

AZ91D 镁合金微弧氧化涂层的干摩擦磨损行为

彭继华, 黄芳亮, 刘 刚, 李文芳, 杜日升, 唐小龙

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 在硅酸钠电解质体系中, 采用电流密度 100 A/m^2 的非对称交流脉冲电源模式处理AZ91D镁合金, 在其表面获得均匀的陶瓷涂层。采用M2000磨损试验机研究了该涂层合金的干式滑动摩擦磨损行为。采用X射线衍射仪和扫描电镜对陶瓷涂层结构和磨损表面进行观察分析。结果表明: 根据载荷大小, 涂层处理后AZ91D镁合金的磨损行为明显分为3个阶段, 这些阶段同陶瓷层是否磨穿密切相关; 微弧氧化涂层AZ91D镁合金的磨损机理主要是磨粒磨损; 受表面状况的影响, 陶瓷涂层的摩擦因数在 $0.20\sim 0.45$ 间波动; 在较高载荷下, 涂层被磨穿后, 涂层的摩擦因数趋于基体合金的摩擦因数, 涂层合金的表面变形能力提高, 该阶段质量磨损速率随载荷增加, 趋势变得缓慢。

关键词: AZ91D 镁合金; 微弧氧化; 陶瓷涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TG 115.221.5; TH 117.3

文献标识码: A

Dry sliding wear behavior of AZ91D Mg alloy with micro-arc-oxidation coating

PENG Ji-hua, HUANG Fang-liang, LIU Gang, LI Wen-fang, DU Ri-sheng, TANG Xiao-long

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Using an asymmetric alternative pulse current (AC) source and in silicate solution electrolyte, a uniform coating on the surface of AZ91D alloy was fabricated by micro-arc oxidation(MAO) with current density of 100 A/m^2 . The dry sliding wear behavior of this coated AZ91D alloy was performed on M2000 tribological machine. X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to identify the phases and microstructures of coating and worn surface. The results show that in the applied load range of $10\sim 250\text{ N}$, the mass loss rate of coated AZ91D alloy can be identified to three stages, which are related with whether the coating is worn out. Abrasion is the main mechanism for the coated alloy. The friction coefficient (μ) of the coated alloy during sliding wear appears oscillation before it reaches a constant value, which is close to the μ value of the matrix alloy. The mass loss rate of coated alloy increases slightly with increasing applied load when the applied load is more than 150 N because of high plastic deformation accommodation on the matrix alloy surface.

Key words: AZ91D Mg alloy; micro-arc oxidation; ceramic coating; sliding wear

镁合金被称为“21 世纪绿色材料”, 由于镁合金的密度低, 比强度、比刚度高, 在汽车轻量化技术研究开发中具有重要作用^[1]。镁合金作为重要汽车零部件使用时, 其摩擦磨损性能非常重要。镁的化学稳定性差, 必须进行表面处理才能适应工程应用的需求^[2-3]。目前, 研究开发了许多途径以改善镁合金的抗

蚀、耐磨能力。类金刚石(DLC)涂层^[4]、超硬膜(AIN/TiN)涂层^[5]及表面纳米化^[6], 甚至陶瓷短纤维增强镁基复合材料等途径^[7]都可以有效提高镁合金的耐磨损能力。研究表明: 在铝^[8-9]和镁^[10-14]等金属表面进行微弧氧化处理可以得到陶瓷膜, 对基体材料具有良好的腐蚀保护作用。

基金项目: 佛山市发展专项基金资助项目(2006A027)

