

固溶处理对 β 钛合金微弧氧化膜生长过程的影响

郭宝全¹, 吕凯¹, 付俊淞¹, 张雅萍², 董莲¹

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051;

2. 内蒙古化工职业学院, 呼和浩特 010070)

摘要: **目的** 在不同固溶热处理工艺的 β 钛合金上制备微弧氧化膜, 研究其在微弧氧化初期的生长特性。**方法** 对比铸态、750 °C 固溶、850 °C 固溶 β 钛合金表面微弧氧化初期 (0~120 s) 氧化膜的厚度、表面形貌、相组成及电化学腐蚀性能变化, 研究热处理与膜层特性之间的关系, 并分析热处理对氧化膜表面裂纹的产生及膜层生长的影响规律。**结果** 固溶处理改变了基体合金的相组成, 元素分布随之改变, 热处理后试样表面更容易起弧。较未热处理试样, 氧化时间为 120 s 时, 固溶处理后所获膜层的厚度更薄且致密。微弧氧化膜微观形貌显示, 经 750 °C 固溶热处理后的试样, 在微弧氧化后, 其膜层表面裂纹最少。极化曲线显示, 750 °C 热处理试样氧化膜的耐蚀性优于 850 °C 热处理试样。**结论** 经过 750 °C 固溶处理后的合金试样, 由于其元素分布均匀, 使得微弧氧化初期放电均匀, 更易获得致密的微弧氧化膜, 膜层的综合性能较好。

关键词: 微弧氧化; 固溶处理; β 钛合金; 氧化膜形貌

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0289-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.039

Effect of Solution Heat Treatment on Process of Growth of Coating Formed on Beta Titanium Alloy by Micro-arc Oxidation

GUO Bao-quan¹, LYU Kai¹, FU Jun-song¹, ZHANG Ya-ping², DONG Lian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Inner Mongolia Vocational College of Chemical Engineering, Hohhot 010070, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the micro arc oxidation coating on the beta titanium alloy with different solution heat treatment processes, and to study its growth characteristics at the early stage of micro arc oxidation process. The thickness, surface morphology, phase composition and electrochemical corrosion properties of coating on beta titanium alloy by solution heat treatment at the early stage (0~120 s) of micro arc oxidation process at as-cast condition, 750 °C and 850 °C were compared. The relationship between solution heat treatment and properties of coating was studied and the effect rules of heat treatment on crack generation and growth of coating were analyzed. The phase composition and element distribution of alloy were changed by solution heat treatment. The surface of specimen after heat treatment was easy to strike arc. Compared with the specimen without heat treatment, the oxidation time was 120 s. The thinner and denser coating was obtained after the heat treatment. The morphology of micro arc oxidation coating showed that the specimen after heat treatment at 750 °C had the fewest crack on the surface after the micro arc oxidation. From the polarization curve, the corrosion resistance of specimen after heat treatment at

收稿日期: 2018-03-21; 修订日期: 2018-05-15

Received: 2018-03-21; Revised: 2018-05-15

基金项目: 内蒙古自然科学基金项目 (2014MS0543)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2014MS0543)

作者简介: 郭宝全 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为钛合金微弧氧化。

Biography: GUO Bao-quan (1993—), Male, Postgraduate, Research focus: micro arc oxidation on titanium.

通讯作者: 吕凯 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属表面处理。邮箱: lk830909@126.com

Corresponding author: LYU Kai (1983—), Male, Ph. D., Vice-professor, Research focus: metal surface treatment. E-mail: lk830909@126.com

750 °C was higher than that at 850 °C. The alloy specimen after solid solution treatment at 750 °C has uniform arc discharge in the early stage of micro arc oxidation process due to even distribution of element and is easy to obtain the dense micro arc oxidation coating with better comprehensive properties.

