

复合添加 Sn 和 Mn 对 AZ21 合金微弧氧化涂层组织和性能的影响

高付豪¹, 吕滨江^{1,2}, 郭峰^{1,2}, 崔宁¹, 徐铁伟¹

(1. 青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520)

(2. 青岛理工大学 工业流体节能与污染控制教育部重点实验室, 山东 青岛 266520)

摘要: 以挤压态 Mg-2Al-Zn (AZ21) 合金为研究对象, 研究了在基体中少量复合添加低成本 Sn (1%, 质量分数) 和 Mn (0.5%, 质量分数) 元素对 AZ21 合金微弧氧化涂层组织和性能的影响。在基体中复合添加 Sn 和 Mn 元素后, 并未改变涂层中相的构成, 涂层中主要为 MgO、MgAl₂O₄ 和 AlPO₄ 相; 涂层厚度和孔隙率稍有增加, 厚度由 8.49 μm 增加到 9.60 μm, 孔隙率由 5.05% 增加到 5.75%。通过干摩擦磨损实验、浸泡实验和电化学测试分别评估了基体和涂层的耐磨性和耐蚀性。结果表明, 微弧氧化涂层明显改善了基体的耐磨性和耐蚀性。Sn 和 Mn 的复合添加改善了涂层的耐磨性, 但其涂层的耐蚀性有所下降, 涂层的磨损率由 $3.53 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 减小到 $2.993 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, 涂层的腐蚀电流密度由 $3.14 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $4.18 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 微弧氧化涂层; Sn 和 Mn 复合添加; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4; TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)01-0171-13

镁合金相比于其它工程材料具有密度小、比强度和比刚度高, 阻尼性和电子屏蔽性好等优点, 在交通运输、电子工业和军事工业等领域具有巨大的应用潜力^[1-2]。AZ 系列镁合金因其具有较好的力学性能、铸造性能与耐蚀性能^[3], 成为了目前应用最广泛的变形镁合金。然而, 镁合金较差的耐磨性和耐蚀性限制了其进一步的应用^[4-5]。

表面处理是改善镁合金耐磨性和耐蚀性的一种有效方法。常见的表面处理技术有气相沉积、化学镀、阳极氧化、溶胶-凝胶法和微弧氧化等^[6-7]。近年来, 微弧氧化技术因其具有成本低、工艺简单、效率高和环境友好等优点而被广泛应用于改善镁及其合金的耐磨和耐蚀性能^[8]。

微弧氧化涂层性能取决于所采用的电解液和工艺参数。Zhang 等人^[9]发现涂层的耐磨性与正电压正相关, 涂层的耐磨性随正电压的增大而有所改善。骆瑞雪等人^[10]发现涂层的耐蚀性随电压和氧化时间的增加而呈上升趋势。目前, 常用的电解液主要有 3 种: 硅酸盐、磷酸盐和铝酸盐。铝酸盐会与基体生成较硬的 MgAl₂O₄ 相而被经常用于耐磨的涂层^[11-12]; 磷酸盐和硅酸盐分别会与基体生成耐蚀性良好的 Mg₃(PO₄)₂ 和 Mg₂SiO₄ 相而被经常用于耐蚀性的涂层^[13-14]。

基体的组成也是影响涂层性能的重要因素之一。

Liu 等人^[15]研究发现 AZ91 合金的微弧氧化涂层的耐蚀性要比 AZ31 合金好, 这是由于基体自身耐蚀性导致的。Wei 等人^[16]报道了 Mg-Al 合金中 Al 含量不同造成微弧氧化涂层的结构差异, 从而影响其耐蚀性。Hussein 等人^[17]分别在纯镁、AJ62、AM60B 和 AZ91D 合金基体上制备了含硅酸盐的涂层。研究发现, 合金化元素不同, 涂层的表面形态和相组成不同。

Sn 和 Mn 是镁合金中重要的合金化元素。添加一定量的 Sn 后, 能够在镁合金内生成高熔点 (770 °C) 的热稳定相 (Mg₂Sn) 提高镁合金的力学性能^[18]。此外, Mg₂Sn 的存在能够提高合金的硬度, 改善合金的耐磨性^[19]。另一方面, Sn 元素能够固溶到镁基体中提高基体的电极电位, 改善合金的耐蚀性^[20]。适量的 Mn 元素细化晶粒, 还可以固溶到基体中提高基体电极电位, 进而改善合金的耐蚀性^[21]。

通过在 Mg-2Al-Zn (AZ21) 合金中复合添加 Sn 和 Mn 成功制备了具有优良力学性能的 Mg-2Al-Zn-Sn-0.5Mn (AZTM2110) 合金。研究发现, 复合添加 Sn 和 Mn 后, 晶粒尺寸由 25.77 μm 细化到 2.17 μm^[22]。AZ21 合金内的第二相为 Mg₁₇Al₁₂, 而 AZTM2110 合金内存在 3 种第二相, 分别为 Al₉Mn₄、Al₁₁Mn₄ 和 Al₈Mn₅, 以 Al₈Mn₅ 为主。AZTM2110 合金内第二相的体积分数大于 AZ21 合金。

收稿日期: 2024-05-21

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2023ME159)

作者简介: 高付豪, 男, 1996 年生, 硕士生, 青岛理工大学机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520, E-mail: 2916936480@qq.com

迄今为止,对于在 AZ21 合金中复合添加 Sn 和 Mn 对微弧氧化涂层性能的影响尚未进行系统研究。因此,为了进一步提高镁合金的耐磨性和耐蚀性,本研究在磷酸盐-铝酸盐的电解液中制备了 AZ21 和 AZTM2110 合金的微弧氧化涂层,并探究了在 AZ21 合金中复合添加 Sn 和 Mn 元素对微弧氧化涂层耐磨和耐蚀性能的影响机理,同时研究了基体和微弧氧化涂层的摩擦与腐蚀行为。

1 实验

将纯 Mg(99.95%,纯度,下同)放进熔炼炉中并加热到 740 ℃,然后加入 Al(99.9%)、Zn(99.97%)、Sn(99.97%)和 Mn(99.97%),采用半连续水冷铸造系统,在 705 ℃ 下铸成直径为 95 mm、长度为 400 mm 的铸锭。整个铸造过程在 CO₂ 和 SF₆ 混合气氛下进行保护。使用 X 射线荧光光谱仪器(XRF-1800CCDE)对合金的成分进行检测,实际的化学成分如表 1 所示。在 350 ℃ 下将铸锭保温 16 h,进行均匀化热处理,随后进行水冷。采用 500-T 正向挤压机在 380 ℃ 进行挤压,得到直径为 22 mm 的棒材,挤压比为 35:1,挤压速度为 0.9 m/min。

在进行微弧氧化处理前,使用电火花线切割机将挤压样品分别切割成 Φ22 mm×8 mm 的圆柱体和 8 mm×8 mm×24 mm 的方体,然后使用 600#和 1200#的砂纸进行研磨抛光。对研磨后的样品使用丙酮进行清洗,然后在室温下干燥。圆柱试样进行腐蚀测试,方体试样进行磨损测试。

所使用的微弧氧化设备由 MAO20HD-Ⅲ 型双极脉冲直流电源、全自动循环水 500 冷却系统和磁力搅拌设备组成。样品作为阳极,不锈钢容器作为阴极。采用的电解液由 10 g/L NaAlO₂、2 g/L KOH 和 5 g/L Na₃PO₄ 组成。采用恒压模式,处理电压为 400 V,频率为 500 Hz,占空比为 40%,处理时间为 15 min,电解液温度保持在 30 ℃ 以下。微弧氧化处理结束后,取出样品用水冲洗,然后吹干封装备用。

采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS MERLIN Compact, Germany)对微弧氧化处理后的样品进行显微组织表征。使用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro MRD/XL, Netherlands)对微弧氧化样品进行物相分析,扫描角度为 10°~90°,扫描速度为 2°/min。使用涡流测厚仪(FMP20, Helmut Fischer GMBH, Germany)测量微弧氧化涂层厚度。使用 Image Pro Plus 软件测量涂层孔隙率。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the alloys (wt%)

Alloy	Al	Zn	Sn	Mn
AZ21	2.16	1.03	-	-
AZTM2110	2.34	1.08	1.20	0.51

使用维氏硬度测试仪(HVG-1000M)进行硬度测试,在对挤压样品进行测试时采用测试载荷为 50 g,在对涂层样品进行硬度测试时采用 100 g 的载荷。测试时保持时间为 15 s。使用多功能摩擦磨损试验机(UMT-3, Bruker, America)进行磨损测试。摩擦副为 GCr15 钢球,载荷为 5 N,频率为 2 Hz,磨损时间为 30 min。使用粗糙度轮廓仪(Form Talysurf PGI 800, Taylor-hobson, England)测量磨痕的深度和宽度。使用 SEM 观察磨损表面形貌。

