

交流脉冲参数对 TC4 钛合金微弧氧化陶瓷膜的影响

陈宁, 赵晴, 章志友

(南昌航空工业学院, 江西 南昌 330063)

[摘要] 为了研究交流脉冲占空比和频率对微弧氧化膜的影响。采用恒电流方式对 TC4 钛合金进行微弧氧化, 用扫描电镜和 X 衍射仪分析膜层的表面形貌及相结构。结果表明: 随占空比的增大, 微弧氧化膜层的生长速率增大, 金红石相 TiO_2 相对含量增加; 随频率的增大, 微弧氧化膜层的生长速率减小, 表面趋于平整, 锐钛矿相和金红石相 TiO_2 相对含量与处理频率无关。

[关键词] 微弧氧化; 钛合金; 占空比; 频率; 氧化陶瓷膜

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0043-03

Effect of the Alternate Pulse Parameter on the Micro-arc Oxidation Coatings on TC4 Titanium Alloy

CHEN Ning, ZHAO Qing, ZHANG Zhi-you

(Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330063, China)

[Abstract] In order to reveal the effect of alternate pulse duty cycle and frequency on micro-arc oxidation coatings, ceramic coatings were formed using alternate pulse micro-arc oxidation method on alloy Ti6Al4V and a constant current regime of micro-arc oxidation was applied. SEM and XRD were employed to analyze surface morphology and the phase of the coatings. The results show that with the increasing of duty cycle, the growth rates of the MAO coatings increase and the relative contents of rutile TiO_2 increase. With the increasing of frequency, the growth rates of the MAO coatings decrease and the roughness of the coating surface decreases gradually. The relative content of rutile and anatase TiO_2 keeps invariable with the variation of the frequency.

[Key words] Micro-arc oxidation; Titanium alloy; Duty cycle; Frequency; Oxide ceramic coating

0 引言

钛合金具有比强度高, 工作温度范围宽, 优异的腐蚀抗力等优点, 在先进飞机上获得大量应用, 如苏-27 飞机上各种钛合金零件的重量约占飞机结构重量的 15%; 美国第四代战斗机 F-22 高达 41% 的材料是钛合金^[1]。钛合金微弧阳极氧化工艺在国外已有近 20 年的应用历史, 至今在航空航天、舰艇等国防尖端领域仍发挥着重要的作用, 国内外许多学者正在积极研究和探索当中^[2-6]。目前研究多采用恒电压控制^[7-10], 对于恒电流双极性脉冲参数对微弧氧化膜层的影响报道较少。本文采用恒电流微弧氧化方式, 揭示了双极性脉冲占空比和频率对微弧氧化膜层组织结构的影响。

1 试验

阳极和阴极均为 Ti6Al4V 试样 (40mm × 1mm × 0.5mm)。试样经 HNO_3 -HF 混合溶液除氧化膜后, 在碱溶液中除油处理, 水洗烘干后备用。采用 JYW-50 交流微弧氧化装置对 Ti6Al4V

合金进行表面微弧氧化处理。装置主要由高压脉冲电源、电解槽、搅拌系统和水冷系统等组成。电解液为硫酸-磷酸溶液, 采用交流脉冲恒电流方式对钛合金试样进行阳极微弧氧化处理, 固定电流密度为 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 处理时间 15min, 以不同占空比和频率制备微弧氧化陶瓷膜。氧化处理后的试样用自来水清洗并烘干。用 Elcometer 345 式数字涡流测厚仪测量氧化膜的厚度, 在膜层表面取 10 个测试点, 取平均值作为膜层的厚度。膜层的表面形貌和物相分析分别用 QUANTA-200 型扫描电子显微镜 (SEM)、Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪进行观察和分析。

2 结果与讨论

2.1 占空比对膜层的影响

2.1.1 占空比对膜层生长速率的影响

脉冲参数对微弧氧化过程的影响, 其本质归结于脉冲作用的能量 (占空比) 及正负脉冲的分布状态。交流脉冲组成中, 交流正脉冲放电使膜层快速生长; 而负脉冲抑制膜层转化为易溶解的化合物或阻止膜层直接溶解, 促使膜层表面均匀一致^[11]。当电流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 频率 600Hz, 处理时间 15min, 占空比变化范围 10% 到 80% 时, 脉冲占空比对 Ti6Al4V 微弧氧化膜层生长速率的影响如图 1 所示。可见, 在占空比的变化范围内 (10% ~ 80%), 随占空比的增大, 膜层的厚度成指数关系增加。占空比

