

文章编号: 1001-3849(2005)03-0001-04

阳极电压对钛合金微弧氧化膜性能的影响

郭宝刚^{1,2}, 梁 军^{1,2}, 田 军¹, 刘惠文¹, 周金芳¹, 徐 洮¹

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 在不同阳极电压下对 Ti-6Al-4V 合金进行了微弧氧化处理。考察了阳极电压对氧化膜生长速率、表面形貌、相组成及硬度的影响, 并对其摩擦学性能进行了表征。研究表明, 随着阳极电压的升高, 氧化膜表面微孔数量减少, 表面微孔孔径、粗糙度、氧化膜生长速率均增大, 表面硬度先增大后减小。微弧氧化膜主要由 Al₂TiO₅ 相和金红石 TiO₂ 相组成, 随着阳极电压的升高, 两者相对比例逐渐增大。阳极电压对微弧氧化膜与钢球的摩擦系数影响不大, 但对磨损率影响较大, 磨损率随阳极电压的升高先减小后增大, 氧化膜均具有较好的耐磨性。

关键词: 微弧氧化; Ti-6Al-4V 合金; 氧化膜

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A

The Effect of Anodic Voltage on the Performance of Micro-arc Oxidation Film on Titanium Alloy

GUO Bao-gang^{1,2}, LIANG Jun^{1,2}, TIAN Jun¹, LIU Hui-wen¹, Zhou Jin-fang¹, XU Tao¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Ti-6Al-4V alloy was treated by micro-arc oxidation at different anodic voltages. The surface morphology, growth rate, surface roughness, phase composition and surface hardness of the oxide film were examined. The tribological properties of oxide film were also analyzed. The experimental results show that with the increase in anodic voltage, the number of micro-pore on the oxide film surface is decreased; but the size of the micro-pore, growth rate and surface roughness of the oxide film are increased. The oxide film is composed mainly by Al₂TiO₅ and TiO₂ phases. The relative ratio of Al₂TiO₅ phase to rutile TiO₂ phase is increased with the increase in anodic voltage. The anodic voltage has little influence on the friction coefficient between oxide film and GCr15 steel ball. On the contrary, the wear rate of the oxide film is related to surface hardness of the oxide film and the wear rate of the oxide film is decreased first and then increased with the increase in anodic voltage. Oxide films have good anti-wear performance.

Keywords micro-arc oxidation; Ti-6Al-4V alloy; oxide film

收稿日期: 2004-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50172052) (50271080), 国家 863项目 (2003AA305670)和中科院百人计划

作者简介: 郭宝刚 (1979-), 男, 山东潍坊人, 中国科学院兰州化学物理研究所硕士研究生

引言

微弧氧化又称微等离子体氧化, 阳极火花沉积, 是一种新兴的表面处理技术^[1-3]。它是在传统的阳极氧化的基础上, 进一步提高电压对金属进行表面处理, 由于所加电压超出法拉第区, 已不再是一个简单的电极/电解液两相系统, 而是一个复杂的电极/电介质/气体/电解液四相系统^[1]。利用该技术可直接在 Al/Mg/Ti/Ta 金属或其合金表面生成一层氧化膜, 极大地提高了金属的耐磨、耐蚀及绝缘性能。

微弧氧化使用的电解液主要为无机电解液体系, 其中最常用的是 Na_2SiO_3 体系、 NaAlO_2 体系、 Na_3PO_4 体系。对于 Ti-6Al-4V 合金来说, 使用 Na_2SiO_3 电解液虽然所得的氧化膜较厚, 但氧化膜超过 $30\mu\text{m}$ 后易剥落^[4]; 使用 NaAlO_2 电解液处理所得氧化膜较厚且膜层结合力良好^[5]; 使用 Na_3PO_4 电解液处理所得氧化膜较薄但膜层结合力良好^[4]。因而本文采用 NaAlO_3 、 Na_3PO_4 组成的混合体系作为 Ti-6Al-4V 合金微弧氧化处理的电解液。

在 NaAlO_3 、 Na_3PO_4 混合电解液体系, 不同阳极电压下对 Ti-6Al-4V 合金进行了微弧氧化处理, 考察了阳极电压对微弧氧化膜生长速率、氧化膜表面形貌、粗糙度、相组成以及摩擦学性能的影响。

