

膜层技术

添加硫酸铜对 TC4 钛合金微弧氧化膜性能的影响

管靖远, 陈泉志, 马晓欣, 唐仕光, 黄祖江, 李伟洲

(广西大学 材料科学与工程学院, 南宁 530004)

摘要: 目的 研究 CuSO_4 浓度和微弧氧化工艺参数(电压、氧化时间)对 TC4 钛合金微弧氧化膜颜色及性能的影响。方法 在磷酸钠电解液中,对 TC4 钛合金进行微弧氧化处理,并添加 CuSO_4 获得不同颜色的陶瓷膜,对氧化膜的宏观形貌、微观形貌、物相结构以及硬度进行分析。结果 添加 CuSO_4 能使陶瓷膜颜色变深,随着 CuSO_4 浓度升高,膜层由灰色逐渐变为红褐色。当 CuSO_4 质量浓度为 0.5 g/L 时,氧化膜表面均匀致密,显微硬度最高(627.1HV);当 CuSO_4 质量浓度为 1.5 g/L 时,氧化膜显微硬度最低(382.8HV)。随着电压升高,膜层颜色加深,色泽更均匀,但表面硬度下降。在 400 V 条件下制备的氧化膜硬度最低,但是色泽最均匀。随着氧化时间的延长,氧化膜厚度增加,颜色加深,色泽更为均匀,但是当氧化时间超过 15 min 后,氧化膜颜色变浅。结论 CuSO_4 对微弧氧化膜的显色作用明显,其浓度及微弧氧化工艺参数(电压、氧化时间)均对涂层性能、色泽、致密性、厚度及相组成具有很大的影响。

关键词: TC4 钛合金;微弧氧化; CuSO_4 ;着色剂;电压;氧化时间

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)12-0062-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.010

Effect of Adding Copper Sulfate to Micro-arc Oxidation on Properties
of Coating on TC4 Ti Alloy

GUAN Jing-yuan, CHEN Quan-zhi, MA Xiao-xin, TANG Shi-guang, HUANG Zu-jiang, LI Wei-zhou

(College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the effect of CuSO_4 concentration and micro-arc oxidation process parameters (voltage, oxidation time) on the color and properties of the micro-arc oxidation coating. **Methods** TC4 titanium alloy was treated in sodium phosphate electrolyte to obtain a surface ceramic coating by using micro-arc oxidation technology. The macroscopic and microscopic morphology, phase structure and hardness of the oxidation coating were analyzed. **Results** By adding of CuSO_4 of different concen-

收稿日期: 2015-07-06; 修订日期: 2015-08-18

Received: 2015-07-06; Revised: 2015-08-18

基金项目: 国家自然科学基金(51371059);广西自然科学基金(2014GXNSFCA118013,2010GXNSFD013006);广西高等学校高水平创新团队项目(第二批);广西自然科学基金创新研究团队项目(2011GXNSFF018001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51371059), Natural Science Foundation of Guangxi Province of China (2014GXNSFCA118013, 2010GXNSFD013006), Guangxi Institution of Higher Innovation Team Project (Second Batch), the Guangxi Natural Science Fund for Innovative Research Team (2011GXNSFF018001)

通讯作者: 李伟洲(1975—),男,广西人,研究员,主要研究金属材料表面处理。

Corresponding author: LI Wei-zhou (1975—), Male, from Guangxi, Professor, Research focus: metal surface treatment.

trations, the color of coating samples was darkened which turned from gray to red-brown when the CuSO_4 concentration was increased. The surface coating was uniformly dense with the highest microhardness of 627.1HV when the concentration of CuSO_4 was 0.5 g/L. And the coating microhardness was decreased to the lowest 382.8HV when the concentration of CuSO_4 was 1.5 g/L. With the increasing of voltage, the color of coating got deeper and more uniform, while the coating hardness decreased. The hardness of coating was the lowest and the color was the most uniform at 400 V. When the oxidation time was prolonged, the coating thickness was increased and the color became deeper and more uniform. However, the coating color tended to be lighter when the oxidation time was over 15 min. **Conclusion** CuSO_4 has significant coloration effect on micro-arc oxidation coating and the concentration and process parameters (voltage, oxidation time) have great influence on performance, color, density, thickness and phase structure of the coating.

