

电解液中 Na_2SiO_3 加入量对 Ti6Al4V 微弧氧化膜厚度及表面形貌的影响

张雅萍¹⁾ 刘向东¹⁾ 吕凯¹⁾ 乌迪¹⁾ 南海²⁾

1) 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051 2) 北京航空材料研究院, 北京 100095

摘要 在不同 Na_2SiO_3 含量的电解液体系下对 Ti6Al4V 合金进行微弧氧化. 采用 SEM 和 AFM 分析氧化膜表面形貌及粗糙度, 研究电解液中 Na_2SiO_3 含量对氧化膜厚度及表面形貌的影响. 结果表明: 随着电解液中 Na_2SiO_3 质量浓度从 12 g L^{-1} 增加到 28 g L^{-1} , 临界正向起弧电压逐渐降低, 微弧氧化膜的厚度由 $31 \mu\text{m}$ 增加至 $88 \mu\text{m}$; 氧化膜表面均匀分布着尺寸不等的微孔, 并且随着 Na_2SiO_3 质量浓度的增加, 微孔的数目增多, 粗糙度增加. XRD 分析显示氧化膜的相组成为锐钛矿以及金红石.

关键词 Ti6Al4V; 微弧氧化; AFM; 表面形貌; 相组成

分类号 TG174.4

Effect of Na_2SiO_3 addition in the electrolyte on the thickness and surface micromorphology of micro-arc oxidation coatings formed on Ti6Al4V

ZHANG Ya ping¹⁾, LIU Xiang-dong¹⁾, LV Kai¹⁾, WU Di¹⁾, NAN Hai²⁾

1) School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China

2) Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

ABSTRACT Coatings were obtained by micro-arc oxidation on the surface of a Ti6Al4V alloy in the electrolyte contained different contents of Na_2SiO_3 . The surface micromorphology and roughness of coatings were analyzed by SEM and AFM, and the effects of Na_2SiO_3 content on the thickness and surface micromorphology of coatings were investigated. The results show that the thickness of coatings increases from $31 \mu\text{m}$ to $88 \mu\text{m}$ and the critical arcing forward voltage decreases gradually when the mass concentration of Na_2SiO_3 in the electrolyte increases from 12 g L^{-1} to 28 g L^{-1} . There are many microholes with different sizes on the surface of coatings, and the amount of microholes and the roughness of coatings increase as the content of Na_2SiO_3 in the electrolyte increasing. It is found by X-ray diffraction analysis that the coatings are composed of anatase and rutile.

KEY WORDS Ti6Al4V; micro-arc oxidation; AFM; surface micromorphology; phase component

钛合金由于其优异性能在许多尖端领域得到广泛应用, 但它的摩擦系数大、耐磨性较差, 在还原性酸中腐蚀较严重, 与其他金属接触会产生很大的接触腐蚀, 阻碍了钛合金应用范围的扩大.

微弧氧化技术 (microarc oxidation, 简称为 MAO) 又称微等离子氧化, 是一种在钛、镁和铝等有色金属表面原位生长陶瓷膜的表面处理新技术^[1-4], 该技术正日益成为国际研究的热点^[5-8]. 微弧氧化技术突破了传统氧化技术工作电压的限制,

将工作区域引到高压放电区, 在工件表面产生等离子微弧放电, 利用微弧区瞬间的高温烧结作用, 直接在金属及其合金表面原位生长陶瓷膜, 这与陶瓷喷涂等技术的出发点完全不同. 微弧氧化制备的陶瓷层既有较高的耐磨损抗腐蚀性, 又使陶瓷层与基底的结合力得到改善. 因此, 使用微弧氧化技术对其进行表面处理是提高钛合金性能, 扩大其应用范围的重要途径之一. 在微弧氧化过程中, 电解液组成是影响氧化膜特性的重要因素, 而 Na_2SiO_3 是微弧

收稿日期: 2008-05-09

基金项目: 内蒙古科技攻关资助项目 (No. 20040202)

作者简介: 张雅萍 (1970—), 女, 博士研究生; 刘向东 (1966—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: liuxd66@126.com

氧化通用电解质体系重要组成之一. 本文通过研究电解液中 Na_2SiO_3 加入量对钛合金微弧氧化陶瓷膜特性及表面形貌的影响规律, 以期得到 Ti6Al4V 合金微弧氧化适宜的处理工艺, 为其在更多领域的应用奠定技术基础.

