

原位合成 ZrO_2/MgO 膜层及自修复裂纹研究

张震¹, 钱伟峰¹, 李景¹, 陈永楠¹, 郝建民¹,
陈宏¹, 赵秦阳¹, 李宏战², 赵永庆²

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 微弧氧化熔融冷却成膜过程出现的裂纹将影响膜层的强韧性和磨损性能。本研究利用 ZrO_2 自身的强韧性, 原位合成具有自修复裂纹作用的 ZrO_2/MgO 膜层, 研究原位合成的 ZrO_2 对膜层磨损性能的影响。结果表明, 微弧氧化原位合成的 ZrO_2 在高温放电通道发生相变产生体积膨胀使得氧化锆界面萌生微裂纹并阻碍裂纹尖端的裂纹扩展, 从而实现了膜层裂纹的自修复。通过控制锆源含量实现了对膜层中 ZrO_2 含量的调控, 膜层中原位 ZrO_2 含量为 32% 时, ZrO_2/MgO 膜层裂纹呈现细小分散化, 裂纹密度较传统膜层下降 63.4%, 摩擦系数减小 53.4%, 磨损量降低 66.7%。研究认为, 原位合成的 ZrO_2 在膜层制备过程实现裂纹自修复并有效降低摩擦系数和磨损量, 改善 ZrO_2/MgO 膜层表面磨损性能。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 自修复; 原位 ZrO_2 ; 磨损性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-2979-06

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)成膜过程中基材表面产生微弧放电, 熔融基体金属沿放电通道向外喷涌, 与循环冷却电解液接触迅速凝固, 易造成膜层开裂^[1,2]。裂纹会影响膜层腐蚀和磨损性能, 需修复膜层裂纹萌生和扩展来提高膜层耐蚀性和耐磨性。

修复膜层裂纹的方法有二次处理封闭裂纹和调控成分修复裂纹。二次处理指对微弧氧化膜层进行后处理从而达到封闭裂纹的效果, Zeeshan^[3]和 Ziyad^[4]等分别采用 2 次 MAO 处理和沉积法对镁合金微弧氧化膜层进行封闭裂纹处理, 改善了其硬度和耐蚀性。二次处理具有工艺简单等优势, 但不能阻止裂纹萌生和扩展。调控成分即在微弧氧化过程中控制膜层成分含量, 调控成膜过程氧化物内部诱发微裂纹抑制了膜层裂纹的萌生和扩展, 增大膜层裂纹扩展的能量实现裂纹修复。Shi^[5]等人通过调控膜层 Se 含量减少镁合金微弧氧化膜层裂纹数量, 实现对膜层的裂纹修复。

ZrO_2 作为修复镁合金微弧氧化膜层裂纹的重要成分, 在微弧氧化循环冷却条件下发生马氏体相变产生的体积膨胀可修复熔融冷却成膜过程出现的裂纹^[6]。同时, 氧化锆由于强度高, 硬度好, 增韧效果显著, 良好的耐蚀性和耐磨性, 较高的化学稳定性作为增强相能够稳定膜层结构而备受关注^[7]。

ZrO_2 增强微弧氧化膜层常用方式是添加 ZrO_2 微粒或原位合成 ZrO_2 。Elham 等^[8]和 Li^[9]等将纳米 ZrO_2 颗粒加入镁合金微弧氧化膜层可获得更少的裂纹。添加氧化锆微粒调控便捷, 但会导致放电火花的不稳定和强度降低, 使膜层的孔隙率和粗糙度升高。而原位合成即通过引入锆源(K_2ZrF_6 或 $Zr(CO_3)_2$)在微弧氧化电化学反应过程中生成 ZrO_2 , 并与基体冶金结合形成具有良好耐磨性和耐蚀性的复合膜层。Zhuang 等^[10]和 Ma 等^[11]利用锆盐将原位合成的 ZrO_2 引入镁合金微弧氧化膜层中修复了膜层表面裂纹扩展, 降低膜层表面磨损量。然而, 原位合成 ZrO_2 成分可控与微弧氧化膜层裂纹修复之间的关系尚不清楚, 需要进一步探索和研究。

