

TC4 在锆盐体系下微弧氧化膜层的生长特性研究

周勤勤¹, 郝建民¹, 陈永楠¹, 陈宏¹, 丁业立²

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 山东交通学院 海运学院, 山东 威海 264200)

摘要: **目的** 通过建立 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 复合陶瓷膜层的氧化时间与膜层生长的动力学关系, 探究膜层生长对膜层显微硬度的影响规律, 寻找制备高硬度微弧氧化膜层的最佳时间。 **方法** 在锆盐溶液体系和已优化的电参数条件下, 对 TC4 进行不同时间的微弧氧化处理, 分析所得膜层的表面和截面形貌、元素分布及相组成, 进行膜层表面孔隙率和显微硬度的测定并分析。 **结果** 测试氧化时间内膜层生长表现出不同的动力学特征和宏观表象, 膜层的生长分为两个阶段: 第一阶段膜厚呈线性增加, 第二阶段膜厚增长速率减缓。表面孔隙率随时间的增大而增大。在氧化 15 min 时所得的膜层硬度最高, 且随时间的增加, 膜层的显微硬度呈先增后减的趋势。 **结论** 影响微弧氧化膜层显微硬度的主要因素包括膜层相组成和表面结构。在微弧氧化膜层厚度呈线性增长的过程中, 显微硬度线性增大; 在膜厚缓慢增长的过程中, 显微硬度降低。

关键词: 微弧氧化; 钛合金; 显微硬度; 锆盐体系; $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$; 孔隙率

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0006-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.002

Growth Characteristic of Micro-arc Oxide Coating on TC4 in Zirconium Salt System

ZHOU Qin-qin¹, HAO Jian-min¹, CHEN Yong-nan¹, CHEN Hong¹, DING Ye-li²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Maritime College, Shandong Jiaotong University, Weihai 264200, China)

ABSTRACT: The work aims to explore influence law of coating growth on its micro-hardness and determine the best time of preparing high-hardness micro-arc oxide coating by establishing dynamic relationship between oxidation time and coating growth of $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ composite ceramic coating. Micro-arc oxidation was performed to TC4 for different time provided with zirconium salt system and optimized electrical parameters to analyze coating surface and cross-section morphology, elements distribution and phase composition, measure and analyze microhardness and porosity of the coating. The coating growth exhibited different dynamic characteristics and macroscopic appearance in the test oxidation time. There were two stages during the coating growth: the coating thickness increased linearly in the first stage, and then growth rate slowed down in the second stage. The surface porosity increased over time. The hardness was the highest when the oxidization has last for 15 min. And the micro-hardness first increased and then decreased over time. The main factors influencing microhardness of MAO coating are phase composition and surface structure. The micro-hardness increases linearly as coating thickness exhibits linear growth; and

收稿日期: 2016-10-08; 修订日期: 2017-03-24

Received: 2016-10-08; Revised: 2017-03-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51301022)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51301022)

作者简介: 周勤勤 (1991—), 女, 硕士, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: ZHOU Qin-qin (1991—), Female, Master, Research focus: material surface modification.

通讯作者: 郝建民 (1961—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性技术。

Corresponding author: HAO Jian-min (1961—), Male, Professor, Doctor, Research focus: material surface modification.

the micro-hardness decreases as coating thickness exhibits slow growth.

KEY WORDS: micro-arc oxidation; titanium alloy; micro-hardness; zirconium salt system; $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$; porosity

钛合金因其密度低、比强度高、耐腐蚀性和生物相容性好,而被广泛地应用在航空航天、机械、化工和生物医学等多个领域^[1-3]。但是钛合金的硬度较低、耐磨性能较差,这严重影响了钛合金的广泛应用和使用安全。目前多采用一些表面处理工艺来改善钛合金的性能^[4]。常用的提高钛合金表面硬度的方法有电镀及化学镀^[5]、渗碳渗氮^[6]、阳极氧化、等离子喷涂法、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)^[7-8]和微弧氧化^[9-10]等。