1 实验材料与方法

实验材料为铸造 Ti6Al4V 合金, 铸锭经喷砂—酸洗—热等静压处理, 然后切取试样. 试样尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$; 实验采用的电解质体系为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{EDTA}$, 蒸馏水配制; 微弧氧化时间为 20 min; 实验采用 WHD-30 型微弧氧化电源, 频率 100 Hz, 正向/负向电压恒压为 380 V/80 V; 电解液经循环水冷系统冷却, 温度控制在 60 以下; 电解液 pH 值控制在 10~11.

采用 HCC-25 型电涡流测厚仪测量氧化膜厚度, 在 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的两个表面上分别各测五个点, 总计 10 个点均匀分布, 取 10 个点的平均值作为氧化膜的厚度值; 氧化膜中相的组成分析采用荷兰飞利浦 APD-10 型全自动粉末衍射仪 (参数: Cu 靶, 电流 35 mA, 电压 40 kV, 步进扫描 0.02°), 氧化膜表面形貌及粗糙度分析采用荷兰 QUANTA400 型扫描电子显微镜以及 CSPM4000 型扫描探针显微镜.

2 实验结果与讨论

2.1 Na_2SiO_3 加入量对 Ti6Al4V 合金微弧氧化起弧电压的影响

图 1 所示为电解液中 Na_2SiO_3 加入量不同时起弧电压变化曲线. 由图 1 可知, 改变电解液中 Na_2SiO_3 质量浓度从 $12\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $28\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着 Na_2SiO_3 质量浓度的增加, 正向临界起弧电压逐渐

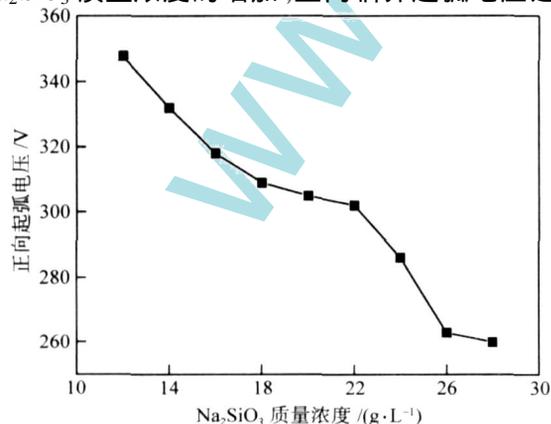


图 1 Na_2SiO_3 加入量对正向临界起弧电压的影响

Fig. 1 Effect of Na_2SiO_3 addition on critical forward voltage for arc starting

降低, 最高与最低值相差近 100 V. 因此, 增加 Na_2SiO_3 含量, 参与导电的离子数量增加, 有利于提高电解液的电导率, 使得试样在较低的电压条件下就被击穿, 所需的临界起弧电压降低, 故开始反应.

2.2 Na_2SiO_3 加入量对 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜厚度的影响

图 2 为电解液中 Na_2SiO_3 加入量对微弧氧化膜厚度的影响曲线. 由图 2 可见, 随着电解液中 Na_2SiO_3 加入量的增加, 氧化膜厚度随之增加. 其中在 Na_2SiO_3 质量浓度由 $12\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $14\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氧化膜厚度增加速率最为显著, 超过 $14\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后增长缓慢. 这是由于微弧氧化过程中, 在放电通道内形成的电场作用下, 把等离子体中带电的粒子分离, 其中一些正离子被释放, 进入到电解液, 而余下的负离子如 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 等与电极表面的反应过程^[9]. 因此, 增加 Na_2SiO_3 的加入量, 使得电解液中的正负离子均增加, 一方面电解液的导电能力增加, 放电能量加强, 反应中温度较高, 电解液温度上升迅速, 更多氧化物在高温下熔融, 并参与了氧化膜的烧结过程; 另一方面, 参与膜层生成的 SiO_3^{2-} 的量增加. 在以上两个方面共同作用下, 氧化膜的厚度越来越厚.