收稿日期: 2008-09-17; **修订日期:** 2009-03-09

通讯作者: 彭继华, 副教授, 博士; 电话: 020-87113747; E-mail: jhpeng@scut.edu.cn

由于优异的铸造性能, AZ91 镁合金已在很多领域得到应用。不少文献报道了镁合金的磨损行为, 建立了 AZ91 镁合金较宽干摩擦速率和载荷条件下的磨损机理图。研究表明, 磨粒磨损、氧化磨损、剥层磨损和粘着磨损等机理在干摩擦中的作用与摩擦的条件参数有关, 存在摩擦热产生的表面临界温度, 导致磨损由较温和的类型转向严重类型^[15-17]。目前, 关于微弧氧化陶瓷涂层 AZ 系列镁合金的摩擦行为的研究鲜见报道^[18-19], 且施加的摩擦载荷较低(10 N)。本文作者在载荷为 10~250 N 的范围内, 研究微弧氧化处理后 AZ91D 镁合金干摩擦的行为规律, 通过表面形貌观察分析 AZ91D 镁合金涂层的磨损机理。

1 实验

实验所用材料为铸造镁合金 AZ91D, 其化学成分(质量分数)为: Al(8.5%), Zn(0.45%~0.90%), Mn(0.17%~0.40%), Si(<0.05%), Cu(<0.025%), Ni(<0.001%), Fe(<0.004%), 杂质小于 0.01%, 其余为镁。镁合金微弧氧化采用 WJY-50 型交直流脉冲微弧氧化电源, 制备工艺见文献[14]。采用非对称交流脉冲模式, 最大电流密度为 100 A/m²和 -20 A/m², 频率 100 Hz, 占空比 55%, 正负脉冲数比 3:1。微弧氧化起弧时电压 160 V, 微弧氧化结束时最高电压 360 V。电解质主要成分为硅酸钠(50 g/L)、氢氧化钠(5 g/L)、丙三醇(15 mL/L)及其它添加剂。采用以上电解质和电参数将 10 cm×30 cm×0.4 cm 的 AZ91D 合金板材微弧氧化 15 min 后清水冲洗、热风烘干。涡流测试仪测试涂层多点厚度, 表明涂层较均匀, 厚度为 (25±2) μm。用金刚石切片在大块微弧氧化板材上切割 10 mm×10 mm×4 mm 的试样用于干摩擦实验。采用水砂纸将切割侧面残余的金属屑去除后, 在无水酒精中超声清洗 5 min。

在环境温度为 20 ℃, 空气湿度为 50% 的环境中, 利用 M2000 摩擦磨损试验机进行滑动干摩擦实验。对磨副材料为 GCr15 合金钢圆盘($d45\text{ mm}\times10\text{ mm}$)。实验滑动转速设置为 1.01 m/s, 法向施加的载荷为 10~250 N。高载荷(150~250 N)时, 滑动距离为 300 m; 载荷为 100 N 时, 滑动距离为 600 m; 其余载荷时, 滑动距离为 1 200 m。磨损实验后试样在去离子水中超声清洗 5 min, 烘干后用于质量测试。磨损前后的试样质量采用精度为 0.1 mg 的天平称量。用 Philips Xpert MPD X-射线衍射仪分析表面微弧氧化涂层的相结构。微弧氧化表面结构、磨损表面形貌观察在 LEO 1530P 扫描电镜上进行。

2 结果与分析

2.1 微弧氧化涂层结构

图1所示为 AZ91D 镁合金微弧氧化涂层的微观组织和 XRD 谱。制备的涂层为亚光、灰白色、手感细腻。由图1可看出, 表面分布着大小不等的弧点“火山坑”, 局部地方存在微裂纹。这些微裂纹很可能是制备过程中由于热应力而引起(见图1(a)); 块体的 XRD 谱表明, 涂层主要由 Mg₂SiO₄ 相组成, 也有少量 MgO 相(见图 1(b))。XRD 谱中金属 Mg 峰既来自于涂层中存在的 Mg 相, 也来自于基体合金中, 由于采用薄膜模式的平行光 XRD 谱中仍然存在少量 Mg 相。可能是由于微弧氧化过程中局部高温熔融镁滴被裹入陶瓷涂层中^[13]。陶瓷涂层是一个多相混合物。碱性硅酸盐处理体系中, 微弧氧化陶瓷相 Mg₂SiO₄ 的形成机理分为 2 个步骤^[10]: 1) SiO₄⁴⁻→SiO₂+2O²⁻; 2) 高温下, SiO₂+2MgO→Mg₂SiO₄。KHASELEV 等^[12]的计算表明, 起弧中心区温度超过 2 000 ℃时, 满足熔合条件。文献[18]报道在硅酸钠电解质体系中处理 AZ31 镁合金, 涂层中出现 MgAl₂O₄ 相,