钛合金微弧氧化膜具有耐磨性高、绝缘性好、膜层稳定的特点,又可相应地提高钛合金零件表面的硬度,而不会降低基底的塑性、强度和疲劳极限^[11-12]。Y Li 等^[13]在溶液中加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体得到微弧氧化膜层之后,通过打磨去除表面 Al_2TiO_5 层,从而获得单一的 R-TiO_2 涂层,其硬度为 5.1 GPa。贺子凯等^[14]也通过研究得到了电流密度与微弧氧化膜层硬度之间的关系,即随着电流密度的增加,微弧氧化陶瓷膜层的硬度也会逐渐增加。通过不同的工艺方法可以得到不同相组成和显微结构的微弧氧化膜层,从而极大地影响膜层的硬度^[15-16]。不同的工艺参数,膜层的生长特性不同,因此所形成的膜层的性能也不同。 ZrO_2 涂层因具有低热导率和高热稳定性,近年来受到了众多研究者的青睐,又因为 ZrO_2 自身具有较高的硬度,所以本文通过在锆盐溶液体系中制备 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 复合陶瓷膜层,研究陶瓷膜层的生长特性,并探究氧化时间对膜层显微硬度的影响规律。

1 试验方法

试验材料为 TC4 钛合金,将钛合金线切割为 10 mm×10 mm×2 mm 的片状试样,再分别用 400#、600#、800#、1000# 的砂纸依次打磨处理,并在乙醇中超声波清洗 10 min。

微弧氧化处理采用长安大学自行研制的 MAO-100D 型微弧氧化设备。以试样作为阳极,不锈钢板作为阴极,在已优化的锆盐溶液体系内进行微弧氧化处理。微弧氧化采用恒压模式,溶液主盐为氟锆酸铵和碳酸锆,溶液 pH=6,处理时间为 0~40 min,频率为 500 Hz,占空比为 15%,终止电压为 420 V,溶液温度控制在 20~40 °C 范围之内。

采用显微硬度仪测量基体及膜层硬度,所加载荷为 100 g,保荷 15 s。采用粗糙度仪测量膜层的表面粗糙度,在表面取 6 个点测量,并取平均值。采用扫

描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析陶瓷层的表面及截面形貌和元素分布。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析陶瓷膜层的相组成。

2 结果与分析

2.1 微弧氧化膜层的生长规律

图 1 是微弧氧化膜层的生长动力学曲线,10 min 之前,膜层的生长速度较快,呈近似线性增长,此阶段微弧氧化反应剧烈,弧点均匀致密,脉冲放电能量较高,熔融的氧化物较快地覆盖在 TC4 表面形成致密的膜层。10 min 之后,膜层的生长速度减缓,膜厚呈缓慢增长趋势,此阶段弧点开始集中变大,弧光变亮。由于膜厚的增加使击穿变困难,因此膜层生长速率减缓,形成的膜层疏松多孔。