通过浸泡实验和电化学测试评估基体与涂层的耐蚀性。浸泡实验时,将样品浸泡在 NaCl(3.5%,质量分数,下同)溶液中,每间隔一段时间使用数码相机(D7000, Nikon, Japan)对样品表面进行拍照,浸泡结束后使用 SEM 观察腐蚀区域形貌。使用 XRD 对样品的腐蚀产物进行分析。使用电化学工作站(Vertex C EIS, Ivium, Netherlands)对样品进行电化学测试。铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,样品作为工作电极。测试溶液为 NaCl(3.5%)溶液。极化测试在相对于开路电位±350 mV 的扫描电位范围内进行,扫描速率为 0.5 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 电流密度响应

图 1 为微弧氧化恒压处理过程中电流密度随时间变化曲线。由图 1 可知,在微弧氧化处理初始阶段,AZ21 和 AZTM2110 合金的电流密度变化趋势基本相同。两者以相同的速率快速上升,在 20 s 时 AZTM2110 合金的电流密度率先达到峰值。AZTM2110 合金在微弧氧化处理时的峰值电流密度为 0.192 A/cm²。AZ21 合金的电流密度在 25 s 时达到峰值,其峰值电流密度为 0.167 A/cm²。达到峰值后 2 种合金的电流密度均迅速下降,随着处理

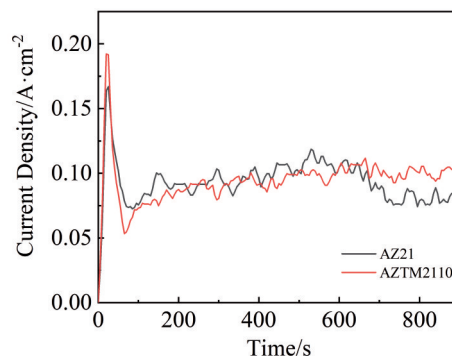


图 1 AZ21 和 AZTM2110 合金在磷酸盐-铝酸盐的电解液中微弧氧化处理时电流密度随时间变化曲线

Fig.1 Current density versus time curves of AZ21 and AZTM2110 alloys treated by micro-arc oxidation in phosphate-aluminate electrolyte

时间的增加电流密度发生波动。微弧氧化处理结束时(15 min)AZ21和AZTM2110合金的电流密度分别为0.084和0.106 A/cm²。

微弧氧化处理初始阶段为阳极氧化阶段,这一阶段电压的持续增加使电流密度迅速增加,并且在基体表面生成一层钝化层。当电压增大到击穿电压时,电流密度迅速下降,这是因为钝化层被击穿后会消耗一部分电流并产生电火花^[23]。随着处理时间的延长,所产生电火花的尺寸逐渐稳定,涂层稳定生长使电流密度产生波动。

AZTM2110合金的电流密度略大于AZ21合金,这表明复合添加Sn和Mn后更多的Mg被转化成涂层。这也表明在相同的实验条件下AZTM2110合金微弧氧化涂层生长的比AZ21合金更快。一般来说,在相同的电压下,电流密度越大,其有效电阻越小。因此,AZTM2110合金微弧氧化涂层的有效电阻要小于AZ21合金。

2.2 涂层显微组织

图2分别为在AZ21和AZTM2110合金上所制备微弧氧化涂层的表面形貌。在2种合金的涂层表面均能够观察到密集的微孔,并且在微孔的周围呈现出薄饼状,这与微弧氧化涂层的形成过程有关。Azarian等人^[24]指出

当微弧氧化处理施加的电压超过击穿钝化层所需的电压时,在基体表面的等离子体开始放电并形成放电通道,涂层表面的微孔就是等离子体形成的放电通道。由于等离子体放电处的能量很高,将基体熔融处的氧化物沿放电通道喷射而出,在微孔周围快速冷却,导致微孔周围呈现薄饼状。在涂层表面还观察到有裂纹的出现,这由于熔融氧化物迅速冷却产生热应力造成的裂纹^[25]。

图3分别为AZ21和AZTM2110合金上所制备涂层的孔隙率和厚度。由图3可知,AZTM2110合金上所制备的涂层孔隙率和厚度均稍高于AZ21合金。在AZ21合金上所制备的涂层的平均孔隙率和厚度分别为5.05%和8.49 μm。在AZTM2110合金上所制备涂层的平均孔隙率和厚度分别为5.75%和9.60 μm。涂层孔隙率和厚度与微弧氧化处理时的电流密度有关。电流密度越大,等离子体放电能量越大,气孔尺寸越大^[26]。因此,AZTM2110涂层的孔隙率稍高于AZ21合金。涂层厚度随电流密度的增加而增加。Srinivasan等人^[27]认为微弧氧化膜厚度的增加可能归因于微放电通道中的等离子体化学反应。电流密度的增加使放电通道增大,更多的阴离子和阳离子进入放电通道,生长动力增大,因此在相同

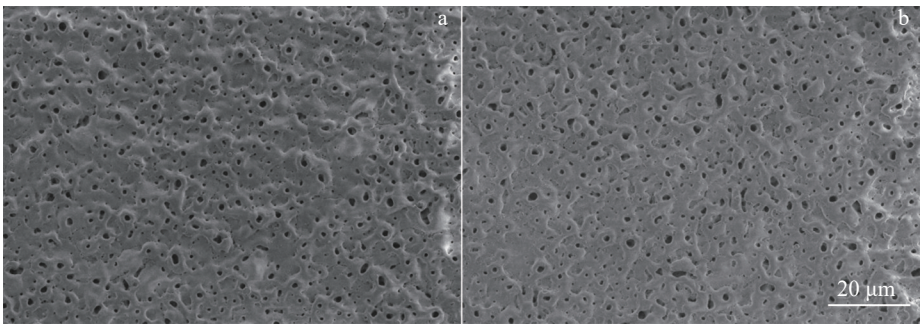


图2 微弧氧化后AZ21涂层和AZTM2110涂层的表面形貌
Fig.2 Surface morphologies of AZ21 coating (a) and AZTM2110 coating (b) after micro-arc oxidation

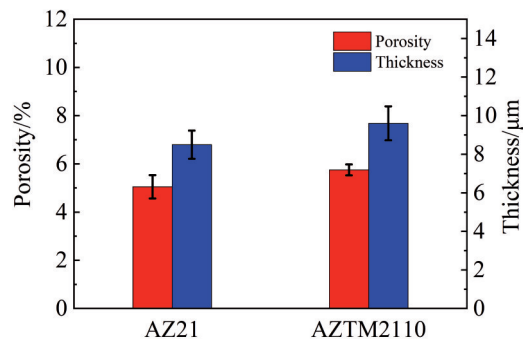


图3 AZ21和AZTM2110合金上所制备微弧氧化涂层的孔隙率和厚度
Fig.3 Porosity and thickness of micro-arc oxidation coatings on AZ21 and AZTM2110 alloys

的时间内AZTM2110合金涂层的厚度稍高于AZ21。

图4为在AZ21和AZTM2110合金上所制备涂层的截面形貌。由图4可知AZ21和AZTM2110合金涂层的横截面形貌类似,整个横截面上分布着许多孔。在横截面中可以观察到存在封闭孔,这可能是由于喷射而出的熔融氧化物在凝固时有气体卷入进而形成封闭孔。在涂层顶部观察到了半封闭的细长孔,这是等离子体放电时形成的放电通道。

图5为AZ21和AZTM2110合金上所制备涂层的XRD结果。由图5可知,两者涂层的构成都是一样的。涂层中都存在MgO、MgAl₂O₄和AlPO₄等相。同时在XRD图谱中还观察到Mg的衍射峰,这是由于涂层相对较薄,X射线通过孔隙到达基体。AZTM2110合金涂层中MgO的衍射峰强度远高于AZ21合金涂层