1 试验材料及方法

在 15g/L NaAlO_3 、 $5\text{g/L Na}_3\text{PO}_4$ 混合电解液体系 (配制后 8 h 内使用) 中, 采用 20 kW 直流脉冲微弧氧化电源在不同电压下 (正负电压分别为 260 V/40 V、300 V/40 V、340 V/40 V、380 V/40 V、420 V/40 V, 分别对应样品 1、2、3、4、5) 对 Ti-6Al-4V 合金进行微弧氧化处理, 以表面出现弧光作为反应开始时间, 反应时间 50 min, 电解液温度控制在 25°C 以下。微弧氧化工艺流程为: 砂纸打磨→洗衣粉洗→自来水洗→蒸馏水洗→丙酮超声 10min →微弧氧化处理→自来水漂洗→自然干燥。

用 JSM-5600 LV 扫描电镜观察微弧氧化膜表面形貌; MINTEST 1100 型涡流测厚仪测氧化膜厚度; 2206 型表面粗糙度仪测量氧化膜粗糙度; 表面轻轻打磨后, 用 MH-5-V M 显微硬度仪测量氧化膜硬度; D/Max RB X 射线衍射仪确定氧化膜相组成; UMT-2RT 摩擦磨损试验机表征 Ti-6Al-4V 合金, 所制备的五种氧化膜与直径 3 mm 的 GCr15 钢

球对磨时的摩擦学性能, 采用往复摩擦试验方法, 试验条件如下: 室温、相对湿度 46%、法向载荷 4 N、速度 0.1 m/s、单向行程 5 mm、摩擦时间 30 min。

2 结果与讨论

2.1 阳极电压对氧化膜生长速率的影响

如图 1 所示, 氧化膜的生长速率 (氧化膜生长速率 = 氧化膜总厚度 / 反应时间) 随阳极电压的升高而增大。这是因为在较低的阳极电压下, 氧化膜表面产生相对较小、放电缓和的弧光; 在较高的阳极电压下, 氧化膜表面出现相对较大、放电剧烈的弧光。即随着阳极电压的升高, 反应剧烈程度增加, 在相同的时间内将会产生更多的 Ti-Al-O 熔体参与成膜反应 (当某一火花或微弧熄灭时, 放电区 Ti-Al-O 熔体由于溶液的冷却而快速凝固形成 TiO_2 和 Al_2TiO_5 相)^[6], 故氧化膜生长速率随阳极电压的升高逐渐增大。

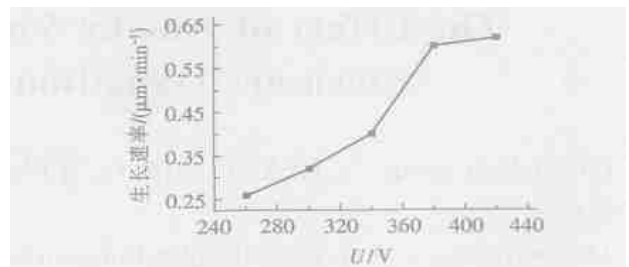


图 1 氧化膜生长速率随阳极电压变化曲线 (反应时间 50 min)

2.2 不同阳极电压下的表面形貌及粗糙度

图 2、图 3 分别示出了不同阳极电压下的表面形貌及粗糙度。

由图 2 可以明显看出, 随着阳极电压的升高, 表面微孔数量逐渐减少, 微孔孔径逐渐增大, 氧化膜表面不平整程度增大。对 Ti-6Al-4V 合金进行恒压微弧氧化处理时, 当电压施加至一定值 (如 260 V/40 V), 首先观察到金属表面产生较小致密游动弧光, 随着氧化时间的延长, 逐渐变为较大稀疏固定放电弧光。当阳极电压逐步增大 (260 V→300 V→340 V→380 V→420 V) 时, 反应后期弧光数量逐渐减少, 弧光面积逐渐增大, 而反应过程中的弧光数量的多少、弧光面积的大小直接决定了氧化膜表面熔融微孔的数量多少和微孔孔径大小, 因而随着阳极电压的升高氧化膜表面微孔数量减少、微孔孔径增大。

