

Mg₃Sb₂ 含量对 Al-Mg₃Sb₂ 复相涂层耐磨性的影响

韩婷婷, 龙威, 周小平

(湖北工业大学 材料与化学工程学院, 武汉 430068)

摘要: **目的** 研究 Mg₃Sb₂ 含量对 Al-Mg₃Sb₂ 复相涂层的组织、硬度和摩擦学性能的影响, 对比分析 AZ31B 镁合金基体、纯 Al 涂层和添加不同含量的 Mg₃Sb₂ 之后涂层性能的差异。 **方法** 通过火焰喷涂技术在 AZ31B 镁合金表面制备了 Al-Mg₃Sb₂ 复相涂层。利用扫描电镜 (SEM) 观察了涂层的截面形貌, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析了涂层的物相组成。通过显微硬度计测试了 AZ31B 和涂层的硬度, 通过摩擦磨损试验机测试了 AZ31B 和涂层的摩擦学性能, 并通过超景深三维显微镜测试了试样的磨痕宽度、深度及磨损体积。 **结果** 经火焰喷涂后可得到组织致密的复相涂层, 涂层中的物相主要为 Mg₃Sb₂ 和 Al。涂层的平均硬度随 Mg₃Sb₂ 含量的增加而增加, 最高可达 334.2HV_{0.025}, 是 AZ31B 的 4.14 倍。摩擦磨损试验中, 涂层的摩擦系数随着 Mg₃Sb₂ 含量的增加而减小, 但都大于 AZ31B 的摩擦系数; 涂层的磨损率随着 Mg₃Sb₂ 含量的增加而减小, 60%Mg₃Sb₂ 和 80%Mg₃Sb₂ 涂层的磨损率小于 AZ31B 的磨损率, 其他涂层的磨损率大于 AZ31B 的磨损率, 80%Mg₃Sb₂ 涂层的耐磨性最好, 比 AZ31B 下降了 63.26%。随着 Mg₃Sb₂ 含量的增加, Al-Mg₃Sb₂ 复相涂层的磨痕表面犁沟逐渐变浅并消失。 **结论** Mg₃Sb₂ 的加入可以提高涂层的硬度, 随着其含量的增加, 涂层的耐磨性逐渐提高。

关键词: AZ31B 镁合金; Al-Mg₃Sb₂ 复相涂层; Mg₃Sb₂ 含量; 耐磨性

中图分类号: TG174.44; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0083-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.014

Effect of Mg₃Sb₂ Content on Wear Resistance of Al-Mg₃Sb₂ Composite Coatings

HAN Ting-ting, LONG Wei, ZHOU Xiao-ping

(School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of Mg₃Sb₂ on microstructure, hardness and tribological properties of Al-Mg₃Sb₂ composite coatings and compare differences in properties of AZ31B magnesium alloy substrate, pure Al coating and coatings doped with different content of Mg₃Sb₂. The Al-Mg₃Sb₂ composite coatings were prepared on the surface of magnesium alloy AZ31B by flame spraying. Cross sectional morphology of the coatings were observed with SEM. Phase composition of the coatings was analyzed with XRD. Microhardness of AZ31B and the coatings was tested with microhardness tester. Tribological properties of AZ31B and the coatings were measured with friction-wear tester. And width, depth and wear volume of grinding

收稿日期: 2017-07-17; 修订日期: 2017-09-24

Received: 2017-07-17; Revised: 2017-09-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51171062)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51171062)

作者简介: 韩婷婷 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面工程。

Biography: HAN Ting-ting (1991—), Female, Master graduate student, Research focus: metal surface engineering.