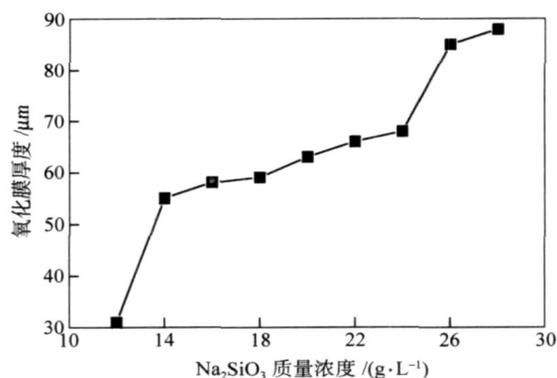


图 2 Na_2SiO_3 加入量对氧化膜厚度的影响

Fig. 2 Effect of Na_2SiO_3 addition on the thickness of coatings

2.3 Na_2SiO_3 加入量对 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜表面形貌的影响

不同 Na_2SiO_3 加入量时 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜表面形貌如图 3 所示. 氧化膜的表面分布有大量尺寸不一的微孔, 微孔均匀地分布在膜层的表面, 这些孔相互不连通, 形成孔镶嵌的网络状结构. 由于采用恒压法处理, 电压加载速度缓慢, 所以在微弧氧化初期, Ti6Al4V 合金表面形成一层很薄且分布均匀的钝化膜, 随着电压的不断增大, 钝化膜被击穿, 这种击穿发生在试样表面的每个部位, 所以膜层表

面均匀地分布着微弧放电所遗留的通道. 膜层的增厚也正是依靠膜层的反复击穿才得以维持. 这种过程持续下去就会得到表面平整的氧化膜. 在最后阶段由于高温产生的熔融物在电解液激冷的条件下凝固, 并最终附着于氧化膜表面. 由图 3(a)可见, 氧化膜表面覆盖完整, 未发现孔洞; 但随着 Na_2SiO_3 加入量的增加, 氧化膜表面微孔的数目逐渐增多, 如

图 3(b) ~ (i) 所示. Na_2SiO_3 质量浓度在 $14 \sim 28 \text{ g L}^{-1}$ 变化时, 由图可见, 微孔的尺寸开始减小, 数量增加. 这是由于随着 Na_2SiO_3 加入量的增加, 反应过程中放电火花增加即单位时间内微弧数目的增多, 在单位面积内使得最终成膜的表面微孔数量增加, 而尺寸则减小.