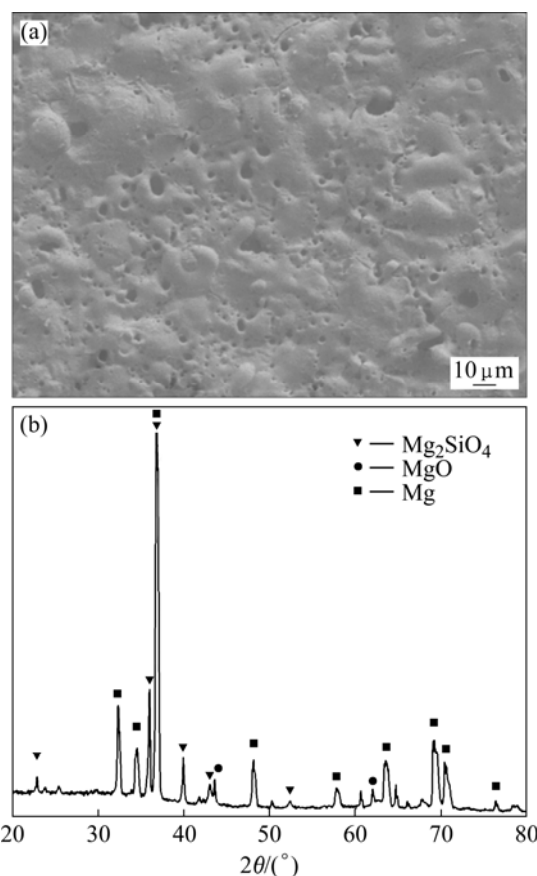


图1 AZ91D 镁合金微弧氧化涂层的微观组织和 XRD 谱
Fig.1 SEM image (a) and XRD pattern (b) of coating on AZ91D Mg alloy produced by MAO

但本研究中未发现该相,这可能与本研究中所用电流密度低(100 A/m^2)有关。

2.2 微弧氧化涂层合金的磨损规律

图2所示为涂层合金磨损质量损失率随载荷的变化。由图2可看出,在固定的滑动速率下,施加载荷越大,涂层AZ91D镁合金的磨损速率越大。AZ91D镁合金的密度为 1.8 g/mm^3 ,硅酸镁陶瓷密度为 $2.0\sim 2.5 \text{ g/mm}^3$,两者差距不大。考虑到难以估计磨损中陶瓷涂层及基体合金的磨损体积,本研究直接采用质量损失率表征涂层合金的磨损行为。在 $10\sim 250 \text{ N}$ 载荷内,涂层合金的磨损速率根据载荷大小,可以分为3段:载荷低于 30 N 时,磨损速率极低($<0.35 \mu\text{g/m}$) (阶段I);载荷为 $30\sim 150 \text{ N}$ 时,磨损速率随载荷增加迅速升高(阶段II);载荷高于 150 N 后,磨损速率随载荷的增加趋势缓慢(阶段III)。