据此, 本实验通过设计锆盐浓度定量调控微弧氧化膜层中原位 ZrO_2 含量, 研究原位 ZrO_2 对微弧氧化膜层裂纹的自修复过程, 并讨论微弧氧化膜层原位 ZrO_2 成分可控对膜层表面磨损性能的影响, 研究结果将为镁合金微弧氧化膜层裂纹自修复和磨损防护提供理论依据。

1 实验

选用基材为 AZ91 镁合金, 其主要化学成分(质量

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 陕西省科技重大专项(2020zdzx04-03-02); 陕西省重点研发计划(2020GY-249, 2020ZDLGY12-09); 陕西省陕煤联合基金(2019JLM-47); 西安市未央区科技计划(202007); 西安市科技计划(2020KJRC0128); 中央高校基本科研业务费专项资金(300102319304, 300102310107)

作者简介: 张震, 男, 1994 年生, 博士生, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, E-mail: zhangzhen_chd@163.com

分数, %)为 Al: 8.5~9.5、V: 0.45~0.9、Mn: 0.17~0.4、Si≤0.05、Cu≤0.02、Ni≤0.001、Fe≤0.004、余量 Mg。基材试样尺寸为 8 mm×18 mm×18 mm, 表面打磨抛光至无划痕, 再进行乙醇除油和丙酮清洗, 干燥预处理后备用。

选用 K₂ZrF₆ 依次按照 0、1、3、5 g/L 的添加量与 3 g/L Na₃PO₄, 1 g/L KOH, 2 g/L (NH₄)₂HPO₄, 1 L 去离子水组成电解液体系。采用 MAO-100D 型微弧氧化电源及装置对预处理后 AZ91 试样进行微弧氧化处理, 双极脉冲电源 20 kW, 频率 500 Hz, 占空比 15%, 电流密度 0.2~0.4 A/dm², 氧化时间 15~20 min。通过机械搅拌加强传质, 以提高 ZrO₂ 原位生长, 同时采用冷却循环系统降低电解液温度, 保证溶液温度<50 °C。

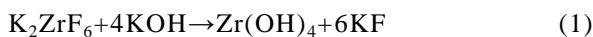
利用 X 射线衍射仪(XRD, Fielpxx PERT MPD PW 3040)对膜层进行连续扫描并对相组成进行定量分析, 扫描速率 8°/min, 步长 0.02°, 衍射角范围 10°~80°。通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)对膜层的微观形貌进行分析表征。

采用销盘磨损试验机(MMQ-02)测定微弧氧化膜层的磨损性能。实验载荷 3 N, 转速 50 r/min, 磨损时间 20 min。为保证实验的可靠性和稳定性, 磨损试验需重复 3 次, 以获得摩擦系数随时间变化的曲线和磨损量变化。

2 结果与讨论

2.1 原位合成 ZrO₂ 与膜层成分

图 1a 为不同 K₂ZrF₆ 浓度的铅盐体系电解液中制备的微弧氧化膜层 XRD 图谱。由图 1a 可知, 膜层主要存在来源于镁基体的 MgO 相和 ZrO₂ 新相^[10]。膜层 ZrO₂ 来源于电解液中的 K₂ZrF₆, K₂ZrF₆ 与 KOH 发生反应产生 Zr(OH)₄ 胶体颗粒^[12](公式(1)), 电场作用下, Zr(OH)₄ 胶体颗粒向阳极(AZ91)表面迁移, 吸附在试样表面(图 1c)。等离子体弧光放电发生, 放电通道高温高压的环境将促使化学反应发生(公式(1)和(2)), 从而生成原位 ZrO₂^[12]。电解液中铅源生成原位 ZrO₂ 的化学反应如下:



