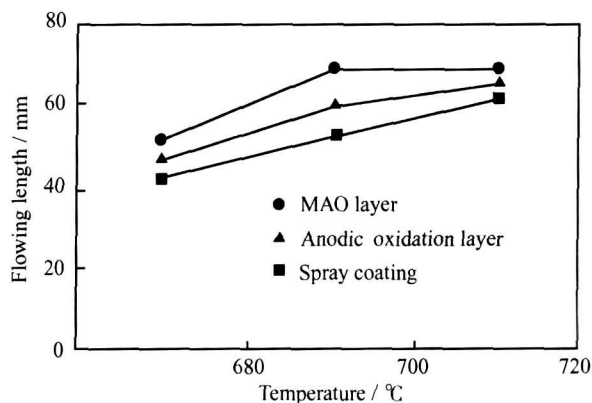


图 8 三种表面改性层流动结果对比

Fig. 8 Comparison of fluidity results among three surface modification layer

2.2.2 微弧氧化膜层厚度对熔体流动性的影响

实验中所采用的微弧氧化膜层厚度分别为 14, 45, 68 μm , 在相同的铸造条件下, 其流动性测试结果见表 4 和图 9, 可以看出, 微弧氧化膜层厚度越厚, 熔体流动性越好。

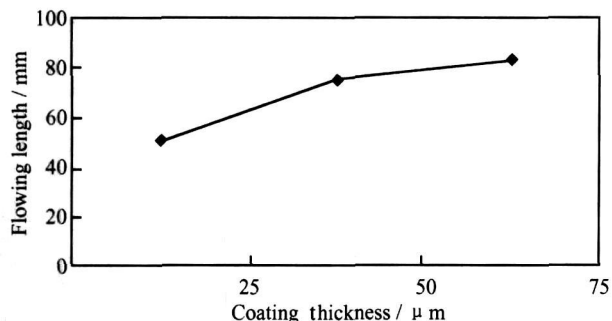


图 9 不同表面改性层厚度下的熔体流动性

Fig. 9 Filling capability of flowing path with different thickness

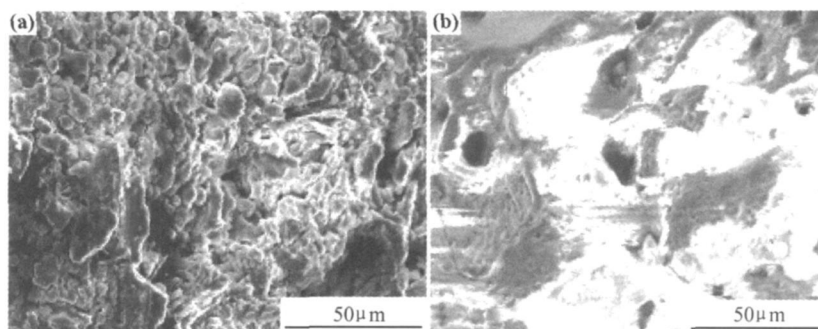


图 10 不同处理方法得到的表面改性层的 SEM 形貌特征 (a) 微弧氧化膜层; (b) 阳极氧化膜层

Fig. 10 SEM morphology of surface modification layers gained by different process (a) MAO layer; (b) anodic oxidation layer

面有许多凸起, 这对提高金属熔体对模具表面的润湿性是有利的。另外, 微弧氧化膜层外层呈多孔状, 其表面改性层保温性能要比阳极氧化膜层的好。

3 结论

(1) MAO 表面改性层试样的热疲劳寿命要比喷涂涂层的长很多, 是阳极氧化改性层的 1.19 倍。

(2) MAO 表面改性层相对于研究的其他改性层, 对熔体的充型能力有了更大的提高; 表面改性层越厚, 熔体的充型能力越好。

(3) SEM 形貌分析结果表明, 微弧氧化膜层表面有许多凸起, 可以提高金属熔体对模具表面的润湿性。另外, 微弧氧化膜层外层呈多孔状, 其表面改性层保温性能要比阳极氧化膜层的好。这些对提高熔体充型能力是有利的。

参考文献

- [1] KOCHAN D. Rapid prototyping issues in the 21st century[J]. Computer in Industry, 1999, 39(3): 3-10.
- [2] 李志刚, 武兵书, 李玉华. 快速制模技术及用于快速制模的铝合金材料[J]. 模具工业, 2000, (9): 9-11.
- [3] 张人佑, 林峰, 颜永年. 我国快速模具(RT)技术的发展与展望

表 4 不同表面改性层厚度下的熔体流动性

Table 4 Filling capability of flowing path with different thickness

| Coating thickness/ μm | Flowing length/mm | Average value/mm |
|----------------------------------|-------------------|------------------|
| 14 | 58 | 51.3 |
| | 45 | |
| | 51 | |
| 45 | 76 | 75.3 |
| | 63 | |
| | 87 | |
| 68 | 73 | 82.3 |
| | 89 | |
| | 85 | |

表面改性层厚度尺寸越薄, 熔体的冷却速度越快, 流动性越差。从不同处理方法得到的表面改性层 SEM 形貌特征(图 10)来看, 可知在微弧氧化膜层表

[J]. 金属加工(冷加工), 2008, (8): 62-64.

- [4] 戴蓓芳. 基于快速成型的快速模具制造技术研究[J]. 模具工业, 2008, 34(10): 60-62.
- [5] LUO RC, CHANG CL, PAN YL, et al. Rapid tooling using laser powered direct metallic manufacturing process[J]. Industrial Electronics Society, 2005, (11): 480-485.
- [6] 欧阳新平, 张振邦, 叶斌. 铸铝合金硬质阳极氧化[J]. 材料保护, 1996, 29(5): 13-15.
- [7] 姚安佑, 曹献坤, 廖平方. 金属表面等离子喷涂陶瓷材料提高耐磨性的研究[J]. 武汉工业大学学报, 1995, 17(6): 67-71.
- [8] 许巧玉. 电弧喷涂技术在快速模具中的应用[J]. 热加工工艺, 2006, 35(9): 91-93.
- [9] 张忠礼. 热喷涂快速制造模具技术新进展[J]. 新技术新工艺, 2006, (1): 93-96.
- [10] XIE T Z. Characteristics and principle analysis of micro arc oxidation on Al alloy surface[J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 15-16.
- [11] 东青, 陈传忠, 王德云, 等. 铝及其合金的微弧氧化技术[J]. 中国表面工程, 2005, 18(6): 5-9.

基金项目: 重庆市科技攻关计划项目(2008AA4029)

收稿日期: 2009-09-10; 修订日期: 2009-12-20

作者简介: 赵建华(1962-), 男, 副教授, 从事轻合金材料、模具技术方面的研究工作, 联系地址: 重庆大学材料科学与工程学院(400045), Email: zjhwzf@yahoo.com.cn