doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.04.011

# 纯镁微弧氧化含碳陶瓷层的耐磨性能 \*

曾 云<sup>1a,2</sup>,陈 飞<sup>1</sup>, 雷元贵<sup>1a</sup>, 魏田杰<sup>1a</sup>

(1. 北京石油化工学院 a. 材料科学与工程学院, b. 特种弹性体复合材料北京市重点实验室 北京 102617; 2. 北京化 工大学 材料科学与工程学院, 北京 102629)

**摘 要:**为进一步提高纯镁表面微弧氧化陶瓷层的摩擦磨损性能,在硅酸盐体系的电解液中加入不同质量浓度的石墨 烯添加剂,对纯镁试样进行微弧氧化处理。利用扫描电子显微镜、电子探针、显微硬度仪和原子力显微镜等分析镁微弧 氧化陶瓷层的表面和截面形貌、陶瓷层成分、显微硬度和表面粗糙度,并用 MS-T3000 球-盘磨损实验机对微弧氧化陶 瓷层的摩擦学性能进行研究,台阶仪计算比磨损量。结果表明:在微弧氧化电解液中加入少量石墨烯添加剂后制备的 陶瓷层中含有一定量的碳元素,含碳的微弧氧化陶瓷层在干摩擦小滑动距离下的摩擦因数显著减小,最低至 0.095,较 原始镁试样的 0.45 减小近 50 倍,含碳微弧氧化陶瓷层比磨损量是原始试样的 1/5。纯镁表面含碳微弧氧化陶瓷层有 效提高了纯镁表面的减摩和耐磨性。

关键词:纯镁;微弧氧化;石墨烯添加剂;耐磨性

**中图分类号:** TG174.453; TG115.58 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)04-0084-06

## Tribological Properties of Containing Carbon Micro-arc Oxidation Ceramic Coating on Pure Mg

ZENG Yun<sup>1a,2</sup>, CHEN Fei<sup>1</sup>, LEI Yuan-gui<sup>1a</sup>, WEI Tian-jie<sup>1a</sup>

(1a. College of Materials Science and Engineering, 1b. Beijing Key Lab of Special Elastomeric Composite Materials, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract**: Micro-arc oxidation coatings were prepared on pure Mg by micro-arc oxidation (MAO) in  $Na_2 SiO_3 - NaF$ -KOH electrolytic solution with different concentrations graphene additives to improve the tribological property of the coating. Microstructures, cross sectional morphology and component were analyzed using SEM and electron microprobe (EPMA). Micro hardness and surface roughness were analyzed using micro hardness tester and AFM. The wear properties of micro-arc oxidation coatings were investigated using a ball-on-disc wear test under the dry sliding conditions and used the profiler is used to calculate the wear volume. The results show that micro-arc oxidation coating contained is carbon element. The micro arc oxidation ceramic layer containing carbon in dry friction coefficient of friction small sliding distance decrease significantly, the minimum is 0.095, compared with the magnesium sample of 0.45 decreasing nearly 50 times and carbon containing ceramic coatings formed by micro arc oxidation on wear volume is the magnesium sample 1/5. The surface of magnesium micro arc oxidation ceramic layer containing carbon can effectively improve the friction and wear resistance of pure magnesium.

Keywords: pure Mg; micro-arc oxidation; graphene additives; wear properties

网络出版日期: 2015-06-23 17:08; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905. TG. 20150623.1708.005. html
 引文格式: 曾云,陈飞,雷元贵,等. 纯镁微弧氧化含碳陶瓷层的耐磨性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 84-89. Zeng Y, Chen F, Lei Y G, et al. Tribological properties of containing carbon micro-arc oxidation ceramic coating on pure Mg [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 84-89.