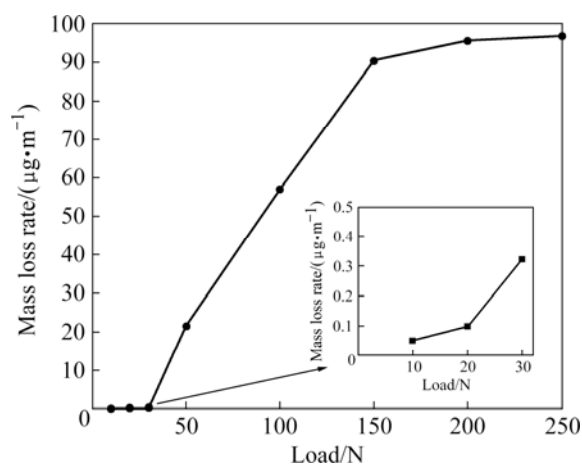


图2 涂层合金磨损质量损失率随载荷的变化曲线

Fig.2 Change of mass loss rate with load for coated alloy

图3所示为各种载荷条件下摩擦因数随滑动距离的变化。比较了 250 N 时微弧氧化处理合金及未处理合金的摩擦因数变化。由图3可看出,载荷较小时,摩擦因数在高值范围变化(如 10 N);随着载荷增加时,摩擦因数的变化表现为两个明显阶段:初期摩擦系数仍在高值范围振荡,滑动一定距离后,摩擦因数趋于稳定。发生这种转变的滑动距离随载荷大小变化为 50 N , 800 m ; 100 N , 100 m ; 250 N , 25 m)。在高载荷下,摩擦因数的稳定值与未涂层处理的基体合金相当。