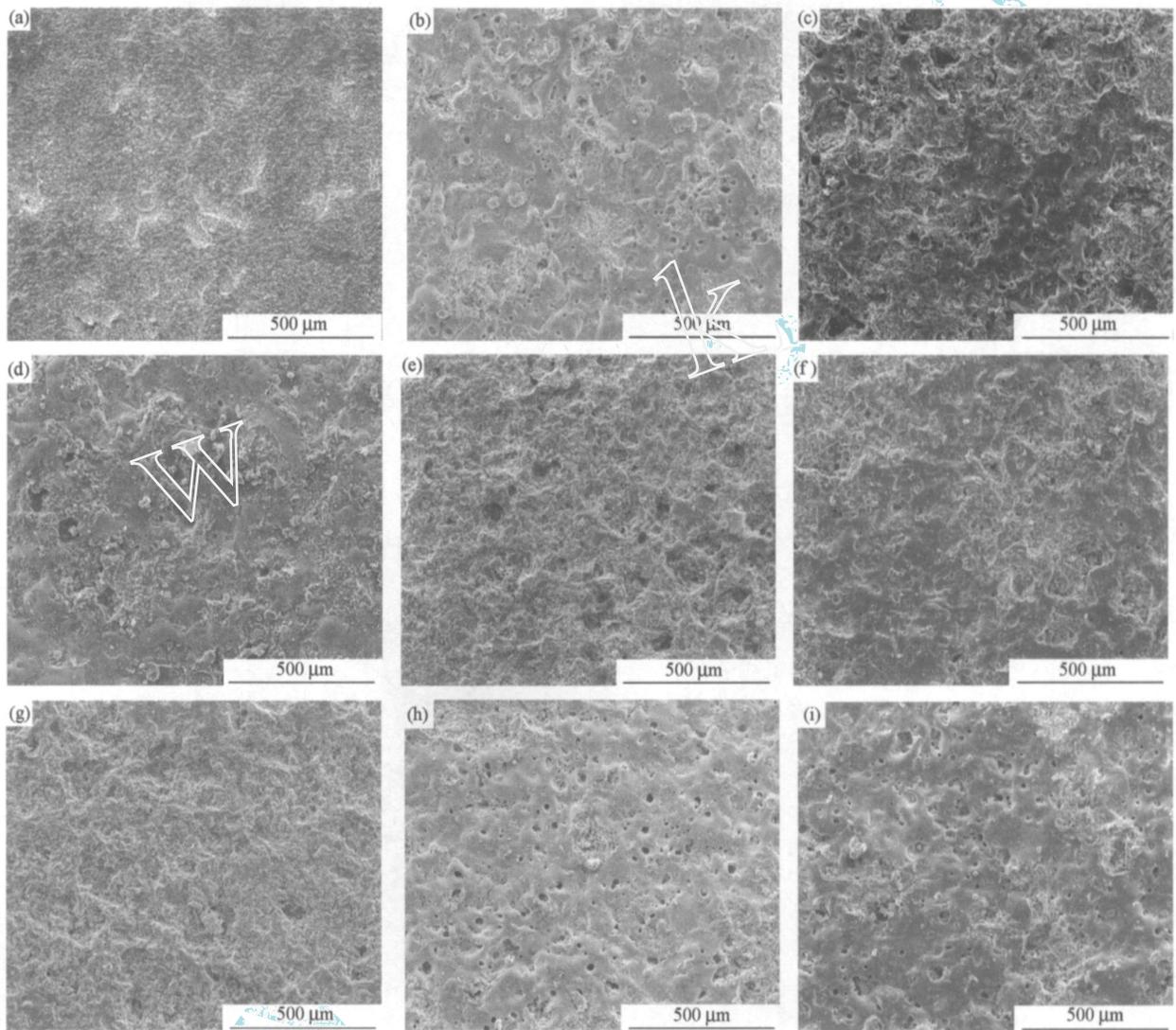


图 3 不同 Na_2SiO_3 质量浓度下微弧氧化膜的 SEM 形貌. (a) 12 g L^{-1} ; (b) 14 g L^{-1} ; (c) 16 g L^{-1} ; (d) 18 g L^{-1} ; (e) 20 g L^{-1} ; (f) 22 g L^{-1} ; (g) 24 g L^{-1} ; (h) 26 g L^{-1} ; (i) 28 g L^{-1}

Fig. 3 SEM images of MAO samples at different mass concentrations of Na_2SiO_3 : (a) 12 g L^{-1} ; (b) 14 g L^{-1} ; (c) 16 g L^{-1} ; (d) 18 g L^{-1} ; (e) 20 g L^{-1} ; (f) 22 g L^{-1} ; (g) 24 g L^{-1} ; (h) 26 g L^{-1} ; (i) 28 g L^{-1}

原子力显微镜 (AFM) 是观察表面形貌的一种新型扫描探针显微镜. 它不仅能从原子尺度上对导体、半导体表面进行成像, 而且能获得玻璃、陶瓷等非半导体材料的表面微观结构, 还可以在大气、水和真空中无损伤地直接观察物体, 进而利用所得的图像信息对薄膜的晶体结构、晶粒取向和表面不平整

度等进行分析^[10-11]. 图 4 为经微弧氧化处理后试样的 AFM 形貌 (扫描范围: $12.807 \text{ nm} \times 12.807 \text{ nm}$). Na_2SiO_3 质量浓度分别为 14 g L^{-1} 和 28 g L^{-1} 时, 其三维形貌如图 4(a) 和 (b) 所示. 试样表面在不同的区域存在高低起伏的现象, 被测区域的粗糙度分别为 145 nm 和 214 nm , 说明随着电解液

中 Na_2SiO_3 加入量越多,形成的氧化膜表面的粗糙度增大. 图 4(c) 为 Na_2SiO_3 质量浓度为 14 g L^{-1} 时获得的表面 AFM 形貌的白色线标注位置的线扫描

结果. 通过对图 4(c) 中深色区域的分析可知,该区域是面积约为 $10 \mu\text{m}^2$ 的孔洞,对应于 SEM 扫描中观察到的放电通道.