收稿日期:2015-02-02;修回日期:2015-06-19;基金项目:\*北京石油化工学院优秀学科带头人培育计划(BIPT-BPOAL)

通讯作者:陈飞(1971-),男(汉),副教授,博士;研究方向:应用摩擦学与表面工程技术;Tel:(010)81292097;E-mail:chenfei@bipt.edu.cn

#### 0 引 言

微弧氧化技术是近年在阳极氧化基础上发展起来的一种新兴有色金属表面处理技术<sup>[1]</sup>,又称微等离子体氧化或阳极火花沉积,具有工艺简单、高效等优点,被认为是表面处理过程中最有前景的一种方法<sup>[2]</sup>。它是通过变化电解液和电参数,在 Al、Ti、Mg等金属及其合金表面通过电化学作用,利用表面弧光放电产生的高温高压作用,生成陶瓷层的新技术<sup>[3]</sup>。

经微弧氧化处理后,制约镁及其合金应用的 耐蚀性能和耐磨性能得到明显改善,所得陶瓷层 与基体结合力强,从而可广泛应用于航空、航天、 机械、电子和汽车等领域<sup>[4-5]</sup>。

许多学者相继对电解液的组成、电参数和氧 化时间等因素的影响做了大量研究,并得出了一 些有价值的结果<sup>[6-7]</sup>。然而,仅通过调整工艺参数 对提高耐磨和耐蚀性能有限。目前,有研究者尝 试在电解液中加入添加剂来进一步改善陶瓷层 性能,如杨志成<sup>[8]</sup>等人对 ZM5 镁合金通过在硅酸 盐体系中添加适量的纳米石墨颗粒制备了含有 C 相的微弧氧化陶瓷层,结果表明纳米石墨的加入 明显降低了膜层的摩擦因数,石墨起到了减摩的 作用;穆明<sup>[9]</sup>等人在电解液中添加石墨,对钛合 金进行微弧氧化过程中成功制备了含有石墨 (XRD中 2θ 为 26.5°、44°)的微弧氧化复合涂层, 降低了陶瓷层的摩擦因数,且陶瓷层的耐磨性能 显著提高。

文中在前人对石墨烯摩擦性能<sup>10</sup>研究的基础上,在纯镁表面制备微弧氧化陶瓷层,以期改善其耐磨性,并对制备的微弧氧化陶瓷层形貌、成分、耐磨性能进行检测分析,为今后的实际应用奠定基础。

## 1 材料及方法

#### 1.1 材料

将纯镁棒切割成 Ø 33 mm×3 mm 的圆片, 在镁边缘处钻孔,其大小与所用悬挂铝丝匹配, 用 400、600、800、1 000、1 200 和 1 500 号砂纸将 试样表面由粗到细依次打磨至表面划痕方向一 致后进行抛光,并在显微镜下观看直至表面光滑 无明显划痕,在无水乙醇中超声清洗,吹干备用。

#### 1.2 方法

采用自行研制的 30 kW 脉冲微弧氧化装置

进行表面处理,包括脉冲离子电源、电解槽、搅拌 系统、冷却系统,其中试样作为阳极,电解槽作为 阴极。用去离子水配置 KOH-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-NaF电 解液,KOH、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>和 NaF 均为 10 g/L,并在 电解液中添加不同质量浓度(0、0.005、0.01 和 0.03 g/L)的石墨烯,电解液中添加的固态石墨 烯粒径为3.0  $\mu$ m(500 目)。之后进行微弧氧化 处理,具体工艺参数见表 1。反应结束后,取出样 品,用清水冲洗掉试样表面残留的电解液,并 吹干。

表1 微弧氧化处理工艺

Table 1	Micro-arc oxidation treatment process	
5	** 1	

Values
180-220
20-30
13
10

## 1.3 表征与分析

利用 EPMA-1600 型电子探针(EPMA)分 析陶瓷层元素成分;利用 SSX-550 型扫描电子显 微镜分析纯镁经微弧氧化后表面显微结构;利用 SPM9500-J3 型原子力显微镜(AFM)测陶瓷层 表面粗糙度;利用 MFT-R4000 多功能材料表面 性能试验仪,计算比磨损率;利用 MS-T3000 摩 擦磨损试验机进行旋转摩擦试验分析,其中磨损 实验配副:试验所用压头为 GCr15 钢球,硬度为 62 HRC,环境温度为室温,相对湿度为 35%,载 荷为 200 g,摩擦试验时间为 20 min,样品台旋转 速度为 500 r/m,磨痕半径为 3 mm。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 微弧氧化陶瓷层的电子探针元素分析