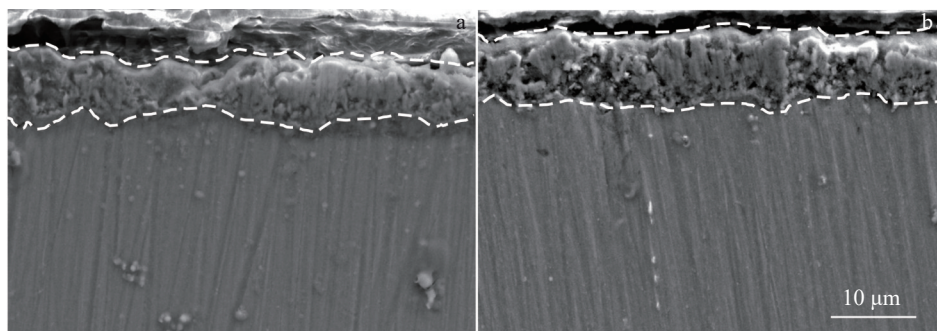


图4 微弧氧化后 AZ21 涂层和 AZTM2110 涂层截面形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of AZ21 coating (a) and AZTM2110 coating (b) after micro-arc oxidation

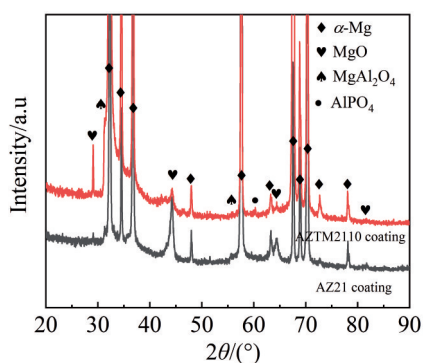
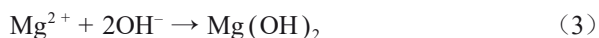


图5 在 AZ21 和 AZTM2110 合金上制备涂层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of coatings prepared on AZ21 and AZTM2110 alloys

($2\theta=29.257^\circ$),表明 AZTM2110 合金涂层内 MgO 的含量高于 AZ21 合金涂层。在 AZTM2110 合金涂层中并未发现含有 Sn 和 Mn 元素的相。

微弧氧化涂层的生成是一个十分复杂的过程,在这个过程中会发生很多化学反应。在本实验中可能发生的化学反应如下:



为了进一步研究在基体中添加 Sn 和 Mn 元素是否对涂层相的构成有影响,对 AZ21 和 AZTM2110 合金的涂层截面进行了 EDS 元素检测。EDS 元素面扫描结果如图 6 所示。由图 6 可知,AZ21 合金涂层和 AZTM2110 合金涂层中 Mg、O、Al 和 P 元素分布相对均匀。Dong 等人^[28]在研究 AM60 合金涂层时发现生成 AlPO_4 所需的 Al 离子是由基体产生的。AZ21 和 AZTM2110 合金中 Al 元素本身较少,因此在 XRD 图谱中关于 AlPO_4 的衍射峰强

度较小。AZTM2110 合金涂层中 Sn 元素较少,而 Mn 元素没有出现明显的聚集,并且在涂层的 XRD 结果中并未发现含有 Mn 元素的相。因此在基体中添加 Sn 和 Mn 并未对涂层中相的组成产生明显影响。

2.3 摩擦行为

2.3.1 摩擦系数

图 7 显示了在 5 N 载荷下,2 种合金基体和相应涂层的摩擦系数曲线。在摩擦初期,AZ21 基体和 AZTM2110 基体的摩擦系数随摩擦时间的增大而急剧增加,然后趋于稳定。相比之下,AZ21 涂层和 AZTM2110 涂层的摩擦系数在摩擦初期也随时间急剧增加,但出现明显波动。其中,AZTM2110 涂层的波动略大于 AZ21 涂层。随着摩擦时间增大,两者的摩擦系数均趋于稳定。

由图 7 可知,AZ21 基体的摩擦系数略高于 AZTM2110 基体,分别为 0.32 和 0.29。另外,AZ21 涂层和 AZTM2110 涂层的摩擦系数均远大于相应的基体,且 AZ21 涂层的摩擦系数也略高于 AZTM2110 涂层,分别为 0.84 和 0.75。

Liu 等人^[29]在研究镁合金微弧氧化涂层的耐磨性时也发现涂层的平均摩擦系数要高于基体。他们认为,此现象可归因于在摩擦过程中涂层表面所产生的磨屑向磨损轨迹滑动所致。由于微弧氧化涂层的成分为一种陶瓷层,不可避免地形成了硬度较高的磨屑,导致涂层平均摩擦系数高于基体。

在摩擦初期 2 种涂层摩擦系数曲线产生波动的原因与表面粗糙度有关。表面粗糙度会对摩擦行为产生重要影响,因为它不仅会对摩擦副之间的摩擦产生影响,而且会对接触应力和附着应力产生影响。当表面粗糙度较高时,摩擦副之间会机械粘合,凹凸不平的部分相互嵌入使摩擦副之间的摩擦增加。当表面粗糙度较低时,摩擦副之间的颗粒会相互连接形成连接键,从而导致附着力增加,增大摩擦系数^[30]。涂层表面存在许多孔隙,并且在孔隙周围存在薄饼状区域,GCr15 钢球在与涂层表面的孔

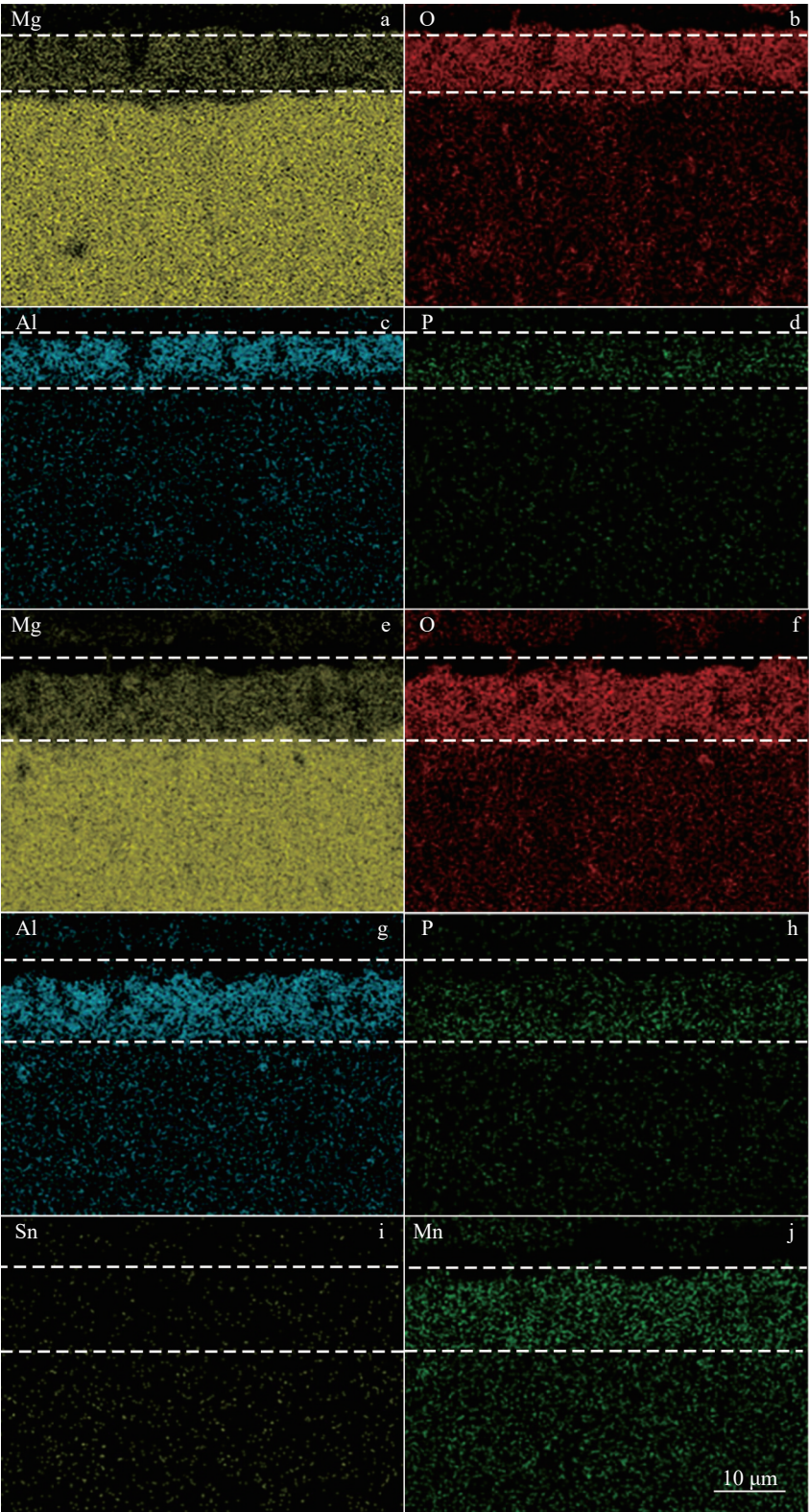


图6 微弧氧化 AZ21 合金涂层和 AZTM2110 合金涂层中主要合金元素的 EDS 元素面扫描图

Fig.6 EDS surface mappings of main alloying elements in micro-arc oxidation coating: (a–d) AZ21 coating; (e–j) AZTM2110 coating

