

Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 掺杂比值 对镁合金 MAO 涂层硬度和摩擦性能影响

张云龙, 李文博, 贾辰凡, 张瑞霞, 李成海, 胡明, 王长山

(佳木斯大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘要: 尝试利用微弧氧化技术在 AZ31 镁合金表面制备陶瓷涂层, 探究微弧氧化电解液中 La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ 掺杂含量对 AZ31 镁合金微弧氧化涂层显微硬度和摩擦因数等的影响。利用 XRD、SEM、显微硬度计以及摩擦磨损设备研究 La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ 掺杂含量变化对 AZ31 镁合金微弧氧化涂层相组成、金相组织、显微硬度、表面粗糙度以及摩擦性能的影响。在微弧氧化电解液 La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ 掺杂镁合金涂层主要由 MgSiO₄、MgSiO₃ 和 MgO 等晶相组成。即使掺杂量不同时, 镁合金涂层表面粗糙度 5 ~ 10 μm。La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ 掺杂对镁合金涂层表面形貌和粗糙度影响不大, 但对显微硬度影响作用较大, 与原始镁合金相比, 其显微硬度增加约 88% ~ 220%。在电解液中掺杂 Er(NO₃)₃ 含量增加, 镁合金涂层的摩擦因数略有升高。

关键词: 镁合金; 微弧氧化涂层; 摩擦因数; 显微硬度

本文引用格式: 张云龙, 李文博, 贾辰凡, 等. Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 掺杂比值对镁合金 MAO 涂层硬度和摩擦性能影响[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(S2): 218 - 222.

Citation format: ZHANG Yunlong, LI Wenbo, JIA Chenfan, et al. Influence of La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ Doping on Hardness and Friction Behavior of AZ31 MAO Coating[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2019, 40(S2): 218 - 222.

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 2096 - 2304(2019)S2 - 0218 - 05

Influence of La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ Doping on Hardness and Friction Behavior of AZ31 MAO Coating

ZHANG Yunlong, LI Wenbo, JIA Chenfan, ZHANG Ruixia,
LI Chenghai, HU Ming, WANG Changshan

(Collage of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

Abstract: In view of the poor wear resistance of magnesium alloy, ceramic coating on AZ31 magnesium alloy surface was prepared by micro-arc oxidation technology. So the influence of La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ doping content in micro-arc oxidation electrolyte on the micro-hardness and friction coefficient of AZ31 magnesium alloy micro-arc oxidation coating were investigated. The influence of La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ doping on the phase composition, microstructure, microhardness, surface roughness and friction coefficient of AZ31 magnesium alloy micro-arc oxidation coating was studied by XRD, SEM, microhardness tester and friction and wear equipment. The magnesium alloy coating was mainly composed of Mg, MgO, MgSiO₃ and MgSiO₄. The surface roughness of magnesium alloy coating varied in the range of 5 ~ 10 μm, even if the doping amount was different. The doping of La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ had little influence on the surface morphology and roughness of magnesium alloy coating, but had a great influence on the microhardness. Compared with

收稿日期: 2019 - 10 - 15; 修回日期: 2019 - 11 - 20

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(E2015038)

作者简介: 张云龙(1978—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属材料改性技术研究, E-mail: jmsdxzhang@126.com。

通讯作者: 李成海(1974—), 男, 讲师。主要从事轻金属材料改研究, E-mail: lichenghai213@163.com。

the original magnesium alloy, the microhardness increased by 188%~220%. When the content of Er(NO₃)₃ in electrolyte increased, the friction coefficient of magnesium alloy coating increases slightly.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation coating; friction coefficient; microhardness

镁合金具有良好的生物相容性和生物相容性好等特点,因此镁合金作为新型医用植入材料具有重要的研究价值^[1,2]。由于镁标准电极电位较低,致使其耐蚀性很差。在腐蚀过程中释放出大量 OH⁻,会释放出氢气导致皮下气泡,这些都不利于骨组织伤口愈合。此外,耐磨性差等问题也是镁合金材料亟需解决的问题。近年来,针对镁合金的耐磨差等问题,科研人员开展了较为系统的镁合金表面改性工作。镁合金的表面改性技术主要包括电泳^[3]、电沉积^[4]、气相沉积^[5]、化学转化^[6]、微弧氧化^[7]等。本文利用硅酸盐电解液体系中掺杂双稀土盐,研究稀土盐 La(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ 的比值对镁合金微弧氧化涂层性能的影响作用,重点研究其对镁合金涂层的物相组成、表面形貌、显微硬度以及摩擦等性能的影响作用,为医用镁合金的临床应用提供参考依据。