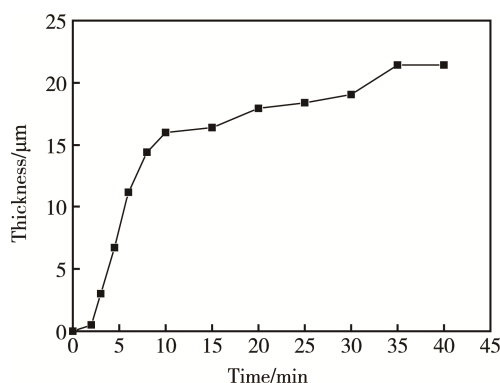


图 1 膜层生长动力学曲线

Fig.1 The dynamic curve of the coating growth

2.2 微弧氧化膜层形貌及元素分布

锆盐溶液体系所得微弧氧化膜层呈浅灰色,与基体结合良好,致密且厚度均匀。图 2 是不同氧化时间下所得微弧氧化膜层的表面形貌。可以看出,膜层表面均匀地分布着许多孔洞,这是微弧氧化过程中残留下来的放电通道。从图 2 还可以看出,膜层是一种由外孔包含若干个内孔而形成的近似网状结构,而并非孔洞之间独立存在,这主要是在微弧氧化过程中,电弧不停地移动,各个通道内的熔融氧化物沿电弧通道喷出,而后遇到温度较低的电解质而骤冷凝结,有可能覆盖或者半覆盖上一刻的放电通道口,因此各个通道口以相互叠加的方式连接在一起,从而形成均匀而致密的膜层。图 2 分别为 10 min 到 40 min 处理所得膜层,可以看出,随着时间的增大,膜层表面孔洞的直径逐渐变大,孔洞变稀疏。这与氧化过程

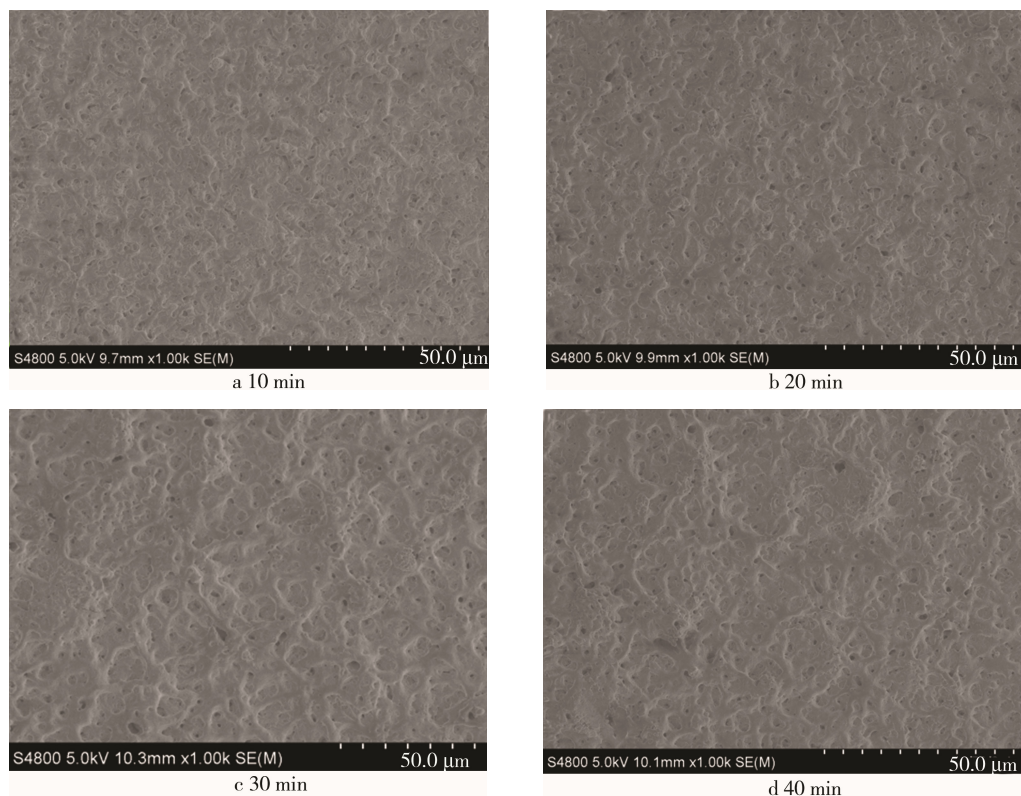


图2 微弧氧化膜层的表面形貌
Fig.2 Surface morphology of the MAO coatings

相对应：在微弧氧化的前期，由于膜层较薄，击穿比较容易，因此表面弧点致密，放电通道较快地被生成的熔融物质填充，而形成均匀致密的膜层；但是在恒压模式微弧氧化的后期，由于电压不变，所提供的能量不变，因此击穿变困难，能量会集中在较薄弱的点进行击穿，从而使放电孔洞变大变疏。