通讯作者: 周小平 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: ZHOU Xiao-ping (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: materials surface engineering.

cracks were measured with ultra deep field 3D microscope. Dense composite coatings could be obtained by flame spraying, and phases in the coatings were mainly Mg_3Sb_2 and Al. Average microhardnesses of the coatings increased with the increase of Mg_3Sb_2 content, which was up to $334.2\text{HV}_{0.025}$, which was 4.14 times that of AZ31B. In the friction-wear test, friction coefficient of the coatings decreased with the increase of Mg_3Sb_2 content, which was greater than that of AZ31B. Wear rate of the coatings decreased with the increase of Mg_3Sb_2 content. Wear rates of 60% Mg_3Sb_2 and 80% Mg_3Sb_2 coatings were less than that of AZ31B, wear rates of other coatings were more than that of AZ31B. Compared with AZ31B, wear rate of the 80% Mg_3Sb_2 coating decreased by 63.26%. With the increase of Mg_3Sb_2 content, worn surface furrows on the Al- Mg_3Sb_2 composite coating become shallow and disappeared gradually. The addition of Mg_3Sb_2 can improve hardness of the coatings, and wear resistance of the coatings increases gradually with the increase of Mg_3Sb_2 content.

KEY WORDS: AZ31B magnesium alloy; Al- Mg_3Sb_2 composite coatings; Mg_3Sb_2 content; wear resistance

近年来,随着现代交通工具特别是汽车的发展以及汽车排放法规的日趋严格,汽车轻量化的研究已成为研究的重点,而镁合金以其密度低,比强度、比刚度和比弹性量高,良好的减震抗冲击和可回收利用等特点,成为汽车轻量化研究的首选材料,但由于镁合金本身的质地较软,耐磨性也很差^[1-2],因此很少应用在具有摩擦磨损的工况条件下,如汽车发动机、制动装置等部件。因此,提高镁合金的耐磨性能,扩大其在汽车工业中的应用范围,是镁合金材料研究的重要方向。

目前,在镁合金表面制备的耐磨涂层多为金属基陶瓷复合涂层。İlhan Çelik 等^[3]通过等离子喷涂技术在镁合金表面制备了 Al_2O_3 - TiO_2 涂层,涂层的耐磨性优于镁合金基体。陈杰等^[4]通过冷喷涂技术在镁合金表面制备了纳米级的 WC-17Co 涂层,涂层的耐磨性较基体提高了 3 个数量级。孟君晟等^[5]通过氩弧熔覆技术在镁合金表面制备了 10%SiC+Al-Si 复合涂层,涂层的相对耐磨性较基体提高了近 5 倍。Zheng B J 等^[6]通过激光熔覆在镁合金表面制备了 Al+SiC 涂层,涂层的耐磨性高于基体。王丹等^[7]在镁合金表面制备了不同成分的 Al-AlB₁₂-Al₂O₃ 涂层,随着 (AlB₁₂+Al₂O₃) 含量的提高,涂层的耐磨性增强。Carcel B 等^[8]在镁合金表面通过激光熔覆制备了 Al-Si 涂层,涂层的耐磨性高于基体。总结发现,在镁合金表面制备的耐磨涂层可有效提高基体的耐磨性,但涂层制备工艺较复杂,因为陶瓷材料与镁合金组织的结构差异性较大,所以通过一般的喷涂工艺较难完成涂层的制备。而 Mg_3Sb_2 是一种金属间化合物,其性能介于金属和陶瓷之间,被誉为半陶瓷材料^[9],其熔点为 1245 ℃,还具有良好的延展性^[10]和高硬度等性能,可作为热喷涂涂层材料,而且对于低熔点的镁合金来说,采用对喷涂基体影响较小的热喷涂技术是可行的,是一条具有发展潜力的途径。

文中以自制的 Mg_3Sb_2 金属间化合物粉末^[11]和商用 Al 粉为喷涂原料来制备不同 Mg_3Sb_2 含量的

Al- Mg_3Sb_2 复相涂层,其中 Mg_3Sb_2 的质量分数可达到 80%,并对其组织、硬度和耐磨性进行研究。

1 试验

1.1 涂层的制备

首先配制不同成分的粉料,按 Mg_3Sb_2 粉末质量分数分别为 0%、20%、40%、60%、80% (质量分数) 进行配制,再用 7% (质量分数) 的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液将混合粉末进行团聚处理,待其呈胶泥状后放在室内自然风干,再将团聚粉末进行机械破碎后过筛,最后得到喷涂用粉末,粒度为 100~200 目。