KEY WORDS: TC4 Ti alloy; micro-arc oxidation; CuSO_4 ; colorant; voltage; oxidation time

钛合金作为一种新型金属材料,具有比强度高、热膨胀系数小、生物相容性好、抗高温冲击性能强等优点,已在航空航天、船舶制造、石油管道、生物医学及民用工业中得到广泛应用^[1-6]。在实际应用中,钛及其合金极易发生氧化、磨损,且与其他金属(如铜合金、不锈钢等)一起使用时容易发生电偶腐蚀,致使服役寿命缩短^[7],因此对钛合金进行表面改性显得极为重要。随着钛合金在各方面日益广泛的应用,表面防护不仅要考虑耐磨性和耐蚀性,还要考虑装饰性,从而满足消费者对表面色彩多样性的要求^[8-10]。

相比于钛合金的阳极氧化和电解着色,微弧氧化技术获得的氧化膜层不仅硬度更高,耐磨性和耐蚀性更好,而且具有色彩多样性、颜色均匀的特点^[11-12]。由于微弧氧化处理在高能量的脉冲电场中进行,电解液中的显色离子容易进入氧化膜中,因此微弧氧化在着色方面具有广阔的应用前景^[13-17]。文中利用微弧氧化技术,在磷酸钠电解液中对 TC4 钛合金进行表面处理,并添加 CuSO_4 对陶瓷膜着色,研究 CuSO_4 浓度和工艺参数(电压、氧化时间)对膜层颜色及性能的影响,以促进钛合金微弧氧化处理工艺的应用。

1 实验

1.1 微弧氧化

所用 TC4 钛合金的化学成分(以质量分数计)为:Ti 92%,Al 5.0%~6.5%,V 3.5%~4.5%,Mn 0.3%~0.9%,Si 0.5%,Zn 0.5%,Ni 0.3%,其他0.1%。基体试样尺寸为 10 mm×15 mm×2 mm,先经 80[#],400[#],600[#],800[#],1200[#]砂纸逐级打磨,再用丙酮溶液进行超声波清洗,然后用蒸馏水冲洗,风干后备用。

电解液主盐为磷酸钠,着色剂为 CuSO_4 。微弧氧化采用上海翼昇电子科技有限公司制造的双脉冲电

源,工艺条件为:选择正恒压模式,频率 500 Hz,占空比 10%,电压 360~400 V,氧化时间 10~20 min,着色剂质量浓度 0~2 g/L,磷酸钠质量浓度 10 g/L。

1.2 膜层性能测定

1) 肉眼观察膜层的宏观形貌,并用数码相机拍照记录。

2) 采用 S-3400N 型扫描电子显微镜观察膜层的微观形貌,并用 PV8200 能谱仪进行能谱分析。

3) 使用 D/max 2500V 型 X 射线衍射仪进行物相分析,测试参数为:管压 40 kV,管流 200 mA,扫描速度 6 (°)/min,扫描范围 20°~80°。

