

超疏水结构对 AZ91D 镁合金 微摩擦磨损性能的影响

张倩倩^{1,2}, 漆雪莲¹, 张会臣¹

(1.大连海事大学, 辽宁 大连 116026; 2.大连大学, 辽宁 大连 116622)

摘 要: **目的** 研究微/纳米复合超疏水结构的摩擦磨损机制, 提高镁合金微摩擦磨损性能。**方法** 首先采用激光刻蚀获得微米结构, 然后表面涂覆 SiO₂ 纳米颗粒, 获得微/纳米复合结构, 最后涂覆低表面能物质获得超疏水表面。用接触角测量仪测量超疏水表面的静态接触角, 使用微摩擦磨损试验机分析超疏水表面的摩擦磨损性能, 使用扫描电子显微镜观察表面磨痕形貌。**结果** 当载荷为 1 N 时, 超疏水表面的摩擦系数约为 0.04, 基体表面约为 0.06。随着载荷的增加, 超疏水表面的摩擦系数逐渐与基体相近, 并逐渐超过基体。随着时间的增加, 超疏水表面的摩擦系数呈增加趋势, 由 0.04 逐渐增加到 0.08, 基体试样没有明显的上升趋势。相同条件下, 超疏水表面的磨痕宽度大于基体表面, 但磨痕宽度的增大趋势小于基体表面。**结论** 微/纳米复合结构超疏水表面的摩擦磨损过程不同于光滑基体。超疏水表面的磨损首先发生于微/纳米凸起结构, 之后发生于被微/纳米凸起填平的微米凹坑区, 然后发生于激光加工热影响区表面, 最后发生于镁合金基体。在所受载荷低于 1~3 N 时, 超疏水表面微凸起结构能延缓超疏水表面摩擦磨损的发生, 改善耐磨性能。

关键词: 镁合金; 超疏水; 微/纳米复合结构; 激光刻蚀; 耐磨性; 磨损机制

中图分类号: TG146; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0102-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.016

Effect of Superhydrophobic Structure on Microfriction and Wear Properties of AZ91D Magnesium Alloy

ZHANG Qian-qian^{1,2}, QI Xue-lian¹, ZHANG Hui-chen¹

(1.Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2.Dalian University, Dalian 116622, China)

ABSTRACT: The work aims to study the friction and wear mechanism of micro/nano composite superhydrophobic structures to improve the micro-friction and wear performance of magnesium alloys. Firstly, the micron structure was obtained by laser etching, then the surface was coated with SiO₂ nanoparticles to obtain the micro/nano composite structure, and finally the superhydrophobic surface was obtained by coating the low-energy surface materials. The static contact angles of superhydrophobic surface were measured by the contact angle meter, the friction and wear performance was analyzed by micro-friction and wear tester and the microstructures of surfaces were examined by SEM. When the load was 1 N, the friction coefficient of the superhydrophobic surface was about 0.04, and that on the surface of the matrix was about 0.06. As the load increased, the friction co-

收稿日期: 2018-07-13; 修订日期: 2018-09-20

Received: 2018-07-13; **Revised:** 2018-09-20

基金项目: 辽宁省教育厅一般项目 (L2015033); 大连海事大学船机修造工程交通运输行业重点实验室开放课题 (2017KF01)

Fund: Supported by the Liaoning province Department of Education (L2015033) and Open Subject of Ship Machine Repair Engineering Transportation Industry Key Laboratory of Dalian Maritime University (2017KF01)

作者简介: 张倩倩 (1981—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为镁合金成型及表面处理。邮箱: zqq2118@163.com

Biography: ZHANG Qian-qian (1981—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: magnesium alloy forming and surface treatment. E-mail: zqq2118@163.com

efficient of the superhydrophobic surface was close to that on the matrix and gradually exceeded that on the matrix. With the increase of time, the friction coefficient of the superhydrophobic surface increased from 0.04 to 0.08. However, there was no obvious rising trend of matrix samples. In the same conditions, the wear scar width of the superhydrophobic surface was greater than that of the matrix surface, but the increasing trend of the wear scar width was smaller than that of the matrix surface. The friction and wear process of micro/nano composite superhydrophobic surface is different from that of smooth matrix. The wear on the superhydrophobic surface first occurs on the micro/nano composite structure. After that, it appears in the micron pit area filled by the micro-nano/nanometer bump, then on the surface of the heat-affected zone of laser processing, and finally on the magnesium alloy matrix. When the load is lower than 1~3 N, the microconvex structure on the superhydrophobic surface can delay the occurrence of friction and improve the wear resistance.

