铝合金表面 MoS₂/Al₂O₃复合涂层制备及减摩性能

张晏云,杨泽慧,陈永楠,郝建民,赵秦阳

(长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘 要: 铝合金表面减摩涂层设计和制备是改善铝合金构件摩擦性能的关键技术之一。对于目前铝合金结构件易磨损的问题,本研究采用微弧氧化一步法在 6063 铝合金表面原位合成纳米 MoS₂,制备具有减摩作用的 MoS₂/Al₂O₃ 复合陶瓷涂层; 讨论了硫盐浓度对涂层成分、形貌及减摩性能的影响,分析了涂层减摩机理。结果表明:通过微弧氧化在 6063 铝合金表面成功制备出了含有 MoS₂的自润滑复合陶瓷涂层;涂层的摩擦系数随着硫盐浓度的升高呈现先下降后上升的 趋势,当电解液中硫盐浓度为 15 g/L 时涂层的摩擦系数为 0.15,较常规微弧氧化涂层降低了 76%。涂层中的 MoS₂分布 在涂层的表面和内部,在与摩擦副接触与挤压的作用下形成均匀分布的 MoS₂润滑膜,表现出良好的减摩性能。

关键词: 铝合金; 微弧氧化; MoS₂; 原位合成; 减摩性能 中图法分类号: TG146.21; TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2022)04-1356-07

铝及其合金因其具有比强度高、导热性好、可加 工性强等优良特性,广泛应用在汽车发动机的气缸体、 活塞等方面^[1-4]。然而由于铝合金表面硬度低、减摩性 能差等缺点制约了铝合金在车用领域的应用。因此, 需要对铝合金进行表面强化处理以提高其寿命及服役 性能。

微弧氧化(microarc oxidation, MAO)^[5]作为一种 有效的表面改性方法,可以通过生成陶瓷层来提高金 属表面的减摩性能^[6],硬度^[7]和耐腐蚀性能^[8]。但由 于微弧氧化涂层为多孔结构^[9,10],使得其摩擦系数较 高,导致磨损过程不稳定。因此,需要制备具有减摩 作用的涂层以稳定摩擦过程,研究表明在微弧氧化电 解液中添加纳米或微米尺度的固体润滑剂颗粒(如石 墨、MoS₂、SiC等)可以制备减摩涂层从而有效提高其 减摩性能^[11-13]。

MoS₂由于其特殊的六方晶体结构,具有优异的摩 擦学性能而作为一种典型的固体润滑剂,常用作减摩 介质。Lv等^[14]利用水热法在铝合金微弧氧化涂层表面 合成了含 MoS₂的减摩涂层,但由于其为双层结构因 而引入了界面,因此其摩擦系数仍然高达 0.3,减摩效 果不明显且减摩时效较短。为了增强减摩效果,Lou 等人^[15]通过在不同电解液中加入 MoS₂颗粒制备了兼 具耐蚀性和减摩性的涂层,但这种方法对 MoS₂的添 加量非常敏感,颗粒添加过少其润滑效果不显著,由 于电解液中颗粒分散困难,因此添加过多会造成微粒 团聚且涂层中会引入更多界面,影响膜基结合力。为 了进一步改善涂层的摩擦学性能,孙文峰等^[16]发现在 微弧氧化过程中通过原位合成 MoS₂,可以有效降低涂 层的摩擦系数,减小涂层表面微孔,提高涂层致密性。

基于此,本课题组在前期的研究中^[17]提出了原位 合成 MoS₂的工艺,并有效避免 MoS₂的团聚,形成了 均匀平滑的减摩涂层。本研究在此基础上为提高本工 艺的应用范围,通过添加硫盐和钼盐原位制备 MoS₂/Al₂O₃复合涂层,研究了硫盐浓度对所制备复合 涂层的微观结构和减摩性能的影响,并对其减摩机理 进行阐述,为铝合金表面减摩涂层设计与制备提供了 理论基础。

1 实 验

以 6063 铝合金为实验材料(化学成分如表 1 所示),将试样加工成 20 mm×20 mm×5 mm 的矩形块体。 然后对试样进行预处理:通过 200#、600#、1000#、 1200#的砂纸进行打磨至无划痕,然后再用丙酮溶液在 超声波清洗机中清洗除油并干燥。

表 1 6063 铝合金的化学成分 Table 1 Chemical composition of 6063 aluminum alloy ($\omega/\%$) Mg Si Zn Cu Mn Ti Fe Al 0.45~0.9 0.2~0.6 0.1 0.1 0.1 0.1 0.35 Bal.