微弧放电过程中镁基体局部熔融形成 MgO, 放电通道的火花逐渐熄灭使放电区的 MgO 和 ZrO₂ 熔体快速冷却以冶金结合的方式形成的内层致密外层疏松的 ZrO₂/MgO 复合陶瓷膜层^[13]。利用 Rietveld 法^[14](公式(3))通过 XRD 中 ZrO₂ 的最强特征峰强度计算膜层中原位合成 ZrO₂ 含量。发现随 K₂ZrF₆ 浓度的增加呈现上升趋势(图 1b)。

$$W_x = \frac{I_x}{K_A^x \sum_{i=A}^N \frac{I_i}{K_A^i}} \quad (3)$$

式中, W 为质量分数, I 为相对峰强度, K 为参比强度, X 为待测相, A 为内标相。

在 0~3 g/L K₂ZrF₆ 浓度阶段, 膜层中 ZrO₂ 含量呈现快速上升趋势; 3~5 g/L K₂ZrF₆ 浓度阶段, 膜层中 ZrO₂ 含量呈现缓慢增加变化。表明了铅盐浓度持续增加, 会使膜层中 ZrO₂ 含量趋于稳定。然而, 由于溶液电导率随电解液浓度增加而增加, 电压随溶液电导率的增加而降低^[10]。因此, 在铅盐浓度较高(3~5 g/L K₂ZrF₆)的电解液中, 低电压下产生强烈的放电电弧可能会出现膜层疏松, 甚至开裂和脱落(图 1d)。

2.2 膜层形貌及原位 ZrO₂ 自修复过程

膜层中出现的原位 ZrO₂, 一是通过吸附和啮合作用沉积在膜层表面微孔中, 二是部分 ZrO₂ 与基体熔融态的反应产物一同在放电通道周围凝固膨胀形成微凸体^[15], 相较于传统微弧氧化膜层部分微孔周围存在明显的裂纹和破碎现象(图 2a)。二者对微孔的协同填充作用提高了膜层微孔均匀性和缓解了膜层裂纹(图 2b), 膜层的孔隙率和孔径减小(图 3)。膜层中 ZrO₂ 含量调控到 32%时, 膜层微孔更加致密和均匀, 微孔周围裂纹减少(图 2c), 孔径和孔隙率相较于微弧氧化膜层分别降低了 57.1%和 32.9%(图 3)。原位 ZrO₂ 作为增强相在微弧氧化成膜过程中诱发体积膨胀, 改善了膜层孔结构, 使膜层表面致密化, 抑制了膜层局部破损和开裂的缺陷。表明了微弧氧化膜层掺杂 ZrO₂ 对成膜过程出现的裂纹具有一定的自修复作用。然而, 铅盐浓度过高导致低电压下产生强烈的电弧火花, 使膜层微孔不均匀和微凸体增多, 导致孔隙率和孔径略有升高(图 2d 和图 3)^[10]。

裂纹的定量分析是评估膜层自修复作用的必要条件, 为了明确原位 ZrO₂ 含量对膜层裂纹自修复过程的影响, 对膜层形貌进行矢量化处理, 并通过公式(4)^[16]计算膜层的裂纹密度。

$$\rho = l/s \quad (4)$$

式中, ρ 为裂纹密度, l 为裂纹长度, s 为裂纹区面积。发现未含 ZrO₂ 的微弧氧化膜层有着明显的裂纹扩展和粗化(图 4a), 裂纹密度达到 0.82×10⁵ m⁻¹(图 5)。膜层中引入的 ZrO₂ 使成膜过程中裂纹分散化和裂纹密度降低(图 4b 和图 5)。其中, 膜层中 ZrO₂ 含量到 32%时, 膜层裂纹相较于微弧氧化膜层细小化和裂纹数量减少, 裂纹密度下降到 0.3×10⁵ m⁻¹, 下降率为 63.4% (图 4c 和图 5)。微弧氧化过程析出原位 ZrO₂ 粘附在微孔周围, 其次随基体产生的熔融物凝固到膜层中^[17]。此