KEY WORDS: magnesium alloy; superhydrophobic; micro/nano composite structure; laser etching; wear resistance; wear mechanism

镁合金以良好的综合性能被广泛应用于各个领域^[1,2], 当其作为运动部件承受摩擦时, 表面不可避免地会产生磨损, 影响其使用寿命, 因此摩擦磨损性能是衡量镁合金性能的一个重要指标^[3]。镁合金密度小、质量轻, 常用于一些微小受力元件, 例如镁合金作为生物医用材料植入人体内, 会受到不同方向和大小的力及冲击载荷, 在植入物与骨界面间存在摩擦磨损现象^[4]。

固体表面粗糙结构和低表面能物质对摩擦学性能具有重要的影响, 因此, 超疏水表面的摩擦磨损问题越来越受到关注^[5,6]。Shi 等^[7]在 AZ31 镁合金表面制备了 PPS-PTFE/SiO₂ 涂层, 该涂层显示超疏水性, 具有良好的耐蚀性和耐磨性能。Thieme 等^[8]利用阳极氧化法和化学气相沉积法在铝合金基体上制备出强耐磨性的超疏水表面。Jung 等^[9]发现在纳牛负载下, 疏水性高粗糙表面具有更低的摩擦系数。连峰等^[10]采用激光加工和纳米粒子涂覆, 在 Ti6Al4V 表面构建微纳结构, 形成的超疏水表面可显著提高其摩擦学性能。Wang 等^[11]通过化学蚀刻结合喷涂法制备的超疏水涂层的耐磨性比纯聚偏氟乙烯涂层和商用氟碳涂层高出约 5 倍。已有结果表明, 超疏水表面具有较好的耐磨性, 但固体表面超疏水结构和摩擦学性能之间的联系和影响尚缺少充分的研究^[12]。

本文对铸态 AZ91D 镁合金基体和经过超疏水表面处理的 AZ91D 试样进行摩擦磨损实验, 系统分析两种试样的摩擦磨损机理, 比较两者的异同, 为阐明超疏水镁合金的摩擦磨损行为提供借鉴。

1 试验

1.1 超疏水表面的制备

使用线切割机将 AZ91D 镁合金切割成 20 mm×20 mm×5 mm 的试样, 经打磨抛光后进行超声清洗。使用 HGL-LSY50F 型激光打标机构建表面微结构, 激光波长 1064 nm, 光斑直径 20 μm。采用点阵模式, 间距为 50 μm, 电流为 15 A。称取 50 mL 丙酮于烧杯

中, 滴加 5 mL 双酚 AE-44 环氧树脂和 1 mL 聚酰胺树脂搅拌均匀后, 滴加 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂, 配制成环氧树脂溶液。称取纳米 SiO₂ 颗粒, 溶解在无水乙醇中, 滴加偶联剂, 超声分散 3 h, 制得 15 g/L 的 SiO₂ 分散液。将 0.05 mL 1H,1H,2H,2H-全氟烷基三乙氧基硅烷 (PFO) 溶于 0.1 L 无水乙醇中, 搅拌后制得低表面能溶液。将环氧树脂溶液旋涂于激光加工后的试样表面, 室温下风干 (30 min)。向表面滴加 SiO₂ 分散液, 将试样置于 100 °C 干燥箱中干燥 3 h, 取出试样, 向表面滴加低表面能溶液, 之后置于 100 °C 干燥箱中干燥 5 h, 完成超疏水表面的构建。

1.2 性能测试及组织观察

采用 CETR UMT-2 型微摩擦磨损试验机测试试样的摩擦学特性, 实验温度为室温, 环境相对湿度为 40%~50%, 载荷分别为 1、3、5 N, 速度为 4 mm/s, 采用往复式滑动, 单向行程 6 mm, 摩擦偶件为直径 4 mm 的 Si₃N₄ 球 (表面硬度为 1200~1300 HV), 摩擦时间分别为 60、300、600、900 s。采用 Easy-Drop 型接触角测量仪测量 5 μL 去离子水在试样表面的静态接触角, 所有试样的平均静态接触角为 160.9°。表面形貌使用 ZWISS EVO-18 型扫描电子显微镜进行分析, 加速电压 10 kV。

2 结果及分析

2.1 载荷对摩擦磨损特性的影响

图 1 为载荷 1、3、5 N 时, 基体和超疏水试样的摩擦系数。由图可知, 当载荷为 1 N 时, 超疏水试样的摩擦系数变化平稳且数值低于基体试样; 当载荷增加到 3 N 时, 超疏水试样的摩擦系数迅速增至 0.06 左右, 与基体的摩擦系数相近; 当载荷增加到 5 N 时, 超疏水试样的初始摩擦系数大于基体试样, 之后逐渐减小, 稳态值与基体试样接近。