试验基材为 AZ31B 镁合金,试样尺寸为 26 mm×26 mm×7 mm。喷涂前先对 AZ31B 镁合金基体进行打磨,再喷砂粗化,以提高涂层与基体的结合能力。同时将自制的喷涂用粉末放置在干燥箱中干燥,以增加粉体的流动性,然后使用 YYP-4 型喷枪进行 Al- Mg_3Sb_2 复相涂层的制备,在喷涂过程中控制氧压为 0.5~0.6 MPa,乙炔压力为 1.1~1.2 MPa,喷涂距离为 150~200 mm,喷涂角度为 80°~90°,之后对涂层进行冷压处理 (提高涂层致密性),压力为 10 MPa。

1.2 涂层表征与性能测试

采用 SU8010 型扫描电镜对涂层截面形貌进行观察。采用 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析,测试时,扫描角度为 10°~80°,扫描速率为 2 (°)/min。采用 THVS-1MDX-AXY 型半自动显微维氏硬度计分别测试 AZ31B 和涂层的硬度,载荷为 0.245 N,加载时间为 20 s,在涂层区域随机选取 10 个点进行测试并取平均值。

采用 MFT-R4000 型高速往复摩擦磨损试验仪对 AZ31B 和涂层试样的摩擦学性能进行考察,测试时采用直径为 6 mm 的 ZrO_2 磨球作为上试样,AZ31B 及涂层作为下试样进行摩擦磨损试验,恒定负载为 15 N,滑动频率为 2 Hz,滑动行程为 5 mm,加载时

间为 15 min, 之后对 AZ31B 和涂层的磨痕形貌进行观察, 并采用 OLYMPUS-DSX510 型超景深三维显微镜进行磨痕分析, 并计算相应的体积磨损率。

2 结果及分析

2.1 涂层微观形貌与成分

图 1 是 AZ31B 经火焰喷涂不同成分的 Al- Mg_3Sb_2 后试样的截面形貌。从图 1 可以看出, 涂层非常致密, 组织缺陷较少, 与基体的结合较好, 在涂层与基体结合处, 基体均发生了不同程度的熔化。这是因为当喷涂粒子中低熔点的 Al 较多时, 在粒子与 AZ31B 表面撞击的过程中会发生较多的热量传递和能量转换, 使基材发生了部分熔化。图 2 为喷涂后不同成分涂层的

XRD 图谱, 可以看出, 涂层主要含有 Mg_3Sb_2 和 Al 相。

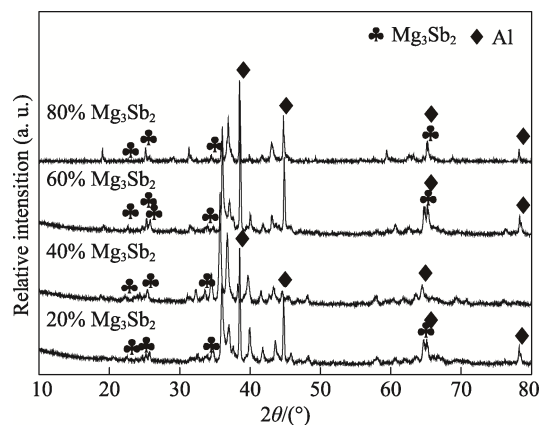


图 2 不同成分的 Al- Mg_3Sb_2 涂层 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of heterogeneous Al- Mg_3Sb_2 coatings