隙接触时使摩擦系数产生波动。AZTM2110 合金涂层的孔隙率稍高于 AZ21 涂层，因此 AZTM2110 涂层的摩擦系数在摩擦初期的波动比 AZ21 涂层更大。

2.3.2 磨损率

图 8 为 2 种合金基体及相应涂层在载荷为 5 N 时的磨痕截面轮廓图。在 AZ21 合金的基础上复合添加 Sn 和

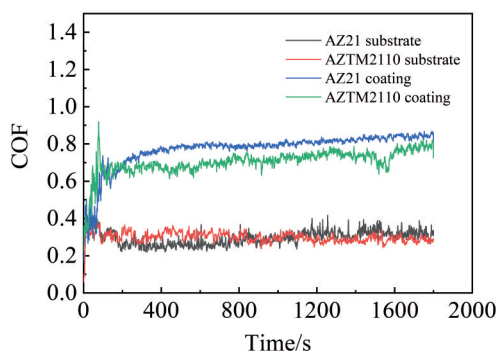


图7 AZ21 和 AZTM2110 合金基体以及相应涂层的摩擦系数曲线
Fig.7 Coefficient of friction (COF) curves of AZ21 and AZTM2110 substrates and coatings

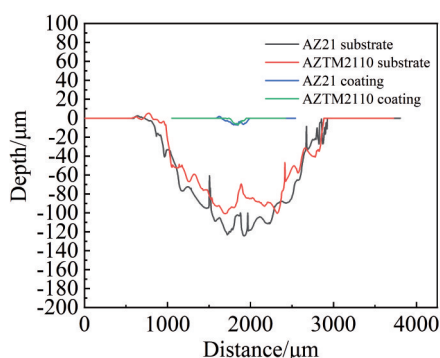


图8 AZ21 和 AZTM2110 合金基体和相应涂层磨损后的磨痕截面轮廓
Fig.8 Cross-section profiles of wear scars of AZ21 and AZTM2110 substrates and coatings

Mn 元素后, AZTM2110 合金磨痕的最大宽度和深度相比于 AZ21 合金的有所减小。最大宽度由 $2284.38 \mu\text{m}$ 减小到 $2107.89 \mu\text{m}$, 最大深度由 $124.21 \mu\text{m}$ 减小到 $100.72 \mu\text{m}$ 。结果表明, 复合添加 Sn 和 Mn 元素可以一定程度上提高 AZ21 合金的耐磨性。由图 8 可知, 2 种涂层中磨痕的宽度和深度远小于 2 种基体的宽度和深度, 这表明微弧氧化涂层明显提高了镁合金基体的耐磨性能。2 种合金涂层的磨痕的深度相接近, 最大深度为 $6.94 \mu\text{m}$ 。但 AZTM2110 涂层磨痕的宽度略微有所减小。最大宽度由 $367.41 \mu\text{m}$ 减小到 $209.785 \mu\text{m}$ 。

为了进一步分析 2 种基体及其对应涂层的耐磨性能, 计算了 2 种基体及对应涂层的磨损率。磨损率是摩擦过程中单位长度材料的磨损量, 是研究材料摩擦行为的一个关键参数。磨损率越低, 耐磨性越好。磨损率 W 的计算公式如下^[31]:

$$W = \frac{V}{SL} \quad (7)$$

其中, V 为摩擦过程中体积损失量 (mm^3), S 为摩擦距离 (m), L 为摩擦过程中施加的载荷 (N)。

图 9 展示了 AZ21 基体、AZTM2110 基体以及对应涂层在载荷为 5 N 后的磨损率。由图 9 可以看出, 涂层的磨损率比基体的磨损率减小了 2 个数量级, 表明涂层的耐磨性能远高于基体。在 AZ21 合金中添加 Sn 和 Mn 后, 基体和涂层的磨损率都有所减小。AZ21 基体、AZTM2110 基体、AZ21 涂层和 AZTM2110 涂层的磨损率分别为 4.47×10^{-3} 、 4.215×10^{-3} 、 3.53×10^{-5} 和 $2.993 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。

硬度是影响材料耐磨性的关键因素。硬度越高, 抵抗其他物体压入表面的能力越强。通常, 硬度越高, 材料的耐磨性越好。图 10 展示了 2 种基体及对应涂层的维氏硬度。由图 10 可知, 涂层的硬度远高于基体, 在 AZ21 基体中添加 Sn 和 Mn 不仅使基体的硬度提高, 而且相对应涂层的硬度也有所提高。在 AZ21 合金中添加 Sn 和 Mn 后, 合金的硬度 (HV) 由 481.67 MPa 增加到 661.99 MPa , 相对应的涂层的硬度由 1804.08 MPa 增加到 2017.92 MPa 。

在 AZ21 合金的基础上添加 Sn 和 Mn 元素后, 合金内的晶粒尺寸明显细化。由 Hall-Petch 公式可知, 晶粒尺寸对合金的变形抗力有显著影响。因此细化晶粒可以改善合金的硬度。除了晶粒细化外, 合金内第二相体积分数的增大也对合金的硬度产生一定的影响。第二相体积分数的增大能够更有效地钉扎位错和阻碍晶界的运动进而改善硬度。

在 AZ21 合金中添加 Sn 和 Mn 后, 使其涂层的厚度有所增加。此外, 根据涂层的 XRD 图谱 (图 5), 可以观察到

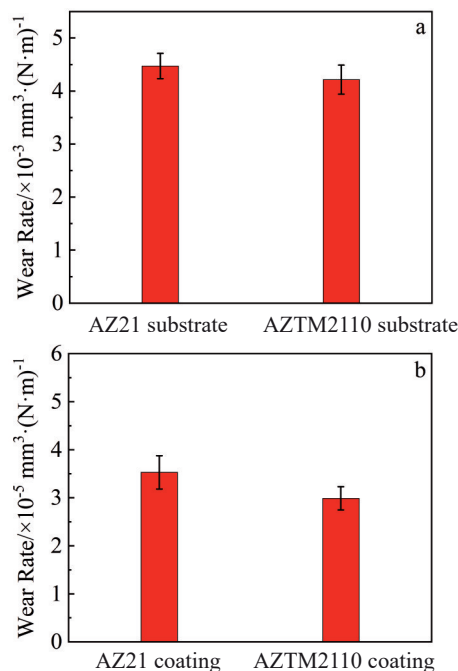


图9 AZ21 和 AZTM2110 合金基体及相应涂层的磨损率
Fig.9 Wear rates of AZ21 and AZTM2110 substrates (a) and coatings (b)

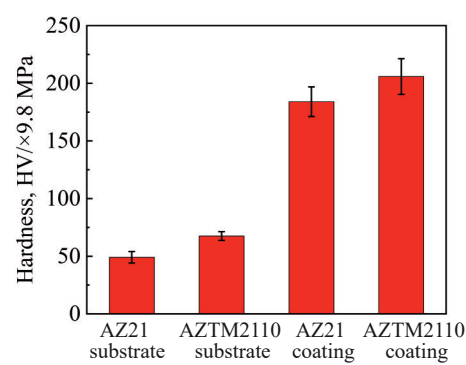


图 10 AZ21 和 AZTM2110 合金基体及相应涂层的硬度
Fig.10 Hardness of AZ21 and AZTM2110 substrates and coatings

涂层中 MgO 的含量增加。鉴于 MgO 是一种硬质相^[32]，因此 MgO 含量的增多导致了涂层的硬度提高。

2.3.3 磨损机理

图 11 为基体和相应涂层磨损后的 SEM 图片。2 种基体在磨损后都出现了相互平行的犁沟，表明 2 种基体在磨损过程中都存在磨粒磨损(图 11a 和 11b)。此外，基体表面存在磨损后的磨屑，磨屑对基体的犁削作用造成基体表面产生犁沟。磨粒磨损是镁合金中常见的一种磨损机制。AZ21 基体在磨损后表面的犁沟比 AZTM2110 合金更多而且更深，这表明 AZ21 基体的磨损情况比 AZTM2110 基体严重。这也证实添加 Sn 和 Mn 会提高