4) 采用 HVS-1000 数显显微硬度计测定膜层的显微硬度,加载力为 2.942 N,保持时间为 20 s。

2 结果及分析

2.1 硫酸铜浓度对微弧氧化膜的影响

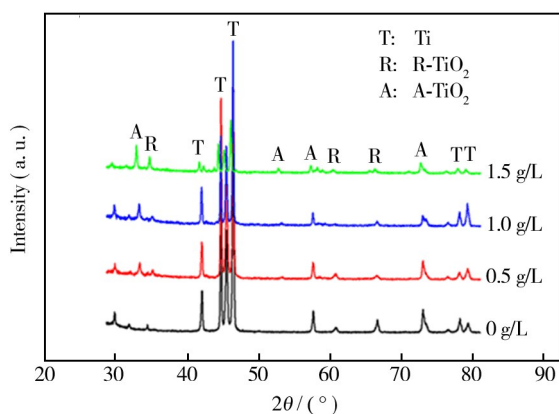
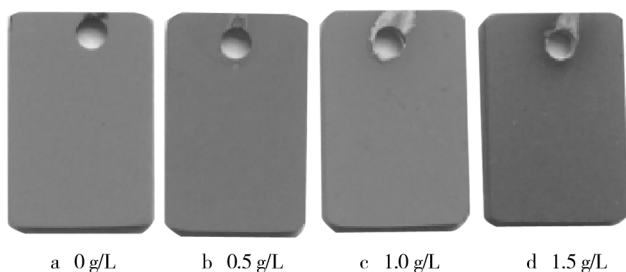
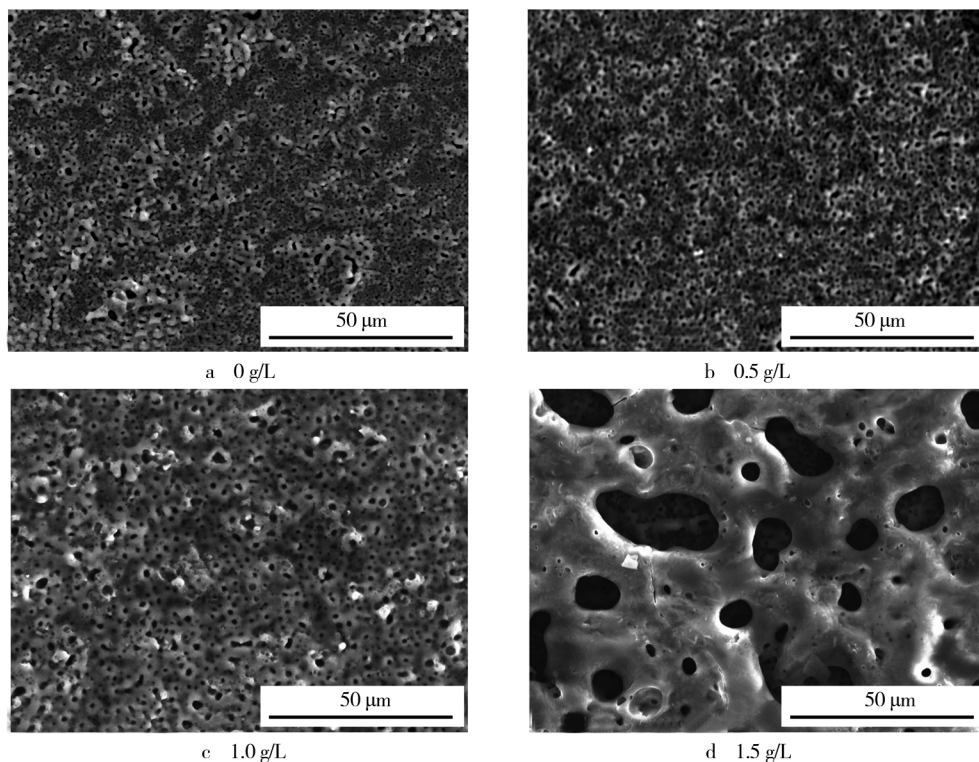
固定正电压为 400 V,反应时间为 20 min,改变 CuSO_4 质量浓度为 0,0.5,1.0,1.5 g/L 进行微弧氧化处理,研究 CuSO_4 浓度对膜层的影响。

2.1.1 对氧化膜相组成的影响

图 1 为添加 CuSO_4 前后的微弧氧化膜层的 XRD 图谱。由图 1 可见,氧化膜主要成分为金红石相(R-TiO₂)和锐钛矿相(A-TiO₂)。因为铜元素在膜层中的含量较少,所以没有检测到含铜的相。

2.1.2 对氧化膜表面形貌的影响

图 2 为不同浓度 CuSO_4 条件下制备的陶瓷膜层的宏观形貌,可见 TC4 钛合金微弧氧化膜层的颜色随 CuSO_4 浓度增加而加深。不添加 CuSO_4 时,氧化膜表面为灰色,如图 2a 所示; CuSO_4 质量浓度为 0.5 g/L 时,氧化膜颜色加深,呈深灰色,如图 2b 所示; CuSO_4

图1 不同 CuSO_4 浓度下所得氧化膜的XRD图谱Fig.1 XRD spectrum of phase composition of the coatings prepared at different concentrations of CuSO_4 图2 不同 CuSO_4 浓度下所得氧化膜的宏观照片Fig.2 Macroscopic photos of the coatings prepared at different concentrations of CuSO_4 图3 不同 CuSO_4 浓度下所得氧化膜的微观形貌Fig.3 Microstructure of the coatings prepared at different concentrations of CuSO_4

质量浓度为 1 g/L 时,氧化膜颜色均匀,呈军绿色,表面比前两种氧化膜更为光滑(见图 2c); CuSO_4 质量浓度为 1.5 g/L 时,氧化膜变为红褐色,表面光滑,颜色均匀程度低于图 2c 的样品,并有小白色斑点(见图 2d)。

图 3 为不同浓度 CuSO_4 条件下制备的微弧氧化膜层的微观形貌。如图 3a 所示,不添加着色剂时,氧化膜放电孔洞的孔径差别较大,并表现出大孔径放电孔洞聚集现象;如图 3b 所示, CuSO_4 质量浓度为 0.5 g/L 时,氧化膜形貌最为均匀,放电孔洞的孔径差别减小;如图 3c 所示, CuSO_4 质量浓度为 1.0 g/L 时,氧化膜的放电孔洞增大;如图 3d 所示, CuSO_4 质量浓度为 1.5 g/L 时,氧化膜放电孔洞的孔径急剧增大,孔径差别大,膜层不均匀,并且出现了微裂纹。这是因为随着铜离子浓度的增大,电解液的电导率提高,使得氧化过程中的放电更加剧烈,更多的铜离子进入膜层,使膜层颜色加深。该分析与实验过程的现象相符;随着 CuSO_4 浓度的升高,微弧氧化反应变得更剧烈,当 CuSO_4 质量浓度为 1.5 g/L 时还发出响亮的爆鸣声。