图3是不同时间微弧氧化膜层的截面形貌，可以看出，膜层主要由疏松层和致密层组成，随着时间的延长，膜层整体厚度增大，但致密层厚度基本不变，即10 min之后主要是疏松层的生长。由膜层截面线扫描可以看出，从基体到膜层表面，Ti元素的含量逐渐减少，这是因为随着膜层厚度的增加，从基体击穿熔融的物质逐渐减少，膜层的形成更多地来源于溶液。Zr元素的含量先增加后减少，因为在微弧氧化前期，溶液中Zr浓度较高，可以较快地平衡膜层表面溶液中Zr元素的浓度差，并且膜层生长较快，溶液主盐中的Zr元素在膜层表面大量沉积，使膜层Zr含量增加；但随着氧化时间的延长，溶液Zr含量下降，因此膜层Zr含量也相应的降低。O元素的含量基本不变，这是因为O主要来源于溶剂水。

2.3 膜层相组成

图4为氧化时间分别为10、20、30、40 min的膜层的XRD分析。由图4可以看出，膜层主要由 ZrO_2 、Rutile- TiO_2 和 ZrTiO_4 相组成，其中10 min时

出现了Ti峰，这是基体的衍射峰，因为氧化10 min的膜层较薄。随着处理时间的延长，膜层厚度增加，基体峰消失。Rutile- TiO_2 在 $2\theta=27.2^\circ$ 和 35.5° 处的衍射峰强度随着时间的增加而增强， ZrO_2 在 $2\theta=28.3^\circ$ 和 31.5° 处的衍射峰强度随着时间的增加而减弱，其余的峰强度变化不大。

2.4 膜层硬度分析

图5是不同氧化时间下的膜层硬度。可以看出，随着氧化时间的增加，膜层硬度先增后减，这是因为微弧氧化膜层主要由疏松层和致密层组成，在氧化前期，膜层较薄，击穿所需的能量低，而在恒压模式下所供给的能量一定，所以膜层生长较快，熔融的氧化物较快堆积而形成致密结构，膜层硬度随膜厚的增大而线性快速增加。在氧化后期，由于膜层增厚，击穿所需的能量增加，但实际所提供的能量不变，所以电弧由密集而分散变得稀疏而集中，因此电弧通道变大，残留的孔洞较多，从而形成较疏松的结构。疏松层的结合较差，从而使其硬度降低。

图6是膜层孔隙率与粗糙度随时间的变化关系，膜层粗糙度随着时间的增加而增大，孔隙率则呈近似线性增大的趋势，这也是硬度逐渐减小的原因之一：孔隙率增大，则膜层表面孔壁的有效面积减小，测试硬度时能够承担压头施加载荷的面积减小，而载荷恒定，因此压强增大，表面压痕尺寸增大，硬度降低。