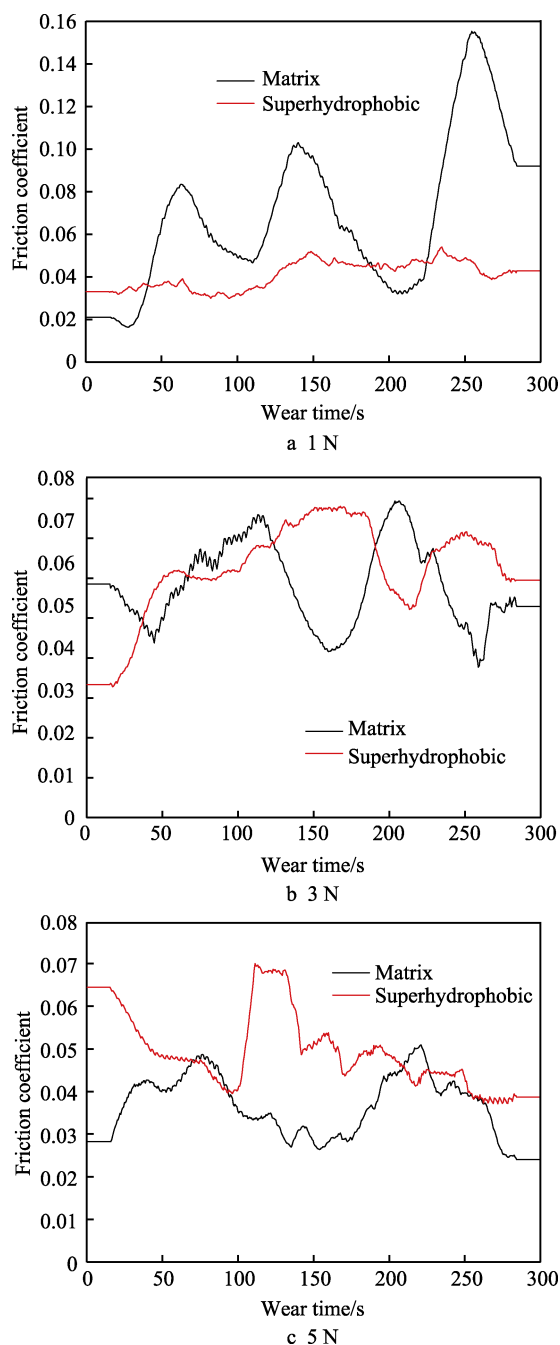


图1 基体和超疏水表面在不同载荷下的摩擦系数
Fig.1 Friction coefficient of matrix and superhydrophobic surface under different loads

根据 Bowden 等^[13]的摩擦理论, 摩擦力表示为:

$$F_f = \tau A_r \quad (1)$$

式(1)中: τ 为剪切强度; A_r 为实际接触面积。粗糙表面之间的摩擦力取决于实际接触面积, 接触面积越小, 摩擦力越小。

根据滑动摩擦力公式:

$$F = \mu N \quad (2)$$

式(2)中: μ 为滑动摩擦系数; N 为正压力。在正压力相同时, 摩擦力越小, 则所得摩擦系数越小。

超疏水表面是由纳米颗粒和微米突起组成的复合结构, 当载荷较小时, 摩擦副只与表面的纳米颗粒接触。与液滴和表面接触的情况相似, 纳米颗粒间为空气, 因此粗糙的表面形貌有利于减少摩擦副间实际的接触面积, 从而使超疏水试样的摩擦系数低于基体试样的摩擦系数。

另外, 表面之间的粘附力是影响表面间摩擦行为的另一要素, 根据 JKR 理论^[14], 接触半径为:

$$a = \left[\frac{R}{K} \left(P_0 + 3W_a \pi R + \sqrt{6W_a \pi R P_0 + (3W_a \pi R)^2} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

式(3)中: R 为当量半径; K 为有效弹性常数; P_0 为作用于两表面之间的外力; W_a 为表面之间的粘附功。

由公式(3)可知, 粘附功越大, 则表面之间的接触半径越大。由于超疏水表面的粘附力远远低于光滑表面, 表面微观形貌有利于降低表面之间的粘附力, 从而减少表面之间的摩擦力。研究发现, 在微观状态下, 摩擦界面粗糙峰的犁沟效应极其微弱, 因而能量耗散机制与宏观状态有明显的不同, 且粘附作用成为引起摩擦粘滑行为的主要因素^[15]。