2.3 讨论

图4所示为各种实验条件下涂层合金的表面磨损形貌。由图4可看出,在较低载荷下(20 N)经过 1200 m 滑动摩擦后,涂层没有被磨穿(见图4(a)),表面有一些

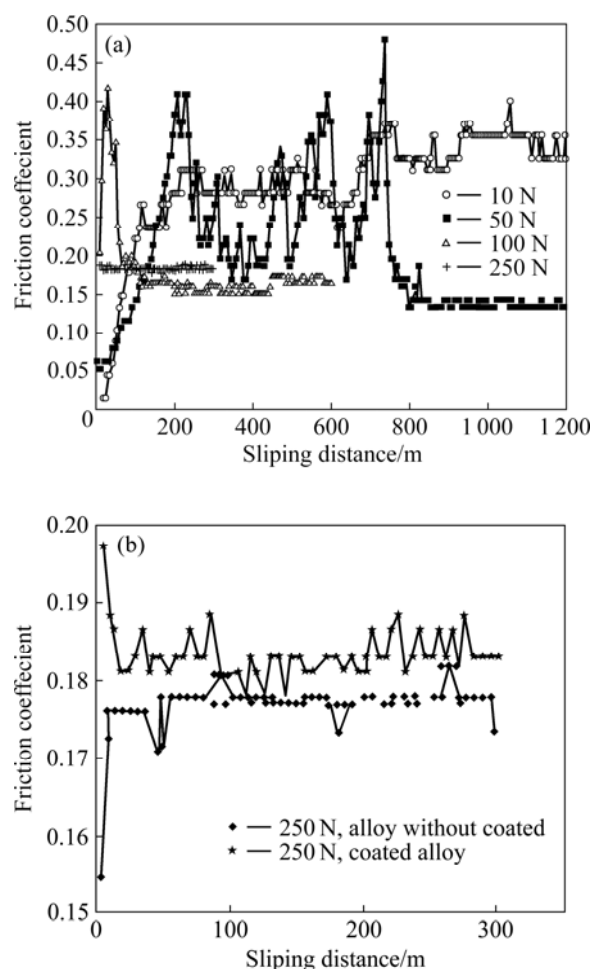


图3 各种载荷条件下摩擦因数随滑动距离的变化

Fig.3 Change of friction coefficient with sliding distance under different loads

磨屑(见图4(b)),但涂层完整。表明在低载荷阶段(阶段I),磨损主要是陶瓷涂层的磨粒磨损。磨损量同硬度及表面状态密切相关。通过其它涂层在镁合金表面涂敷很薄的超硬涂层,能够大大提高镁合金的表面硬度和耐磨能力^[4-5]。经过微弧氧化处理后的涂层主要为 Mg_2SiO_4 ,合金的表面硬度获得极大改善,因此磨损速率低。涂层的摩擦系数受到表面粗糙度和剥落陶瓷颗粒的影响,因此出现摩擦系数在 $0.2\sim 0.45$ 间的振荡。类似的情况也有报道^[19]。在 30 N 载荷下,涂层局部地方被磨穿。在基体合金中存在明显的浅平行划痕。磨穿边缘处的陶瓷涂层较光滑。能谱(EDS)分析显示该区域成分(质量分数,%)为C 4.10; O 12.36; Mg 68.68; Al 13.57; Fe 0.44; Zn 0.85。表明该区域已被镁合金涂抹,且载荷越高,磨穿陶瓷涂层的时间越短。涂层一旦被磨穿,承载的主要是基体合金,因此摩擦系数趋于基体合金的摩擦系数。合金在极高载荷作用下,涂层/基体合金的结合界面仍较为完好(见图4(e))。比较图4(d)和(f)可知, 200 N 载荷下,涂层区域破坏程度增