收稿日期: 2021-04-02

基金项目: 陕西省重点研发计划(2020ZDLGY13-09, 2020ZDLGY12-09); 陕西省科技重大专项(2020zdzx04-03-02); 西安市未央区科 技计划(202007); 西安市科技计划项目(2020KJRC0128); 中央高校基本科研业务费专项资金(300102319304, 300102310107) 作者简介: 张晏云, 男, 1998年生, 硕士生, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, E-mail: 2019131035@chd.edu.cn

采用 MAO-100D 型微弧氧化电源对制备好的 6063 铝合金进行微弧氧化处理。处理工艺如下:频率 为 500 Hz,占空比为 15%,最终电压为 450 V,试验 时间为 15 min。在微弧氧化过程中利用循环水使电解 液温度保持在 20 ℃左右。本研究中采用磷酸盐体系 的电解液制备的涂层定义为常规微弧氧化涂层,加入 适量的硫盐和钼盐后原位合成所制备的涂层定义为 MoS₂/Al₂O₃复合涂层。

采用场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM, HitachiS-4800)对所制备的 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的表面微观形貌和磨痕微观形貌进行分析,同时配合能谱仪(JSM-67)对 MoS₂/Al₂O₃复合涂层 表面和磨痕表面的 Mo 与 S 的元素分布进行分析。利用 表面粗糙度测试仪(三丰 SJ-210)对 MoS₂/Al₂O₃复合涂 层的表面粗糙度进行分析,每组试验进行 5 次并取平均值。采用显微硬度测试计对 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的硬 度进行测定,每组试验进行 5 次并取平均值。采用 X 射线衍射仪(XRD, Fielpxx PERT MPD PW 3040),以 1.5 9min 的扫描速率和 0.02°的步长,衍射角范围为 10°90°,对 MoS₂/Al₂O₃复合涂层进行连续扫描并对相 组成进行分析。采用激光共聚拉曼光谱仪(Raman, Horiba JOBIN YVONHR800)在室温下进行拉曼光谱测 定,光谱仪使用功率为 100 mW,波长为 532 nm 的激

光线聚焦在样品上,在 10^{-2} ~1000 cm⁻¹ 的范围内对 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层中的 MoS₂特征峰进行分析。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha+),以 1.000 eV 为步长,在 0~1361 eV 的范围 内对 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层中的 Mo 和 S 的原子价态进 行测定。

采用 MMQ 销盘式摩擦磨损试验机在室温下对 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的摩擦磨损性能进行测试。而 GCr15 钢体与发动机气缸套的材料相近,故此选用 其为对磨材料,钢球直径为 φ6 mm,平均表面粗糙 度约为 0.01 μm,硬度为 62~63 HRC。摩擦磨损载荷 设定为 5 N,转速为 100 r/min,摩擦时间为 20 min。 为了保证数据的可靠性和重复性,试验需重复 5 次, 以获得 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的摩擦系数随时间变化 的曲线。

2 结果与讨论

2.1 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的微观结构

图 1a 为不同硫盐浓度所制备涂层的 XRD 图谱。 常规微弧氧化涂层的主要成分是 Al₂O₃,可以检测到 Al 的衍射峰是因为部分铝合金基体被检测到。通过向 溶液中添加硫盐和钼盐,MoS₂/Al₂O₃复合涂层中出现 MoS₂ 的衍射峰(与 MoS₂ 标准 PDF 卡片 JCPDS #



图 1 不同硫盐添加量的 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层 XRD 图谱和拉曼光谱以及 Mo 3d 和 S 2p 的 XPS 图谱 Fig.1 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) and XPS spectra of Mo 3d (c) and S 2p (d) for MoS₂/Al₂O₃ composite coating with different amounts of sulfur salts