[收稿日期] 2007-02-07

[作者简介] 陈宁 (1980-), 男, 广东湛江人, 硕士, 主要从事金属表面技术的研究。

大于 40%, 膜层的厚度增长较快, 由占空比为 40% 时的 $13\mu\text{m}$ 增大到占空比为 80% 的 $21.6\mu\text{m}$ 。

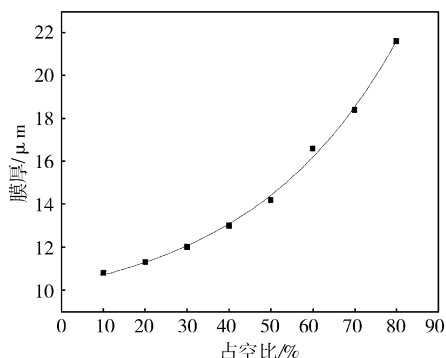


图1 占空比对微弧氧化膜层厚度的影响

Figure 1 Effect of duty cycle on coatings thickness during micro-arc oxidation treatment

2.1.2 占空比对膜层表面形貌的影响

钛合金在不同占空比下的表面现象形貌变化如图 2 所示。微弧氧化膜层表面有许多大小不一的火山口状的微孔, 微孔无规律地分布在呈凸起状陶瓷颗粒的中间位置或边缘, 这些孔洞互不连通, 形成微孔镶嵌的网络状结构。膜层表面多微孔的形貌特征取决于微弧氧化过程中的微弧放电作用。这些微孔就是微弧放电时的放电通道, 由于放电通道内高温、高压, 氧化膜被熔化并向外喷出, 并在溶液的冷却作用下凝固堆积。固定其它参数, 当占空比由 10% 增加到 80% 时, 微孔的数目减少, 微孔的孔径增大。当占空比达 80% 时, 氧化膜表面极不均匀, 带有明显的熔化喷出后堆积不均的现象。这是因为占空比增大, 脉冲放电强度增加, 反应更剧烈, 氧化膜被熔化向放电通道外喷出的量增多, 并且在不同的孔径周围凝固堆积的量不同, 大孔径周围堆积得多, 小孔径周围堆积得少, 增加了氧化膜厚度方向的不均匀性, 使氧化膜表面的粗糙度增加。

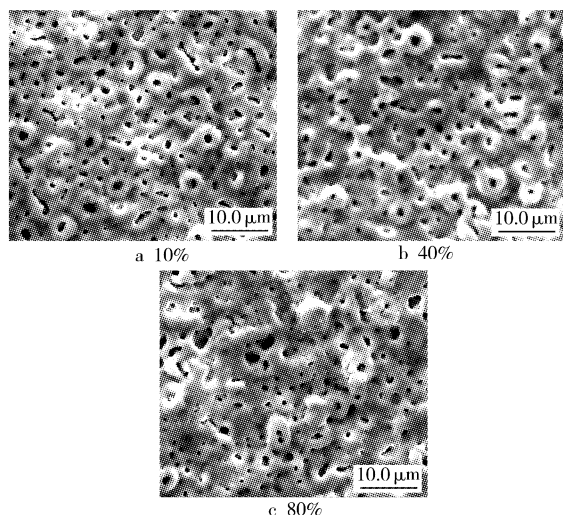


图2 不同占空比下微弧氧化膜层表面形貌的 SEM 照片 $2000\times$

Figure 2 SEM micrographs of surface morphology of micro-arc oxidation coatings at different duty cycles $2000\times$