图2和图3分别为超疏水和基体试样在不同载荷下与 Si_3N_4 球头对磨 300 s 后的磨痕表面形貌图。当摩擦载荷为 1 N 时, 超疏水表面磨痕较浅, 表面磨屑较少, 力作用于表面的微米突起上, 在摩擦热的作用下, 微突起发生塑性变形和断裂, 并在摩擦头 Si_3N_4 的拖曳下填满周围的凹坑, 只有少量的碎屑散布于摩擦试样表面, 如图 2a 所示。超疏水表面的凹坑部分被填充, 还有些微突起结构被保留。

载荷增大后, 超疏水试样表面出现沟槽, 并随载荷增加而加深加宽, 磨屑量增加, 体积增大。当载荷增加到 3 N, 新形成的表面在摩擦力的作用下发生磨损, 并且由于摩擦热的作用, 表面的硬度较低, 因此使磨损加剧。载荷达到 5 N 时, 表面的微米级粗糙结构已起不到减缓摩擦的作用, 在大的载荷作用下, 大量微米级突起直接从表面剥落, 表面出现了大面积的剥落, 导致剧烈摩擦。此时的摩擦磨损都发生在原超疏水试样的微突起部分, 尚未到达基体。

随着载荷的增加, 超疏水试样和基体试样的磨痕宽度 (见图 4) 都随之增加, 基体的磨痕宽度与载荷基本呈线性关系变化, 而超疏水试样的磨痕宽度在 1~3 N 时变化缓慢, 之后变化速率增大。超疏水试样的磨痕宽度均大于基体试样, 是由于超疏水试样接触的为微/纳米突起部分, 实际面积小, 因此会增大磨痕宽度。但后来由于磨损发生于填平区域和激光热影响区, 试样硬度提高, 使磨痕宽度增加率降低。可见, 微突起和表面硬化层的存在将延缓基体的磨损, 起到保护基体的作用。

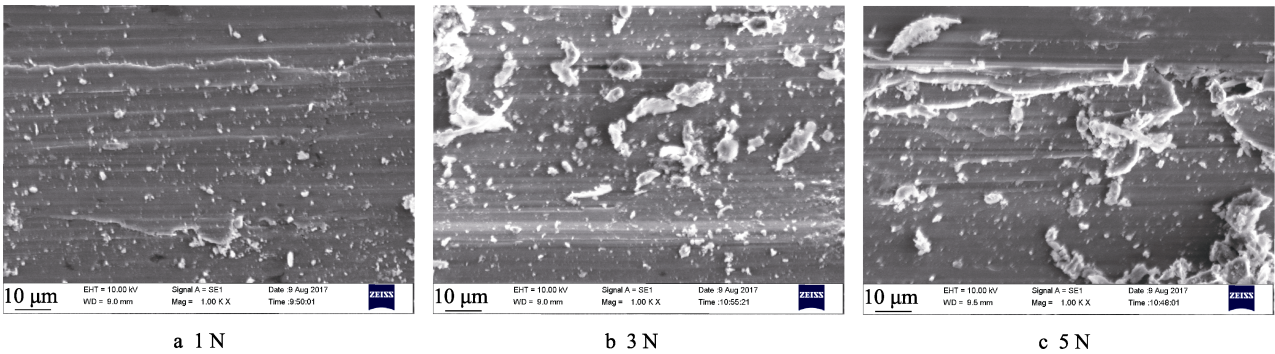


图 2 超疏水表面在不同载荷下的磨损形貌
Fig.2 Wear morphologies of superhydrophobic surface under different loads