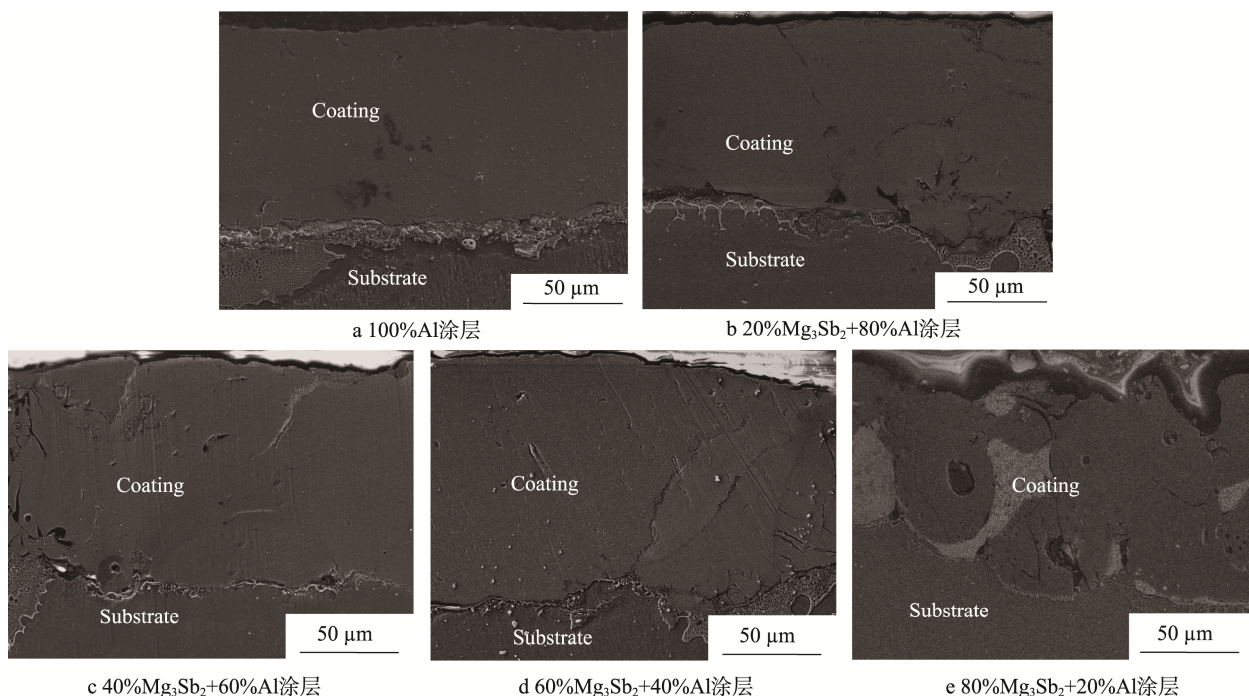


图 1 不同成分的 Al- Mg_3Sb_2 涂层截面形貌

Fig.1 Cross sectional morphology of heterogeneous coatings: a) 100%Al-coating, b) (20%Mg₃Sb₂+80%Al)-coating, c) (40%Mg₃Sb₂+60%Al)-coating, d) (60%Mg₃Sb₂+40%Al)-coating, e) (80%Mg₃Sb₂+20%Al)-coating

2.2 涂层硬度

图 3 为不同成分涂层的平均显微硬度柱状图。由图 3 可知, Al- Mg_3Sb_2 复相涂层的显微硬度均大于 AZ31B 和纯 Al 涂层的显微硬度, 而且 Al- Mg_3Sb_2 复相涂层的显微硬度随 Mg_3Sb_2 含量的增加而逐渐增大, 其中 20%Mg₃Sb₂、40%Mg₃Sb₂、60%Mg₃Sb₂ 成分的涂层, 其平均显微硬度增幅较小, 而 80%Mg₃Sb₂ 涂层中的主要成分为硬质相 Mg_3Sb_2 , 因此其平均显微硬度增幅较大, 达到 334.2 HV_{0.025}, 是纯 Al 涂层的 6.79 倍, 是 AZ31B 的 4.14 倍。