KEY WORDS: micro-arc oxidation; solution heat treatment; beta titanium alloy; morphology of oxidation coating

微弧氧化是在阳极氧化的基础上发展起来的一种表面改性技术^[1-3], 广泛地应用于 Ti、Al、Mg 及 Zr 等合金上。钛合金微弧氧化后可以获得具有优于基体的耐蚀性、耐磨性及生物相容性等特性的膜层, 从而使得钛合金在航空航天、船舶及医疗等领域的使用更加广泛^[4,5]。研究表明, 微弧氧化是通过在阳极氧化基础上提升处理电压来实现的, 其处理电源的放电能量对氧化膜的形貌及相组成均有显著影响^[6]。根据焦耳定律, 微弧氧化过程中, 电能向热能的转换与电流、导体的电阻及通电时间相关。

目前, 通过热处理改变钛合金组织, 研究其对微弧氧化过程中起弧放电现象和氧化膜特性的影响开展较少, 尚有待深入进行。 β 钛合金经不同的固溶热处理工艺可以获得 α 和 β 体积分数和形状不同的基体组织^[7]。合金元素在 α 和 β 中的固溶度不同, 而不同的合金元素在电场中的电位是不同的, 因此微弧氧化电压作用到基体上时, 含有大量较高电位元素的某相会先于其他相起弧放电^[7]。这样, 基体表面不同位置氧化成膜就存在先后顺序的不同, 先成膜的位置与后成膜的位置就会形成牵制, 在膜层上产生内应力^[8-11]。内应力在初期膜层较薄的时候, 会随着熔融基体金属喷涌而出的过程得到释放。起弧区域的均匀性及起弧放电的剧烈程度都会对此产生影响, 并最终影响所获膜层的表面质量, 进而影响膜层的耐蚀性、耐磨性及其他性能。

基于以上原因, 本文研究微弧氧化过程中起弧位置和大小对膜层各个阶段的生长过程及膜层裂纹的影响, 探讨控制微弧氧化膜质量的方法。

1 试验

1.1 材料

试验使用 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 钛合金, 线切割成尺寸为 30 mm×20 mm×3 mm 的片状试样, 并对边角位置进行打磨, 减少产生裂纹的影响因素。热处理工艺及试样编号如表 1 所示。

表 1 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 热处理工艺及编号
Tab.1 Heat treatment process and code of Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe alloy

Code	Heat treatment process
T0	As casting
T1	750 °C/60 min/Air cool
T2	850 °C/30 min/Air cool

获得相结构不同的待处理基体后, 进行同样条件的打磨, 经超声波清洗后待用。试验采用哈尔滨工业大学制备的 WHD-30 型微弧氧化电源, 电解液组成为: Na₂SiO₃ (16.0 g/L)+Na₂EDTA (2.0 g/L)+Na₂HPO₄ (10.0 g/L)。加载正负向电压为 380 V/80 V, 频率 100 Hz, 通过循环水冷装置将电解液温度控制在 20~40 °C 之间。

1.2 方法

用 HCC-25 型电涡流测厚仪测量微弧氧化膜厚度。分别用 QUANTA FEG 650 型扫描电子显微镜和 LSM700 激光共聚焦显微分析系统对不同热处理状态合金及其微弧氧化膜的表面形貌和氧化膜的立体形貌进行观察。使用日本理学 D\max-2500PC X 射线衍射仪对微弧氧化膜的相组成进行分析 (Cu 靶, 电流 100 mA, 电压 40 kV, 步进扫描 0.02°)。耐蚀性的测试使用 Zennium 电化学工作站进行, 腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液, 测试试样浸泡 5 min, 参比电极采用饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片, 测试面积 10 mm×10 mm。

2 结果与讨论

2.1 起弧电压及氧化膜厚度

不同热处理状态时, 因为合金元素在不同相中的固溶度不同, 改变了相结构, 势必会改变合金元素在其中的分布, 进而改变了试样在微弧氧化系统中的电位和电阻^[12], 从而影响起弧放电的位置和强度。由于受到基体合金试样电阻变化的影响, 在相同电压加载情况下, 试样表面发生起弧的电压发生变化, 如图 1 所示。