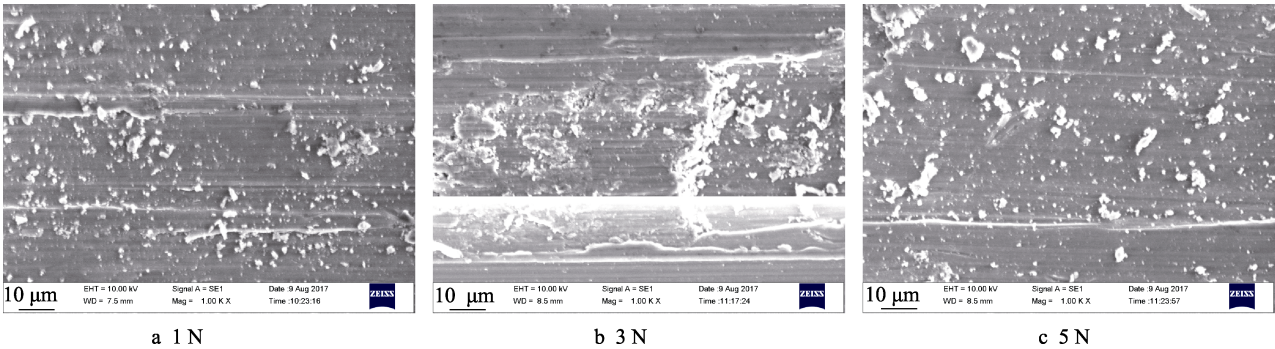


图 3 基体表面在不同载荷下的磨损形貌
Fig.3 Wear morphologies of matrix surface under different loads

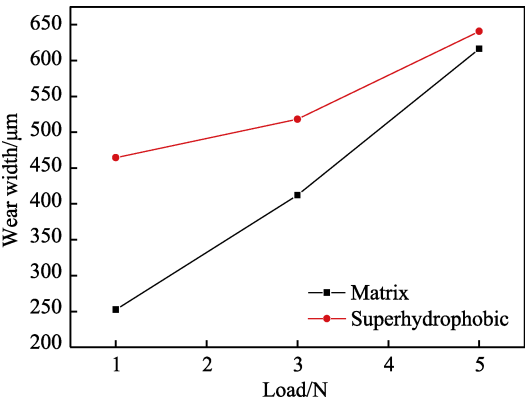


图 4 不同载荷下基体和超疏水表面磨痕宽度的变化曲线
Fig.4 Variation curve of wear width of matrix and superhydrophobic surface under different loads

2.2 时间对摩擦磨损特性的影响

图 5 为基体和超疏水试样在不同磨损时间后的摩擦系数图, 由图可见, 超疏水试样的摩擦系数随着时间的增加而逐渐呈上升趋势, 在 600 s 后达到稳定状态。基体试样的摩擦系数在初始时波动较大, 600 s 开始下降, 后趋于平稳。

图 6 和图 7 分别为超疏水和基体试样在 1 N 的载荷下经过不同时间的磨损表面形貌。由图 6 可见, 超疏水试样的磨痕深度逐渐增加, 由最初的平整表面逐渐产生细长的犁沟, 磨屑量增多。当磨损时间为 60 s 时, 超疏水表面凸起的微米级结构在 Si₃N₄ 球头的压

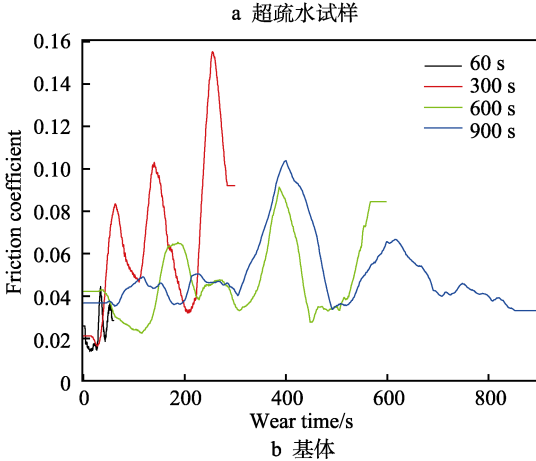
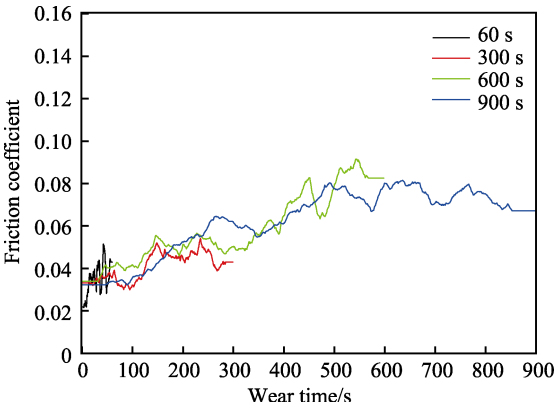


图 5 摩擦系数随时间的变化曲线
Fig.5 Variation curve of friction coefficient with time:
a) superhydrophobic sample, b) matrix