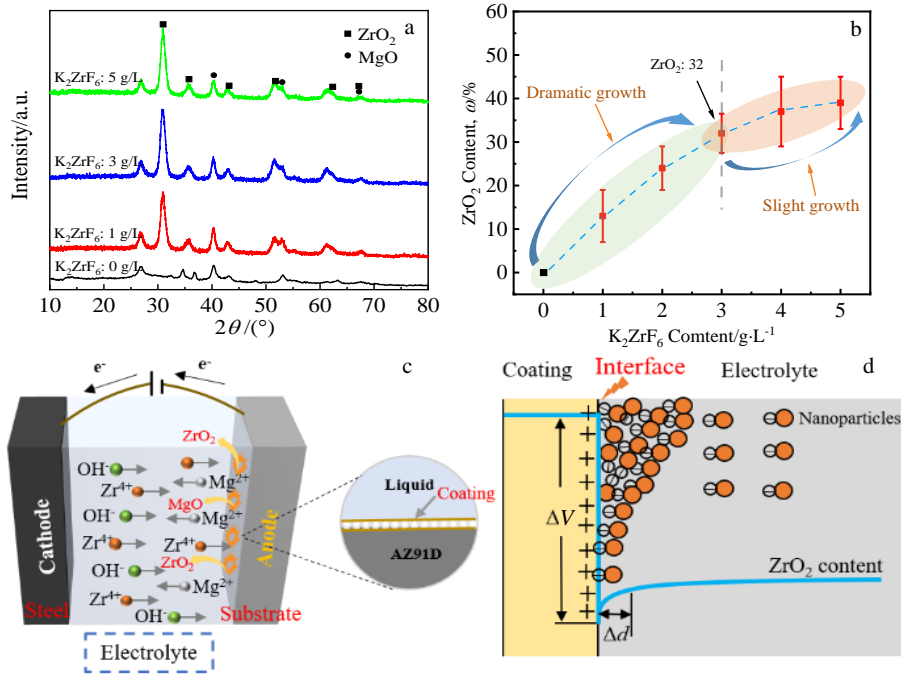


图 1 不同 K_2ZrF_6 浓度下制备的微弧氧化膜层的 XRD 图谱, ZrO_2 含量及 ZrO_2/MgO 膜层机理图

Fig.1 XRD patterns (a) and ZrO_2 content (b) of micro-arc oxidation coating prepared under different K_2ZrF_6 contents; mechanism diagrams of ZrO_2/MgO coating (c, d)

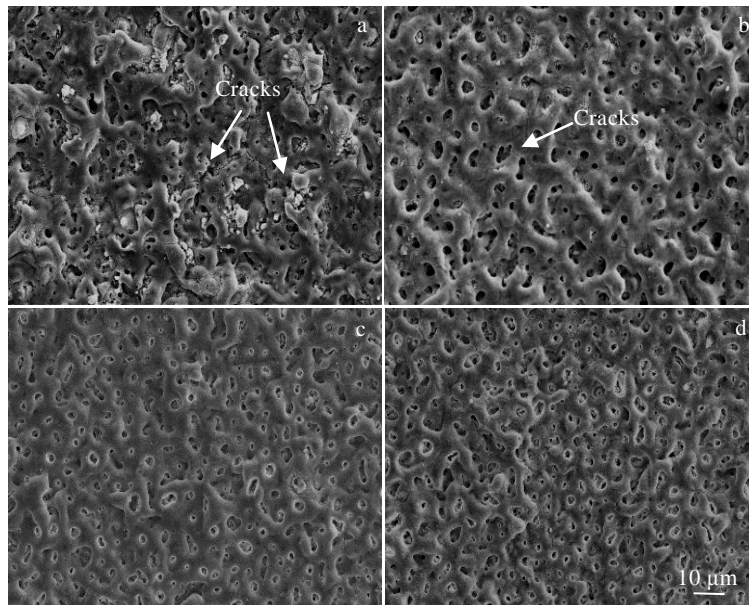


图 2 不同 ZrO_2 含量 ZrO_2/MgO 膜层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of ZrO_2/MgO coating with different ZrO_2 contents: (a) 0%, (b)13%, (c) 32%, and (d) 39%

外, 原位 ZrO_2 在成膜冷却过程中发生马氏体相变, 造成其体积膨胀诱发氧化锆界面萌生微裂纹并阻碍裂纹尖端的裂纹扩展 (图 6), 这对主裂纹尖端能量将起着分散的作用^[6]。因此, 原位合成的 ZrO_2 抑制了微弧氧化成膜过程中出现的裂纹并分散了裂纹尖端能量, 阻碍了膜层裂纹的萌生和扩展从而实现了