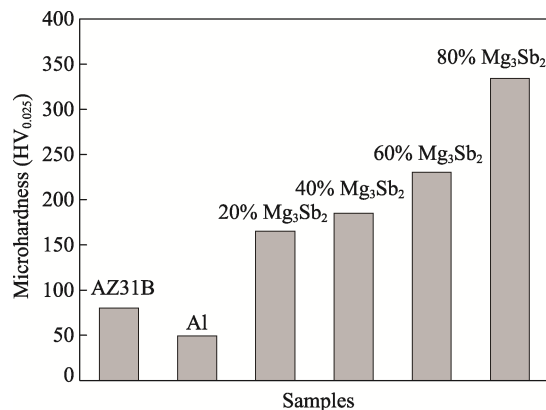


图 3 AZ31B 和涂层的显微硬度
Fig.3 Microhardnesses of AZ31B and coatings

2.3 摩擦磨损性能

图 4 为 AZ31B 和不同成分涂层的摩擦系数随时间的变化曲线。由图 4 可知,涂层的摩擦系数变化规律相似:在摩擦试验开始后迅速进入磨合期,摩擦力增大,并出现波动,而波动范围随 Mg_3Sb_2 含量的增加而变小,然后摩擦系数很快趋于平稳,当 Mg_3Sb_2 的含量为 80% 时,涂层的平均摩擦系数最小,为 0.286,比纯 Al 涂层降低了约 71.49%。而 AZ31B 镁合金的平均摩擦系数为 0.236,小于涂层的摩擦系数,这是由于镁合金硬度较小,在摩擦过程中容易发生变形和剪切。

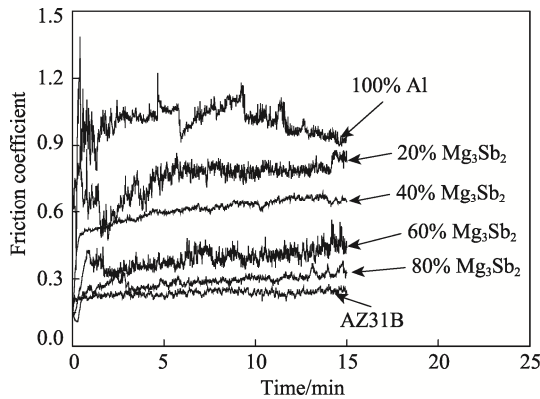


图 4 AZ31B 和涂层的摩擦系数
Fig.4 Friction coefficients of AZ31B and coatings

图 5 为通过超景深三维显微镜测得的 AZ31B 和涂层磨痕的磨痕截面轮廓。由图可知,纯 Al 涂层的边缘突出很大一部分,说明在磨损过程中发生了较大的塑性变形, AZ31B 和 Al- Mg_3Sb_2 复相涂层的磨痕

深度都小于纯 Al 涂层,涂层的磨痕深度随着 Mg_3Sb_2 含量的增加而变浅, AZ31B 的磨痕深度介于 40% Mg_3Sb_2 和 60% Mg_3Sb_2 之间。

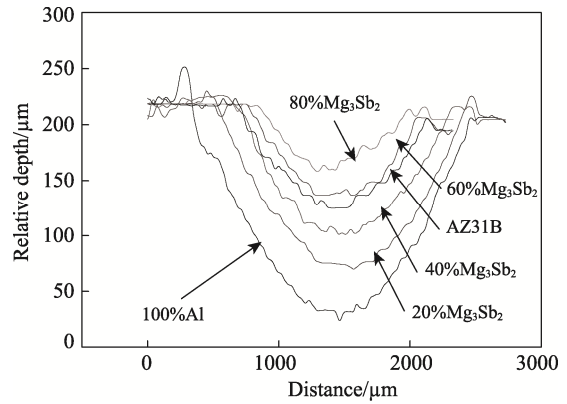


图 5 AZ31B 和涂层的磨痕截面轮廓
Fig.5 Section profile of grinding cracks on AZ31B and coatings

表 1 为 AZ31B 和涂层的磨损体积及磨损率。磨损率 W 可根据经典磨损方程^[12] $W=V/(S \times F)$ 计算获得,其中, S 是滑动行程 (m), F 是加载的垂直力 (N), V 是磨损体积 (mm^3), V 通过超景深三维显微镜测试获得。由表 1 可知,涂层的磨损率随着 Mg_3Sb_2 含量的增加而减小, 80% Mg_3Sb_2 涂层的磨损率为 $1.87 \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,比纯 Al 涂层下降了 89.13%,比 AZ31B 下降了 63.26%。从涂层的摩擦系数和磨损率两方面来说,涂层中硬质相 Mg_3Sb_2 的增多使涂层的硬度逐渐提高,良好的硬度可以有效降低材料的变形和开裂,从而使涂层的摩擦系数和磨损率逐渐降低。