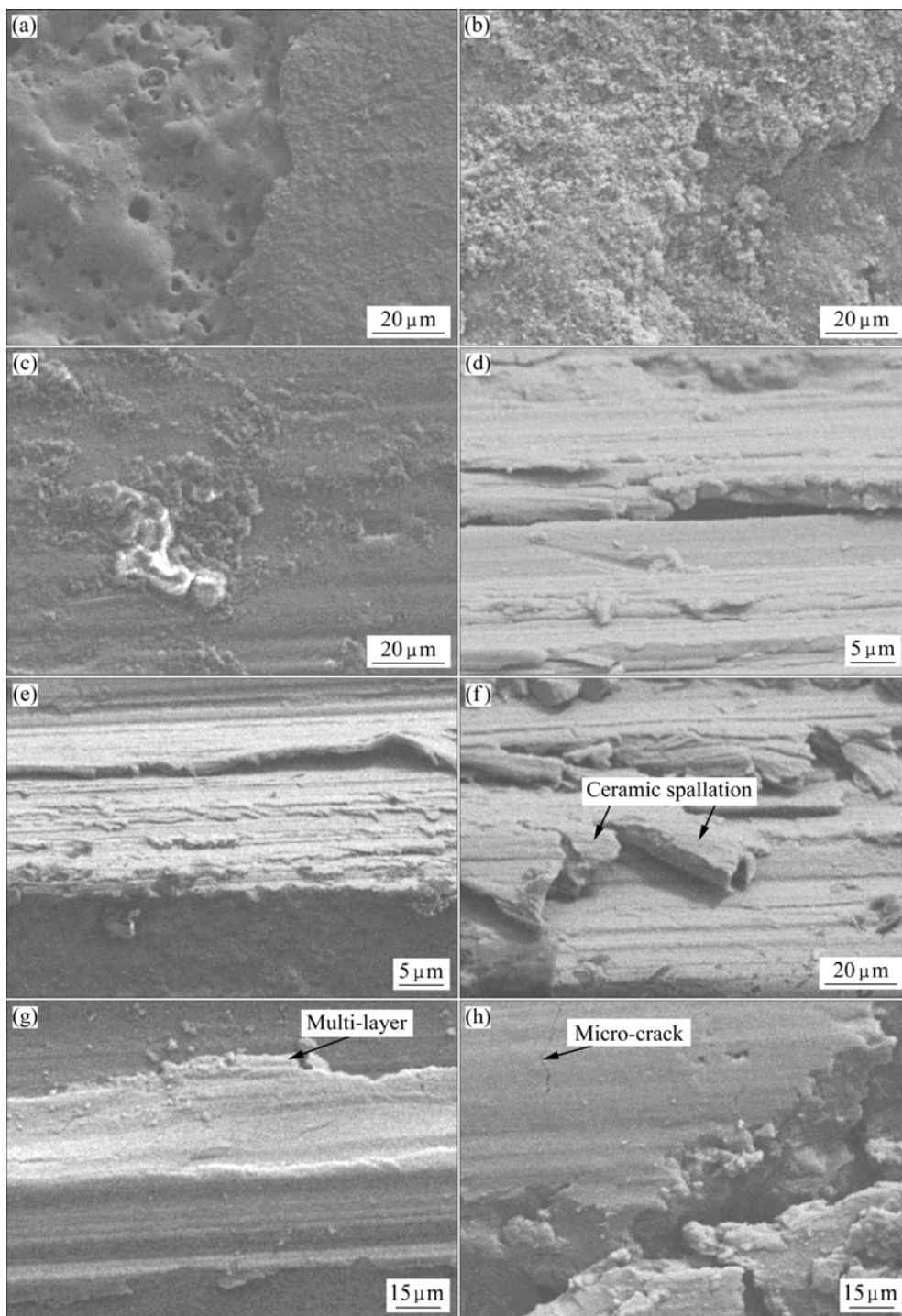


图4 不同载荷条件下滑移距离不同时涂层合金磨损表面的 SEM 像

Fig.4 SEM images of worn surface of coated AZ91D Mg alloy under different applied loads and sliding distances: (a), (b): 20 N, 1 200 m; (c), (d): 30 N, 1 200 m; (e), (f): 200 N, 300 m; (g), (h): 250 N, 300 m

加。同30 N相比,高载荷(200和250 N)的划痕宽度与深度明显增加(见图4(c)、(e)和(g)),且基体合金的脱层磨损也更加明显(见图4(h))。

CHEN和ALPAS^[16]的研究结果表明:AZ91镁合金表面温度超过347 K时,镁合金的磨损将由温和型转变为严重型。根据他们给出的表面最高温度公式,在滑

动速度为1 m/s的条件下,只需要63 N载荷即可使摩擦过程表面最大温度达到该值,250 N时表面最高温度可以达到646 K。高载荷下,涂层被磨穿后的镁合金表面处于高温状态,镁合金塑性变形能力大大增强。表面镁合金受到颗粒切削,被挤出到划痕两边,甚至在同一位置处发生多次挤出,形成如图4(g)中箭头所示的

多层结构。在高温、高载荷下,表面温度的不均匀,会导致摩擦过程中出现微观裂纹(见图4(h))。这些微裂纹相连导致基体合金的脱层。高载荷下表面变形能力提高,犁削的镁合金没有被带走,因此,该阶段的质量磨损速率随载荷增加的趋势变得缓慢。一旦涂层被磨穿后,一些陶瓷层的破碎颗粒将被夹裹在对磨副之间,形成三体磨损,可能加速随后基体合金的磨损速度。

3 结论

1) 微弧氧化处理的AZ91D镁合金干摩擦磨损行为分为3个明显的阶段:载荷低于30 N时,陶瓷层未被磨穿,质量磨损速率极低,陶瓷层可以提高基体合金的耐磨能力(阶段 I);载荷为30~150 N,陶瓷涂层在一段时间后被磨穿,磨损速率随载荷而迅速增加(阶段 II);载荷高于150 N时,陶瓷层很快被磨穿,磨损主要由基体合金控制(阶段III)。

2) 微弧氧化 AZ91D 镁合金的磨损机理主要是磨粒磨损。受表面状况的影响,陶瓷涂层的摩擦因数在0.20~0.45 间波动。在较高载荷下,涂层被磨穿后,涂层的摩擦因数趋于基体合金的摩擦因数。高载荷下表面变形能力提高,犁削的镁合金没有被带走,因此,该阶段的质量磨损速率随载荷增加的趋势变得缓慢。