AZ21 合金的耐磨性。在图 11a 和 11b 中还观察到了基体表面的粘着损伤，这表明粘着磨损的存在。此外，基体表面还出现了分层现象，这是剥层磨损的特征。基体的磨损以磨粒磨损为主，同时存在粘着磨损和剥层磨损。

涂层磨损后表面并未发现明显犁沟的存在，而是出现了随机分散的片状平坦区域。在片状平坦区域的周围还分布着一些微孔。涂层表面存在着薄饼状区域使表面凹凸不平(图 2)，在摩擦的过程中 GCr15 钢球首先与薄饼状区域互相接触，薄饼状区域在 GCr15 钢球反复摩擦作用下发生塑性变形。随着摩擦时间不断增长，薄饼状区域越来越薄，薄饼状中心的微孔被掩盖，薄饼状变成片状。另外在此过程中片状区域的边缘部分在摩擦过程脱落。此外在涂层磨损表面还观察到磨粒的存在。综上，微弧氧化涂层在磨损过程中出现了塑性变形和磨粒磨损。涂层的磨损情况相比于基体有了明显的改善。

2.4 腐蚀行为

2.4.1 浸泡实验

为了研究在 AZ21 合金中添加 Sn 和 Mn 元素对合金和涂层耐蚀性的影响，对 2 种合金及其相对应涂层进行了浸泡实验。图 12 展示了 2 种合金及对应涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的表面。由图 12a 和 12b 可知，0.5 h 后 AZ21 和 AZTM2110 合金基体表面的局部都遭受到腐蚀，但 AZTM2110 合金表面的腐蚀区域要大于 AZ21 合金。随着浸泡时间的延长，两者腐蚀区域逐渐增加。浸泡时间增加到 24 h 时，两者表面已经全部遭受到

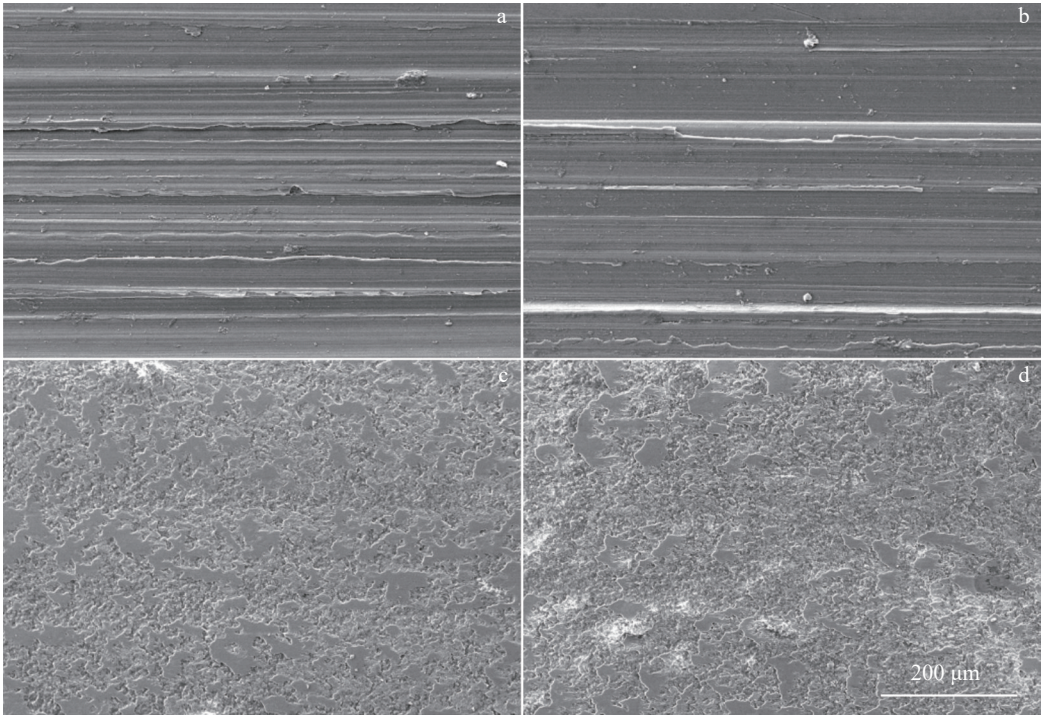


图 11 AZ21 和 AZTM2110 合金基体以及对应涂层磨损后的表面形貌
Fig.11 Surface morphologies of substrates (a–b) and coatings (c–d) of AZ21 alloy (a, c) and AZTM2110 alloy (b, d) after wear

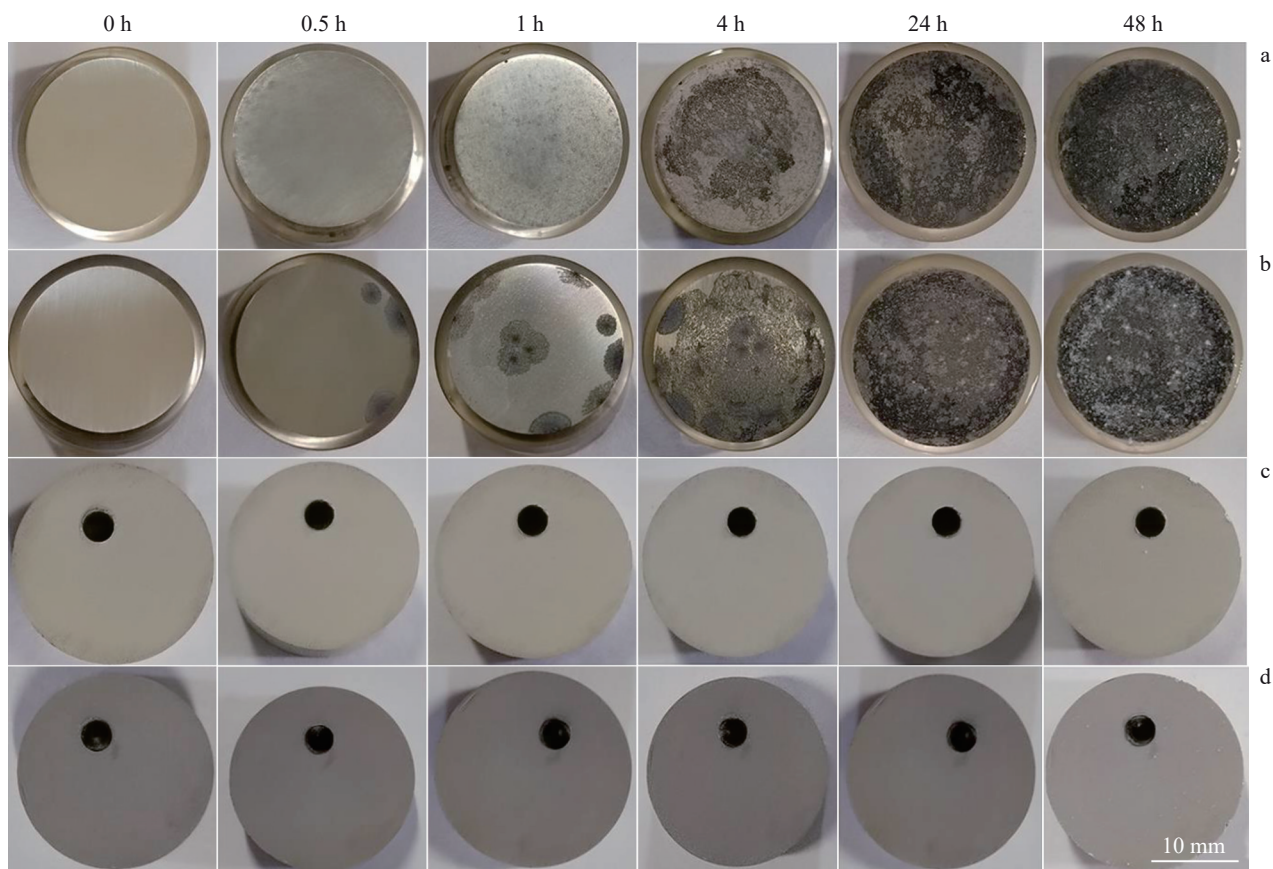


图 12 AZ21 和 AZTM2110 合金基体及相应涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的表面形貌

Fig.12 Surface morphologies of substrates (a–b) and coatings (c–d) of AZ21 alloy (a, c) and AZTM2110 alloy (b, d) after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 48 h

腐蚀。AZTM2110 合金的腐蚀速度要大于 AZ21 合金。AZ21 合金的腐蚀呈现丝状向外延伸,而 AZTM2110 合金腐蚀区域则呈点状。

由图 12c 和 12d 可知,涂层在 48 h 时才出现局部腐蚀,涂层有效改善了合金的耐蚀性能。AZTM2110 涂层腐蚀区域要大于 AZ21 涂层。由浸泡结果可以看出添加 Sn 和 Mn 元素后,不仅合金的耐蚀性有所下降而且对应涂层的耐蚀性也有所下降。