表 1 AZ31B 和涂层在不同条件下的磨损体积和磨损率
Tab.1 Wear volume and wear rate of AZ31B and coatings under different conditions

Test items	AZ31B	100% Al	20% Mg_3Sb_2	40% Mg_3Sb_2	60% Mg_3Sb_2	80% Mg_3Sb_2
$V/(\times 10^{-8} \mu\text{m}^3)$	3.82	12.88	7.98	5.03	3.57	1.40
$W/(\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	5.09	17.20	10.64	6.71	4.76	1.87

图 6 为 AZ31B 和涂层的磨痕形貌。由图 6 可以看出,纯 Al 涂层由于硬度较小,磨痕表面呈现明显的塑性变形和犁沟,因此产生较严重的磨损。AZ31B 的硬度比纯 Al 涂层的高,因此其磨痕表面的犁沟较浅。20% Mg_3Sb_2 和 40% Mg_3Sb_2 涂层的硬度虽然比 AZ31B 镁合金的高,但磨痕表面也出现类似的塑性变形和犁沟,而且磨损比 AZ31B 要严重,主要是因为 20% Mg_3Sb_2 和 40% Mg_3Sb_2 涂层中的 Al 含量较多,在摩擦过程中容易发生氧化,产生较多较硬的 Al_2O_3 ,并与脱落的增强相 Mg_3Sb_2 一起,在两摩擦面之间以第三体的形式参与磨损,因此磨损较严重。40% Mg_3Sb_2 涂

层的磨痕中间表现为典型的磨粒磨损,但边缘部分出现明显的支撑层,附着在磨痕表面,因此其磨损体积和 AZ31B 相差不大。60% Mg_3Sb_2 涂层的磨痕表面存在少量剥落坑,产生剥落的地方较疏松,这是由于涂层中的 Mg_3Sb_2 较多,可能造成涂层的组织不均匀,在 Mg_3Sb_2 较多的地方,增强颗粒不仅承受挤压和犁划作用,同时还受到切向载荷的作用,使增强颗粒从较疏松的地方滚动出来。80% Mg_3Sb_2 涂层的磨痕表面出现大面积的剥落现象,但是,涂层剥落的深度较浅,只是表面一层,这是由于涂层硬度较高,只是使涂层表面的一层剥落,因此磨损率最小。