2.1.3 占空比对膜层相组成的影响

由上述讨论发现, 在电解液组成一定的条件下, 微弧氧化膜

层的表面形貌取决于脉冲的占空比, 也就是脉冲作用的时间 (实质上为单脉冲的能量)。同样, 脉冲占空比对相组成也起到决定性作用。占空比对膜层相组成的影响如图 3 所示。膜层主要由二氧化钛的两种变体组成 (即在低温亚稳定的锐钛矿相和高温稳定的金红石相)。随着占空比的增大, 膜层中二氧化钛两种变体的衍射峰强度发生了变化, 锐钛矿相的衍射峰强度降低, 金红石相的衍射峰强度增加, 说明氧化过程中发生了由亚稳的锐钛矿相到高温稳定的金红石相的相转变。但是主晶相依然是锐钛矿相, 由于在该酸性体系中, TC4 钛合金微弧氧化的临界击穿电压比弱碱性体系要低, 脉冲能量相对较低, 尽管占空比高达 80%, 仍然不足以使金红石相成为主晶相。与文献[11]报道不一致。

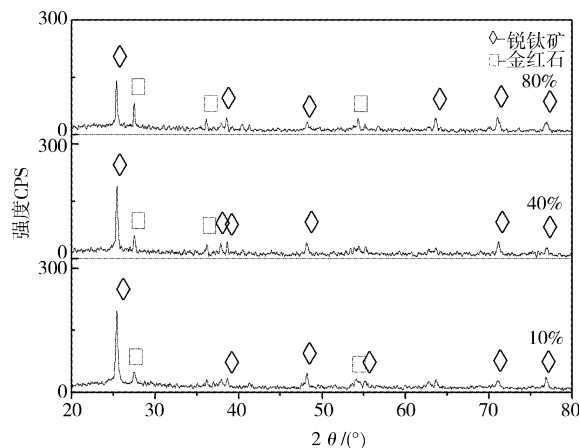


图3 不同占空比下微弧氧化膜层 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of micro-arc oxidation coatings at different duty cycles

2.2 频率对膜层的影响

2.2.1 频率对膜层厚度的影响

当电流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 占空比 40%, 处理时间 15min, 频率变化范围 50 ~ 800Hz 时, 微弧氧化膜层的厚度随频率的变化曲线如图 4。可以看出, 膜层的厚度随着频率的增加呈指数衰减。膜层的生长速率主要由脉冲的放电能量决定^[12]。占空比固定时, 增大频率使单脉冲的放电时间缩短 (即脉宽减小), 导致能量减小, 成膜速率降低。频率导致脉宽的变化, 也就是频率影响成膜速率的直接原因。

2.2.2 频率对膜层表面形貌的影响

图 5 为不同频率下膜层表面形貌的变化。从图中可以看出, 随着频率的增加, 膜层的微孔孔径减小, 孔数逐渐增加, 而且微孔的形状逐渐规则, 分布越来越均匀。

选取 10 个最大的微孔测量其尺寸的大小, 取算术平均, 作为该样品表面的微孔平均尺寸, 并且测量出它的微孔数量, 并计算单位面积微孔数量 (即微孔密度)。孔径与孔数的关系如图 6。由图 6 可见, 孔径增加, 孔密度减小, 反之, 孔径减小孔密度增加。

2.2.3 频率对膜层相组成的影响

不同频率下膜层相组成的 XRD 谱如图 7。根据衍射峰强度相对强度可以看出, 不同频率下, 微弧氧化陶瓷膜层的两种主要组成晶相 (锐钛矿相和金红石相) 的相对含量并没有明显变

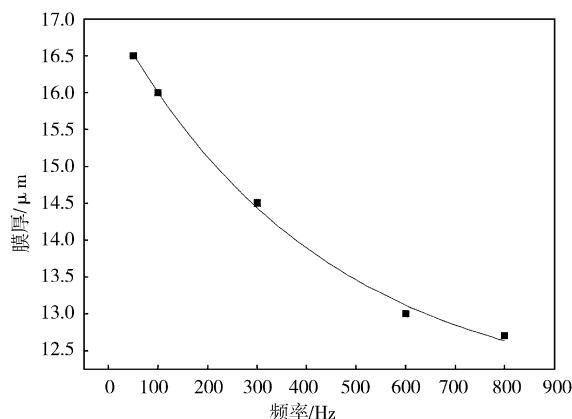


图4 不同频率对微弧氧化膜层厚度的影响
Figure 4 Effect of frequency on coatings thickness during micro-arc oxidation treatment