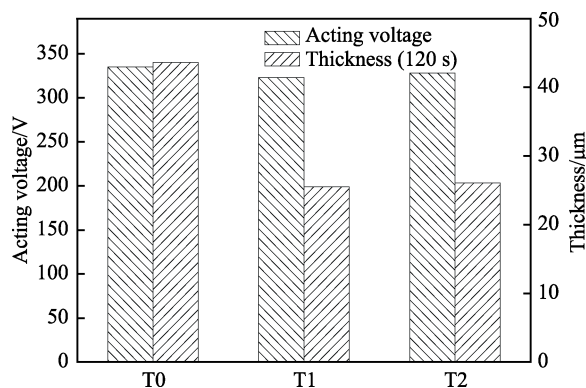


图 1 热处理对起弧电压和厚度的影响

Fig.1 Effect of heat treatment on acting voltage and thickness

由图 1 可见, 由于热处理后试样电阻的降低, 起弧电压降低, 即更容易击穿起弧^[13]。图 1 中氧化膜厚度为试样微弧氧化处理 120 s 时的测量值, 由于放电不均匀, 铸态合金表面所获氧化膜的厚度要明显高于热处理后试样的表面膜层。

2.2 不同处理阶段的氧化膜表面形貌

图 2 为不同氧化时间和热处理工艺所获微弧氧化膜的表面形貌。由图可见, 热处理工艺及氧化时间均对氧化膜的表面形貌产生影响。微弧氧化时间为 30 s 时, 如图 2a—图 2c 所示, 由于微弧氧化处理时间短, 所获膜层较薄, 经过砂纸打磨的划痕还可以观察到。此时的膜层上以颗粒状氧化物为主, 并有微小

的放电孔洞。对比不同热处理工艺的影响, T0 基体表面颗粒状氧化物的分布不均匀, 视场中上半部分颗粒集中, 下半部分分布的颗粒物数量和尺寸均较小。经过热处理后的基体表面所获氧化膜则分布均匀。这表明热处理后, 微弧氧化初期更易获得均匀的氧化膜。由于铸态膜层初期的不均匀性, 导致先成膜的位置与后成膜的位置就会形成牵制, 在膜层上产生内应力, 内应力在初期膜层较薄的时候, 会随着熔融基体金属喷涌而出的过程得到释放。但随着微弧氧化处理时间的延长, 60 s 和 90 s 时, 见图 2d—图 2i, 未进行热处理试样所制备的氧化膜上出现了明显的裂纹和大的熔融物。而热处理后的试样, 氧化膜表面依然没有出现裂纹, 其中 T1 工艺较 T2 工艺获得的膜层