自修复膜层裂纹的效果。二者的共同作用使膜层表面致密化和裂纹密度下降, 起到强化增韧效果。然而, 高浓度锆盐体系电解液中发生的电化学反应极为激烈, 电解液使熔融氧化物迅速凝固而产生的巨大热应力导致 ZrO_2/MgO 膜层的裂纹密度上升(图 4d 和图 5)^[17]。

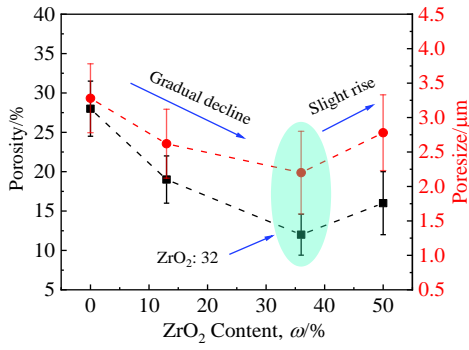


图 3 ZrO₂/MgO 膜层孔隙率和孔径

Fig.3 Porosity and pore size of ZrO₂/MgO coating

2.3 原位 ZrO₂ 对膜层磨损性能的影响

成膜过程调控 ZrO₂ 含量实现对膜层裂纹的自修复, 降低成膜过程的裂纹密度, 对改善膜层的磨损性能具有一定的积极作用。如图 7a 和 7b 所示, 传统微弧氧化膜层表面摩擦系数偏高, 平均摩擦系数约为 0.43, 而含有 ZrO₂ 膜层表面的摩擦系数降低, 其中 ZrO₂ 含量为 32% 时, 膜层表面摩擦系数约为 0.2。相较于基体和传统微弧氧化膜层, ZrO₂ 陶瓷相的出现使膜层表面硬度显著上升^[18], 在相对膜层表面孔隙率和孔径最小的原位 ZrO₂ 含量为 32% 的状态下, 所测得膜层表面硬度值最高 (图 7c), 膜层表面耐磨性提高^[19]。膜层中 ZrO₂ 发生马氏体相变, 修复成膜过程出现的裂纹, 对膜层起到了强化作用, 使膜层表面硬度相较于

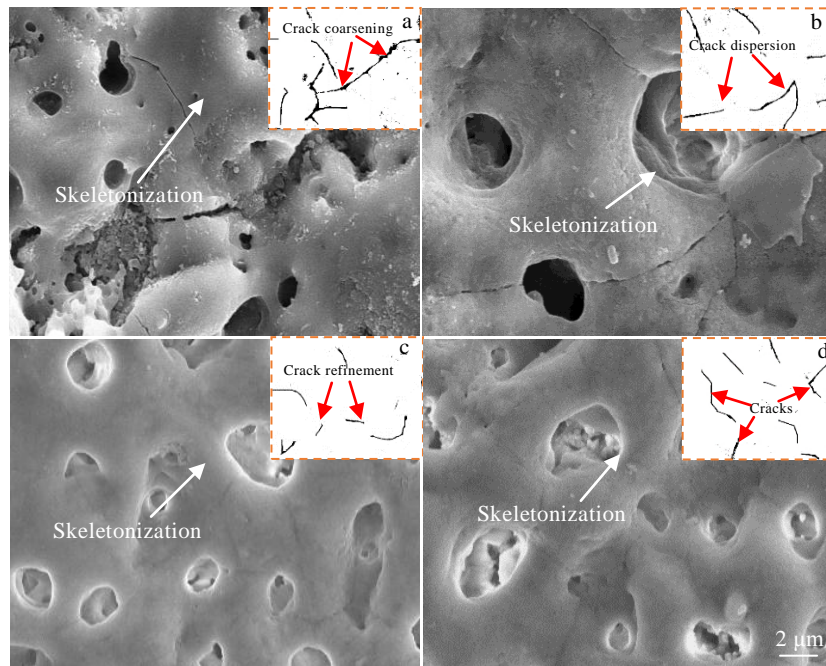


图 4 不同 ZrO₂ 含量 ZrO₂/MgO 膜层裂纹

Fig.4 Cracks of ZrO₂/MgO coating with different ZrO₂ contents: (a) 0%, (b) 13%, (c) 32%, and (d) 39%