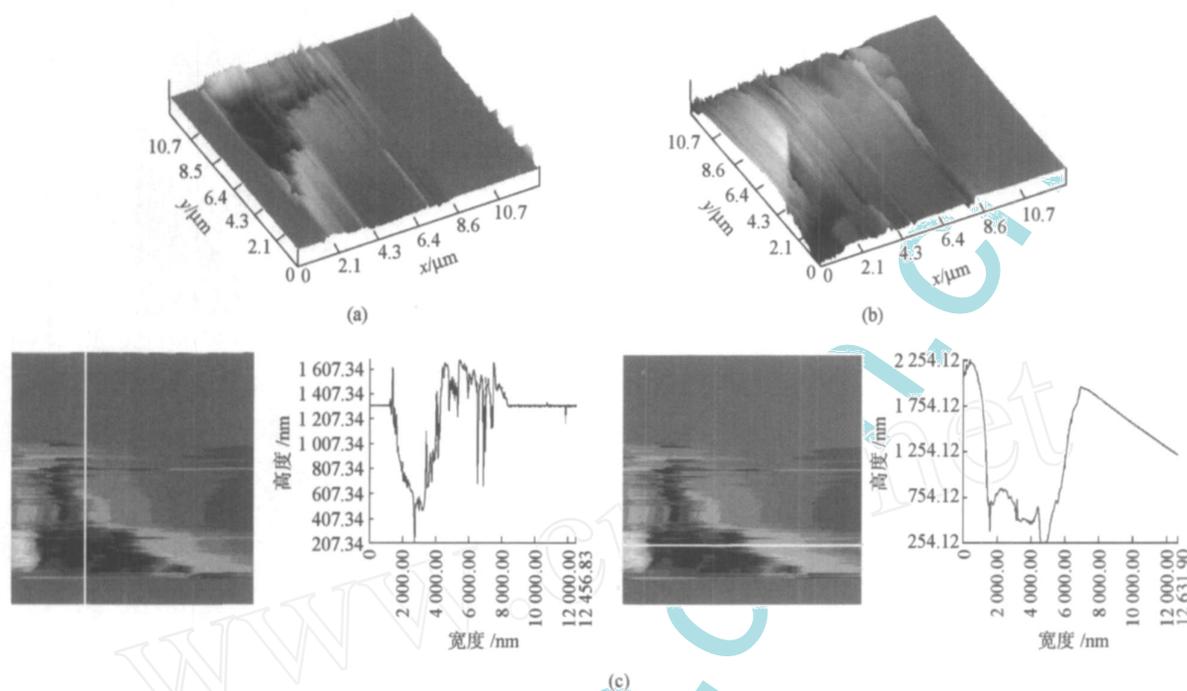


图 4 不同 Na_2SiO_3 质量浓度下微弧氧化试样的 AFM 形貌. (a) 14 g L^{-1} ; (b) 28 g L^{-1} ; (c) Na_2SiO_3 质量浓度为 14 g L^{-1} 时线扫描结果
Fig. 4 AFM images of MAO samples at different mass concentrations of Na_2SiO_3 : (a) 14 g L^{-1} ; (b) 28 g L^{-1} ; (c) line scanning results on the coating with 14 g L^{-1} Na_2SiO_3 in the electrolyte

2.4 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜的相组成分析

对电解液中 Na_2SiO_3 质量浓度为 12 g L^{-1} 的 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜进行 XRD 分析,其 X 射线衍射图谱如图 5 所示.

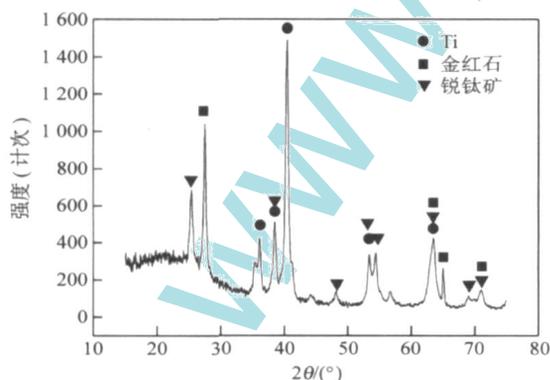


图 5 Ti6Al4V 合金微弧氧化试样的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of an MAO sample on the Ti6Al4V alloy

由图 5 可见,氧化膜的主要组成相为 Ti、锐钛矿以及金红石. 其中相对含量以 Ti 最多,其次是金红石相,锐钛矿最少. Ti 谱线的产生主要是由于膜层较薄,同时氧化膜表面存在裂纹、孔洞,如图 6 所

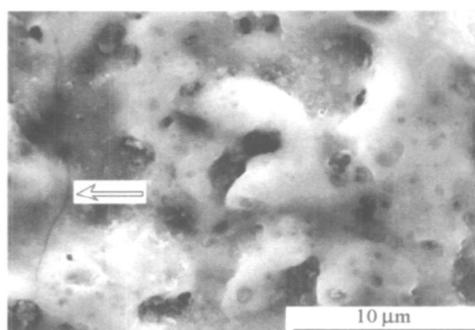


图 6 Ti6Al4V 合金微弧氧化 SEM 形貌(Na_2SiO_3 : 12 g L^{-1})

Fig. 6 SEM image of an MAO sample on the Ti6Al4V alloy (Na_2SiO_3 : 12 g L^{-1})

示,X 射线透过膜层到达基体表面,所以 Ti 被检测到. 膜层中金红石多于锐钛矿,是由于微弧氧化时间较短,膜层较薄,整个表面氧化膜的温度较高,金红石的熔点是 1870°C ,在各种温度和压力下都十分稳定,而锐钛矿是亚稳相, 700°C 以上加热可转化为金红石,所以在高温条件下,更多稳定的金红石相得以生成;只有与电解液接触的部分由于温度迅速降低,使得锐钛矿来不及转变为金红石而保留下来.