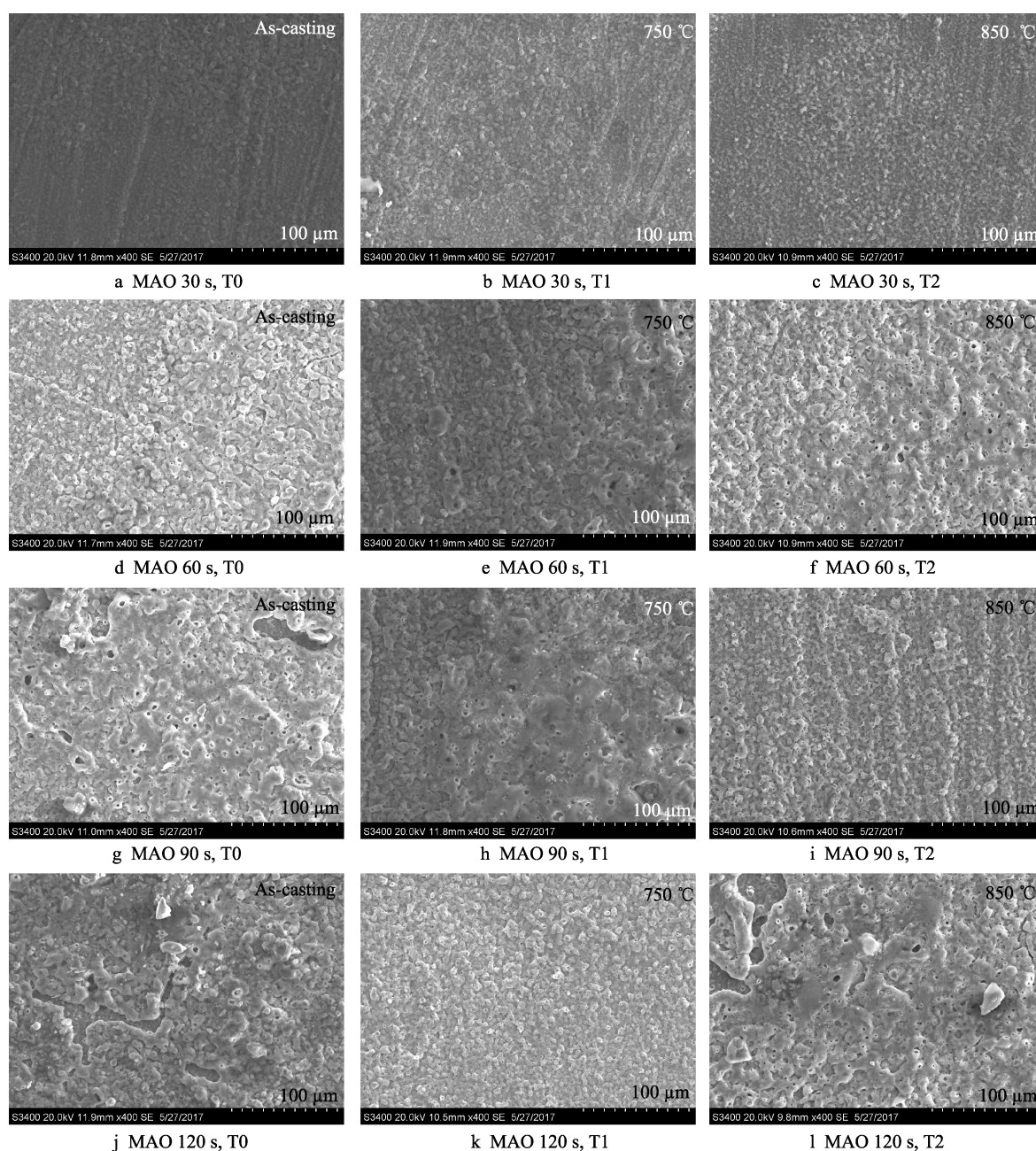


图 2 热处理工艺及氧化时间对氧化膜表面形貌的影响

Fig.2 Effects of oxidation time and heat treatment on morphologies of coatings

孔洞更少,在90 s处理时间下,膜层更为致密。

随着氧化时间延长至120 s,见图2j—图2l, T0和T2热处理工艺的氧化膜表面均出现了分层痕迹, T1工艺的膜层则依然均匀致密。T0和T2表明,微弧氧化膜分层的特征也反映了其生长过程是不断地被电弧击穿及喷射沉积、由基体逐步向外生长的过程。在此过程中,由于过热熔体在电解液中的急冷,会产生应力,反应初期,各种应力对膜层质量的影响不大。但随着反应进行和膜层的不断增厚,依靠击穿来使膜层生长越来越困难,出现击穿位置的选择性,即较薄的位置击穿,导致反应的不均匀性^[14]。此时,应力的集中就会逐渐使膜层中萌生裂纹,且有可能在反应过程中由于击穿导致膜层的剥落,破坏氧化膜的完整性。

图3为不同试样经30 s微弧氧化处理后膜层的立体形貌。由图可见,膜层呈高低起伏的结构,对应图2中的颗粒状陶瓷,其中未热处理的试样所获膜层的颗粒起伏高度更高,为18 μm ,而热处理后仅为12 μm 。微弧氧化初期,热处理试样氧化膜的平整程度更高,表明在微弧放电初期,相同的放电能量作用下,其能量分布均匀,在试样表面生成均匀的膜层,这对后续反应的均匀进行有利,可以获得致密且裂纹较少的微弧氧化膜。