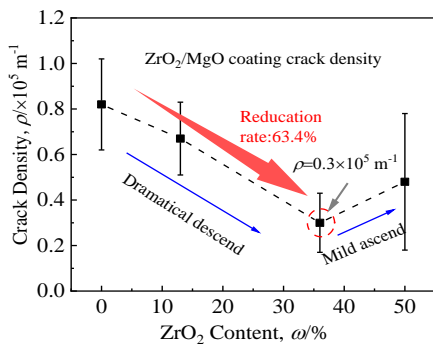


图 5 ZrO₂/MgO 膜层裂纹密度

Fig.5 Crack density of ZrO₂/MgO coating

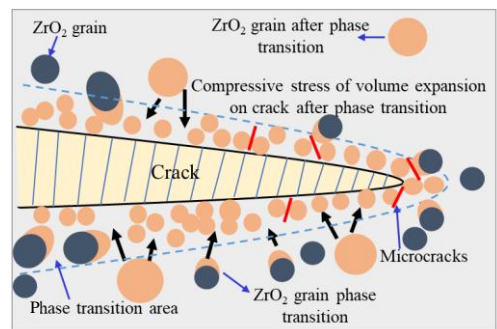


图 6 原位 ZrO₂ 相变体积膨胀自修复裂纹示意图

Fig.6 Schematic of in-situ ZrO₂ phase transition volume expansion self-repairing cracks

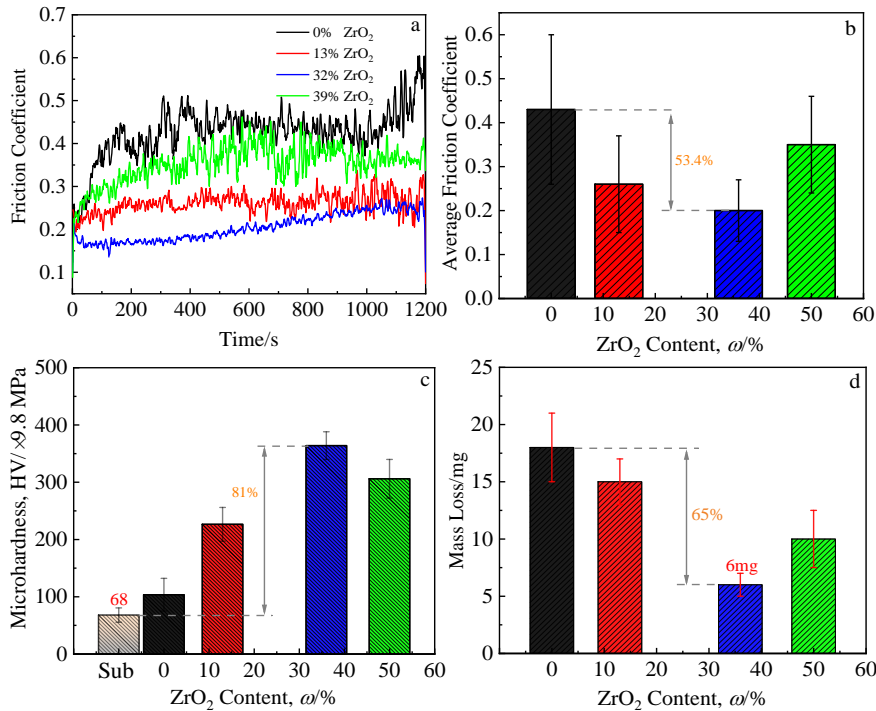


图 7 ZrO_2/MgO 膜层摩擦系数曲线, 摩擦系数, 显微硬度及磨损量

Fig.7 Friction coefficient curves and comparison of ZrO_2/MgO coating (a, b), microhardness of ZrO_2/MgO coating (c), and mass loss of ZrO_2/MgO coating (d)

