doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.02.008

纳米石墨改性 ZM5 镁合金微弧氧化陶瓷层 摩擦磨损性能 *

杨志成,吴向清,谢发勤,姚小飞 (西北工业大学航空学院,西安 710072)

摘 要:添加纳米石墨颗粒的硅酸盐溶液中制备 ZM5 合金微弧氧化陶瓷层,利用 SEM、EDS 和 XRD 分析 了涂层的微观形貌、成分及物相组成,用球-盘干磨损试验对涂层的室温摩擦磨损行为进行研究。结果表明, 纳米石墨改性微弧氧化陶瓷层主要由 Mg₂ SiO₄、少量的 MgO、Mg 和 C 相组成,石墨以机械形式分散于陶瓷 层中并起到减摩作用。4.9 N 载荷下体积磨损率为 9.19×10⁻⁵ mm³/Nm,是无石墨微弧氧化陶瓷层的 1/3, ZM5 基体的 1/14;9.8 N 载荷下体积磨损率为 1.44×10⁻⁴ mm³/Nm,是无石墨微弧氧化陶瓷层的 2/5,ZM5 基体的 1/8,与无石墨微弧氧化陶瓷层相比显著提高了镁合金基体的耐磨性,且其室温干摩擦磨损机理为疲 劳磨损,磨痕呈疲劳剥落形貌。

关键词:ZM5 合金; 微弧氧化; 纳米石墨; 摩擦磨损性能 中图分类号:TG174.45; TG115.58 文献标识码:A 文章编号: 1007-9289(2013)02-0045-06

Tribological Properties of MAO Coating with Nano-graphite on ZM5 Magnesium Alloy

YANG Zhi-cheng, WU Xiang-qing, XIE Fa-qin, YAO Xiao-fei (School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: Micro-arc oxidation(MAO) ceramic coating of ZM5 alloy was prepared in the silicate electrolyte system with nano-graphite particle. The micro morphology, chemical and phase composition were investigated by SEM, EDS and XRD. At room temperature, the tribological properties of coatings were evaluated by a ball -on-disc wear test machine. The results show that the MAO ceramic coating with nano-graphite is composed by Mg₂SiO₄, MgO, Mg, and C. Graphite disperses in the coating through mechanical effect and shows anti-friction effect. The volume friction rate of the MAO ceramic coating with nano-graphite is 9.19×10^{-5} mm³/Nm under the load of 4.9 N. It is one-fourteenth of that of ZM5 substrate and one-third of that of MAO ceramic coating without graphite. The volume friction rate of the MAO ceramic coating with nano-graphite is 1.44×10^{-4} mm³/Nm under the load of 9.8 N. It is one-eighth of that of ZM5 substrate and two-fifth of that of the MAO ceramic coating without graphite. The wear resistance of ZM5 substrate increases dramatically because of the MAO ceramic coating with nano-graphite. The wear mechanism of the MAO ceramic coating with nano-graphite is fatigue wear from the fatigue spalling morphology.

Key words: ZM5 magnesium alloy; micro-arc oxidation; nano-graphite; friction and wear property

收稿日期:2012-11-01; 修回日期:2013-03-11; 基金项目: *国家基础研究发展计划(973 计划)(2007CB607603) 作者简介:杨志成(1987-),男(汉),内蒙古包头人,硕士生;研究方向:材料表面处理技术

网络出版日期: 2013-03-22 17:35; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130322.1735.003.html 引文格式: 杨志成,吴向清,谢发勤,等.纳米石墨改性 ZM5 镁合金微弧氧化陶瓷层摩擦磨损性能 [J].中国表面工程,2013,26(2):45-50.

0 引 言

由于重量轻、比强度高及其他优异性能^[1],镁 合金在航空、航天、电子和汽车等工业领域有着广 阔的前景,然而耐蚀性和耐磨性能较差却成为制 约其发挥性能优势的主要因素^[2]。微弧氧化是在 阳极氧化的基础上,在金属表面原位生长陶瓷层 的一种新型表面处理技术^[3]。其具有工艺简单、 无污染等优点。镁合金微弧氧化技术可以有效地 提高镁合金的抗腐蚀,耐磨损等性能,在航空航 天、汽车、电子^[4]等领域均具有广阔的应用前景。 目前国内在微弧氧化技术方面的研究从基础理论 研究逐步向膜层性能^[5]、复合处理^[6]等方面发展。