2.4.2 电化学测试

图 13 为 AZ21 合金和 AZTM2110 合金基体及相应涂层的动电位极化曲线。表 2 为动电位极化拟合参数,其中 E_{corr} 、 I_{corr} 、 B_c 、 P_i 分别为腐蚀电位、腐蚀电流、阴极 Tafel 斜率和腐蚀率。由表 2 可知,AZ21 合金的腐蚀电位和腐蚀电流分别为 -1.37 V 和 1.007×10^{-5} A·cm $^{-2}$ 。添加 Sn 和 Mn 后,合金的腐蚀电位减小到 -1.46 V,腐蚀电流增大到 2.249×10^{-5} A·cm $^{-2}$ 。腐蚀电流约为 AZ21 合金的 2 倍。通常,腐蚀电流越大,合金的耐蚀性越差^[33]。因此添加 Sn 和 Mn 降低了合金的耐蚀性。涂层的耐蚀性相比于基体有所提高。AZ21 涂层的腐蚀电位和腐蚀电流分别为

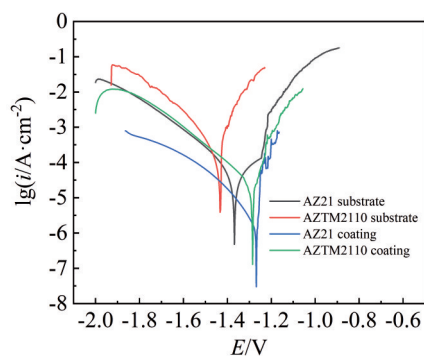


图 13 AZ21 和 AZTM2110 合金基体以及对应涂层的动电位极化曲线
Fig.13 Potentiodynamic polarization curves of AZ21 and AZTM2110 substrates and coatings

-1.28 V 和 3.14×10^{-6} A·cm $^{-2}$, AZTM2110 涂层的腐蚀电位和腐蚀电流分别为 -1.28 V 和 4.18×10^{-6} A·cm $^{-2}$ 。涂层的腐蚀电流相比基体减小了 1 个数量级,但 AZTM2110 涂层的腐蚀电流大于 AZ21 涂层。极化结果与浸泡结果相符合,在合金中添加 Sn 和 Mn 不仅降低了合金基体的耐蚀性,还降低了涂层的耐蚀性。

图 14 为 2 种基体与对应涂层在 3.5% NaCl 溶液中的

表2 AZ21和AZTM2110合金基体及对应涂层动电位极化拟合参数
Table 2 Potentiodynamic polarization fitting parameters of AZ21 and AZTM2110 substrates and coatings

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V vs.SCE}$	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$B_c/\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$	$P_i/\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
AZ21 substrate	-1.37	1.007×10^{-5}	119	0.54
AZTM2110 substrate	-1.46	2.249×10^{-5}	150	1.21
AZ21 coating	-1.28	3.14×10^{-6}	116	0.09
AZTM2110 coating	-1.28	4.18×10^{-6}	117	0.12

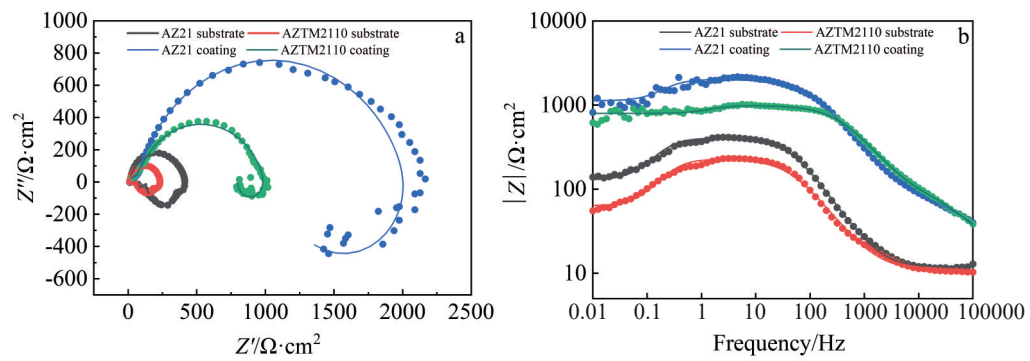


图14 AZ21和AZTM2110合金基体与对应涂层的EIS结果
Fig.14 EIS results of AZ21 and AZTM2110 substrates and coatings: (a) Nyquist diagram; (b) Bode diagram

Nyquist图和Bode图。Nyquist图的横纵坐标分别为阻抗的实部和虚部,Bode图的横纵坐标分别为频率和阻抗的模值。从图14a可见,2种基体与对应涂层的Nyquist图在高频区域存在一个容抗弧,在低频区域存在一个感抗弧。容抗弧与样品的电荷转移电阻有关,感抗弧与离子的吸附有关^[34]。由容抗弧的半径可以看出涂层的耐蚀性优于基体。AZ21涂层的耐蚀性优于AZTM2110涂层,AZ21合金的耐蚀性优于AZTM2110合金。

由图14b可以看出涂层阻抗模值高于基体。低频处的阻抗模值同样可以反映出材料耐蚀性。阻抗模值越大,耐蚀性越好。电化学阻抗谱测试结果与动电位极化曲线结果相符。

图15展示了2种基体与对应涂层的等效电路。表3为2种基体与对应涂层电化学阻抗谱拟合数据。 R_s 为样品与参比电极之间的溶液电阻; R_L 为感应电阻; L 为电感; R_M 为涂层电阻; CPE_M 为涂层与溶液界面的电容; R_{ct} 为基体与溶液/涂层之间的电荷转移电阻; CPE_{dl} 为基体与溶液界面的电容。 CPE 是一种模拟的非均匀双层结构的非理想电容, $CPE-T(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n)$ 与响应时间和容量有关,是 CPE 的导纳参数。单位中的 Ω^{-1} 是电导的单位, n 为指数, n 的取值范围为0~1。 $CPE-P$ 表示 CPE 元件与电容行为的接近程度。

由表3可知,AZ21涂层的 R_M 要小于AZTM2110涂层,这可能是因为AZTM2110涂层比AZ21涂层稍厚所导致的。添加Sn和Mn后,不仅使基体与溶液界面之间的电荷转移电阻减小而且基体与涂层之间的电荷转移电

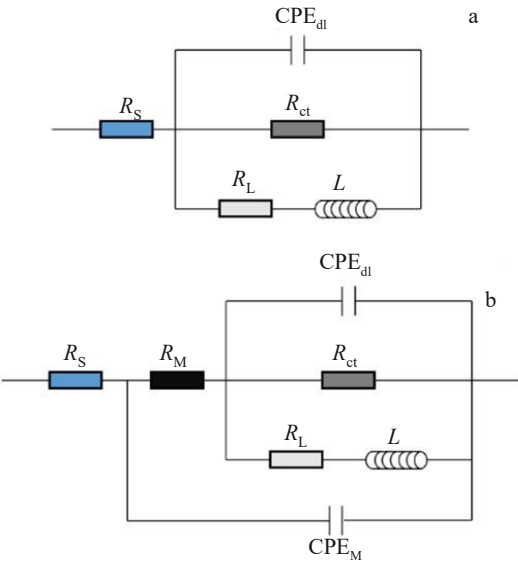


图15 AZ21和AZTM2110合金基体及相应涂层电化学阻抗谱等效电路图
Fig.15 EIS equivalent circuit diagrams of AZ21 and AZTM2110 substrates (a) and coatings (b)

阻也在减小。基体的总电阻 R_1 和涂层的总电阻 R_2 的计算分别为:

$$R_1 = R_s + \frac{R_{ct}R_L}{R_{ct} + R_L} \tag{8}$$

$$R_2 = R_s + R_M + \frac{R_{ct}R_L}{R_{ct} + R_L} \tag{9}$$

AZ21基体、AZTM2110基体、AZ21涂层和AZTM2110

涂层等效电路图的总电阻分别为 129.21、63.74、1126.93、797.43 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。AZ21 基体的总电阻大约为 AZTM2110 基体的 2 倍,涂层样品的总电阻远大于基体的总电阻。等效电路的拟合结果与动电位极化测试和电化学阻抗谱测试结果相符合。综上,耐蚀性由强到弱的顺序为 AZ21 涂层、AZTM2110 涂层、AZ21 合金基体、AZTM2110 合金基体。