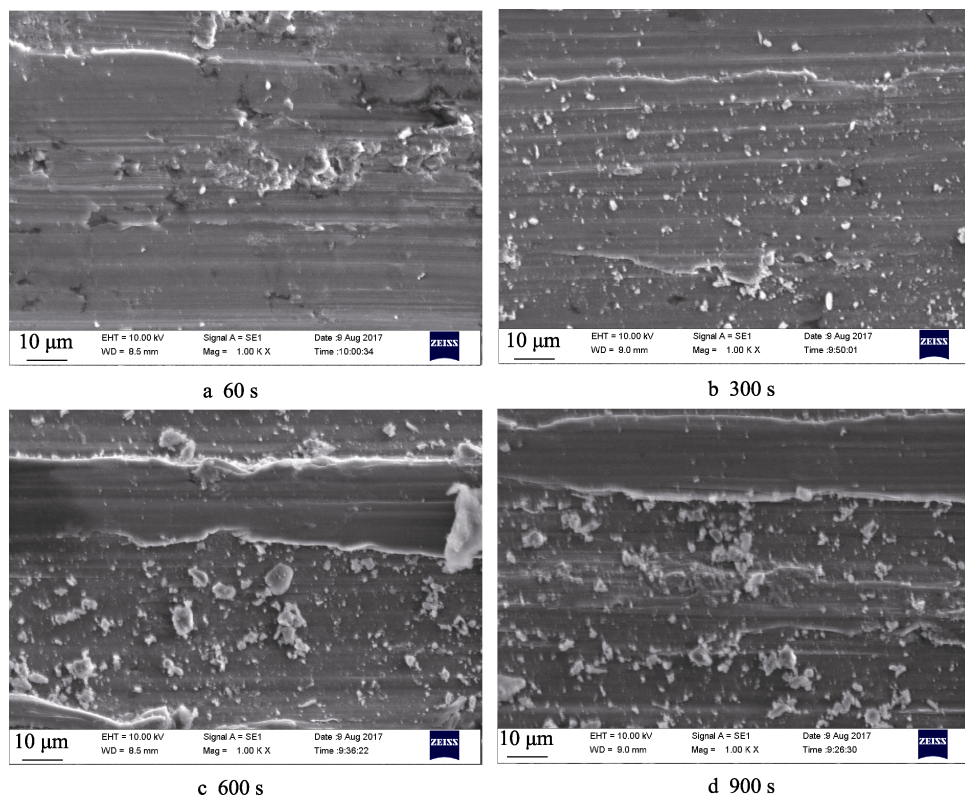


图6 超疏水表面在不同时间下的磨损形貌
Fig.6 Wear morphologies of superhydrophobic surface under different time

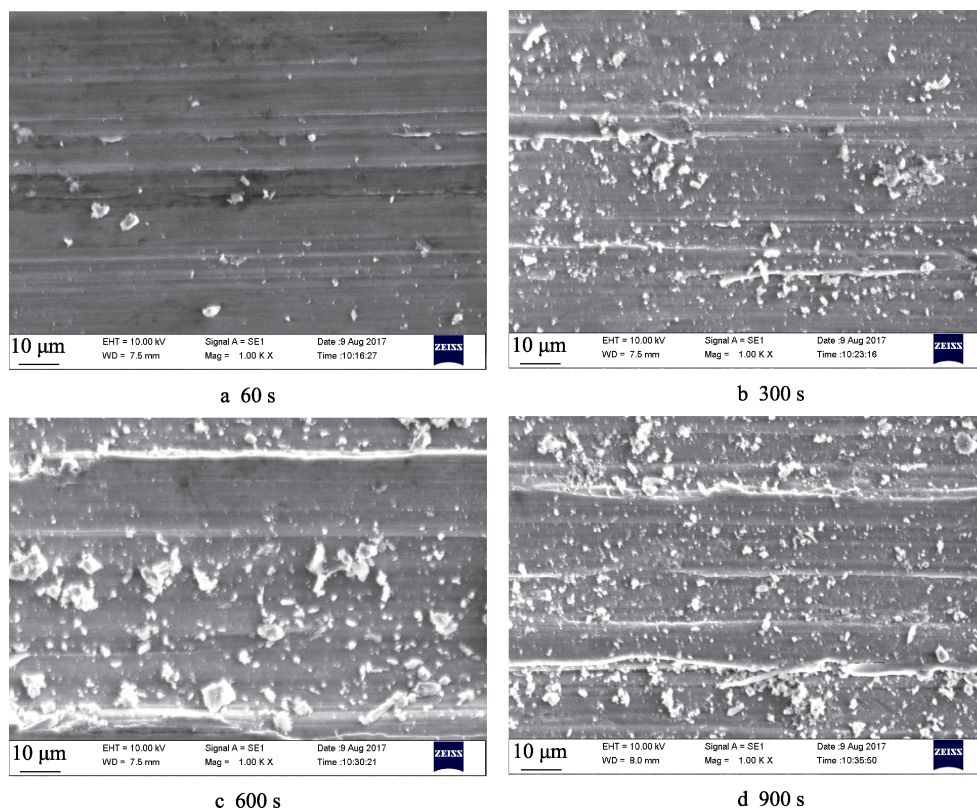


图7 基体表面在不同时间下的磨损形貌
Fig.7 Wear morphologies of matrix surface under different time