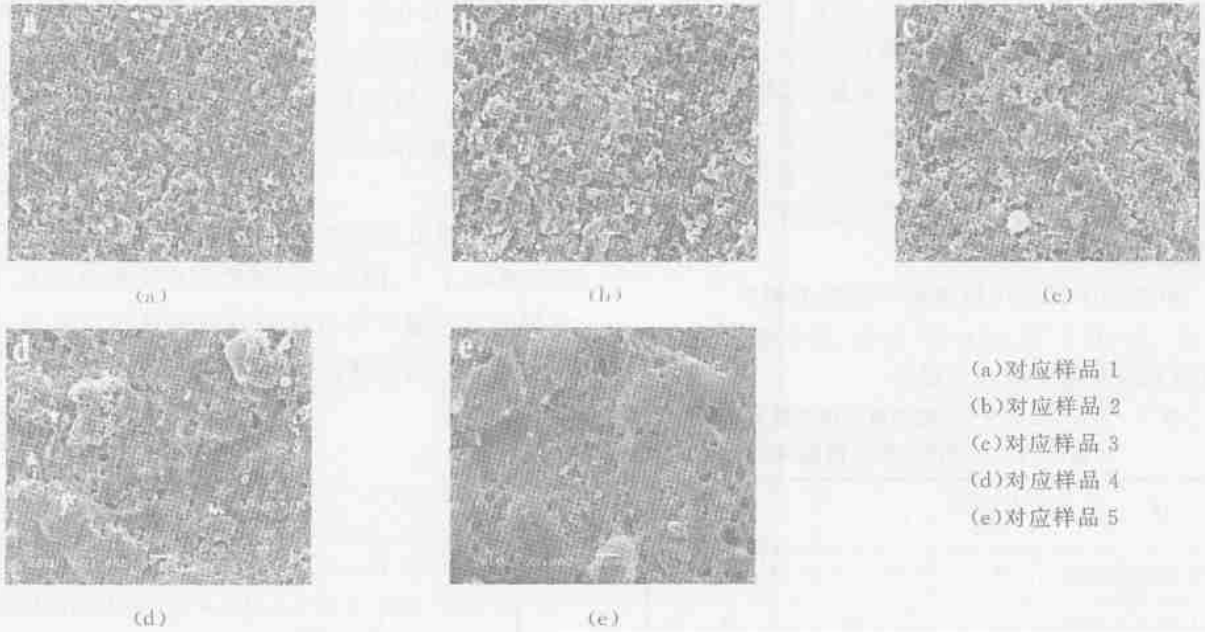


图 2 不同阳极电压下的表面 SEM 图像 (1 000×)

如图 3所示,微弧氧化膜的表面粗糙度随阳极电压的升高而增大。这是因为随着阳极电压的升高,气体 电解液界面产生愈来愈强烈的电子发射,工件表面产生的气体量增多,反应产生的热量增加;于是四相系统中气体相总量逐渐增加且其吸收热量增多,两方面原因共同导致气体相体积膨胀,直接引起弧光变大,造成反应不均匀程度增大^[7],从而氧化膜粗糙度增加

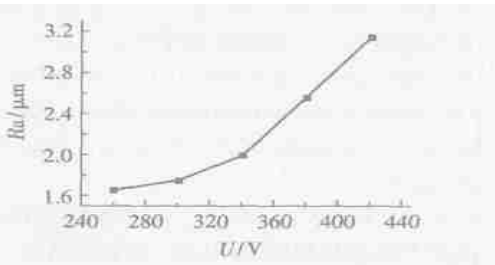


图 3 不同阳极电压下生成的微弧氧化膜的表面粗糙度

2.3 阳极电压对氧化膜相组成的影响

图 4示出了不同阳极电压下生成的微弧氧化膜 X 射线衍射图谱,表明氧化膜主要由 Al_2TiO_5 相及金红石 TiO_2 相组成 $2\theta = 26.4\ 27.4$ 分别为 Al_2TiO_5 相和金红石 TiO_2 相的特征峰之一,它们的相对强度大小表明两者含量多少。

从图 4中可以看出,随着阳极电压的升高, Al_2TiO_5 相含量升高,金红石 TiO_2 相含量降低,即

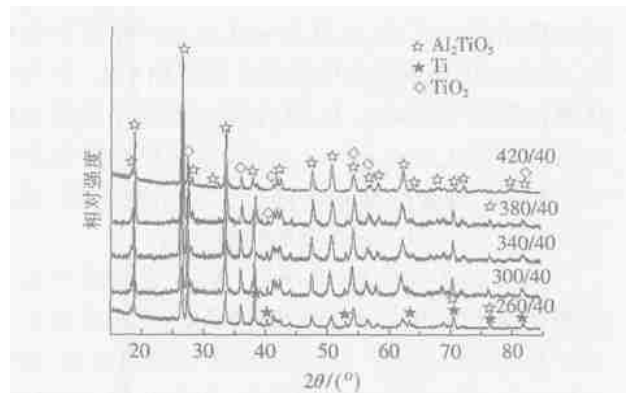


图 4 微弧氧化膜 X 射线衍射图谱

两者相对含量随阳极电压的升高而增大。这是因为随着阳极电压的升高,微弧区温度升高、压强增大,电解液中的 AlO_2 离子更容易参与微弧放电区的物理化学反应和未放电区的电化学反应^[6],使得氧化膜内的 Al 元素含量增加,从而随着阳极电压的升高 Al_2TiO_5 相与金红石 TiO_2 相相对比例增加。