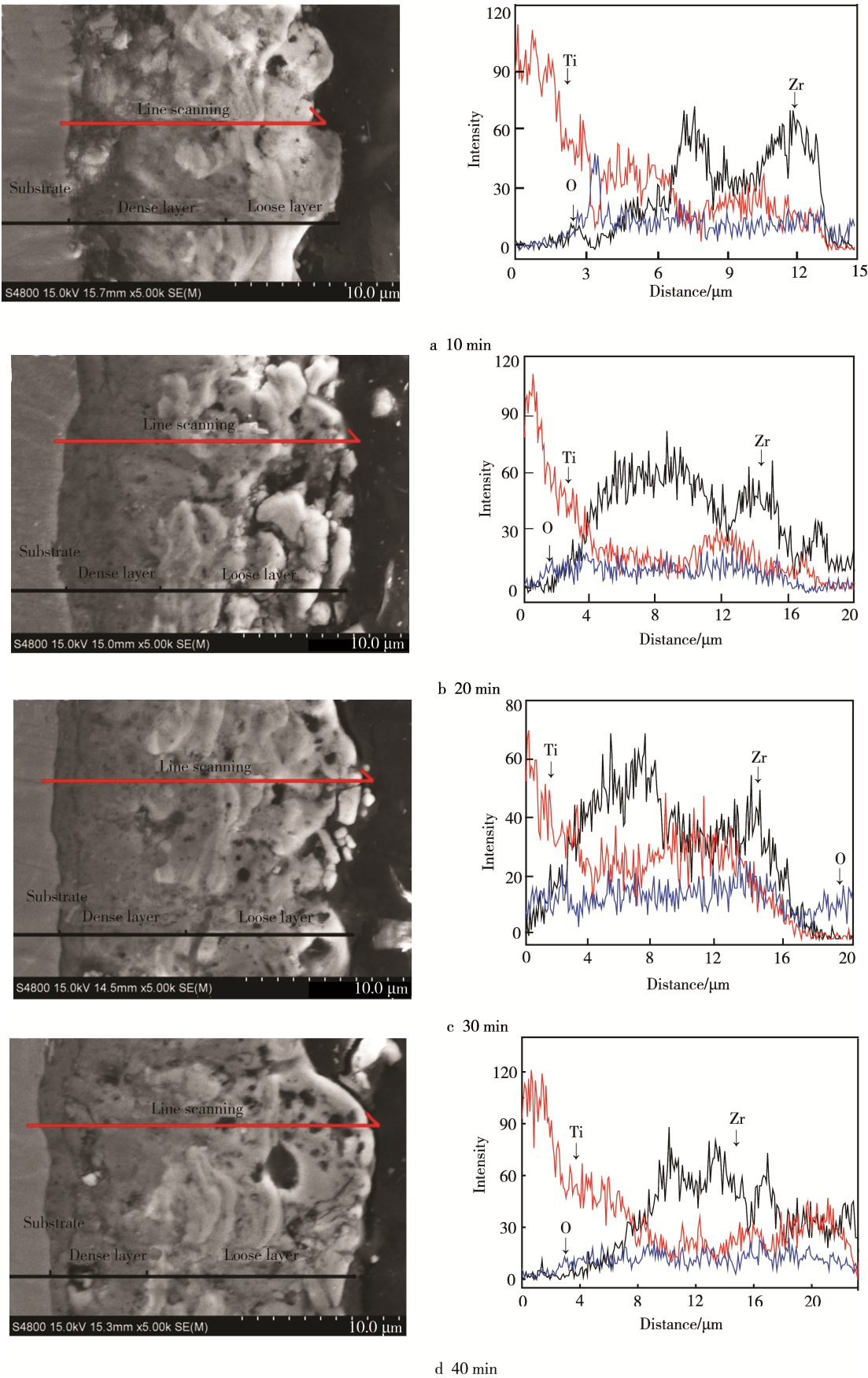


图 3 微弧氧化膜层的截面形貌
Fig.3 The cross-section morphology of the MAO coatings

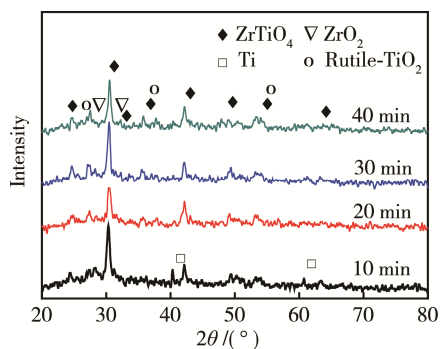


图4 不同氧化时间下膜层的XRD分析

Fig.4 XRD analysis of the coatings under different oxidation time

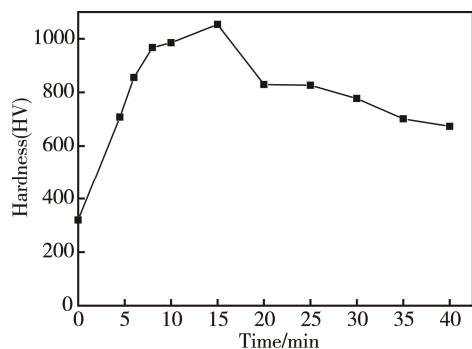


图5 不同氧化时间下的膜层硬度

Fig.5 Coating hardness under different parameters

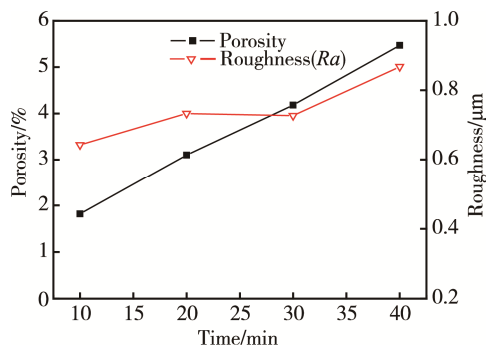


图6 膜层孔隙率与粗糙度

Fig.6 The porosity and roughness of the coatings

因为多孔型膜层的孔洞直径比硬度仪压头的直径小,测试硬度时,孔壁承受主要的压头压力,因此膜层表面的孔结构及其致密性极大地影响膜层的硬度值。而由图2可知,锆盐溶液中所得的膜层结构为外孔包含内孔,这使膜层在受压力作用时,内孔和外孔都会承担力的作用,又因为10 min之后,膜层的生长主要表现为疏松层的生长,致密层厚度不变,而在硬度测试中,压头会压入到膜层一定深度,如果疏松层较厚,那么抵抗压头压力的能力减弱,因而硬度值降低。结合不同时间下的XRD与截面线扫描分析可知,随着时间的增加, ZrO_2 的峰强减弱, Zr 元素自10 min之后在膜层中的含量逐渐减小,因此 ZrO_2 的含量降低。因为 ZrO_2 自身硬度大且耐磨性好,所以随着 ZrO_2 含

量的降低,膜层硬度下降。

3 结论

1) $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 复合陶瓷膜层生长分为两个阶段:线性快速增长阶段和缓慢生长阶段。随着时间的增加,膜层整体厚度增大,10 min之后,致密层厚度基本不变,疏松层厚度增大。沿膜厚方向Ti含量逐渐减小,Zr含量先增后减,O含量基本不变。

2) 在锆盐溶液体系中,钛合金微弧氧化膜层为多孔形貌,膜基结合良好,膜层呈外孔包含若干内孔、微孔之间叠加存在的形式。膜层主要由 ZrO_2 、Rutile- TiO_2 和 ZrTiO_4 相组成,随氧化时间的变化,膜层相的含量发生变化。

3) 随着时间的增加,膜层硬度先增后减,在锆盐体系中所制得膜层的最高硬度为1053.7HV。

参考文献:

- [1] 周鹏, 林乃明, 田伟, 等. TC4 合金微弧氧化层的耐磨性和耐蚀性[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 14—20.