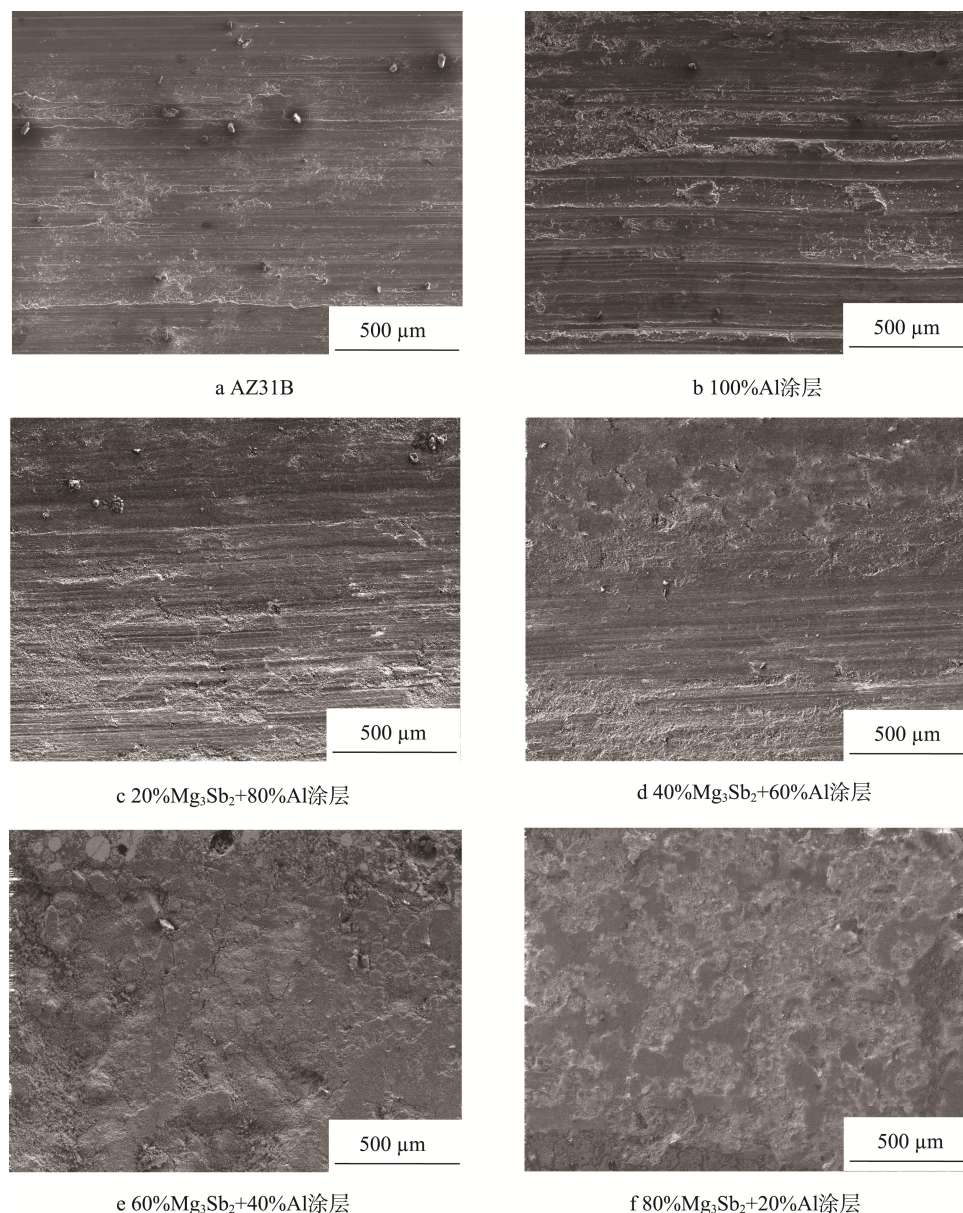


图 6 AZ31B 和涂层的磨痕形貌

Fig.6 Morphologies of grinding cracks on AZ31B and coatings: a) AZ31B, b) 100%Al-coating, c) 20% Mg_3Sb_2 +80%Al-coating, d) 40% Mg_3Sb_2 +60%Al-coating, e) 60% Mg_3Sb_2 +40%Al-coating, f) 80% Mg_3Sb_2 +20%Al-coating

3 结论

1) $\text{Al-Mg}_3\text{Sb}_2$ 复相涂层的平均显微硬度均大于纯 Al 涂层和 AZ31B 镁合金的显微硬度, 并随 Mg_3Sb_2 含量的增多而增大, 80% Mg_3Sb_2 涂层的平均显微硬度达到 $334.2\text{HV}_{0.025}$, 是纯 Al 涂层的 6.79 倍, 是 AZ31B 的 4.14 倍。

2) $\text{Al-Mg}_3\text{Sb}_2$ 复相涂层的摩擦系数随 Mg_3Sb_2 含量的增多而降低, 80% Mg_3Sb_2 涂层的摩擦系数比纯 Al 涂层降低了约 71.49%, 复相涂层的摩擦系数都高于 AZ31B, 80% Mg_3Sb_2 涂层的摩擦系数与 AZ31B 相差不多。

3) $\text{Al-Mg}_3\text{Sb}_2$ 复相涂层的磨损率随 Mg_3Sb_2 含量

的增多而降低, 80% Mg_3Sb_2 涂层的磨损率比纯 Al 涂层下降了 89.13%, 比 AZ31B 下降了 63.26 %。

4) 随着 Mg_3Sb_2 含量的增加, $\text{Al-Mg}_3\text{Sb}_2$ 复相涂层的磨痕表面犁沟逐渐变浅并消失, 80% Mg_3Sb_2 涂层的磨痕表面剥落面积增大, 但剥落的只是涂层表面一层, 因此其磨损率仍是最小的。

参考文献:

- [1] 王福会, 杜克勤, 张伟. 镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2): 29-34.
WANG Fu-hui, DU Ke-qin, ZHANG Wei. Progress in Research of Corrosion and Protection of Magnesium Alloys[J]. Materials China, 2011, 30(2): 29-34.