2.4.3 腐蚀机理

图 16 为基体在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 min 后腐蚀区域的 SEM 图片。两者腐蚀之后的表面形貌相类似。对基体腐蚀后的表面进行了 EDS 元素检测结果如表 4 所示。根据表 4, A 点 Mg 含量较高, A 点可能为 Mg 基体; B

点 O 和 C 元素较多, B 点可能为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 MgCO_3 。C 点并未检测到 C 元素而 Mg 和 O 含量较多, C 点可能为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; D 点 O 和 C 元素较多, D 点可能为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 MgCO_3 ; E 点的元素成分中 Cl 的含量增多, E 点可能为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 MgCO_3 或 MgCl_2 ; F 点、G 点和 H 点 O 和 C 元素较多, F 点、G 点和 H 点可能为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 MgCO_3 。

对 AZ21 合金和 AZTM2110 合金的腐蚀产物进行了 XRD 检测, XRD 图谱如图 17 所示。由 XRD 结果可知, 2 种基体腐蚀后的产物有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Mg}_{0.833}\text{Al}_{0.167})(\text{OH})_2\cdot(\text{CO}_3)_{0.083}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCl_2 和 MgCO_3 组成。AZTM2110 基体的腐蚀产物中还含有 SnO_2 。AZ21 合金和 AZTM2110 合金的腐蚀产物以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主。

表 3 AZ21 和 AZTM2110 合金基体及对应涂层电化学阻抗谱拟合参数
Table 3 EIS fitting parameters of AZ21 and AZTM2110 substrates and coatings

Sample	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_M/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_L/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$L/H\cdot\text{cm}^2$	$\text{CPE}_{dl}\text{-T}/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$	$\text{CPE}_{dl}\text{-P}$	$\text{CPE}_M\text{-T}/\times 10^7\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$	$\text{CPE}_M\text{-P}$
AZ21 substrate	11.82	-	393.5	167.30	412.2	1.56×10^{-5}	0.92	-	119
AZTM2110 substrate	10.79	-	218.1	69.92	154.3	3.60×10^{-5}	0.86	-	150
AZ21 coating	10.00	82.58	1939.0	2217.00	2632.0	1.63×10^{-6}	0.85	8.27	116
AZTM2110 coating	10.00	110.10	878.4	2959.00	382.9	1.03×10^{-6}	0.86	8.56	117

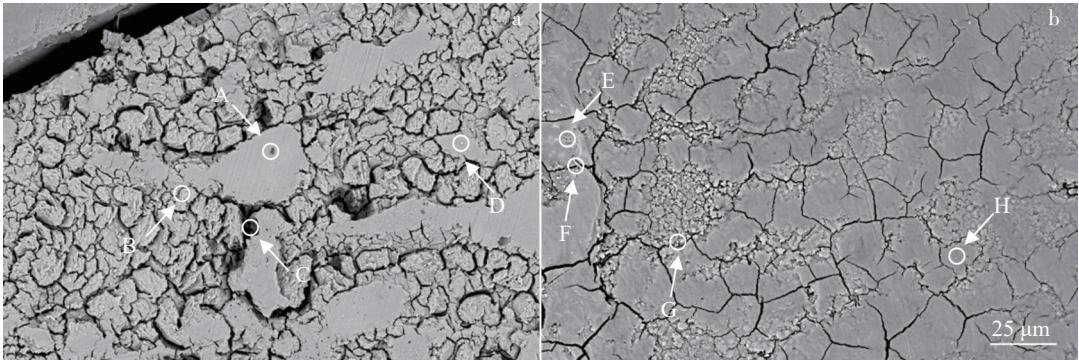


图 16 AZ21 基体和 AZTM2110 基体在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 min 后遭受腐蚀区域的 SEM 图片

Fig.16 SEM images of the corrosion area of AZ21 (a) and AZTM2110 (b) substrates after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 40 min

表 4 图 16 中 AZ21 和 AZTM2110 合金基体在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 min 后遭受腐蚀区域各点的 EDS 结果

Table 4 EDS results of different points in Fig.16 of corrosion area of AZ21 and AZTM2110 substrates after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 40 min (at%)

Point	Mg	Al	Zn	Sn	Mn	O	C	Cl
A	88.69	1.16	0.44	-	-	7.45	2.06	0.20
B	33.24	1.40	0.10	-	-	52.74	11.23	1.30
C	62.73	1.36	-	-	-	33.20	-	2.72
D	63.99	1.47	0.32	-	-	21.34	12.37	0.51
E	50.02	-	-	0.04	0.97	41.34	3.15	4.49
F	34.89	-	0.01	0.02	0.65	44.38	18.22	1.83
G	24.04	0.08	0.01	0.05	0.50	38.48	36.07	0.77
H	36.91	0.20	0.02	0.04	0.83	47.21	12.49	2.31

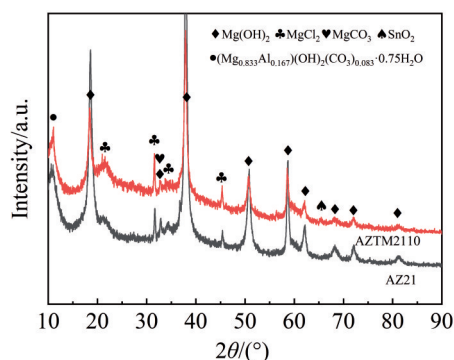
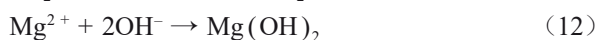
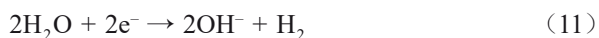


图17 AZ21和AZTM2110合金基体腐蚀产物XRD图谱

Fig.17 XRD patterns of corrosion products of AZ21 and AZTM2110 substrates

镁合金中因为存在第二相,容易发生微电偶腐蚀。金属Mg的化学性质比较活泼,其标准电极电位很低(-2.37 V),容易被氧化,因此镁合金的耐蚀性较差。

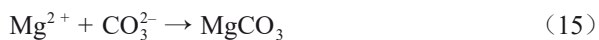
腐蚀产物中主要产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成源于溶液中 Mg^{2+} 与 OH^- 的结合,化学反应如下:



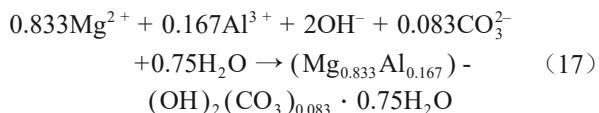
腐蚀产物中 MgCl_2 的生成源于溶液中 Mg^{2+} 与 Cl^- 的结合,化学反应如下:



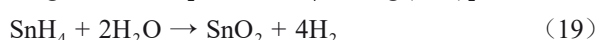
腐蚀产物中 MgCO_3 的生成源于溶液中 Mg^{2+} 与融入溶液中的 CO_2 产生的 CO_3^{2-} 的结合,化学反应如下:



腐蚀产物中 $(\text{Mg}_{0.833}\text{Al}_{0.167})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.083} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ 的生成源于溶液中 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 的结合,化学反应如下^[35]:



在AZTM2110基体的腐蚀产物还发现了 SnO_2 ,化学反应如下^[33]:



AZ21合金的基体内分布着许多 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。在镁合金中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相充当阴极而Mg作为阳极,因此,Mg优先被腐蚀。根据之前的研究,在AZ21合金的基础上复合添加Sn和Mn后,合金中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 消失,生成了 Al_8Mn_5 、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 和 Al_9Mn_4 ^[22]。其中以 Al_8Mn_5 为主, Al_9Mn_4 含量较低可忽略不计。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与Mg基体的平均伏特电位差比 Al_8Mn_5 与Mg基体之间的平均伏特电

位差小。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 Al_8Mn_5 与Mg基体之间的平均伏特电位差分别为 120 ± 25 和 250 ± 85 mV^[36]。Yang等人^[37]发现 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 相的存在加速了Mg-Al-Zn-Mn合金的腐蚀, $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 与Mg基体之间的平均伏特电位差为 331 ± 135 mV。因此, Al_8Mn_5 和 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ 相的存在使AZTM2110合金腐蚀相比于AZ21合金更加剧烈。

AZTM2110涂层与AZ21涂层在相的组成、厚度和孔隙率上的差异较小,涂层的耐蚀性取决于基体自身的耐蚀性,但AZTM2110基体的耐蚀性比AZ21基体的耐蚀性差。因此在考虑微弧氧化后镁合金的耐蚀性能时必须要将涂层和基体视为一个系统。由于AZTM2110合金本身耐蚀性劣于AZ21合金,因此AZTM2110合金涂层耐蚀性相比于AZ21涂层耐蚀性较差。