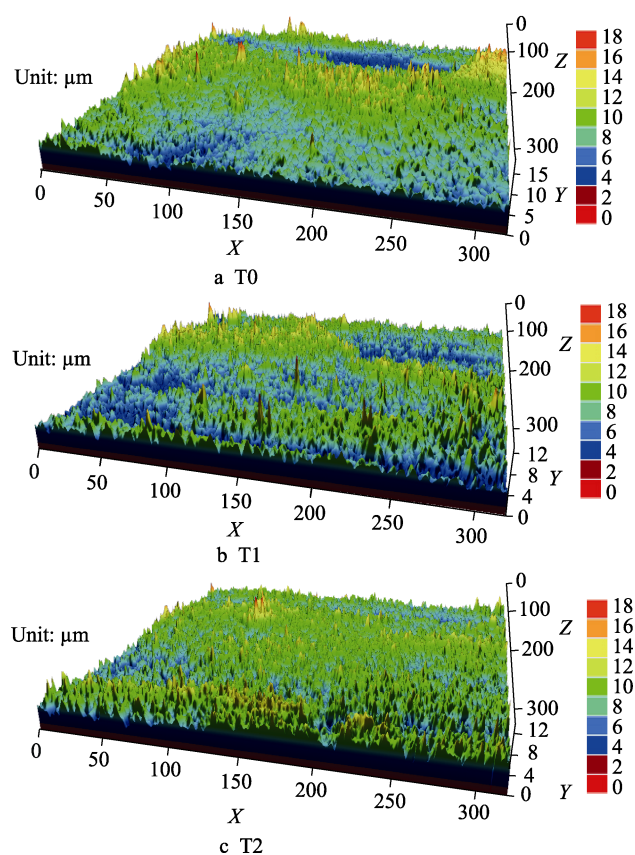


图3 不同热处理工艺试样所获微弧氧化膜的立体形貌(MAO 30 s)

Fig.3 Stereo-morphology of MAO coatings on specimens with different heat treatment processes (MAO 30 s)

2.3 氧化膜的能谱分析

对微弧氧化膜表面进行EDS面扫描,结果如表2所示。氧化膜的主要元素组成为O、Si、Ti,其中Ti为基体材料, Si元素来自于电解液,而O元素的来源除了电解液中的 SiO_3^{2-} 外,还有电离所产生的 O_2 。对比T1热处理后经不同氧化时间所获氧化膜的结果可知,微弧氧化的最初阶段(30 s及60 s时),基体中的Al元素和V元素还可以检测到。随着氧化的进行,氧化时间超过90 s后,基体的其他合金元素均未在膜层中发现。而经T2热处理后,经90 s微弧氧化处理,氧化膜表面仍能检测到Al和V元素,120 s时消失。而铸态合金表面微弧氧化120 s后,膜层的EDS分析中依然有Al和V元素存在。微弧氧化膜组成中,来自基体的合金元素消失,表明膜层开始变得致密,这说明采用T1热处理工艺较T2热处理工艺更快地获得致密的氧化膜。致密的膜层导致击穿变得困难,膜层厚度降低,这与表面形貌和厚度结果相一致。

表2 微弧氧化膜的EDS分析
Tab.2 EDS analysis of MAO coatings

Specimen	Element/wt. %				
	O	Si	Ti	Al	V
T0-MAO 120 s	56.07	20.91	20.51	1.02	1.49
T1-MAO 30 s	53.44	18.49	24.54	1.05	1.48
T1-MAO 60 s	52.25	29.94	14.66	—	1.85
T1-MAO 90 s	57.47	23.06	19.47	—	—
T1-MAO 120 s	54.22	23.88	21.90	—	—
T2-MAO 90 s	59.50	19.43	18.26	1.11	1.69
T2-MAO 120 s	55.82	26.66	17.51	—	—

2.4 氧化膜的相组成

图4为不同微弧氧化处理时间所获氧化膜的XRD谱。由图可见,热处理后试样表面氧化膜中的金红石相 TiO_2 含量高于未热处理试样。对比处理时间为30 s时T0和T1两种热处理状态基体的氧化膜

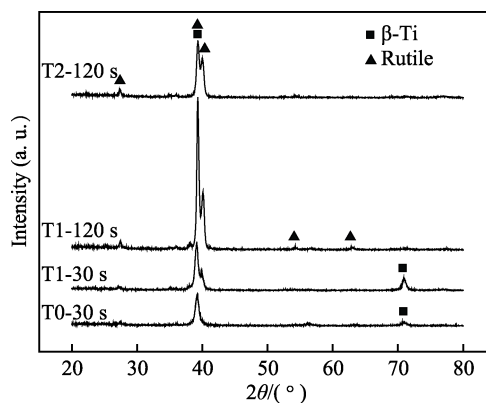


图4 不同热处理工艺试样微弧氧化膜的XRD谱
Fig.4 XRD pattern of MAO coatings on specimens with different heat treatment processes