- [2] 陈长军, 张敏, 张诗昌, 等. 镁合金表面耐磨涂层研究进展[J]. 材料导报, 2009(S1): 493-495.
CHEN Chang-jun, ZHANG Min, ZHANG Shi-chang, et al. Research Progress in Wear Resistance Coating on Magnesium Alloy[J]. Materials Review, 2009(S1): 493-495.
- [3] İLHAN Ç. Structure and Surface Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Ceramic Coated AZ31 Magnesium Alloy[J]. Ceramics International, 2016, 42(12): 13659-13663.
- [4] 陈杰, 马冰, 刘光, 等. 镁合金表面冷喷涂纳米 WC-17Co 涂层及其性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 74-80.
CHEN Jie, MA Bing, LIU Guang, et al. Preparation and Properties of Cold Sprayed Nano WC-17Co Coating on Magnesium Alloy[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(3): 74-80.
- [5] 孟君晟, 齐兴权, 周志文, 等. 镁合金表面氩弧熔覆 Al-Si 基 SiC 复合涂层组织及耐磨性[J]. 黑龙江科技大学学报, 2015, 25(2): 196-200.
MENG Jun-sheng, QI Xing-quan, ZHOU Zhi-wen, et al. Microstructure and Wear Resistance of Magnesium Alloy by Argon Arc Cladding with Al-Si-based SiC Composite Coating[J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology, 2015, 25(2): 196-200.
- [6] ZHENG B J, CHEN X M, LIAN J S. Microstructure and Wear Property of Laser Cladding Al+SiC Powders on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 48: 526-532.
- [7] 王丹, 龙威, 周小平. AZ31B 镁合金 Al-AlB_{12} - Al_2O_3 涂层的耐蚀和耐磨性能[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(3): 149-153.
WANG Dan, LONG Wei, ZHOU Xiao-ping. Corrosion and Wear Resistance of Al-AlB_{12} - Al_2O_3 Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(3): 149-153.
- [8] CARCELA B, SAMPERDROA J, RUESCASB A, et al. Corrosion and Wear Resistance Improvement of Magnesium Alloys by Laser Cladding with Al-Si[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 353-363.
- [9] 吴建鹏, 朱振峰, 曹玉泉. 金属间化合物的研究现状与发展[J]. 热加工工艺, 2004(5): 41-43.
WU Jian-peng, ZHU Zhen-feng, CAO Yu-quan. Research Status and Development on Intermetallics Compounds[J]. Hot Working Technology, 2004(5): 41-43.
- [10] 余伟阳, 唐璧玉, 彭立明, 等. α - Mg_3Sb_2 的电子结构力学性能[J]. 物理学报, 2009(S1): 216-223.
YU Wei-yang, TANG Bi-yu, PENG Li-ming, et al. Electronic Structure and Mechanical Properties of α - Mg_3Sb_2 [J]. Acta Physica Sinica, 2009(S1): 216-223.
- [11] 韩婷婷, 龙威, 周小平. Mg_3Sb_2 金属间化合物的机械化学合成工艺[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(3): 41-48.
HAN Ting-ting, LONG Wei, ZHOU Xiao-ping. Mechanical and Chemical Synthesis Process of Mg_3Sb_2 Intermetallic Compound[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(3): 41-48.
- [12] 李方正, 王昆仑, 赵继凤, 等. Cr 基及其化合物过渡层对 TiCN 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 56-62.
LI Fang-zheng, WANG Kun-lun, ZHAO Ji-feng, et al. Effect of Interlayers Based on Cr and Its Compound on Properties of TiCN Coatings[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 56-62.