REFERENCE

- [1] AGHION E, BRONFIN B, ELIEZER D. The role of magnesium industry in protecting the environment[J]. *J Mater Pro Tech*, 2001, 117(3): 381-385.
- [2] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys— a critical review[J]. *J Alloys Compounds*, 2002, 336(1/2): 88-101.
- [3] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surf Coat Tech*, 1999, 122(1/2): 73-93.
- [4] YAMAUCHI N, DEMIZU K, UEDA N. Friction and wear of DLC films on magnesium alloy[J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 193(1/3): 277-282.
- [5] ALTUN H, SEN S. The effect of PVD coatings on the wear behaviour of magnesium alloys[J]. *Materials Character*, 2007, 58(10): 917-921.
- [6] SUN H Q, SHI Y, ZHANG M. Wear behaviour of AZ91D magnesium alloy with a nanocrystalline surface layer [J]. *Surf Coat Technol*, 2008, 202(13): 2859-2864.
- [7] MONDAL A K, CHANDRA RAO B S S, KUMAR S. Wear behaviour of AE42+20% saffil Mg-MMC[J]. *Tribology International*, 2007, 40(2): 290-296.
- [8] YEROKHIN A L, SHATROV T A, SAMSONOV V, SHASHKOV P, PILKINGTON A, LEYLAND A, MATTHEWS A. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process[J]. *Surf Coat Tech*, 2005, 199(2/3): 150-157.
- [9] KHASELEY O, WEISS D, YAHALOM J. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(7): 1295-1307.
- [10] GUO H F, AN M Z, HUO H B, XU S, WU L J. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions[J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 252(22): 7911-7916.
- [11] KUHN A. Plasma anodizing of magnesium alloys[J]. *Metal Finishing*, 2003, 101(5): 44-50.
- [12] LI W, ZHU L, LI E, ZHAO B. Growth characterization of anodic film on AZ91D magnesium alloy in an electrolyte of Na₂SiO₃, KF[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2006, 13(5): 450-453.
- [13] 彭继华, 过萍, 李文芳, 黄京浩, 揭军. 电解质对镁合金微弧氧化表面膜组织与腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(11): 1860-1864.
- [14] PENG Ji-hua, GUO Ping, LI Wen-fang, HUANG Jing-hao, JIE Jun. Effect of electrolyte on microstructure and corrosion resistance of micro-arc coating of AZ91D alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(11): 1860-1864.
- [15] 李文芳, 彭继华. 合金表面微弧氧化制备防腐抗磨陶瓷涂层的方法. 中国专利 2008100275545[P], 2008-06-03.
- [16] LI Wen-fang, PENG Ji-hua. A fabrication method of micro-arc coating on the surface of aluminum and magnesium alloys. CN 2008100275545[P]. 2008-06-03.
- [17] AN J, LI R G, LU Y, CHEN C M, XU Y, CHEN X, WANG L M. Dry sliding wear behavior of magnesium alloys[J]. *Wear*, 2008, 265(1/2): 97-104.
- [18] CHEN H, ALPAS A T. Sliding wear map for the magnesium alloy Mg-9Al-0.9Zn(AZ91)[J]. *Wear*, 2000, 246(1/2): 106-116.
- [19] AUNG N N, ZHOU W, LIM L. Wear behaviour of AZ91D alloy at low sliding speeds[J]. *Wear*, 2008, 265(5/6): 780-786.
- [20] 陈飞, 周海, 姚斌, 杨英歌, 吕俊霞, 吕反修. 镁合金表面微弧氧化陶瓷层摩擦学性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(5): 806-809.
- [21] CHEN Fei, ZHOU Hai, YAO Bin, YANG Yin-guo, LÜ Jun-xia, LÜ Fan-xiu. Study on the tribological behavior of micro-arc oxidized ceramic coatings on magnesium alloy surfaces[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(5): 806-809.
- [22] 王吉会, 杨静. 镁合金在硅酸盐体系中微弧氧化膜层的性能研究[J]. *材料热处理学报*, 2006, 27(3): 95-99.
- [23] WANG Ji-hui, YANG Jing. Properties of micro-arc oxidation coating of magnesium alloy oxidized in silicate system[J]. *Trans Mater Heat Treat*, 2006, 27(3): 95-99.

(编辑 李艳红)