可知, 经 T1 热处理后, 氧化膜中的金红石相 TiO_2 增加, 但来自基体的 β -Ti 相衍射峰也增强, 这是由膜层较薄所导致。延长氧化时间后, T1 热处理表明, 膜层的金红石相 TiO_2 继续增加, 微弧氧化时间为 120 s 时, T1 工艺膜层中金红石相 TiO_2 的含量高于 T2。

2.5 氧化膜的耐蚀性

为表征不同热处理条件下膜层的致密性和耐蚀性之间的关系, 对氧化时间为 120 s 的微弧氧化膜进行电化学腐蚀, 其极化曲线如图 5 所示。

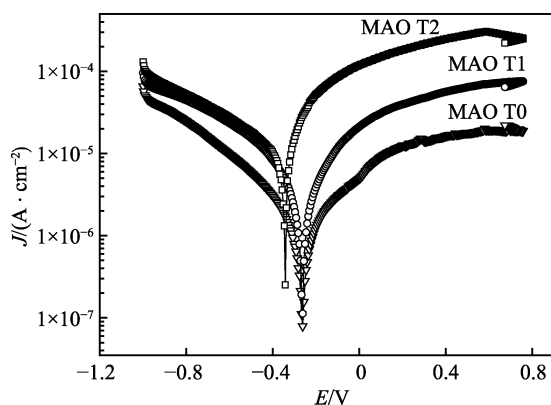


图 5 微弧氧化膜的极化曲线 (120 s)

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of MAO coatings (120 s)

由于膜层较薄, 三条极化曲线上均没有明显的钝化平台, 即无显著的耐蚀性变化。但对比腐蚀电位可以发现, T0 和 T1 表面制备的微弧氧化膜的腐蚀电位略高于 T2, 且腐蚀电流密度也更低, 即二者的氧化膜的耐蚀性高于 T2。影响氧化膜耐蚀性的主要因素是膜层的致密性和厚度^[15-16], 在微弧氧化初期, 厚度对耐蚀性的影响最为显著, 因此 T0 表面膜层的腐蚀电流密度最低, 而 T1 和 T2 表面氧化膜均较薄时, 膜层的致密性又起主要作用, 致密膜层的耐蚀性更优。

3 结论

1) β 钛合金经固溶热处理后组织会改变, 经 750 °C 固溶热处理后为 β 基体+等轴 α 相, 经 850 °C 固溶热处理后为单一的 β 晶粒。

2) 750 °C 固溶处理后, 试样起弧电压较未处理合金的降低 12 V, 即更容易起弧。

3) 氧化时间为 120 s 时, 固溶处理后所获膜层的厚度更薄且致密, 经 750 °C 固溶热处理的试样在微弧氧化后, 其膜层表面裂纹最少。

4) 极化曲线显示, 750 °C 热处理试样氧化膜的耐蚀性优于 850 °C 热处理试样的。

参考文献:

[1] WANG H B, WANG S S, GAO P Y, et al. Microstructure

and mechanical properties of a novel near- α Titanium alloy Ti6.0Al4.5Cr1.5Mn[J]. Materials science & engineering A, 2016, 672: 170.

[2] 陈超, 张玉平, 陈为为, 等. 铝合金表面蓝色微弧氧化陶瓷膜的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(5): 121.

CHEN Chao, ZHANG Yu-ping, CHEN Wei-wei, et al. Preparation and properties of blue ceramic coating by micro-arc oxidation on aluminum alloy[J]. Materials review, 2017, 31(5): 121.

[3] LU L H, SHEN D J, ZHANG J W, et al. Evolution of micro-arc oxidation behaviors of the hot-dipping aluminum coatings on Q235 steel substrate[J]. Applied surface science, 2011, 257: 4144.

[4] SADEGHPOUR S, ABBASI S M, MORAKABATI M, et al. Correlation between alpha phase morphology and tensile properties of a new beta titanium alloy[J]. Mater design, 2017, 121: 24.