1 材料制备与表征

将 AZ31 镁合金板线切割试样尺寸为 40 mm × 20 mm × 2 mm,分别用 80#、600#、2000#型号的砂纸依次打磨,在丙酮中超声波清洗 10 分钟。利用双极性微弧氧化电源设备试验,以镁合金试样为阳极,不锈钢网为阴极。电解液溶液中硅酸钠含量为 20 g/L,EDTAS-2Na 含量为 2 g/L,氟化钠为 2 g/L。调整添加的双稀土盐 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 的变化比值,加入的 Er(NO₃)₃ 质量含量为 0.5%~2%,步长设置为 0.5%,而 La(NO₃)₃ 掺杂量恒定为 0.5%。即双稀土盐 La

(NO₃)₃/Er(NO₃)₃ 的变化比值为 1:1~1:4,分别命名为 S₁、S₂、S₃ 和 S₄。作为对比样,在其他参数都相同情况下,不掺杂稀土盐的微弧氧化样品,命名为 S₀。微弧氧化处理时间为 20 min,频率为 500 Hz,占空比为 12%,负载电压为 300 V,电解液温度控制在 25 ± 1 °C 内。采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪分析镁合金微弧氧化涂层的物相组成。利用奥林巴斯显微镜观察镁合金涂层的金相组织。利用扫描电镜观察涂层的微观组织。采用显微硬度计测量基体和微弧氧化膜硬度,所加载荷为 9.8 N,保荷 15 s。采用进口奥林巴斯激光共聚焦显微镜获取微弧氧化涂层的三维轮廓图,并测量表面粗糙度数据,取 4 个区域分别测量,再取平均值。利用盘销式摩擦磨损试验机测量微弧氧化涂层的摩擦因数。

2 实验结果与讨论

图 1 给出了电解液中掺杂 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 条件下镁合金微弧氧化涂层的 XRD 图谱。在 4 种不同比值掺杂 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 条件下,镁合金微弧氧化涂层的相组成相似,主要由 MgSiO₄、MgO 和 MgSiO₃ 等晶相组成。微弧氧化处理后,镁合金涂层表面形成了 MgO、MgSiO₃ 和 MgSiO₄ 等晶相。此外,Mg 的衍射峰仍能够被检测到,这说明在微弧氧化电解液参数条件下所形成的微弧氧化涂层的厚度相对较薄。虽然在电解液中掺杂微量 La(NO₃)₃ 和 Er(NO₃)₃,但在微弧氧化涂层的 XRD 图谱中没有检测到。