力以及试样表面摩擦热的作用下,发生了明显的塑性流动,微突起被磨平,凹坑被填充,形成宏观上光滑

的表面。由于作用时间较短,表面还有未被磨平的微突起结构和未被填满的凹坑,磨屑几乎全部被填入凹

坑中, 表面只存在极少数的磨屑颗粒。随着时间增加到 300 s, 表面被完全填平后, 开始产生少量的磨屑, 在磨屑的划擦作用下产生磨粒磨损, 但由于磨屑尺寸小、数量少, 因此由磨屑划擦产生的犁沟尚不明显。当磨损时间达到 600 s 后, 表面开始出现较深的犁沟和大量的磨屑。

基体试样在磨损初期即产生了窄而浅的犁沟, 表面出现少量的磨屑, 这是磨粒磨损的主要特征^[16-18]。当磨损时间达到 300 s 后, 基体试样表面出现大量的磨屑, 远多于超疏水试样, 犁沟加深。随着时间继续增加, 基

体试样的磨屑更多, 体积加大, 材料表面出现大块的损失 (如图 7d 左上角), 磨损量增多。从磨损量来看, 基体试样的磨损量更多。在磨损时间为 900 s 时, 两种试样的表面都出现了剥落坑, 表明材料发生了剥层磨损。

激光加工超疏水镁合金的摩擦磨损过程示意图如图 8 所示。随着磨损时间的增加, 先是粗糙的表面因材料的塑性流动而被填平, 之后的磨损发生在被填平而形成的新的表面, 随着时间的增加, 磨损逐渐加深, 渐渐接近激光加工的基体表面, 最后将到达基体, 发生与基体材料相同的磨损。

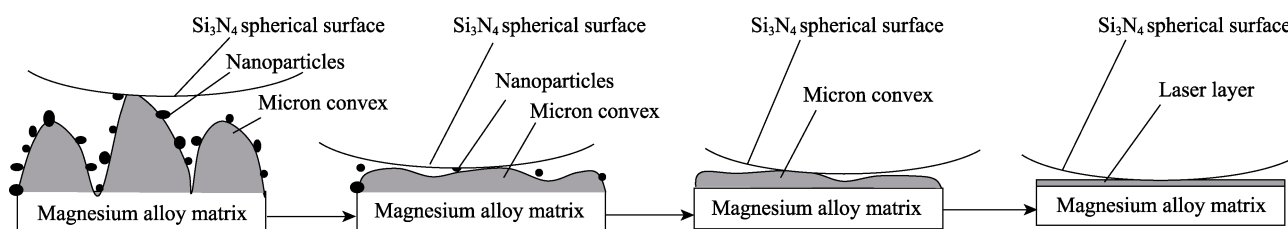


图 8 超疏水表面摩擦磨损示意图

Fig.8 Schematic diagram of friction and wear on superhydrophobic surface

3 结论

1) 载荷低于 1 N 时, 超疏水试样的摩擦系数低于基体试样, 表面发生塑性流动, 磨屑填满微米凹坑, 形成了宏观光滑平整的表面, 表面磨损小。

2) 随着载荷和时间的增加, 超疏水 AZ91D 经历了塑性流动、磨粒磨损和剥层磨损等主要的磨损机制; 而基体 AZ91D 则主要是磨粒磨损和剥层磨损。

3) 超疏水试样的磨损首先发生于微/纳米凸起结构, 之后发生于被微/纳米凸起填平的微米凹坑区, 然后发生于激光加工热影响区表面, 最后发生于镁合金基体。在所受载荷低于 1~3 N 时, 超疏水表面微凸起结构能延缓超疏水表面摩擦磨损的发生, 改善耐磨性能。

参考文献:

- [1] 李杰, 张会臣. MB8 镁合金表面超疏水复合膜层的制备与表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 166-169.
LI Jie, ZHANG Hui-chen. Preparation and characterization of superhydrophobic duplex-treated film on surface of MB8 magnesium alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(1): 166-169.
- [2] 高亚丽, 马广超, 张海波, 等. AZ91HP 镁合金激光熔凝层的耐蚀性和生物相容性[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(1): 147-149.
GAO Ya-li, MA Guang-chao, ZHANG Hai-bo, et al. Corrosion resistance and biocompatibility of AZ91HP alloy melted layer treated by laser[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2015, 36(1): 147-149.