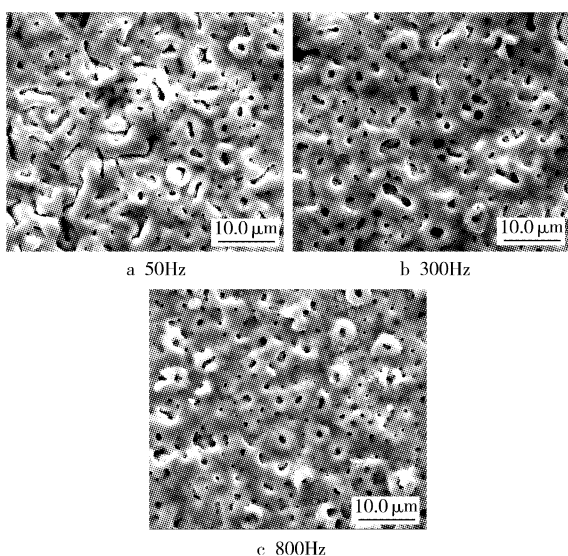


图5 不同频率下微弧氧化膜层表面形貌的 SEM 照片 2000 ×
Figure 5 SEM micrographs of surface morphology of micro-arc oxidation coatings at different frequencies 2000 ×

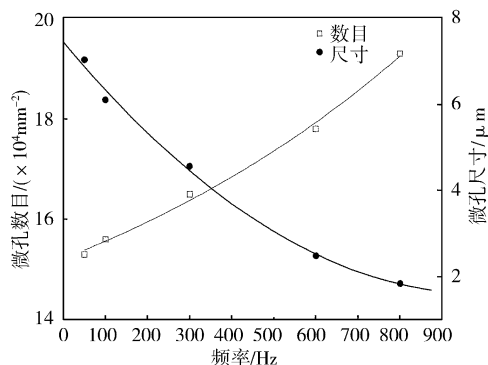


图6 不同频率对微孔数目与尺寸的影响
Figure 6 Effect of frequency on micropore number and size during micro-arc oxidation treatment

化,而不饱和相 TiO_{2-x} ($0.02 < x < 0.07$) 的衍射峰强度随着频率的增加而逐渐减弱。文献^[13-14]中指出,当频率超过 2000Hz 以后,不饱和相的衍射峰强度明显减小。

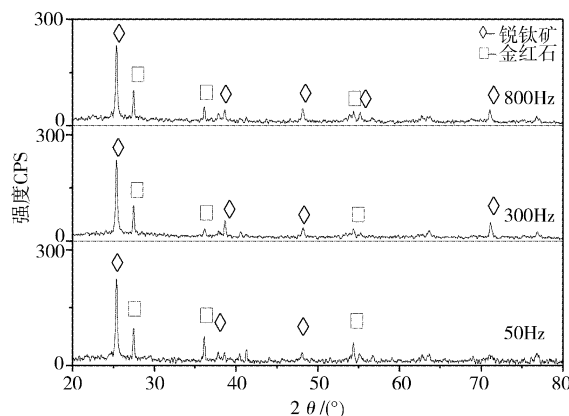


图7 不同频率下微弧氧化膜层的 XRD 图谱
Figure 7 XRD patterns of micro-arc oxidation coatings at different frequencies

在微弧氧化过程中,当基体与电解液间电压超过界面氧化膜的临界电击穿电压时,该氧化膜将发生电击穿。这时在试样表面可以看到大量快速移动的微小火花。这些放电火花形成瞬间的高温高压微区,使来自基体的 Ti^{2+} 与溶液中的 O^{2-} 在放电通道内迅速结合生成 TiO_2 。而 TiO_{2-x} 可以看作是 TiO_2 的缺氧相。Wu. H. H 等^[15]提出,由于膜层厚度和致密性的增加, O^{2-} 向膜层内部的迁移速度将减慢,因此,当氧化膜较厚(频率较低)时,易形成 TiO_2 的缺氧相。而 TiO_{2-x} ($0.02 < x < 0.07$) 作为一种低切变强度的润滑物质,可以提高膜层表面的耐磨性能^[16]。通过改变频率可以调整该氧化物在膜层中的含量,这对提高钛合金微弧氧化膜的耐磨性能具有重要的意义。