73-1508 对应的特征峰吻合),且原位合成的 MoS₂ 对应于(002)、(100)、(103)、(112)晶面。MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层在拉曼图谱(图 1b)检测到明显的 MoS₂ 特 征峰(378、405 cm⁻¹ 附近),而常规微弧氧化涂层没 有特征峰是因为荧光干扰导致未检测到 Al₂O₃ 的特 征峰^[16]。另外,通过对 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层中 Mo 和 S 的原子轨道(图 1c 和 1d)进行分析,发现涂层中 的 Mo 主要以 Mo 3d_{3/2}和 Mo 3d_{5/2} 的形式存在(Mo 3d: 232.82、229.70、229.00 eV),S 以 S 2p_{3/2}和 S 2p_{1/2} 的形式存在(S 2p: 163.80、163.39、162.50 eV),且 其结合形式主要为 MoS₂。此外,所制备涂层的 EDS 元素面分布(图 2a~2e)表明,涂层中除了含有 Al 元 素与 O 元素外(图 2b 和 2c),还均匀分布 S 元素和 Mo 元素(图 2d 和 2e),因此,证明通过向电解液中 添加硫盐和钼盐可以在铝合金表面微弧氧化过程中 原位合成 MoS₂。

随着硫盐浓度的增加, MoS₂/Al₂O₃复合涂层表面 的微孔逐渐减少(图 3),相较于常规微弧氧化涂层, MoS₂/Al₂O₃复合涂层的表面更加均匀,且其孔隙率下 降了 53%。这是由于一方面原位合成的 MoS₂沉积到 涂层的微孔中,使得微孔尺寸减小;另一方面在电解 液中添加了硫盐与钼盐,增大了溶液的电导率,使得 样品表面的起弧电压降低,从而使 MoS₂/Al₂O₃复合涂 层表面的微孔减少,孔隙率下降。



图 2 硫盐添加量为 5 g/L 的 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层形貌和 EDS 元素面分布

Fig.2 Morphology (a) and EDS element mappings (b~e) of MoS₂/Al₂O₃ composite coating with sulfur salt content of 5 g/L



图 3 微弧氧化涂层和添加 15 g/L 硫盐的 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的表面形貌 Fig.3 SEM surface morphologies of MAO coating (a, b) and MoS₂/Al₂O₃ composite coating with 15 g/L sulfur salt added (c, d)

硫盐添加量为 15 g/L 时所得 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层 的微孔最少,涂层的表面粗糙度最低(0.8 μm),相较于 常规微弧氧化涂层降低了 63%(图 4a)。此外,原位反应 有效改善了复合涂层的硬度,电解液中的硫盐浓度为 15 g/L 时, MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的硬度(HV)为 14 030 MPa(图 4b),达到常规微弧氧化涂层的 150.5%,这是 因为原位合成的 MoS₂可以填充涂层的微孔和微裂纹, 使得复合涂层微孔和微裂纹减少,复合涂层的硬度升 高。而当电解液中的硫盐浓度过高时,会使得复合涂层 的表面粗糙度变大,硬度下降。这是由于电解液中的硫 盐浓度继续增加,会导致电解液中逐渐合成 MoS₂,使 得微弧氧化过程中的电弧强度提高,缩短了熔融物流动 时间,提高凝固速率,涂层分布不均,从而导致涂层微 孔逐渐增多,涂层表面粗糙度变大、涂层硬度降低。

2.2 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的磨损性能

图 5a 为常规微弧氧化涂层和 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂 层的摩擦系数随时间变化的曲线。随硫盐浓度的增加, MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的摩擦系数先降低后升高,电解 液中硫盐浓度为 15 g/L 时, MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层稳定 磨损阶段的摩擦系数最低可达 0.15,相较于常规微弧 氧化涂层降低了 76%,相较于直接添加 MoS₂颗粒^[18] 所制备复合涂层降低了 69%,表明原位合成 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的减摩性能有很大改善。同时由图 5b 可知,MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的磨损量随硫盐浓度的升 高呈现先降低后升高的趋势,硫盐浓度为 15 g/L 时, 其磨损量为 1.9 mg,相较于常规微弧氧化涂层降低了 48%,相较于直接添加 MoS₂ 颗粒^[18]所制备复合涂层 降低了 59%。表明所制备的 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层在提 高减摩性能的同时其耐磨性能也相应提升。