尽管镁合金微弧氧化陶瓷层与基体相比耐磨 性能有显著提升,但是微弧氧化陶瓷层表面存在 大量火山锥状突起,使其凹凸不平,在干摩擦条件 下具有较大粗糙度和摩擦因数,减磨性能不佳^[7], 从而限制了其在干摩擦条件下的应用。

为改善镁合金微弧氧化陶瓷层的耐磨性能, 文中在前期研究的基础上^[8],在硅酸盐体系中加 入纳米石墨微粒,对 ZM5 合金进行微弧氧化处 理,研究纳米石墨对氧化层的组织结构和摩擦磨 损行为的影响,分析纳米石墨改性微弧氧化陶瓷 层的室温磨损机理,为工程应用提供重要的参考 依据。

1 试验材料与方法

1.1 试样材料

基体材料为 ZM5 合金,其各元素的化学成分 (质量分数/%)为 8.6 Al,0.75 Zn,0.28 Mn, 0.0067 Si,0.0008 Ni,0.0021 Fe,余量为 Mg。微 弧氧化前试样依次用 240 ~1 000 号水砂纸打磨, 丙酮超声波清洗,待用。

1.2 电解液配制

在蒸馏水中加入 20 g/L Na₂SiO₃,5 g/L NaF, 配制出硅酸钠体系电解液,称为基础电解液;再向 其中加入纳米石墨 10 g/L,配制出含石墨的硅酸 钠体系电解液。因石墨为片层结构,其厚度方向 的尺寸小于 100 nm,且石墨憎水性强,纳米颗粒 易团聚,故采用化学分散与物理分散的方法^[9],在 电解液中加入 0.5 g/L 润湿剂 op-10 和 0.5 g/L 分散剂羧甲基纤维素钠,加入纳米石墨颗粒,再进 行超声分散 2 h,使之均匀地分散于电解液中,形 成稳定的悬浮液。

1.3 微弧氧化陶瓷层制备

利用 MAO-20C 型微弧氧化设备在 ZM5 合金 表面制备微弧氧化陶瓷层,电流密度 2.6 A/dm², 占空比 10%,脉冲频率 1 000 Hz,微弧氧化时间 40 min,在微弧氧化过程中,保持较强搅拌以防止 纳米石墨沉淀。

1.4 膜层性能评价

利用 JSM - 6360LV 型扫描电镜(SEM/ EDS)观察分析微弧氧化陶瓷层的微观形貌和组 织,用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 微弧氧化陶瓷层的物相组成,衍射条件为:铜靶 Kα射线,扫描角度 10°~100°。

采用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机在室 温条件下进行球-盘干磨损试验,球固定,盘转 动。摩擦副为 Φ 4.76 mm 的 Si₃N₄ 球,考虑到 Si₃N₄ 球的硬度远高于微弧氧化陶瓷层,则选择 较小载荷 4.9 N 及较大载荷 9.8 N 来进行对比, 转速 224 r/min,摩擦半径 5 mm,时间 10 min。 磨损后用 TR300 型轮廓仪和 JSM-6360LV 型扫 描电镜分析磨痕轮廓和磨损表面形貌,计算试样 的磨损体积。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌及组织结构

图 1 为 ZM5 合金基体、基础电解液微弧氧化 陶瓷层及添加石墨后制备微弧氧化陶瓷层表面宏 观形貌,可以看出,基础电解液制备的微弧氧化陶 瓷层呈白色,添加石墨后制备的微弧氧化陶瓷层 转变为浅灰色。两种微弧氧化陶瓷层的表面质量 无明显差异,膜层表面光滑、致密。

图 2 为基础电解液和添加石墨后所制备的微 弧氧化陶瓷层的表面微观形貌。陶瓷层表面为火 山锥状形貌,存在大量细小微孔,且分布均匀,陶 瓷层表面较为平整(图 2(a)(b))。图 3 为基础电 解液和添加石墨后所制备的微弧氧化陶瓷层的截 面形貌,由图可见膜层结构分为内致密层和外疏 松层两层^[8],致密层厚度约为 10~15 μm,疏松层 厚度约为 35~40 μm,其中疏松层存在较多微孔, 在微弧氧化过程中充当放电通道。可以看出,添 加石墨对微弧氧化陶瓷层的表面和截面形貌均没 有明显影响(见图 3(b))。