由能谱分析可知,随着 CuSO_4 浓度升高,膜层中 Cu 元素的含量也升高, CuSO_4 质量浓度分别为 0.5, 1.0, 1.5 g/L 时,膜层中 Cu 的质量分数分别为 0.08%,

0.43%,1.96%,并且相应地,膜层的颜色也不断加深(见图 2)。由此可知,氧化膜显色成分主要是 Cu 离子,这也是氧化膜颜色随 Cu 元素含量增加而加深的原因。

2.1.3 对氧化膜厚度的影响

如图 4 所示,CuSO₄ 质量浓度为 0,0.5,1.0,1.5 g/L 时,氧化膜厚度分别为 6.1,2.4,5.2,11.3 μm,

CuSO₄ 质量浓度为 0.5 g/L 时制备的氧化膜最薄。添加 CuSO₄ 后,氧化膜随着着色剂浓度的增大而增厚。这是因为随着 CuSO₄ 的浓度增大,电解液的导电性增强,使得微弧氧化反应变得剧烈,加快了膜层的生长速率。此结论与实验现象及氧化膜的显微形貌分析结果相符。

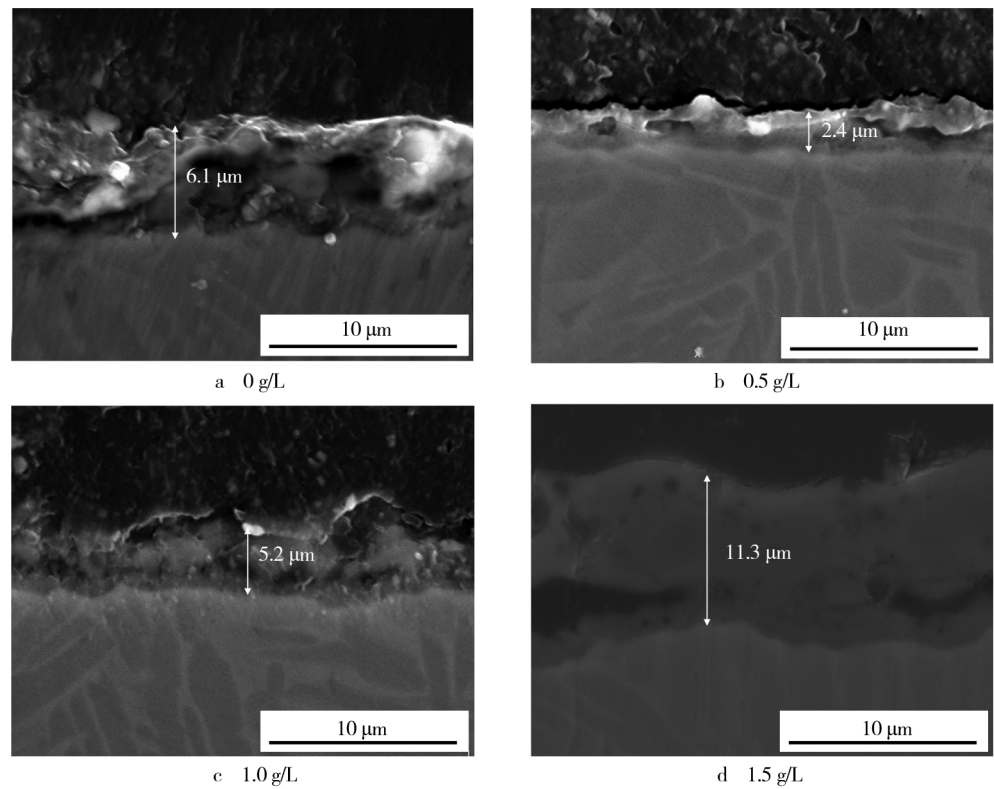


图 4 不同 CuSO₄ 浓度下所得氧化膜的截面微观形貌

Fig. 4 Sectional morphologies of the coatings prepared at different concentrations of CuSO₄