表 2 为添加 0.01 g/L 石墨烯粉末前后制备 的陶瓷层其电子探针分析结果。从表中可以看 出,陶瓷层中含有 O、F 和 Si 元素,而基体中并无 这些元素,且这也与该试样微弧氧化处理配方中 的溶液成分相符,说明了溶液中的 O、F 以及 Si 元素参与了反应;同理,表中可以看出在电解液 中加入石墨烯后,陶瓷层中多了 C 元素,说明在 放电过程中,石墨烯也参与了反应。

#### 表 2 添加石墨烯前后陶瓷层电子探针结果

Table 2Results of the electronic probe analysed the ce-ramic coating without and with graphene additive

Flowert	Without grap	hene additives	With graphene additives	
Element	w/%	$a/\frac{0}{0}$	w/ %	$a/\frac{0}{0}$
Mg	37.040	29.623	46.981	38.134
F	21.612	22.113	15.443	16.036
0	37.577	45.654	30.751	37.918
Si	3.771	2.610	3.507	2.464
С			3.317	5.449

## 2.2 微弧氧化陶瓷层的表面形貌及成分

图 1 和图 2 分别为添加不同浓度石墨烯的电 解液微弧氧化处理 10 min 后陶瓷层的表面和截 面形貌。其表面有大量圆形的堆积物,具有明显 的烧结熔融痕迹,上面残留许多直径小于 1 µm 的类似火山口的小孔,这些小孔的位置就是成膜 过程中能量密度的集中区<sup>[11]</sup>。图 2 可看出,未加 入石墨烯陶瓷层平均厚度为 6 µm(图 2(a)),加 人不同浓度石墨烯陶瓷层的厚度没有明显区别, 平均为 8 μm(图 2(b))。从图 1 可以看出,陶瓷 层的组织较均匀,加入石墨烯的表面孔半径变 小,分布仍均匀,加入不同浓度石墨烯的陶瓷层 表面形貌有明显区别,与其他石墨烯添加量相 比,添加量为 0.01 g/L 表面较致密(图 1(c))。

这是因为在微弧氧化过程中,产生的瞬时高 温高压将弥散分布的石墨烯不断熔化并参与反 应,和基体产生的熔融物结合在一起,使单位时 间内产生的熔融物增多,沿放电通道向外喷出, 到达表面与电解液接触后迅速凝结,覆盖于陶瓷 层表面,随氧化时间延长,放电通道减少且变小, 最终使膜层表面的微孔变少,直径减小<sup>[12-13]</sup>。

石墨烯是导电物质,在控制相同参数条件 下,随石墨烯的不断加入,溶液电导率变大,作用 在样品上的电压相对变大,发生击穿瞬间的能量 变大,使得放电通道冷却凝固后留下的微孔孔径 变大,微孔数量逐渐减少。当加入 0.03 g/L 石墨 烯,溶液电导率显著增大,所以陶瓷层内缺陷数 量逐渐增多,致密性和平整性下降<sup>[14]</sup>。



(a) 0 g/L

(b) 0.005 g/L



(c) 0.01 g/L

(d) 0.03 g/L

图 1 电解液中添加不同质量浓度石墨烯制备的陶瓷层表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of the micro-arc oxidation coating with different concentrations of graphene in electrolyte solution



(a) Without graphene additives

(b) With graphene additives

图 2 电解液中未添加与添加石墨烯制备的陶瓷层截面形貌

Fig. 2 Cross section morphologies of the micro-arc oxidation coating without and with graphene additives

## 2.3 微弧氧化陶瓷层的硬度与表面粗糙度

在不同条件下制备的陶瓷层随机选取 4 个 点进行显微硬度测量,随机选取 10 μm×10 μm 的范围进行表面粗糙度 Ra 测量,具体见表 3 所示。 无添加剂时,陶瓷层的平均硬度为 150 HV<sub>0.1</sub>;添加 石墨烯时,陶瓷层的平均硬度较未添加陶瓷层的 硬度均有所提高。