(a) ZM5 alloy substrate (b) Coating deposited in basic system (c) Coating deposited in system with graphite

图 1 ZM5 合金基体和不同涂层的宏观表面形貌 Fig. 1 Surface morphologies of ZM5 alloy substrate and different coatings



(a) Without graphite (b) With graphite

图 2 微弧氧化陶瓷层的表面微观形貌 Fig. 2 SEM morphologies of MAO ceramic coating





表1是微弧氧化陶瓷层截面不同位置(见图 3)元素分布的 EDS 结果,可以看出添加石墨微弧 氧化陶瓷层中有碳元素,说明电解液中添加的石 墨以单质或化合物的形式进入微弧氧化陶瓷层。

图 4 是微弧氧化陶瓷层的 X 射线衍射图。

基础电解液微弧氧化陶瓷层主要由 Mg₂SiO₄、少量 MgO和 Mg 组成。加入纳米石墨颗粒后,微弧 氧化陶瓷层还含有一定量的 C相,由此说明纳米石 墨颗粒在微弧氧化过程中仅以单质碳的形式机械 存在于微弧氧化陶瓷层中,并没有参与氧化反应。 表 1 微弧氧化陶瓷层截面不同位置的 EDS 分析(a/%)

Table 1 Element contents in different areas of MAO ceramic coating by EDS(a/%)

Aera	С	0	Na	Mg	Al	Si
1		51.24	0.73	27.73	3.44	16.86
2		55.90		25.95	3.07	15.07
3	64.32	23.74	0.42	6.68	0.77	4.07
4	8.14	45.44	0.47	27.40	4.26	14.30

为研究 C 相在微弧氧化陶瓷层中的分布情况,对 其进行剥层处理,并逐层 XRD 分析,结果如图 5 所示。可以看出,C 相在纳米石墨改性微弧氧化 陶瓷层中分布较为均匀,在疏松层和致密层中的 含量没有明显差别。



图 4 微弧氧化陶瓷层的 X 射线衍射谱 Fig. 4 XRD patterns of MAO ceramic coatings





2.2 硬度

显微硬度测试结果表明,ZM5 合金的硬度为

93.7 HK_{0.245},基础电解液微弧氧化陶瓷层的硬度 为828.2 HK_{0.245},含石墨微弧氧化陶瓷层的硬度 为831.9 HK_{0.245}。可见微弧氧化陶瓷层的硬度 远高于基体,大约是基体的8倍。含石墨微弧氧 化陶瓷层的硬度与基础电解液微弧氧化陶瓷层相 比没有明显区别。

2.3 摩擦磨损性能

ZM5 基体合金、含有石墨和不含有石墨的微 弧氧化陶瓷层在常温下 4.9 N 及 9.8 N 条件下摩 擦因数的变化如图 6 所示。可以看出,在两种载 荷下,ZM5 合金的摩擦因数最小,基础电解液制 备的膜层摩擦因数最大,在基础电解液中加入石 墨后,所制膜层的摩擦因数下降。磨损试验载荷 的增加使微弧氧化陶瓷层的摩擦因数有所增高, 而对 ZM5 基体的摩擦因数影响不大。



(a) Under the load of 4.9 N (b) Under the load of 9.8 N
 图 6 ZM5 基体及微弧氧化陶瓷层的摩擦因数曲线
 Fig. 6 Friction coefficient of ZM5 alloy substrate and
 MAO ceramic coatings

表 2 所示为两种载荷下 ZM5 基体、基础电解 液微弧氧化陶瓷层及纳米石墨改性微弧氧化陶瓷 层的体积磨损率。两种载荷下,纳米石墨改性微 弧氧化陶瓷层的磨损率最小,4.9 N时,体积磨损 率是基础电解液微弧氧化陶瓷层的 1/3,ZM5 基体 的 1/14,9.8 N时,体积磨损率是基础电解液微弧 氧化陶瓷层的 2/5,ZM5 基体的 1/8。

表 2 ZM5 基体及微弧氧化陶瓷层的体积磨损率

Table 2 Volume loss rate of ZM5 alloy substrate and MAO ceramic coatings

Samula	Volume loss rate/($m^3 \cdot N^{-1}m^{-1}$)			
Sample	Load 4.9 N	Load 9.8 N		
ZM5	1.28×10^{-3}	1.21×10^{-3}		
Without graphite	4.48×10 ⁻⁴	4.81×10 ⁻⁴		
With graphite	9.19 \times 10 ⁻⁵	1.44×10^{-4}		