2.1.4 对氧化膜硬度的影响

CuSO₄ 质量浓度分别为 0,0.5,1.0,1.5 g/L 时制备的四种氧化陶瓷膜的硬度见图 5。由图 5 可知,当 CuSO₄ 质量浓度升高至 0.5 g/L 时,氧化膜硬度达到最高,但是随着 CuSO₄ 浓度继续增加,氧化膜硬度下降。由于着色剂的加入使电解液能量升高,加剧了反应过程,使膜层孔径增大,致密度下降,因此膜层硬度下降。结合以上显微形貌分析可以看出,氧化膜的硬度与表面孔径大小、表面均匀性有着密切的关系。

2.2 电压对微弧氧化膜的影响

固定 CuSO₄ 质量浓度为 1.5 g/L,在不同电压下制备微弧氧化陶瓷膜,研究电压对膜层形貌及硬度的影响。

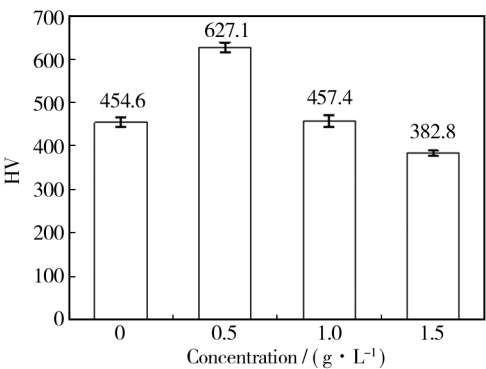


图 5 不同 CuSO₄ 浓度下所得氧化膜的显微硬度

Fig.5 Microhardness of the coatings prepared at different concentrations of CuSO₄

2.2.1 对氧化膜表面形貌的影响

实验中观察发现,当电压为 360 V 时,膜层颜色

不均匀,大部分为红褐色,局部呈黄色,宏观形貌见图 6a。当电压为 380 V 时,膜层颜色比较均匀,呈红褐色,宏观形貌见图 6b;随着电压继续上升至 400 V,颜色进一步加深,宏观形貌见图 6c。实验中采用在样品顶端连接阳极,由于微弧氧化膜具有良好的绝缘性,因此在远离接入点处的电能出现梯度衰减现象,电压

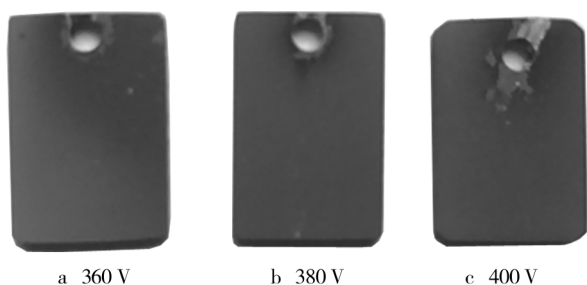


图 6 不同电压下所得氧化膜的宏观形貌

Fig. 6 Macroscopic photos of the coatings prepared at different voltages

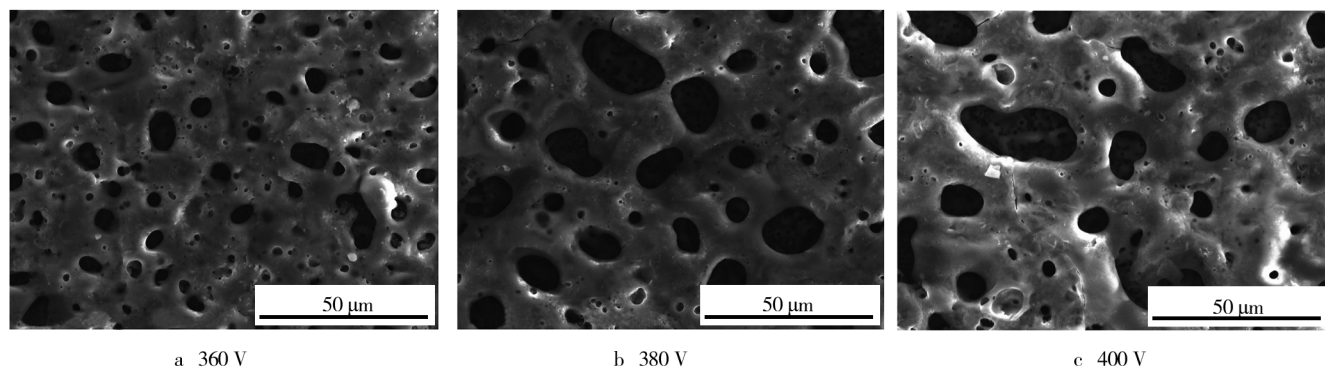


图 7 不同电压下所得氧化膜的微观形貌

Fig. 7 Microstructure of the coatings prepared at different voltages

2.2.2 对氧化膜硬度的影响

由图 8 可以看出,电压对微弧氧化膜硬度的影响较大,随着电压升高,膜层显微硬度以接近于线性关系下降。硬度下降的原因是:随着电压的升高,膜层中的孔洞增大,膜层致密度降低,并产生微裂纹,从而影响膜层硬度。这与图 7 的显微形貌分析结果相符。