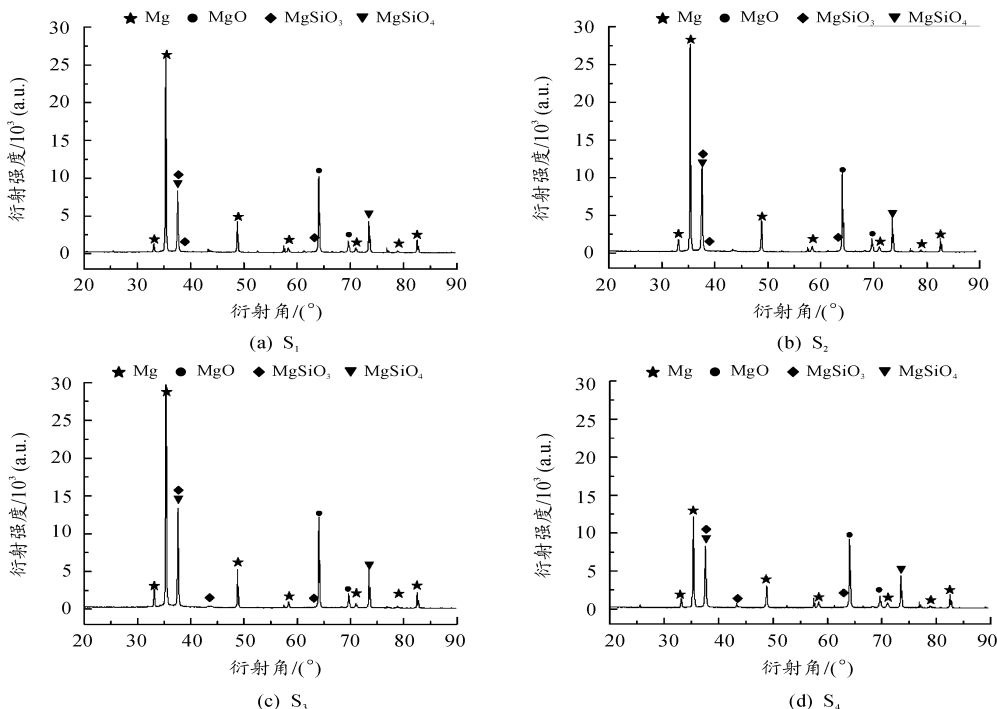


图 1 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 掺杂的镁合金微弧氧化涂层的 XRD 图谱

图2所示为微弧氧化电解液中不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值下镁合金微弧氧化涂层的金相组织。在添加稀土盐后微弧氧化涂层的表面形成较为致密涂层,基体未发现裸露,覆盖较好。即使变化了微弧氧化电解液中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的掺杂比值,但掺杂的稀土盐总含量较低,对主盐溶液的影响作用较小,因此对涂层表面的宏观形貌影响不大。

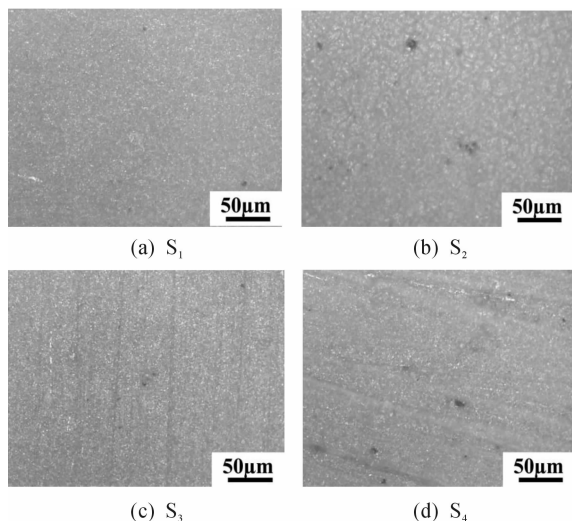


图2 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值下镁合金微弧氧化涂层的金相组织

图3所示为电解液中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值为1:4条件下镁合金微弧氧化涂层的扫描电镜图像。在涂层表面所形成的微孔较多,并且分布不规则,孔洞不相连,微孔直径在亚微米范围内。与未掺杂稀土盐的微弧氧化样品 S_0 相比,掺杂稀土盐的微弧氧化样品的表面非晶化现象严重,这与引入稀土盐后电解液的导电能力降低有关。

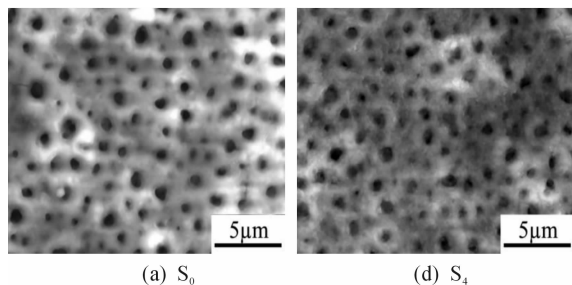


图3 S_4 样品镁合金微弧氧化涂层的扫描电镜图像

图4所示为电解液中不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值下镁合金微弧氧化涂层的显微硬度压痕。随着电解液中 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值增加,镁合金微弧氧化涂层

的显微硬度压痕变浅,这说明提高硅酸钠电解液中 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的掺杂比值,有利于提高其显微硬度,但增加幅度不明显。利用显微硬度公式计算镁合金微弧氧化涂层的显微硬度, $S_1 \sim S_4$ 样品的显微硬度分别为716HV、784HV、825HV和838HV。与镁合金原始材料(HV约为380HV)相比,稀土盐掺杂获得的微弧氧化涂层的显微硬度增加幅度在188%~220%之间。在电解液中掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 稀土盐,能够提高其表面的显微硬度,但考虑到引入稀土的含量较低,其掺杂量对微弧氧化涂层显微硬度的影响作用不明显。