由微弧氧化的反应机理可知^[10],当放电通道 发生微弧放电时,邻近区域被强烈加热,进入通道 的电解液与基体金属受到热力学的激励而发生电 化学反应,并形成熔融态的氧化物,然后顺通道流 向外部表面。在此过程中,电解液中部分石墨颗 粒被吸附于电极表面,与喷射而出的熔融氧化物 一起在表面遇冷形成微观上的火山锥形状,并随 着膜层的生长逐渐包裹在膜层中。由于微弧氧化 陶瓷层分为致密层和疏松层,表层为疏松结构,在 磨损初期疏松层极易受到破坏,摩擦因数急剧增 大;但是随着磨损时间的延长,其中包含在微孔结 构中的石墨粉末便分布于试样和对摩件之间。由 于石墨是由排列成六方晶格的C原子的平行平面 组成,在摩擦过程中因平面层与层之间的结合键能 较低,在较小的作用力下C原子密度高的平面即可 发生滑移^[11],从而起到很好的减摩作用^[12]。

图 7(a)(d)为 ZM5 基体在两种载荷下的磨 损形貌。可见在两种载荷下,ZM5 基体的磨痕处 均有明显的犁沟,局部呈磨粒磨损特征。镁合金 硬度较低,在摩擦副的作用下不断被切削,产生犁 削磨损,同时产生的磨粒导致磨粒磨损,EDS 分 析显示(表 3)犁沟处还具有氧元素,说明还伴随 着氧化磨损。与 4.9 N 载荷相比,9.8 N 载荷下 磨痕较宽,没有其他明显差别。

图 7(b)(e)为纳米石墨改性微弧氧化陶瓷层 在两种载荷下的磨损形貌。在两种载荷下,试样 的磨痕宽度和深度均明显低于 ZM5 合金,局部存 在开裂剥落;这是由于微弧氧化陶瓷层的硬度很 高,在载荷与摩擦力的共同作用下,当摩擦副从微 弧氧化陶瓷层表面滑过时产生了交替作用的拉应 力和压应力,导致表面产生疲劳微裂纹(图 7(b) 中箭头所示)。随着交变应力的持续作用,微裂纹



(a) ZM5 alloy substrate under 4.9 N
(b) Coating with graphite under 4.9 N
(c) Coating without graphite under 4.9 N
(d) ZM5 alloy substrate under 9.8 N
(e) Coating with graphite under 9.8 N
(f) Coating without graphite under 9.8 N

图 7 ZM5 基体及微弧氧化陶瓷层在 4.9 N 和 9.8 N 载荷下的磨痕形貌

Fig. 7 Wear trace morphologies of ZM5 alloy substrate and MAO ceramic coatings under the load of 4.9 N and 9.8 N

逐步扩展连接,直至剥落^[13],因此氧化膜的磨损 机理是疲劳磨损。磨痕区域 EDS 分析表明(表 3),微弧氧化陶瓷层在磨痕处的化学元素主要为 Mg、O、Si和 Al,且磨痕剥层与已剥落处的化学 成分也没有明显差别,说明磨损 10 min 后陶瓷层 尚未磨穿,该陶瓷层具有良好的抗摩擦磨损性能。 在 9.8 N 载荷下,与 4.9 N 载荷相比除磨痕较宽 外,磨痕处还较为平整,这是由于在较大载荷下陶 瓷层发生较大变形,且更多地被压碎并填充进膜 层中的细孔。

图 7(c)(f)所示为基础电解液微弧氧化陶瓷 层在两种载荷下的磨损形貌,与纳米石墨改性微 弧氧化陶瓷层相比,其疲劳剥落层较厚且大,同时 具有较多的微裂纹,说明磨损情况相对严重,与前 面所得的体积磨损率及摩擦系数结果一致。基础 电解液微弧氧化陶瓷层在磨痕区域的化学元素组 成与纳米石墨改性微弧氧化陶瓷层没有明显差 别。在 9.8 N 载荷下,与4.9 N 载荷相比,磨痕较 宽,且磨痕处相对平整。