2.3 氧化时间对微弧氧化膜表面形貌的影响

图 9 为微弧氧化不同时间后所得膜层的宏观形貌。可见随着氧化时间的变化,膜层的颜色也发生改变。氧化时间为 10 min 时,膜层偏黄色,宏观形貌见图 9a;氧化时间为 15 min 时,膜层变为均匀的红褐色,宏观形貌见图 9b;氧化时间为 20 min 时,颜色稍微变浅,宏观形貌见图 9c。微弧氧化过程包括氧化膜的形成与溶解,当氧化时间较短时,氧化膜的形成速

较低时,衰减现象更为明显。随着电压升高,电能强度增大,在样品表面的衰减现象减弱,从而表现出随着电压的升高,氧化膜的颜色均匀性提高。

对不同电压下制备的微弧氧化膜进行能谱分析,结果表明,对应 360,380,400 V 的膜层 Cu 元素质量分数分别为 1.39%,1.88%,1.96%。分析原因为:电压上升使反应中的能量加大,电场强度加大,更大的驱动力使电解液中更多的 Cu 离子进入到膜层中。这也是氧化膜颜色随着电压的升高而加深的原因。

图 7 为不同电压下制备的微弧氧化陶瓷膜层的微观形貌。可以看到,当电压为 360 V 时,膜层孔洞较均匀,孔径较小,如图 7a 所示。当电压升高后,孔洞开始逐渐变大,并且形状变得不规则,膜层表面也出现了明显的微裂纹,如图 7b, c 所示。电压越高,放电能量越大,导致膜层放电孔洞增大,并出现微裂纹,这会影响膜层的性能。

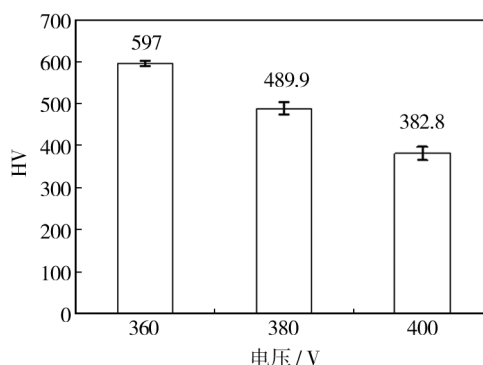


图 8 不同电压下所得氧化膜的硬度

Fig. 8 Microhardness of the coatings prepared at different voltages

率大于溶解速率,氧化膜处于生长期,更多 Cu 离子进入到膜层当中,使膜层颜色加深;当氧化时间延长至某一临界值后,氧化膜的形成速率逐渐降低,而溶解

速率增加,使得氧化膜中的 Cu 离子浓度不升反降,颜色出现变浅的现象。

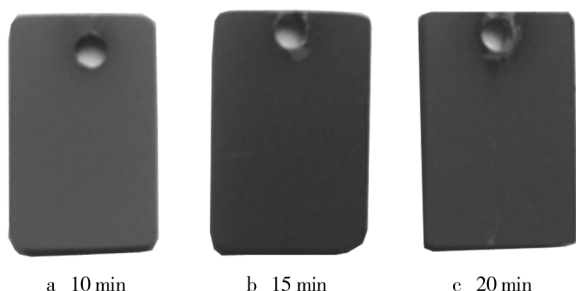


图9 不同氧化时间下所得氧化膜的宏观形貌

Fig. 9 Macroscopic photos of the coatings prepared at different oxidation time

氧化时间为 10 min 时,膜层表面致密且孔洞较小,见图 10a;氧化时间达到 15 min 时,膜层表面的孔洞急剧增大,见图 10b;氧化时间为 20 min 时,孔洞数量继续上升,形成了纵横交错的微裂纹,见图 10c,这会严重影响微弧氧化膜层的性能。这是由于随着氧化时间的增长,氧化膜被电压击穿再重新形成,使得放电孔洞逐渐增大。从微弧氧化膜的截面形貌图(图 10d—10f)可知,氧化时间为 10, 15, 20 min 时的膜厚分别为 2.9, 14.8, 11.3 μm 。由此可见,在氧化的前阶段,随着时间的延长,膜层逐渐增厚;氧化时间超过 15 min 后,膜层厚度下降。这是因为当微弧氧化时间超过 15 min 时,氧化膜的溶解速率大于生长速率的缘故,与图 9 分析结果相符。