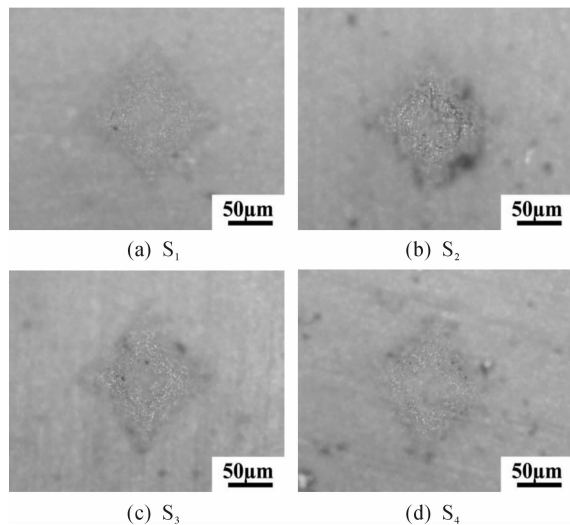


图4 不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值下镁合金微弧氧化涂层的显微硬度压痕

图5为电解液中不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值下镁合金微弧氧化涂层的三维形貌图。由图可知,其表面形貌较为平缓,粗糙度变化不大。运用激光共聚焦显微镜附带的测试软件,计算 $S_1 \sim S_4$ 样品的表面粗糙度,选取四个不同点的区域,测试面积为 $128 \mu\text{m} \times 128 \mu\text{m}$ 。 S_1, S_2, S_3 和 S_4 样品的表面粗糙度 SRa 分别为 $5.18 \mu\text{m}$ 、 $6.95 \mu\text{m}$ 、 $7.94 \mu\text{m}$ 和 $9.45 \mu\text{m}$ 。 $S_1 \sim S_4$ 样品的表面粗糙度在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。而 S_4 中出现的沟犁状的痕迹是由于材料制样时的加工痕迹所导致。

图6为不同 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值下镁合金微弧氧化涂层的摩擦因数测试结果。当电解液中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 加入量低于1%时(如 S_1 和 S_2 试样),TC4微弧氧化涂层摩擦因数较低,在 $0.6 \sim 0.7$,耐磨性较好。当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 加入量高于1%时(如 S_3 和 S_4 试样),TC4微弧氧化涂层摩擦因数有所升高,达到 $0.7 \sim 0.85$,其耐磨性有所降低。在摩擦试验中,TC4微弧氧化涂层表面形成的涂层部分脱落,在涂层和对偶之间形成硬颗粒磨损,导致摩擦因数升高。