表3结果表明,在电解液中添加石墨烯后微 弧氧化陶瓷层的显微硬度和表面粗糙度都有所 改善。硬度的提高和粗糙度的改善可能归因于 陶瓷层致密性的提高。

## 表 3 微弧氧化陶瓷层平均硬度及表面粗糙度

Table 3Average hardness and surface roughness of themicro-arc oxidation ceramic coatings

$ ho_{ m graphene}/$ (g•L <sup>-1</sup> )	Hardness/ HV <sub>0.1</sub>	Surface roughness, Ra/nm
0	150	132.000
0.005	360	98.828
0.01	430	64.218
0.03	390	108.828

#### 2.4 微弧氧化陶瓷层的耐磨性能

图 3 为加入不同浓度石墨烯的电解液经过 表面处理后样品的摩擦因数。从摩擦因数-试验 时间关系曲线可以直观地看出,加入石墨烯的电 解液微弧氧化陶瓷层摩擦因数明显减小。

平均摩擦因数结果见表 4。由表 4 中可知, 未加石墨烯电解液制备的陶瓷层平均摩擦因数



图 3 添加不同质量浓度石墨烯电解液制备微弧氧化陶 瓷层的摩擦因数

Fig. 3 Friction coefficient of the ceramic coatings with different concentrations of graphene

为 0.238,加入 0.01 g/L 石墨烯的电解液制备的 陶瓷层平均摩擦因数最低为 0.095。图 4 是进行 20 min 摩擦磨损试验后的磨损体积,图中数据表 明添加石墨烯很好地提高了陶瓷层的耐磨性,是 由于添加石墨烯的陶瓷层与未添加时的陶瓷层 相比表面更致密更光滑,硬度也提高,从而导致 陶瓷层的摩擦因数有所减小,因此其耐磨损性也 相应提高。

比磨损率可根据公式(1)计算:

$$W = V_w / (w \cdot X) \tag{1}$$

其中,W为比磨损率, $mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$ ; $V_w$ 是磨损体积, $mm^3$ ;w为施加的法向载荷,N;X为 滑动距离,m。结果见表 4。

图 5 为滑动 20 min 后陶瓷层的表面划痕形 貌。从图中看出,未加石墨烯的微弧氧化陶瓷层

200 µm

## 表 4 添加不同质量浓度石墨烯微弧氧化陶瓷层的平均 摩擦因数和比磨损率

Table 4 Average friction coefficient and specific wear rate of the micro – arc oxidation coatings with different concentration of graphene

$ ho_{ m graphene}$ /	Average friction	Specific wear rate/
$(g \bullet L^{-1})$	coefficient	$(mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1})$
Substrate	0.450	0.154 9
0	0.238	0.142 8
0.005	0.201	0.118 8
0.01	0.095	0.031 8
0.03	0.172	0.113 1

(a) 0 g/L



图 4 添加不同质量浓度石墨烯电解液制备微弧氧化陶 瓷层体积磨损量

Fig. 4 Wear volume of the ceramic coatings with different concentrations of graphene

200 µm

- ent concentrations of graphene

(b) 0.005 g/L

磨损表面主要是微切屑和犁沟,呈现严重的擦伤、撕裂和塑性流动特征<sup>[12]</sup>,且磨损表面划痕比加入石墨烯的微弧氧化陶瓷层磨损表面划痕明显,深度较深、宽度较宽。从图还可以看出,添加0.01g/L石墨烯制得陶瓷层表面划痕浅且窄

(c) 0.01 g/L

图 5

(图 5(c)),说明耐磨损性能较好,这与摩擦试验数据相吻合。

(d) 0.03 g/L

## 3 结 论

添加不同质量浓度石墨烯微弧氧化陶瓷层表面划痕形貌

Fig. 5 Wear scar morphologies of the ceramic coatings with different concentrations of graphene

(1) 在电解液中加入石墨烯后制备的微弧氧



89

化陶瓷层含有碳元素且微弧氧化陶瓷层表面均 匀致密,表面粗糙度 Ra 为 64.218 nm,表面显微 硬度显著提高达到 430 HV<sub>0.1</sub>。

(2)摩擦磨损试验表明微弧氧化陶瓷层耐磨 性能显著提高,摩擦因数最低为 0.095,磨损体积 明显下降。

## 参考文献

[1] 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.
 Hou B. Research development of anticorrosion surface

treatment for magnesium alloys [J]. Electro-mechanical Engineering, 2008, 24(4): 42-44 (in Chinese).