3 结 论

1) 恒电流方式下,随占空比的增大,微弧氧化膜层的生长速率增加,膜层的表面逐渐变得粗糙。占空比大于 40%,膜层的生长速率增加较快;随频率的增大,微弧氧化膜层的生长速率减小,膜层微孔的数目增加,孔径减小,表面趋于平整。

2) 膜层主要由锐钛矿和金红石相 TiO_2 及少量不饱和氧化物 TiO_{2-x} 组成,其中锐钛矿相和金红石相 TiO_2 的相对含量与处理频率无关,而 TiO_{2-x} 的含量随频率的增加逐渐减少;而占空比的增加使金红石相的相对含量增加,锐钛矿的相对含量减少。

[参 考 文 献]

- [1] 陶春虎. 航空用钛合金的失效及其预防[M]. 北京:国防工业出版社,2002. 1
- [2] 葛黔峰. 钛合金脉冲阳极氧化[J]. 电镀与环保,2003,132(4):37
- [3] 刘耀辉,李颂. 微弧氧化技术国内外研究进展[J]. 材料保护,2005,38(6):36-40
- [4] 赵阳,钱翰城, Samir H Awad, 等. 钛合金微等离子体氧化技术研究动态[J]. 表面技术,2005,34(3):9-12
- [5] 张雪林,崔瑞海,姜兆华. 钛合金微等离子体氧化研究进展[J]. 稀有金属快报,2004,23(11):1-6
- [6] 王磊,陈建治. 钛表面微弧氧化膜的研究进展[J]. 中国口腔种植学杂志,2006,11(1):48-50

性能量加大,有利于材料的去除;但如果超出最佳喷射距离范围,对于给定的喷射压力,磨料粒子流压力和速度降低,磨料粒子到达工件表面的速度也相应减少,材料去除率降低。如果继续加大喷射距离,可能没有材料去除发生。

6) 喷射角度 由于磨料水射流抛光主要靠磨料粒子的剪切作用达到去除材料的目的,故在给定的加工条件下,存在着材料去除最佳喷射角度。这是由于在磨料喷射时,与工件表面发生碰撞的过程中,有一些磨料粒子被弹回而没有参与材料的切削。在最佳喷射角度内,被弹回磨粒比例随喷射角度增加而减少;当喷射角大于最佳喷射角时,随着角度的增加,被弹回的磨粒和磨料射流发生碰撞,使磨料流有效能量减少,材料去除率也相应降低。

7) 抛光液的成分 抛光液中悬浮的磨料浓度越高,单位时间内与工件表面单位面积发生碰撞的磨料粒子就越多,材料去除率相应提高。为提高磨料的浓度,可在抛光液中放入一定比例的助悬浮剂^[13],以便悬浮起更多的磨料粒子。在抛光金属材料时,可再加入少量的防锈剂。

4 发展趋势

由于磨料水射流抛光加工所使用的设备简单,在进行抛光加工时可根据工件的形状特点、加工部位的加工要求,选择合适的喷嘴;针对不同的加工材料,选择相应的磨料,因此使用十分方便,特别适合加工一些用其它加工方法不能加工的工件^[14]。

目前,随着科技的发展,在磨料水射流抛光技术基础上,与传统的抛光技术相结合,产生了新的抛光技术,如与金属电解抛光技术结合产生的电解磨料喷射复合抛光新工艺,其原理是:当混合液从喷嘴喷出时,电解液在喷嘴与工件之间形成导电介质,喷嘴与工件间距离较近且接通电解电源,则发生电解作用并在工件表面形成钝化膜。钝化膜会阻碍电解的继续进行,而磨料的喷射作用可以去除钝化膜,且轮廓凸峰处的钝化膜容易最先被去除,使凸峰处金属的电解溶解速度比凹处快,从而表面粗糙度得到改善。

大量研究表明,在磨料水射流抛光加工中,有超过 25 个加工参数对加工结果有直接的影响^[15]。而在磨料水射流抛光加工中,只研究磨料种类、磨料粒度、喷射压力、喷射距离、喷射角度等几个参数对加工结果的影响是远远不够的。此外,磨料流

中磨料的分布规律及速度分布规律都有待于理论研究和实验验证;针对不同材料和加工条件的优化加工模型有待于完善。总之,磨料水射流抛光加工还处于发展和完善阶段,随着对加工机理认识和试验研究的深入,磨料水射流抛光在工业生产中,特别是在工件异形型面的光整加工中将会发挥更大的作用。