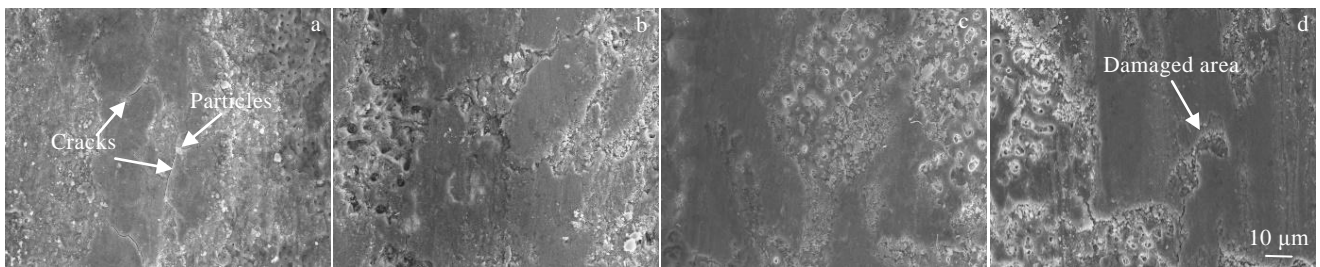


图 8 不同 ZrO_2 含量 ZrO_2/MgO 膜层磨损形貌

Fig.8 Wear morphologies of ZrO_2/MgO coatings with different ZrO_2 contents: (a) 0%, (b) 13%, (c) 32%, and (d) 39%

基体升高 81% (图 6c), 并且降低磨损过程的磨损量, 磨损量降低到 6 mg, 降低率为 65%(图 7d), 实现耐磨防护。然而, ZrO_2 含量增加到 39%, 膜层微凸体增多, 磨损过程易于剥落, 造成磨粒磨损, 致使摩擦系数逐渐增大到 0.35, 磨损量增加到 10 mg^[9]。

微弧氧化膜层磨损过程, 膜层表面的硬质凸起被剥落形成微小磨粒, 在压应力作用下磨粒被压入膜层表面, 同时在切应力作用下磨粒向前推进造成膜层裂纹扩展, 磨损方式主要为磨粒磨损(图 8a)^[19,20]。成膜过程引入锆源原位合成的 ZrO_2 附着在膜层微孔周围, 且部分 ZrO_2 随基体产生的熔融物一起凝固到复合膜层。成膜过程中的 ZrO_2 相变体积膨胀对膜层裂纹有自修复作用, 改善了膜层的脆性缺陷, 从而磨损过程未

出现明显脆裂和犁沟, 磨损方式主要是黏着磨损 (图 8b)^[21]。当膜层中原位 ZrO_2 含量增加到 32%时, 由于 ZrO_2 自身良好的耐磨性和增韧强化作用, 磨损量仅为 6 mg (图 7d), 未有显著载荷转移, 属于轻微黏着磨损 (图 8c)^[19]。而膜层中 ZrO_2 含量过高易造成 ZrO_2 在膜层团聚^[22], 膜层表面变得粗糙和疏松, 局部碎裂出现的微粒成为磨屑, 致使磨粒磨损和黏着磨损加剧, 降低了膜层的耐磨性(图 8d)。

3 结 论

1) 通过向电解液体系引入锆源原位合成 ZrO_2/MgO 膜层, 实现对膜层中 ZrO_2 相含量的定量调控, 有效降低了膜层的孔隙率和孔径, 提高膜层表面硬度。

2) 微弧氧化成膜过程原位合成的 ZrO_2 发生相变体积膨胀诱发微裂纹抑制了膜层裂纹扩展从而实现自修复成膜过程出现的裂纹, 改善了 ZrO_2/MgO 膜层表面磨损性能。定量调控膜层 ZrO_2 含量为 32%, 膜层裂纹细小分散化, 裂纹密度下降到 $0.3 \times 10^5 m^{-1}$, 摩擦系数为 0.2, 磨损量为 6 mg, 膜层表面耐磨性相对微弧氧化膜层更加优异, 这为镁合金耐磨防护提供了理论依据。