ZHOU Peng, LIN Nai-ming, TIAN Wei, et al. Wear and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on TC4 Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 14—20.
- [2] YAO Xiao-hong, ZHANG Xiang-yu, WU Hai-bo, et al. Microstructure and Antibacterial Properties of Cu-doped TiO_2 Coating on Titanium by Micro-arc Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 944—947.
- [3] 吕萌, 许川, 袁宝国. TC4 钛合金高压扭转变形过程数值模拟[J]. 精密成形工程, 2016, 8(6): 64—69.
LYU Meng, XU Chuan, YUAN Bao-guo. Numerical Simulation of High-pressure Torsion (HPT) of TC4 Alloy[J]. Netshape Forming Engineering, 2016, 8(6): 64—69.
- [4] MU Ming, LIANG Jun, ZHOU Xin-jian, et al. One-step Preparation of $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ Composite Coating on Ti6Al4V Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation and Its Tribological Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 214: 124—130.
- [5] 赵立才, 高晶沙, 春鹏. TC2 钛合金表面电镀双层铬工艺[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(21): 919—921.
ZHAO Li-cai, GAO Jing-sha, CHUN Peng. Process for Plating Double-layer Chromium Coating on TC2 Titanium Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(21): 919—921.
- [6] 刘闯. 渗碳、硼对 TC4 合金组织与性能影响的研究[D]. 辽宁: 辽宁工业大学, 2013: 25—26.
LIU Chuang. Influence of Surface Treatment with C and B on the Microstructure and Properties of TC4 alloy[D].