[5] CHENG M, QIAO Y, WANG Q, et al. Calcium plasma implanted titanium surface with hierarchical micro-structure for improving the bone formation[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2015, 7: 13053.

[6] 陈柳珠, 李卫. 钛表面恒流微弧氧化及其能量规律[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 682.

CHEN Liu-zhu, LI Wei. Invariable current mode microarc oxidation on titanium surface and its energy[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(4): 682.

[7] 刘国龙, 杜赵新, 刘倩, 等. 时效工艺对高强 β 钛合金微观组织与力学性能的影响[J]. 内蒙古工业大学学报, 2017, 36(2): 20.

LIU Guo-long, DU Zhao-xin, LIU Qian, et al. Effect of heat treatment on micro-structure and mechanical properties of a new β high strength titanium alloy[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology, 2017, 36(2): 20.

[8] 王永欣. 金属型铸造 AZ91D 镁合金热处理与微弧氧化交互作用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.

WANG Yong-xin. The mutual effects between heat treatment and microarc oxidation of AZ91D magnesium alloy with permanent[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008.

[9] 马颖, 张洪锋, 郝远, 等. AZ91D 镁合金热处理与微弧氧化的交互作用[J]. 材料研究学报, 2009, 23(6): 656.

MA Ying, ZHANG Hong-feng, HAO Yuan, et al. Interaction of heat-treatment and micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloys[J]. Chinese journal of materials research, 2009, 23(6): 656.

[10] 董海荣, 马颖, 郭惠霞, 等. AZ91D 镁合金微弧氧化膜生长方式的多维探讨[J]. 中国有色金属学报, 2015, 192(3): 690-696.

DONG Hai-rong, MA Ying, GUO Hui-xia, et al. Multi-dimensional investigation on coating growth of micro arc oxidation on AZ91D magnesium alloys[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 192(3): 690-696.

- [11] 翟敏, 蒋百灵, 刘东杰. LY12 铝合金微弧氧化陶瓷层的电化学腐蚀行为[J]. 材料保护, 2011, 389(6): 21-23.
ZHAI Min, JIANG Bai-ling, LIU Dong-jie. Electrochemical corrosion behavior of microarc oxidation ceramic layer of LY12 aluminum alloy[J]. Materials protection, 2011, 389(6): 21-23.
- [12] 吕凯, 杜赵新, 刘向东, 等. 热处理对 β 钛合金微弧氧化膜特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(12): 3290.
LV Kai, DU Zhao-xin, LIU Xiang-dong, et al. Effect of heat treatment on characteristics of coating on micro-arc oxidation β titanium alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(12): 3290.
- [13] 王晓军, 刘向东, 刘永珍, 等. 基体组织对 ZAlSi12Cu2Mg1 微弧氧化陶瓷层组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S3): 612.
WANG Xiao-jun, LIU Xiang-dong, LIU Yong-zhen, et al. Effect of substrate structure on microstructures and properties of ceramic coatings formed by microarc oxidation on the surface of ZAlSi12Cu2Mg1[J]. Rare metal materials and engineering, 2007, 36(S3): 612.
- [14] 解念锁, 武立志. 钛合金表面微弧氧化的影响因素及其应用[J]. 热加工工艺, 2011, 322(12): 137-140.
XIE Nian-suo, WU Li-zhi. Influencing factors of microarc oxidation on titanium alloy surface and application[J]. Hot working technology, 2011, 322(12): 137-140.
- [15] 薛文斌, 华铭, 施修龄, 等. 铸造铝合金微弧氧化膜的生长动力学及耐蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6): 731.
XUE Wen-bin, HUA Ming, SHI Xiu-ling, et al. Growth kinetics of microarc oxidation films on cast aluminum alloy and their corrosion resistance[J]. Journal of the chinese ceramic society, 2007, 35(6): 731.
- [16] 陈显明, 罗承萍, 刘江文. 镁合金微弧氧化膜层结构分析[J]. 中国表面工程, 2009, 132(5): 45-49.
CHEN Xian-ming, LUO Cheng-ping, LIU Jiang-wen. Structure analysis of micro-arc oxidation on magnesium alloy[J]. China surface engineering, 2009, 132(5): 45-49.