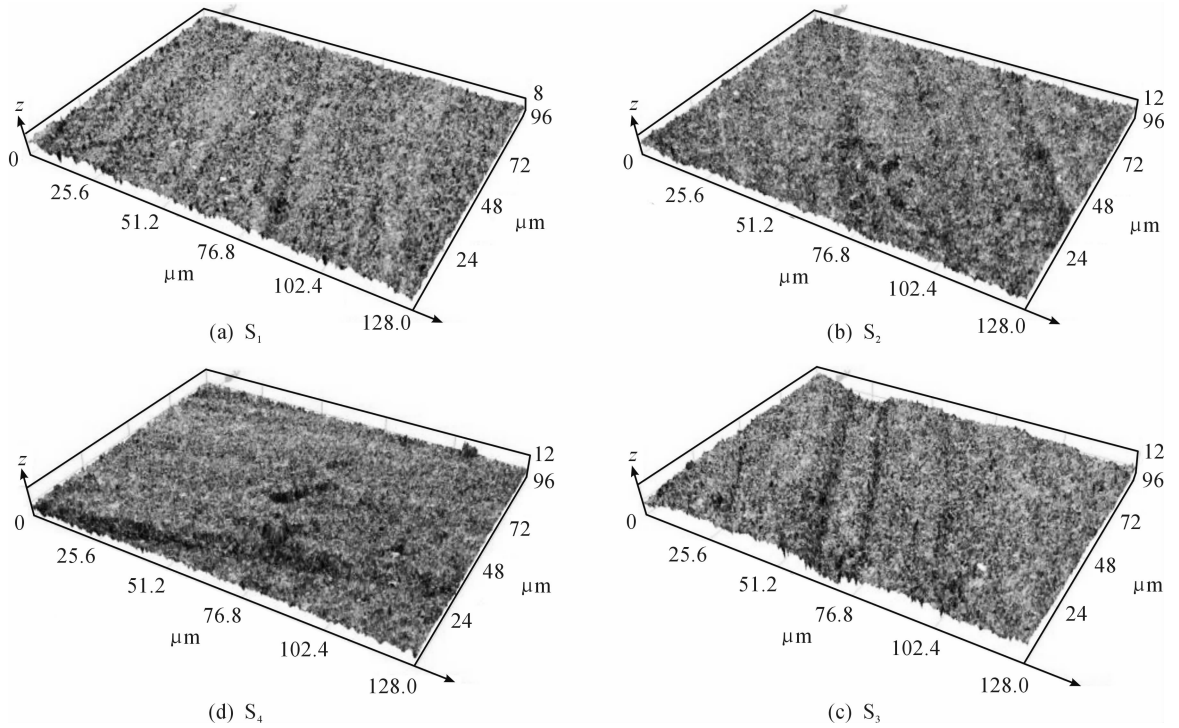
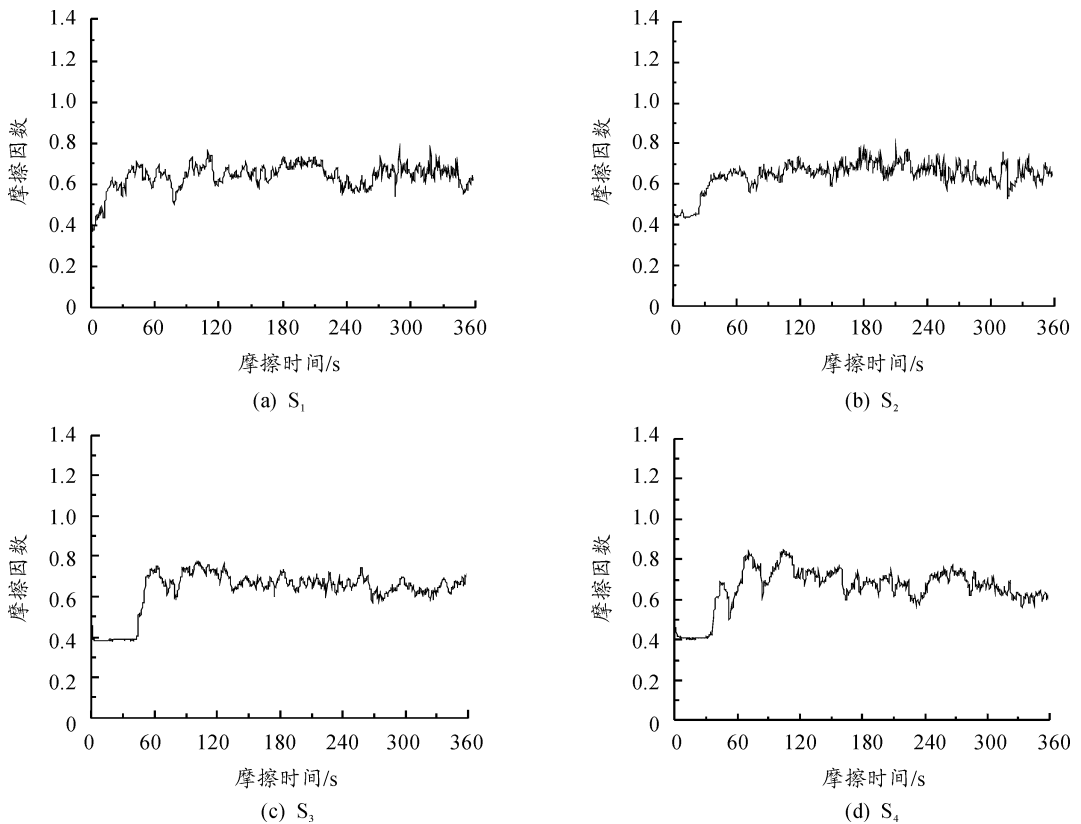
图5 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 掺杂的镁合金 MAO 涂层的三维形貌图图6 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 掺杂的镁合金微弧氧化涂层的摩擦因数测试结果