3 结论

(1) Ti6Al4V 合金微弧氧化过程中, 电解液中 Na_2SiO_3 质量浓度由 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 正向临界起弧电压由 348 V 降低至 260 V, 氧化膜的厚度由 $31 \mu\text{m}$ 增加至 $88 \mu\text{m}$ 。

(2) 氧化膜表面在不同区域存在高低起伏的现象, 而且有尺寸很小的裂纹及微孔; 随着 Na_2SiO_3 加入量的增加, 微孔数量增加。

(3) 氧化膜的相组成为锐钛矿及金红石。

参 考 文 献

- [1] Zhang D L, Bai X D, Li H Y, et al. Influences of electrolyte parameters on the structure and properties of micro-arc oxidation coatings of zircon alloy. *Rare Met Mater Eng*, 2007, 36(8): 1047
(张岱岚, 白新德, 李洪义, 等. 电解液参数对锆合金微弧氧化膜层结构和性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1047)
- [2] Liu Y G, Zhang W, Li J Q, et al. Micro arc electrodeposition of ceramic coatings on double electrodes of AZ91D magnesium alloy by AC pulse method. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2004, 26(1): 73
(刘元刚, 张巍, 李久青, 等. AZ91D 铸造镁合金交流脉冲双极微弧电沉积陶瓷膜. 北京科技大学学报, 2004, 26(1): 73)
- [3] Li J F, Fang K M, Xiong R Z, et al. Wear resistance properties of micro-arc oxidized ceramic layer. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2003, 25(6): 542
(李金富, 方克明, 熊仁章, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷层的耐磨性. 北京科技大学学报, 2003, 25(6): 542)
- [4] Liu Y G, Zhang W, Gao J, et al. Painting of magnesium alloy based on microarc electrodeposition. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2005, 27(2): 213
(刘元刚, 张巍, 高瑾, 等. 镁合金微弧氧化-涂装体系的研究. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 213)
- [5] Gnedenkova S V, Khrisanfova O A, Zavidnaya A G, et al. Composition and adhesion of protective coatings on aluminum. *Surf Coat Technol*, 2001, 145: 146
- [6] Xue W B, Deng Z W, Chen R Y, et al. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 114
- [7] Wei T B, Yan F Y, Tian J. Characterization and wear-and corrosion resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. *J Alloys Compd*, 2005, 389: 169
- [8] Xue W B, Deng Z W, Lai Y C, et al. Formation process and properties of ceramic coating formed by the microarc oxidation on aluminum alloys. *Plat Finish*, 1996, 18(5): 3
(薛文彬, 邓志威, 来永春, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性. 电镀与精饰, 1996, 18(5): 3)
- [9] Wang Y M, Lei T Q, Jiang B L, et al. Ceramic coatings formed on Ti6Al4V alloy by micro-arc oxidation in $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH-(NaPO}_3)_6$ solution. *Rare Met Mater Eng*, 2003, 32(12): 1041
(王亚明, 雷廷权, 蒋百灵, 等. $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH-(NaPO}_3)_6$ 溶液中 Ti6Al4V 微弧氧化陶瓷膜研究. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1041)
- [10] Shi X L, Yang H, Shao G Q, et al. AFM Study of ultrafine tungsten carbide-cobalt cemented carbide. *Mater Rev*, 2006, 27(3): 417
(史晓亮, 杨华, 邵刚勤, 等. 超细碳化钨-钴硬质合金的原子力显微镜研究. 材料导报, 2006, 20(4): 417)
- [11] Dai J N, Wang L, Fang W Q, et al. Ga_2O_3 Thin films grown on sapphire by atmospheric pressure MOCVD. *Chin J Lumin*, 2006, 27(3): 417
(戴江南, 王立, 方文卿, 等. 常压 MOCVD 生长 Ga_2O_3 薄膜及其分析. 发光学报, 2006, 27(3): 417)