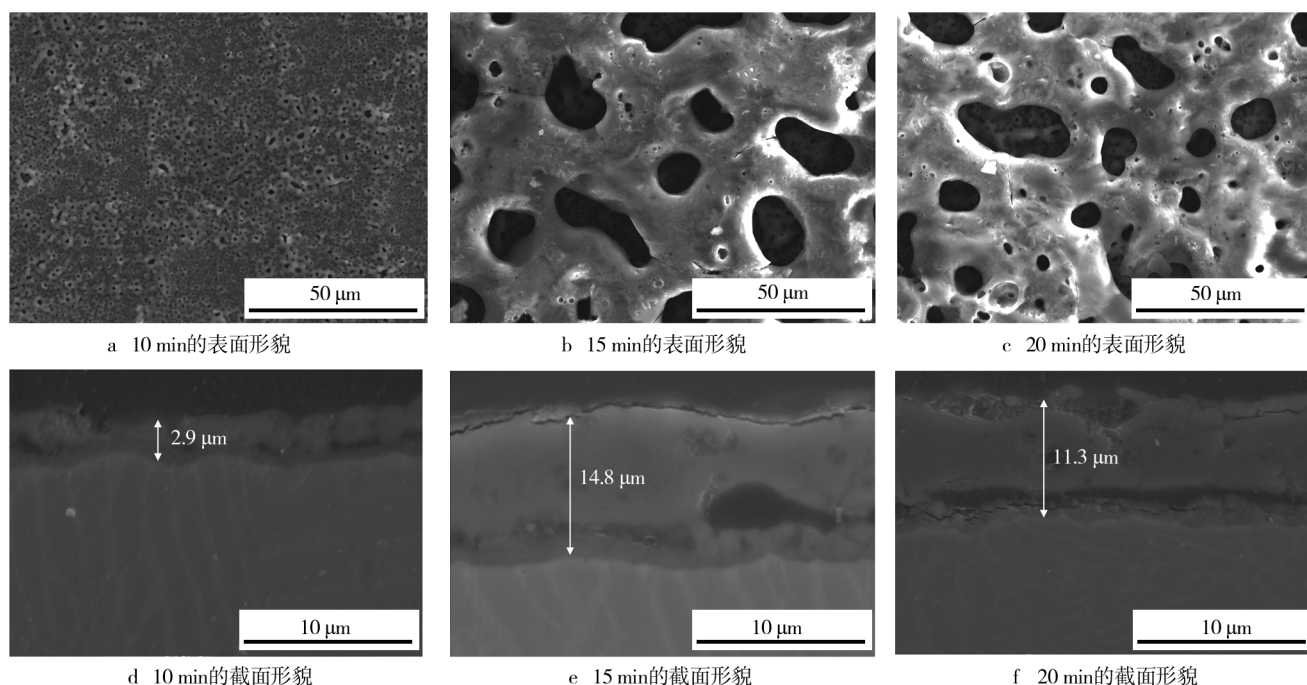


图10 不同氧化时间下所得氧化膜的表面与截面 SEM 照片

Fig. 10 SEM surface images of the coatings prepared at different oxidation time:

a, d) 10 min; b, e) 15 min; c, f) 20 min

3 结论

1) CuSO_4 对膜层的显色作用明显。 CuSO_4 质量浓度为 0, 0.5, 1.0, 1.5 g/L 依次改变时,膜层由灰色到深灰色,到军绿色,最后为红褐色。

2) 随着电压的升高,微弧氧化显色膜层的颜色不断变深,但是由于电压的升高使得反应放电能量增大,从而增大了膜层放电孔洞,降低了膜层的致密度,因此膜层硬度下降。

3) 在氧化的前阶段,膜层随着时间的延长而增厚,当氧化时间超过 15 min 后,膜层厚度下降。

参考文献

- [1] 屠振密,朱永明,李宁. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 76.
TU Zhen-mi, ZHU Yong-ming, LI Ning. Applications and Advances on Surface Treatment for Titanium and Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 76.
- [2] 钱超时,李鹏飞,郭锋. 微弧氧化 TiO_2 膜层相结构及其