图 6 为常规微弧氧化涂层和 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层 的磨痕形貌。常规微弧氧化涂层的犁沟中含有大量的 磨粒,从而表现为磨粒磨损。而硫盐浓度为 15 g/L 时, MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的磨痕没有明显的磨粒产生(图 6d),且其磨痕宽度相较于常规微弧氧化涂层下降了 38%。这是由于 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层中 MoS₂的存在 使涂层的磨损状态由磨粒磨损转变为类似于有润滑介 质参与的磨损,因此 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的磨痕比常 规微弧氧化涂层更小、更均匀,磨痕更加平滑。

2.3 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的减摩机理

通过摩擦副的磨痕图(图 7a)可以发现,摩擦副 (GCr15)的磨痕表面有犁沟产生,这是由于 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层表面的凸起在摩擦起始阶段接触和挤压的作



图 4 不同硫盐浓度的 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的表面粗糙度和硬度

Fig.4 Surface roughness (a) and hardness (b) of MoS₂/Al₂O₃ composite coating with different sulfur concentrations



Fig.5 Relationship between friction coefficient and time (a) and wear amount of coating (b) with different sulfur salt addition amount



图 6 MAO 涂层和添加 15 g/L 硫盐的 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的磨痕 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of wear traces of MAO coating (a, b) and MoS₂/Al₂O₃ composite coating with 15 g/L sulfur salt added (c, d)



图 7 GCr15 和添加 15 g/L 硫盐的 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层的磨痕形貌及复合涂层磨痕的 EDS 元素面分布

Fig.7 Wear trace morphology of GCr15 (a), wear trace morphology (b) and EDS element mappings (c, d) of MoS₂/Al₂O₃ composite coating with 15 g/L sulfur salt added

用下造成的。MoS₂/Al₂O₃复合涂层的磨痕形貌(图 7b) 和EDS 元素面分布(图 7c, 7d)表明,Mo 元素和S 元素 均匀分布在磨痕表面,形成均匀化分布的 MoS₂ 润滑 膜,通过 20 min 摩擦试验,MoS₂膜仍附着于涂层表 面,证明 MoS₂膜的存在使得 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的 摩擦系数下降。

MoS₂ 由于特殊的六方晶体结构,其 Mo-S 棱面较 多,比表面积大,层内是很强的共价键,层间是较弱 的范德华力,层与层很容易脱离,且S对金属具有很强的粘附力,使得其在金属表面不易脱落且摩擦系数较低^[19,20]。在摩擦过程的起始阶段(图 8),涂层中的MoS₂分布在涂层的表面和内部,随着试样与摩擦副的相互运动,涂层表面的凸起被破坏,涂层表面的MoS₂逐渐填充至凹槽内,在涂层表面起到润滑效果,使得涂层的摩擦系数降低。随着摩擦过程的继续进行,当MoS₂润滑膜被破坏后,涂层中原位合成的MoS₂继续





填充润滑膜,使得涂层的低摩擦系数保持不变。另外, 在摩擦过程中由于 MoS₂润滑膜的存在使得 MoS₂/Al₂O₃复合涂层与摩擦副的接触面积减小,从而 降低了摩擦系数。因此,在添加一定量的硫盐时, MoS₂/Al₂O₃复合涂层的摩擦系数小于微弧氧化涂层。 而当电解液中硫盐浓度过高,MoS₂/Al₂O₃复合涂层的 摩擦系数和磨损量也升高,这是由于电解液中的 MoS₂ 含量过高使得 MoS₂/Al₂O₃复合涂层的表面粗糙度增 大、硬度降低,从而导致其摩擦系数和磨损量升高。

3 结论

1) MoS₂/Al₂O₃复合涂层因为有 MoS₂的存在使得 其摩擦系数明显低于微弧氧化涂层,当电解液中的硫 盐浓度为 15g/L 时,其摩擦系数较微弧氧化涂层降低 了 76%,改善了涂层的摩擦学性能。