图7给出了 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂下镁合金微弧氧化涂层的摩擦划痕形貌,其中(a)和(b)分别代表样品 S_1 和样品 S_4 的摩擦划痕。对比可知,样品 S_4 的摩擦划痕比样品 S_1 的痕迹宽,这说明增加电解液中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的掺杂量,导致涂层耐磨性略有降低。

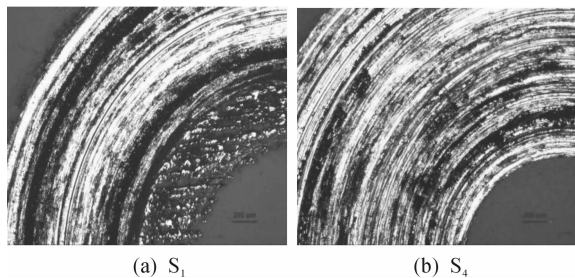


图7 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂下镁合金微弧氧化涂层的摩擦划痕形貌

4 结论

在微弧氧化电解液 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂情况下获得的镁合金涂层主要由 MgO 、 MgSiO_3 和 MgSiO_4 等晶相组成,未检测到添加La和Er等产物的痕迹。 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂对镁合金涂层表面形貌和粗糙度的影响不大。但不同掺杂量下的镁合金涂层,其表面粗糙度在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。增加电解液中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比值,镁合金微弧氧化涂层摩擦因数略有升高。

参考文献:

[1] ZBERG B, UGGOWITZER P J, LOEFFLER J F. MgZnCa

glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(11): 887-891.

[2] 徐丽萍, 张二林, 杨柯. 医用镁合金表面磷化处理及生物腐蚀性能[J]. *电镀与精饰*, 2012, 34(6): 37-38.

[3] SONG Yang, ZHANG Shaoxiang, LI Jianan, et al. Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010(6): 1736-1742.

[4] SONG Y W, SHAN D Y, HAN E H. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for bio-material application [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 3276-3279.

[5] ZANG E L, XU L P, YANG K. Formation by ion plating of Ti-coating on pure Mg for biomedical applications [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(5): 523-527.

[6] YANG Jingxin, CUI Fuzhai. In Seop. Lee, Xiumei Wang. Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010(7): 45.

[7] CHEN Jun, ZENG Rongchang, HUANG Weijiu, et al. Characterization and wear resistance of macro-arc oxidation coating on magnesium alloy AZ91 in simulated body fluids [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008(18): 361-364.

(责任编辑 杨继森)

(上接第158页)

参考文献:

[1] WANG C L, YOON K. *Multiple Attribute Decision Making, Methods and Applications* [M]. New York: Springer-Verlag, 1981.

[2] 邓聚龙. 灰预测与灰决策[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002. 9.

[3] 王乐, 郑颖人, 辛建平, 等. 土体材料极限应变影响因素的敏感性灰关联分析[J]. *兵器装备工程学报*, 2017(10): 175-180.

[4] 杨建辉, 黄涛. 基于灰色关联分析的犹豫模糊多属性决策研究[J]. *河南科学*, 2015(9): 1493-1499.

[5] 汪应洛. 系统工程[M]. 4版, 北京: 机械工业出版社, 2008.

[6] 杨春周, 滕克难, 程月波. 作战效能评估指标权重的确定[J]. *计算机仿真*, 2008, 25(10): 5-7.

[6] 王学民. 应用多元分析[M]. 上海: 财经大学出版社, 2004.

[7] 高惠璇. 应用多元统计分析[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005.

[8] 秦寿康. 综合评价原理与应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003.

[9] 张仕新, 刘义乐, 陈杰翔. 基于威布尔比例故障率模型的装备检测间隔期多属性模糊决策方法[J]. *装甲兵工程学院院报*, 2012, 26(2): 20-23.

[10] 孙凯, 袁培贤, 张耀辉, 等. 状态维修中的评估预测技术研究与展望[J]. *质量与可靠性*, 2009(5): 12-15.

(责任编辑 唐定国)