- 对光催化性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 7—9.
- QIAN Chao-shi, LI Peng-fei, GUO Feng. Phase Structure of TiO_2 Film by Micro-arc Oxidation and Its Effect on Photocatalysis[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 7—9.
- [3] 杨晗, 解念锁. 钛合金微弧氧化的作用机理及特点研究[J]. 科技与企业, 2014(23): 187.
- YANG Han, XIE Nian-suo. Mechanism of Titanium Micro-arc Oxidation and Features[J]. Science and Technology & Enterprise, 2014(23): 187.
- [4] 王凤彪, 刘军, 许鸣宇, 等. 溶液浓度对 TC4 钛合金微弧氧化膜的影响[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(6): 5—8.
- WANG Feng-biao, LIU Jun, XU Ming-yu, et al. Effects of Electrolyte Concentration on the Micro-arc Oxidation Films on TC4 Titanium Alloy[J]. Plating & Finishing, 2014, 36(6): 5—8.
- [5] ZHONG Ye-sheng, SHI Li-ping, LI Ming-wei, et al. Characterization and Thermal Shock Behavior of Composite Ceramic Coating Doped with ZrO_2 Particles on TC4 by Micro-arc Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2014, 311(9): 158—163.
- [6] 乔奇光, 乔正阳, 李时威, 等. 某产品钛合金性能及台阶轴磨削[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 108—109.
- QIAO Qi-guang, QIAO Zheng-yang, LI Shi-wei, et al. Performance and Stepped Shaft Grinding of Titanium Alloy of Guided Product[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 108—109.
- [7] 吴文昊. TC4 钛合金微弧氧化工艺参数对膜层性能影响的研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(8): 165—168.
- WU Wen-hao. Effect of Micro-arc Oxidation Process Parameters on Properties of Film on TC4 Ti Alloy[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(8): 165—168.
- [8] 郝建民, 魏小旂, 陈永楠. 1060 铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜显色特性及着色机理[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 44—49.
- HAO Jian-min, WEI Xiao-yi, CHEN Yong-nan. Color Characteristic and Formation Mechanism of Black Ceramic Coating by Micro Arc Oxidation on 1060 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 44—49.
- [9] 张文凡, 胡正前, 马晋, 等. 硬铝合金表面微弧氧化着色工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(1): 9—12.
- ZHANG Wen-fan, HU Zheng-qian, MA Jin, et al. Study on Micro-arc Oxidation Coloring of Hard Aluminium Alloy Surface[J]. Plating & Finishing, 2009, 31(1): 9—12.
- [10] 崔作兴, 王彩丽, 邵忠财. 铝合金黄色微弧氧化膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2009, 42(6): 4—6.
- CUI Zuo-xing, WANG Cai-li, SHAO Zhong-cai. Preparation and Properties of Yellow Micro-arc Oxidation Coating on Aluminum Alloy Surface[J]. Materials Protection, 2009, 42(6): 4—6.
- [11] 崔联合, 张军, 曹红卫. 6061 铝合金微弧氧化着色工艺研究[J]. 表面技术, 2011, 40(1): 93—99.
- CUI Lian-he, ZHANG Jun, CAO Hong-wei. Study on Coloring of Micro-arc Oxidation of 6061 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(1): 93—99.
- [12] 杨钊, 周隆先. 铝合金微弧氧化技术应用研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 131—135.
- YANG Tian, ZHOU Long-xian. Study on Application of Aluminum Alloy with Micro Arc Oxidation[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 131—135.
- [13] 霍珍珍, 郭锋, 刘亮. 铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜着色机理[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(增刊 II): 159—161.
- HUO Zhen-zhen, GUO Feng, LIU Liang. Coloring Mechanism of Micro-arc Oxidation Ceramic Black Coating on Aluminum Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(Supplement II): 159—161.
- [14] 景天, 解念锁. 浅析钛合金微弧氧化工艺及发展方向[J]. 科技创新与应用, 2014(16): 90.
- JING Tian, XIE Nian-suo. Micro-arc Oxidation Process and the Development Direction of Titanium[J]. Technology Innovation and Application, 2014(16): 90.
- [15] 孙学通, 姜兆华, 李延平. 钛合金表面原位生长含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相高硬度陶瓷膜的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(4): 881—886.
- SUN Xue-tong, JIANG Zhao-hua, LI Yan-ping. In situ Preparation of Hard Coating Containing $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on TC4 Alloy[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(4): 881—886.
- [16] 牛宗伟, 李明哲. 钛合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 电镀与环保, 2015, 35(1): 1—4.
- NIU Zong-wei, LI Ming-zhe. Research Progress of Micro-arc Oxidation Technology for Titanium Alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2015, 35(1): 1—4.
- [17] 吴云峰, 杨刚, 裴崇, 等. 正向电压对 TC4 钛合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(16): 148—150.
- WU Yun-feng, YANG Gang, PEI Chong, et al. Effect of Forward Voltage on Coating Performance of TC4 Alloy with Micro-arc Oxidation[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(16): 148—150.