2) 在摩擦过程中, MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层中的 MoS₂ 在接触和挤压作用下,逐渐形成均匀化分布的 MoS₂ 润滑膜,改善了 MoS₂/Al₂O₃ 复合涂层与摩擦副 的接触面积,具有较好的减摩作用。

参考文献 References

- Reghu V R, Mathew Nikhil, Tilleti Pramod et al. Materials Today: Proceedings[J], 2020, 22: 1274
- [2] Tian Lusha, Guo Yongchun, Li Jianping et al. Materials Science and Engineering A[J], 2018, 738: 375
- [3] Kerni Love, Raina Ankush, Haq Mir Irfan Ul. Materials Today: Proceedings[J], 2018, 5(9): 18 170
- [4] Yao Zhimin, Li Wengui. Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 812: 152 162
- [5] Li Hong, Song Zhihui, Tang Peng. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2020, 49(3): 755
- [6] Jin Jie, Li Huan, Li Xiaohan. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(5): 1202

- [7] Li Kang(李 康), Fu Xunsong(付雪松), Hu Jianjun(胡建军) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2017, 46(3): 765
- [8] Wang Ping, Hu Jie, Li Ruiyang et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2021, 50(1): 56
- [9] He Xiuli, Yan Zhifeng, Liang Hongyu et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2020, 49(9): 2997
- [10] Dong Hairong, Ma Ying, Wang Sheng et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(9): 2399
- [11] K üçükosman R, Şüküroğlu E E, Totik Y et al. Surfaces and Interfaces[J], 2021, 22: 100 894
- [12] Lu Xiaopeng, Mohedano Marta, Blawert Carsten et al. Surface and Coatings Technology[J], 2016, 307: 1165
- [13] Liu Fengbin(刘峰斌), Sun Dachao(孙大超), Cui Yan(崔 岩) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2018, 47(4): 1314
- [14] Lv Xiaoyu, Zou Gaopeng, Ling Kui et al. Surface and Coatings Technology[J], 2021, 406: 126 630
- [15] Lou B S, Lee J W, Tseng C M et al. Surface and Coatings Technology[J], 2018, 350: 813
- [16] Sun Wenfeng(孙文峰), Yan Fengyun(阎峰云), Li Canghao (李苍昊). Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2018, 47(20): 153
- [17] 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
- [18] Rouhi Mohammad, Moazami-Goudarzi Mohammad, Ardestani Mohammad. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2019, 29(6): 1169
- [19] Lin Mengyu, Nemcova Aneta, Voevodin Andrey A et al. Tribology International[J], 2021, 154: 106 723
- [20] Fathi Mehdad, Safavi Mir Saman, Mahdavi Soheil et al. Tribology International[J], 2021, 159: 106 956

Preparation and Antifriction Performance of MoS₂/Al₂O₃ Composite Coating on Aluminum Alloy

Zhang Yanyun, Yang Zehui, Chen Yongnan, Hao Jianmin, Zhao Qinyang

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

Abstract: The design and preparation of antifriction coating on the surface of aluminum alloy is one of the key technologies to improve the friction properties of aluminum alloy components. For the current problem of easy wear of aluminum alloy structural parts, nano-MoS₂ was synthesized in situ on the surface of 6063 aluminum alloy by one-step micro-arc oxidation method to prepare MoS₂/Al₂O₃ composite ceramic coating with antifriction effect. The effect of sulfur concentration on the composition, morphology and friction properties of the coating was discussed. The friction reducing mechanism of the coating was analyzed. The results show that the self-lubricating composite ceramic coating containing MoS₂ is successfully prepared on the surface of 6063 aluminum alloy by micro-arc oxidation. The friction coefficient of the coating decreases first and then increases with the increase of the sulfur salt concentration. When the sulfur concentration in the electrolyte is 15 g/L, the friction coefficient of the coating is 0.15, which is reduced by 76% compared with the conventional micro-arc oxidation coating. The MoS₂ in the coating is distributed on the surface and inside of the coating. Under the action of contact and extrusion with the friction pair, a uniformly distributed MoS₂ lubricating film is formed, showing good antifriction performance.

Key words: aluminium alloy; micro-arc oxidation; MoS₂; in situ synthesis; antifriction performance

Corresponding author: Chen Yongnan, Ph. D., 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