[参 考 文 献]

- [1] 沈忠厚. 水射流理论与技术[M]. 山东:石油大学出版社,1998,55-60
- [2] 赵伟,刘晓冰,朱派龙. 制造业的一枝奇葩——高压水射流加工技术[J]. 机械设计与制造工程,1999,28(3):1-2
- [3] 蒋旭平,胡寿根,钟声玉. 高压水射流冲击特性分析及试验研究[J]. 上海机械学院学报,1991,15(2):107-110
- [4] Carford R, Kaminski J. Chip control in tube turning using a high-pressure water jet[J]. Processing Institute of Mechanical Engineering, Part B Manufacture Engineering, 1998, 212:362-369
- [5] 杨乾华,刘继光,徐慧,等. 磨液射流磨削抛光钛合金的试验研究[J]. 钛工业进展,2003,(2):22-24
- [6] Olive W Fahnle. Fluid Jet Polishing: removal process analysis[J]. SPIE Proceedings on Optical Fabrication and Testing, 1999, 3739:68-77
- [7] 杨建东. 高速研磨技术[M]. 北京:国防工业出版社,2003. 145-150
- [8] 刘忠伟,邓英剑. 水喷射加工技术及其在机械领域中的应用[J]. 制造技术与机床, 2004, (2):37-40
- [9] 李伯民. 现代磨削技术[M]. 北京:机械工业出版社,2003,37-40
- [10] 方慧,郭培基,余景池. 液体喷射抛光材料去除机理的研究[J]. 光学技术,2004,(3):248-250
- [11] 杨建东,田春林. 高速研磨技术[M]. 北京:国防工业出版社,2003. 214-216
- [12] 成建联,宋国英,李福援. 磨料水射流抛光时工艺参数对工件去除量的试验研究[J]. 西安工业学院学报,2002,22(1):67-71
- [13] 汤勇,周德明. 磨料流光整加工性研究[J]. 华南理工大学学报,2001,29(9):17-19
- [14] 杨世春. 表面质量与光整技术[M]. 北京:机械工业出版社,2001. 380-384
- [15] Guo Z, Ramulu M, Jenkins M G. Analysis of the waterjet contact/impact on target material[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2000, 33:121-139
- [7] Wang Y M, Jiang B L, Guo L X, et al. Antifriction property of microarc oxidation coating on titanium alloy under solid lubricating sliding condition[J]. Surface Review and Letters, 2004, 11(4/5):367-372
- [8] Ryu HyunSam, Song Won Hoon, Hong Seong Hyeon. Biomimetic apatite induction on Ca-containing titania[J]. Current Applied Physics, 2005,(5):512-515
- [9] 金凡亚,童洪辉,沈丽如,等. 钛合金微弧氧化陶瓷膜微观特性的分析[J]. 材料保护,2005,38(8):42-44
- [10] 郭宝刚,梁军,田军,等. 阳极电压对钛合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰,2005,27(3):1-4
- [11] 王亚明,雷廷权,蒋百灵,等. 交流窄脉冲占空比调制对钛合金微弧氧化陶瓷涂层的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(2):329-333
- [12] 王亚明,蒋百灵,雷廷权,等. 电参数对 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜结构特性的影响[J]. 无机材料学报,2003,18(6):1321-1327
- [13] 李哲奎,赵学枰,顾广瑞,等. 单极性脉冲频率对微弧氧化膜特性的影响[J]. 云南大学学报(自然科学版),2005,27(5A):380-383
- [14] 李全军,吴汉华,汪剑波,等. 脉冲频率对纯钛微弧氧化膜生长特性的影响[J]. 无机材料学报,2006,21(2):488-492
- [15] Wu H H, Lu X Y, Wang X Q, et al. The effects of cathodic and anodic voltage on the characteristics of porous nanocrystalline titanium coatings fabricated by microarc oxidation[J]. Mater. Lett., 2005, 59:370-375
- [16] Borgioli F, Galvanetto E, Galliano F P, et al. Air treatment of pure titanium by furnace and glow-discharge processes[J]. Surf. Coat. Technol, 2001, 141:103-107

(上接第 45 页)