参考文献 References

- [1] Faiz Muhaffel, Huseyin Cimenoglu. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 357: 822
- [2] Xie Y P, Cheng L F, Lia L J et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40: 6875
- [3] Zeeshan Ur Rehman, Dongjin Choi. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7: 555
- [4] Ziyad Smoqi, Joshua Toddy. *Materials and Design*[J], 2021, 197: 109 229
- [5] Shi Xiaoting, Zhu Yuanyuan. *Materials Letters*[J], 2020, 261: 126 944
- [6] Keerthana L, Sakthivel C, Prabha I. *Materials Today Sustainability*[J], 2019, 3-4: 100 007
- [7] Guo Chena, Ling Yeqing. *Ceramics International*[J], 2020, 46: 15 357
- [8] Elham Nikoomanzari, Arash Fattah-alhosseini. *Ceramics International*[J], 2020, 46: 13 114
- [9] Li Hong, Sun Yezi, Zhang Jin. *Applied Surface Science*[J], 2015, 342: 183
- [10] Zhuang J J, Guo Y Q. *Applied Surface Science*[J], 2015, 357: 1463
- [11] Ma Chunxiang, Zhang Milin. *Tribology International*[J], 2012, 47: 62
- [12] Mustafa Aghazadeh, Mojtaba Hosseinifard. *Ceramics International*[J], 2013, 39: 4427
- [13] Rakoch A G, Monakhova E P. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020(2): 587
- [14] Manik S K, Dutta H. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 82: 848
- [15] Aidin Bordbar-Khiabani, Benyamin Yarmand. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 360: 153
- [16] Sridhar Reddy B, Koteswara Rao A B. *Materials Today: Proceedings*[J], 2021, 39: 1320
- [17] Guo H F, An M Z. *Applied Surface Science*[J], 2005, 246: 229
- [18] Ahmed Zeyad S, Chyad Fadhil A. *Energy Procedia*[J], 2013, 36: 872
- [19] Yao Z, Jiang Y. *Journal of Materials Processing technology* [J], 2008, 205: 303
- [20] Maryam Molaei, Kazem Babaei. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020(1), 11: 100 888
- [21] Yang Zehui(杨泽慧), Wang Nan(王楠), Chen Yongnan(陈永楠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3195
- [22] Castellanos A, Altube A. *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 278: 99

In-situ Synthesis of ZrO_2/MgO Coating and Self-Repairing Cracks

Zhang Zhen¹, Qian Weifeng¹, Li Jing¹, Chen Yongnan¹, Hao Jianmin¹, Chen Hong¹, Zhao Qinyang¹,
Li Hongzhan², Zhao Yongqing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The cracks will impact the toughness and wear properties in the coating formation process of micro-arc oxidation melting and cooling. This research used the ZrO_2 to synthesize a ZrO_2/MgO coating with self-repairing cracks, and investigated the effect of in-situ ZrO_2 on the wear properties of the coating. It is found that the in-situ synthesized ZrO_2 by micro-arc oxidation undergoes phase change in the high-temperature discharge channel to generate volume expansion, which causes microcracks in the zirconia interface and hinders the crack propagation at the crack tip, so as to realize the self-repairing coating crack. The ZrO_2 content in the coating is controlled by controlling the content of zirconium source. When the in-situ ZrO_2 content in the coating is 32%, the cracks of the ZrO_2/MgO coating are finely dispersed, and the crack density is 63.4% lower than that of the traditional coating, the friction coefficient is reduced by 53.4%, the amount of wear is descended by 66.7%. It is believed that the in-situ synthesized ZrO_2 realizes self-repairing of cracks during the coating preparation process, which can effectively reduce the friction coefficient and wear amount, and improve the surface wear properties of the ZrO_2/MgO coating.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; self-repairing; in-situ ZrO_2 ; wear properties

Corresponding author: Chen Yongnan, Professor, School of Materials science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-29-82337343, E-mail: frank_cyn@163.com