图18为2种涂层浸泡5 d后的SEM图片。Liu等人^[15]指出,腐蚀介质与涂层接触后涂层会发生水合,但这并不会使涂层脱落。涂层表面的孔隙对涂层的脱落起到显著的作用。溶液中的腐蚀介质通过微孔到达基体与涂层的界面,基体遭受腐蚀。可溶性的腐蚀产物通过微孔排出涂层,体积较大的腐蚀产物则滞留在基体与涂层的界面。由图17可知,基体的腐蚀产物主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的摩尔体积大于Mg的摩尔体积^[38]。随着腐蚀时间的增加,涂层与基体界面的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不断积累,导致其体积不断增加。最终,在基体腐蚀严重的区域,涂层被抬起,形成凸起。当积累的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 过多,产生的应力过大,最终会导致涂层的脱落。

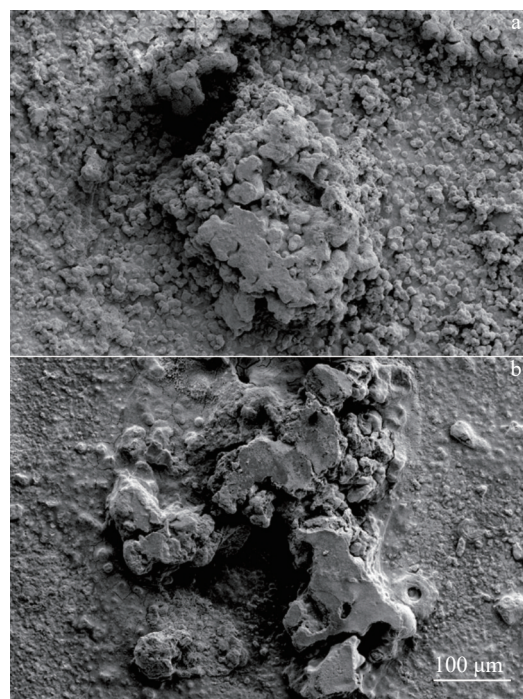


图18 AZ21和AZTM2110合金涂层浸泡5 d后的SEM图片
Fig.18 SEM images of AZ21 coating (a) and AZTM2110 coating (b) after immersion for 5 d

3 结 论

1)在 AZ21 合金的基础上添加 Sn 和 Mn 元素后,由于整体电流密度的增大,涂层的平均孔隙率和平均厚度略有增加。孔隙率由原来的 5.05% 增加到 5.75%,厚度由原来的 8.49 μm 增加到 9.60 μm 。

2)在 AZ21 合金的基础上添加 Sn 和 Mn 元素并未对涂层中相的组成造成显著影响。涂层中存在着 MgO 、 MgAl_2O_4 和 AlPO_4 相。

3)在 AZ21 合金的基础上添加 Sn 和 Mn 元素后,基体的平均硬度(HV)由 481.67 MPa 增加到 661.99 MPa,涂层的硬度由 1804.08 MPa 增加到 2017.92 MPa。基体和涂层硬度的增加使基体和涂层的磨损率下降,耐磨性有所提高。

4)在 AZ21 合金的基础上添加 Sn 和 Mn 元素后,涂层孔隙率、厚度和相的组成差异较小。因此,涂层的耐蚀性取决于基体自身的耐蚀性。制备涂层后,AZ21 和 AZTM2110 合金的腐蚀电流密度相比基体减小了 1 个数量级,耐蚀性有明显提高。

参考文献

References

- [1] Chelliah N M, Kumar R, Singh H *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2017, 5(1): 35
- [2] Liu Q, Zhou X, Zhou H T *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys* [J], 2017, 5(2): 202
- [3] Fan Zhenzhong(樊振中), Chen Junzhou(陈军洲), Lu Zheng(陆政) *et al.* *Foundry*(铸造)[J], 2020, 69(10): 1016
- [4] Yao W H, Wu L, Wang J F *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 118: 158
- [5] Muhaffel F, Cimenoglu H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 357: 822
- [6] Wu H, Qasim A M, Xiao S *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2018, 352: 437
- [7] Han B J, Yang Y, Huang Z J *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(10): 9829
- [8] Chen D, Wang R Q, Huang Z Q *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 434: 326
- [9] Zhang F, Yin M G, Li Q. *Journal of Tribology*[J], 2022, 144(4): 041703
- [10] Luo Ruixue(骆瑞雪), Mu Weiyi(慕伟意), Lei Jiajun(雷嘉骏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S1): 319
- [11] Sreekanth D, Rameshbabu N, Venkateswarlu K. *Ceramics International*[J], 2012, 38(6): 4607
- [12] Li X J, Liu X Y, Luan B L. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(21): 9135
- [13] Gao H T, Zhang M, Yang X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 314: 447
- [14] Zhuang J J, Song R G, Li H X *et al.* *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*[J], 2018, 33(3): 703
- [15] Liu C C, Yuan J W, Li H T *et al.* *Metals*[J], 2019, 9(10): 1100
- [16] Wei F F, Zhang W, Zhang T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 690: 195
- [17] Hussein R O, Northwood D O, Nie X. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 237: 357
- [18] Sasaki T T, Yamamoto K, Honma T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(10): 1111
- [19] Jhamb S K, Goyal A, Pandey A *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2023, 32(16): 7123
- [20] Cai Wenlong(蔡文龙), Shi Zhangzhi(石章智), Zhao Anqi(赵安琪) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2024, 52(9): 47
- [21] Zhang Yuan(张 源), Zheng Ruining(郑瑞宁), Liu Yun(刘 芸) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1045
- [22] Gao F H, Lv B J, Xu T W *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2023, 29(11): 3178
- [23] Tang H, Wang M K, Zhu B *et al.* *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*[J], 2020, 56(1): 156
- [24] Azarian N, Khoei S M M. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(5): 1595
- [25] Tu W B, Cheng Y L, Wang X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 725: 199
- [26] Zhang R F, Shan D Y, Chen R S *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 107(2-3): 356
- [27] Srinivasan P B, Liang J, Balajee R G *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(12): 392
- [28] Dong K H, Song Y W, Shan D Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 266: 188
- [29] Liu L, Yu S R, Zhu G *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2021, 56(27): 15379
- [30] Mozafarnia H, Fattah-Alhosseini A, Chaharmahali R *et al.* *Coatings*[J], 2022, 12(12): 1967
- [31] Yürektürk Y, Muhaffel F, Baydoğan M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 269: 83
- [32] Zhang Y L, Chen F, Zhang Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 364: 144
- [33] Lv B J, Gao F H, Lv J J *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2023, 33: 8262
- [34] Liu Q, Chen G Q, Zeng S B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 851: 156835
- [35] Liao J S, Hotta M. *Corrosion Science*[J], 2016, 112: 276
- [36] Pawar S, Zhou X, Thompson G E *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 162(9): C442
- [37] Yang Y, Deng Y C, Zhang R F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 222: 111363
- [38] Liu C C, Liang J, Zhou J S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 382: 47

Effect of Sn and Mn Composite Addition on Microstructure and Properties of Micro-arc Oxidation Coating on AZ21 Alloy

Gao Fuhao¹, Lv Binjiang^{1,2}, Guo Feng^{1,2}, Cui Ning¹, Xu Tiewei¹

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

(2. Key Lab of Industrial Fluid Energy Conservation and Pollution Control, Ministry of Education, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: The effects of low-cost Sn (1wt%) and Mn (0.5wt%) composite addition on the microstructure and properties of micro-arc oxidation coatings on extruded Mg-2Al-Zn (AZ21) alloy were studied. After the addition of Sn and Mn elements to the substrate, the phase composition of the coatings remains unchanged, mainly consisting of MgO, MgAl₂O₄ and AlPO₄ phases. The thickness and porosity of the coatings increase slightly, the thickness increases from 8.49 μm to 9.60 μm, and the porosity increases from 5.05% to 5.75%. The wear resistance and corrosion resistance of the substrates and coatings were evaluated by dry friction and wear test, immersion test and potentiodynamic polarization test. The results show that the micro-arc oxidation coating significantly improves the wear resistance and corrosion resistance of the substrate. The composite addition of Sn and Mn improves the wear resistance of the coatings, but their corrosion resistance decreases. The wear rate of the coating decreases from $3.53 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ to $2.993 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$. The corrosion current density of the coating increases from $3.14 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ to $4.18 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: micro-arc oxidation coating; Sn and Mn composite addition; wear resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Lv Binjiang, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, P. R. China, E-mail: lbj@qut.edu.cn