[2] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002,12(3):454-457.

Jing B L , Zhang S F , Wu G J, et al. Micro flaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion-resistance [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 454-457 (in Chinese).

- [3] 蒋百灵,张先锋,朱静. 铝、镁合金微弧氧化技术研究现状 和产业化前景 [J]. 金属热处理,2004,29(1):23-29. Jiang B L, Zhang X F, Zhu J. Study situation and industrial prospect on micro arc oxidation of aluminum and magnesium alloys [J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(1): 23-29 (in Chinese).
- [4] 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.
  Zhang Y J, Yan C W, Wang F H, et al. Application, corrosion and protection of magnesium and its alloys [J]. Materials Protection, 2002, 35(4):4-6 (in Chinese).
- [5] Anbu sclvan S, Ratnanathan S. Dry sliding wear behavior of as-cast ZE41A magnesium alloy [J]. Materials and Design, 2010, 31(4): 1930-6.
- [6] Li H X, Song R G, Zhao J. Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by micro-arc oxidation [J]. Advanced Materials Research, 2008, 47-50(1): 554-557.
- [7] 赵坚,宋仁国,李红霞,等.纳米添加剂对 6063 铝合金微 弧氧化层组织与性能的影响 [J].材料热处理学报,2010, 31(4):1-4.

Zhao J, Song R G, Li H X, et al. Effects of nano-additive on microstructure and properties of micro-arc oxidation coatings on 6063 aluminum alloy [J]. Transactions of Materials and Hate Treatment, 2010, 31(4); 1-4 (in Chinese).

- [8] 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.
  Yang Z C, Wu X Q, Xie F Q, et al. Tribological properties of MAO coating with Nano-graphite on ZM5 magnesium alloy [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(2):45-50 (in Chinese).
- [9] 穆明,梁军,肖乾,等. 钛合金微弧氧化一步制备含石墨的减摩涂层 [J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(1): 1-6. Mu M, Liang J, Xiao Q, et al. One-step preparation of graphite-containing antifriction coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. Materials Science and Technology, 2013, 21(1): 1-6 (in Chinese).
- [10] 张永康,熊党生,李建亮.石墨烯的制备及其摩擦学性能研究 [D].南京:南京理工大学,2013.
  Zhang Y K, Xiong D S, Li J L. Research on graphene preparation and its tribological properties [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2013 (in Chinese).
- [11] 陈飞,周海,陈晨,等. 铝合金表面陶瓷层耐磨性能 [C]. 第六届中国功能材料及其应用学术会议,武汉: 2007,38: 3872-4.

Chen F, Zhou H, Chen C, et al. Anti-wear behavior of ceramic coating on the aluminum alloy surfaces [C]. The sixth session of the Chinese Conference on functional materials and Applications, Wuhan: 2007, 38: 3872-4 (in Chinese).

- [12] Chen F, Zhou H, Chen C, et al. Study on the tribological performance of ceramic coatings on titanium alloy surfaces obtained through microarc oxidation [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(2): 4905-8.
- [13] 王小龙, 阎峰云, 王财栋. Sic 颗粒增强 AZ91D 镁合金微 弧氧化膜层的结构与性能研究 [J]. 材料热处理, 2011, 40 (12): 140-142.
   Wang X L, Yan F Y, Wang C D. Structure and properties

of micro-arc oxidation coating reinforced by SiC on AZ91D alloy [J]. Material and Heat Treatment, 2011, 40(12): 140-142 (in Chinese).

[14] 蒋百灵,张先锋.不同电导率溶液中镁合金微弧氧化陶瓷 层的生长规律及耐蚀性 [J].稀有金属材料与工程,2005, 34(3):393-396.

Jiang B L, Zhang X F. Growth rhythm and corrosion resistance of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys in different conductivity solutions [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 393-396 (in Chinese).