2.4 阳极电压对氧化膜硬度的影响

表 1 示出 $Ti-6Al-4V$ 合金、氧化膜的硬度。

表 1 $Ti-6Al-4V$ 合金及氧化膜的硬度

| 样品 | $Ti-6Al-4V$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 硬度 /HV | 280 | 446 | 468 | 506 | 504 | 486 |

如表 1所示,氧化膜的硬度(即疏松层硬度)均比 $Ti-6Al-4V$ 合金硬度有较大幅度提高,且随着阳极电压的升高先增大后减小。在低电压下进行微弧氧化时,成膜反应能量密度低,不能完全提供氧化膜

发生重结晶等过程所需能量,氧化膜致密性低,因而硬度低;当电压增大时,能量密度提高,氧化膜致密性增加,氧化膜硬度增大。但电压过高(如 420 V)时,能量密度过大,反应过于剧烈使得氧化膜内部出现缺陷(如出现较大空洞),氧化膜致密性下降,使得氧化膜硬度下降^[8]。

2.5 阳极电压对氧化膜摩擦学性能的影响

表 2 示出了 Ti-6Al-4V 合金、氧化膜与钢球对磨时的平均摩擦系数及磨损率。

表 2 Ti-6Al-4V 合金、微弧氧化膜与钢球对磨时的平均摩擦系数及磨损率 (w)

| 样 品 | Ti-6Al-4V | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-----------|------|------|------|------|------|
| 平均摩擦系数 | 0.44 | 0.53 | 0.53 | 0.51 | 0.51 | 0.52 |
| w / (μm ³ ·Nm ⁻¹) | 470 | 31 | 26 | 21 | 20 | 22 |

从表 2 可以看出, Ti-6Al-4V 合金与钢球对磨时摩擦系数较低,氧化膜与钢球对磨时摩擦系数较高;阳极电压对氧化膜的摩擦系数影响不大,但对氧化膜的磨损率影响较大,氧化膜的磨损率随着阳极电压的升高先减小后增大;微弧氧化膜的磨损率比 Ti-6Al-4V 合金的磨损率降低了一个数量级,较好的改善了 Ti-6Al-4V 合金的耐磨性能。

经扫描电镜观察, Ti-6Al-4V 合金表面产生严重塑性变形及犁沟,钛合金磨损严重,磨损主要是由于严重犁沟引起的^[9],对偶钢球表面磨损较轻,氧化膜磨损主要是氧化膜脆性断裂(因氧化膜表面硬度较低且具有一定的脆性)造成的,起先剥落为较大磨屑,在摩擦的过程中不断研磨而成为较小磨屑,对偶钢球磨损严重。氧化膜的耐磨性能与其表面硬度密切相关。氧化膜的表面硬度越高,与钢球对磨时越不易产生脆性断裂,对应着较低的磨损率,因而随着阳极电压的升高,氧化膜与钢球对磨时的磨损率先降低后升高。

3 结 论

1)随着阳极电压的升高,氧化膜表面微孔数量

减少,而微孔孔径、粗糙度、氧化膜生长速率增大,氧化膜的硬度先增大后减小。

2)氧化膜外层主要由 Al₂TiO₅ 相和金红石 TiO₂ 相组成;随着阳极电压的升高,前后两者相对比例增加。

3)阳极电压对微弧氧化膜与钢球对磨时的摩擦系数影响不大,但对氧化膜的磨损率影响较大,氧化膜的磨损率随阳极电压的升高先减小后增大,氧化膜具有较好的耐磨性能。

参考文献:

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, *et al.* Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surf Coat Technol, 1999, 122 75.
- [2] 旷亚非,许岩,李国希. 铝及其合金材料表面处理研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2000, 22(1): 18.
- [3] 魏同波,田军. 液相等离子体沉积表面处理技术 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(3): 450-451.
- [4] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, *et al.* Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy [J]. Surf Coat Technol, 2000, 130 196-201.
- [5] 薛文斌,邓志威,李永良,等. Ti-6Al-4V 在 NaAlO₂ 溶液中微弧氧化膜的组织结构研究 [J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(3): 43.
- [6] 薛文斌,王超,邓志威,等. TC4 钛合金表面交流微弧氧化膜研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 329.
- [7] Yerokhin A L, Snizhko L O, Gurevina N L, *et al.* Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum [J]. Phys D Appl Phys, 2003, 36 2116.
- [8] 卢立红,沈德久,王玉林. 工艺参数对铸造铝-硅合金微弧氧化层特性的影响 [J]. 电镀与精饰, 2001, 23(1): 34.
- [9] 王亚明,蒋百灵,雷廷权,等. Ti-6Al-4V 表面微弧氧化涂层的结构和摩擦学特性 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23(5): 373.

欢迎来稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告