- [3] 曾明, 吴仕杰, 廖慧敏. 挤压态和压铸态 AZ91 镁合金的摩擦磨损行为[J]. 西华大学学报 (自然科学版), 2017, 36(1): 108-112.
ZENG Ming, WU Shi-jie, LIAO Hui-min. Research on the friction and wear behavior of AZ91 magnesium alloy of squeezing state and die casting state[J]. Journal of Xi-hua University (natural science), 2017, 36(1): 108-112.
- [4] 高文, 王守仁, 周吉学, 等. 微弧氧化 WE43 镁合金人工髋关节摩擦磨损行为研究[J]. 山东科学, 2016, 29(1): 33-38.
GAO Wen, WANG Shou-ren, ZHOU Ji-xue, et al. Friction and wear research of artificial hip joint with micro-arc oxidation WE43 magnesium alloy[J]. Shandong science, 2016, 29(1): 33-38.
- [5] KANG Zhi-xin, MORI K, OISHI Y. Surface modification of magnesium alloys using dithiols[J]. Surface and coatings technology, 2005, 195(2-3): 162-167.
- [6] KANG Zhi-xin, YE Qi, SANG Jing, et al. Fabrication of super-hydrophobic surface on copper surface by polymer plating[J]. Journal of materials processing technology, 2009, 209(9): 4543-4547.
- [7] SHI Liu-ting, HU Jia, LIN Xu-dong, et al. A robust superhydrophobic PPS-PTFE/SiO₂ composite coating on AZ31 Mg alloy with excellent wear and corrosion resistance properties[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 721: 157-163.
- [8] THIEME M, STRELLER F, SIMON F, et al. Superhydrophobic aluminium-based surfaces: wetting and wear properties of different CVD-generated coating types[J]. Applied surface science, 2013, 283: 1041-1050.
- [9] JUNG Y C, BHUSHAN B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity[J]. Nanotechnology, 2006, 17:

- 4970-4980.
- [10] 连峰, 任洪梅, 管善堃, 等. 超疏水钛合金表面的制备及其摩擦学性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2421-2427.
- LIAN Feng, REN Hong-mei, GUAN Shan-kun, et al. Preparation of super hydrophobic titanium alloy surface and its tribological performance[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(9): 2421-2427.
- [11] WANG Huai-yuan, LIU Zhan-jian, WANG En-qun, et al. A robust superhydrophobic PVDF composite coating with wear/corrosion-resistance properties[J]. Applied surface science, 2015, 332: 518-524.
- [12] 刘思思. 硅基超疏水微界面材料润湿特性和摩擦学性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2013.
- LIU Si-si. Wettability and tribology properties of micro-scale silicon-based superhydrophobic surface [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2013.
- [13] 范金荣. 激光冲击微凹坑造型的表征及摩擦性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2012.
- FAN Jin-rong. Study on characterization and friction properties of laser impact micro-dent arrays[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2012.
- [14] 马子文, 汤自荣, 廖广兰, 等. 晶片直接键合所需表面粗糙度条件[J]. 半导体学报, 2007, 28(3): 465-469.
- MA Zi-wen, TANG Zi-rong, LIAO Guang-lan, et al. Criterion of microroughness for self-propagating wafer bonding[J]. Chinese journal of semiconductors, 2007, 28(3): 465-469.
- [15] 龚中良. 界面摩擦过程黏滑行为特征研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(6): 1-3.
- GONG Zhong-liang. Dynamic study on stick-slip friction based on non-continuous energy dissipation [J]. Lubrication engineering, 2011, 36(6): 1-3.
- [16] LIM C Y H, LEO D K, ANG J J S, et al. Wear of magnesium composites reinforced with nano-sized alumina particulates[J]. Wear, 2005, 259(1): 620-625.
- [17] XU Zhen, ZHAO Zhi-hao, HAN Dong-yue, et al. Effects of Si content and aging temperature on the wear resistance property of the surfacing layers welded with 4043 aluminum welding wires[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(1): 71-74.
- [18] 陈庆强, 刘宇洋, 赵志浩, 等. 热处理工艺对 AZ61 镁合金干摩擦磨损性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(11): 1554-1558.
- CHEN Qing-qiang, LIU Yu-yang, ZHAO Zhi-hao, et al. Effects of heat treatment on dry wear properties of AZ61 magnesium alloy[J]. Journal of northeastern university (natural science), 2017, 38 (11): 1554-1558.