- Liaoning: Liaoning University of Technology, 2013: 25—26.
- [7] YILBAS B S, HASHMI M S J, SHUJA S Z. Laser Treatment and PVD TiN Coating of Ti-6Al-4V Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 140 (3): 244—250.
- [8] 邓炯. 氮离子注入两种新型钛合金的表面改性研究[D]. 四川: 四川大学, 2005.
- DENG Jiong. A Study of N Ions Implantation on Surface Modification of Two Types of New Titanium Alloys[D]. Sichuan: Sichuan University, 2005.
- [9] 管靖远, 陈泉志, 马晓欣, 等. 添加硫酸铜对 TC4 钛合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 63—68.
- GUAN Jing-yuan, CHEN Quan-zhi, MA Xiao-xin, et al. Effects of Adding Copper Sulfate to Micro-arc Oxidation on Properties of Coating on TC4 Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 63—68.
- [10] 陈宏, 郝建民. AZ91D 压铸镁合金微弧氧化膜层的显微硬度分析[J]. 铸造技术, 2009, 30(7): 911—914.
- CHEN Hong, HAO Jian-min. Micro Hardness Analysis for Micro-arc Oxidation Films on AZ91D Die-casting Magnesium Alloy[J]. Foundry Technology, 2009, 30(7): 911—914.
- [11] 幸泽宽, 唐恩军, 段睿, 等. TC4 钛合金微弧阳极氧化膜层结构与性能的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(12): 54.
- XING Ze-kuan, TANG En-jun, DUAN Rui, et al. Research on Structure and Properties of Micro-arc Anodic Oxidation Film on TC4 Alloy[J]. Materials Protection, 2005, 38(12): 54.
- [12] 胡宗纯, 谢发勤, 吴向清. 电解液和电参数对钛合金微弧氧化的影响[J]. 材料导报, 2006, 20: 373—375.
- HU Zong-chun, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing. The Effects of Electrolyte and Electrical Parameters on Microarc Oxidation of Titanium Alloy[J]. Materials Review, 2006, 20: 373—375.
- [13] LI Y, YAO B, LONG B Y, et al. Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Titanium in $Al(OH)_3$ Colloidal Solution[J]. Applied Surface Science, 2012(258): 5238—5243.
- [14] 贺子凯, 唐培松. 电流密度对微弧氧化膜层厚度和硬度的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 21—23.
- HE Zi-kai, TANG Pei-song. Effect of Current Density on Thickness and Hardness of Micro-arc Oxide Film[J]. Surface Technology, 2003, 32(3): 21—23.
- [15] KRISHNAA L R, POSHALB G, JYOTHIRMAYIA A, et al. Relative Hardness and Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Coatings Deposited on Binary and Ternary Magnesium Alloys[J]. Materials and Design, 2015 (77): 6—14.
- [16] KHANNAA R, KOKUBOA T, MATSUSHITA T, et al. Novel Artificial Hip Joint: A Layer of Alumina on Ti-6Al-4V Alloy Formed by Micro-arc Oxidation[J]. Materials Science and Engineering, 2015, 55: 394—400.