表 3 ZM5 基体及微弧氧化陶瓷层磨痕处 EDS 分析(a/%) Table 3 Element contents of ZM5 alloy substrate and MAO ceramic coatings on wear trace by EDS(a/%)

Aera	0	Na	Mg	Al	Si
1	21.60		69.99	8.41	
2	55.90		25.95	3.07	15.07
3	52.75		26.54	3.55	17.16
4	47.89	0.81	28.48	2.99	19.83
5	51.81		26.45	2.90	18.85
6	45.98	1.10	28.72	3.16	21.03
7	23.87		66.60	9.53	
8	2.53		84.45	13.02	
9	47.14		30.85	4.67	17.34
10	41.55		32.56	4.79	21.11
11	50.97		27.19	4.48	17.35
12	32.98		37.83	7.99	21.20

3 结 论

(1) 在硅酸盐体系中添加适量的纳米石墨颗粒,可以制备纳米石墨改性微弧氧化陶瓷层,膜层 主要由 Mg₂SiO₄、少量的 MgO、Mg 和 C 相组成, 石墨通过机械形式分散于氧化层中。

(2)摩擦磨损试验表明,石墨起到了减摩作用。 纳米石墨改性微弧氧化陶瓷层的耐磨性明显优于基 础电解液微弧氧化陶瓷层及 ZM5 合金基体,在 4.9 N载荷下体积磨损率为 9.19×10⁻⁵ mm³/Nm, 是基础电解液微弧氧化陶瓷层的 1/3,ZM5 基体 的1/14,在 9.8 N 载荷下体积磨损率为 1.44× 10⁻⁴ mm³/Nm,是基础电解液微弧氧化陶瓷层的 2/5,ZM5 基体的 1/8。

(3) ZM5 合金的室温磨损机理为磨粒磨损 和氧化磨损呈犁沟形貌;纳米石墨改性微弧氧化 陶瓷层的室温磨损机理为疲劳磨损,磨痕呈疲劳 剥落形貌。

参考文献

- [1] 张永君,严川伟,王福会,等.镁的应用及其腐蚀与防护 [J].材料保护,2002,35(4):4-6.
- [2] Anbu selvan S, Ramanathan S. Dry sliding wear behavior of as-cast ZE41A magnesium alloy [J]. Materials and Design, 2010, 31(4):1930-36.
- [3] 侯彬. 镁合金防腐蚀表面处理研究进展 [J]. 电子机械工程, 2008, 24(4): 42-44.
- [4] 侯亚丽,刘忠德. 微弧氧化技术的研究现状 [J]. 电镀与精 饰, 2005, 27(3): 24-28.
- [5] 蒋百灵,张先锋. 镁合金微弧氧化陶瓷层的生长过程及其 耐蚀性[J]. 中国腐蚀与防护学报,2005,25(2):97-100.
- [6] 梁永政,师会超.微弧氧化膜层表面化学键 Ni-P 合金工艺 研究 [J]. 铸造设备与工艺, 2010, (3): 34-35.
- [7] 添加剂对铝合金微弧氧化陶瓷膜耐磨性的影响 [J]. 热处 理, 2007, 22(5): 34-36, 39.
- [8] 胡慧玲,吴向清,谢发勤,等. ZM5 镁合金微弧氧化膜的摩 擦磨损性能研究[J]. 热加工工艺,2011,40(16):128-130.
- [9] 张慧娟, 伍明华. 纳米石墨在极性介质中的分散行为 [J]. 化工科技, 2008, 16(1): 38-40.
- [10] Apelfeld A V, Bespalova O V, Borisov A M, et al. Application of the particle back-scattering methods of the study of new oxide protective coatings at the surface of Al and Mg alloys [J]. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, 2000, (161-163); 553-557.
- [11] 中国机械工程学会摩擦学学会《润滑工程》编写组. 润滑工 程[M]. 北京: 机械工业出版社, 1986.
- [12] 周强,徐瑞清.石墨材料的润滑性能及其开发应用[J].新 型炭材料,1997,12(3):11-16.
- [13] 黄伟九,刘明. 镁合金微弧氧化涂层的摩擦学性能研究[J]. 热加工工艺,2007,36(2):44-46.

作者地址:北京市 7208 信箱 23 分箱 Tel: 135 2013 6526 E-mail: neverland870531@gmail.com

50