

热输入对 TC4 钛合金微弧氧化膜层性能的影响

龚云柏¹, 王平¹, 杨彪¹, 伍婷², 杨钊¹, 段艳菲¹, 兰欣悦¹

(1.西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500;

2.亥姆霍兹 HEREON 材料与海岸研究中心, 盖斯特哈赫特 21502)

摘要: **目的** 研究热输入对 TC4 钛合金微弧氧化膜层性能的影响, 控制微弧氧化过程中的能量消耗。**方法** 在 TC4 钛合金表面制备微弧氧化膜层时, 通过改变热输入来形成不同的热效应, 采用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪分析在不同热输入下所制备膜层的表面形貌、截面形貌、元素分布和相组成, 测试热输入对 TC4 钛合金微弧氧化膜层耐磨性和耐蚀性的影响。**结果** 热输入影响了膜层生成过程中的离子传输, 提高了膜层中 Ti 原子与 O 原子的比值, 有利于 TiO₂ 膜层的生成, 但过高的热输入会使参与反应的 Ti、O 原子减少, 从而降低膜层的生长速率。膜层的厚度随着热输入的增大先由 18.53 μm 增加至 21.56 μm, 随后减小至 17.67 μm, 膜层主要相的组成为 Rutile、Anatase 及少量 SiO₂。通过改变热输入提高了膜层的耐腐蚀性能, 其腐蚀速率从 4.516×10⁻³ mm/a 逐渐减小至 3.109×10⁻⁴ mm/a。膜层表面的耐磨性能随着热输入的增大呈先增加后降低的趋势。**结论** 当热输入为 140 W 时, 膜层的厚度最高, 耐磨性能最佳, 同时具备良好的耐腐蚀性能。

关键词: TC4 钛合金; 微弧氧化; 热输入; 微观结构; 耐腐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)12-0159-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.12.016

Effects of Heat Input on Characteristics of Micro-arc Oxidation Coatings on TC4 Titanium Alloy

GONG Yun-bai¹, WANG Ping¹, YANG Biao¹, WU Ting², YANG Zhao¹, DUAN Yan-fei¹, LAN Xin-yue¹

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Institute of Surface Science, Helmholtz-Zentrum Hereon, Geesthacht 21502, Germany)

ABSTRACT: Micro-arc oxidation technology is an environmentally friendly surface modification technology, which improves the surface properties such as wear resistance, corrosion resistance, thermal shock resistance, hardness and other properties by in-situ synthesis of functional ceramic coatings on the valve metal surface. Some scholars have found that during the micro-arc oxidation process, a large amount of heat is released, the temperature of the electrolyte increases rapidly, which seriously affects the corrosion resistance and wear resistance of the coating. The work aims to study the effects of heat input on the characteristics

收稿日期: 2022-02-19; 修订日期: 2022-06-15

Received: 2022-02-19; Revised: 2022-06-15

基金项目: 四川省科技计划 (2022YFSY0018)

Fund: Project by Sichuan Science and Technology Plan (2022YFSY0018)

作者简介: 龚云柏 (1997—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面处理。

Biography: GONG Yun-bai (1997-), Male, Master, Research focus: surface treatment.

通讯作者: 王平 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为能源材料表面工程。

Corresponding author: WANG Ping (1981-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering of energy materials.

引文格式: 龚云柏, 王平, 杨彪, 等. 热输入对 TC4 钛合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 159-168.

GONG Yun-bai, WANG Ping, YANG Biao, et al. Effects of Heat Input on Characteristics of Micro-arc Oxidation Coatings on TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 159-168.

of the micro-arc oxidation coating of TC4 titanium alloy by adjusting the heater power so as to provide a theoretical basis for improving the refrigeration system in micro-arc oxidation.

The TC4 titanium alloy was cut into a rectangle of 15 mm×15 mm×2 mm as the base material and polished and with 400[#], 800[#], 1200[#], 2000[#] sandpaper in turn. The test adopted pulse power supplies (DWL20-6), the output mode adopted constant current, the current density was 5.2 A/dm², the frequency was 100 Hz, the duty cycle was 40%, and the time was 15 min. The electrolyte composition was Na₂SiO₃ (12 g/L), (NaPO₃)₆ 6 g/L, Na₂WO₄ 1.5 g/L, NaOH 0.5 g/L, C₃H₈O₃ 3 mL/L, EDTA 0.3 g/L, C₆H₁₅NO₃ 1 mL/L. Before the test, the initial temperature was controlled to 20 °C by the cool system, the constant heat input during the micro-arc oxidation process was controlled to 0, 70, 140, 210, 280 W respectively. The surface morphology, cross-sectional morphology and elements of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (ZEISS EVO MA15) and X-ray energy dispersive spectrometer (OXFORD X-max). The phase composition of the coatings was analyzed by X-ray diffractometer (DX-2700B). The microhardness of the coating was measured by a digital microhardness tester (HXD-2000TM/LCD, China). The polarization curves of the solution samples against 3.5wt.% NaCl solution were measured using an electrochemical workstation (Gamry Reference 3000, USA). Reciprocating friction using a multifunctional material surface property testing machine (MFT-4000).

With the increase of heat input, the coating thickness increased first and then decreased. The main phases of the coating were Rutile TiO₂, Anatase TiO₂ and a small amount of SiO₂. The heat input improved the corrosion resistance of the coating, and the corrosion rate gradually decreased from 4.516×10⁻³ mm/a to 3.109×10⁻⁴ mm/a. The wear resistance of the coating surface first increased and then decreased with the increase of heat input. When the constant heat input was 140 W, the TC4 titanium alloy micro-arc oxidation coating had the best comprehensive performance, its thickness was 21.56 μm, the surface roughness RA was 1.47 μm, and it had good corrosion resistance and wear resistance. The heat input affected the ion transport during the formation of the coating, and increased the ratio of Ti atoms to O atoms in the coating, which was beneficial to the formation of the TiO₂ coating. Get rid of the bondage, the Ti and O atoms participating in the reaction were reduced, and the growth rate of the coating was reduced. The coating thickness increased from 18.53 μm to 21.56 μm and then decreased to 17.67 μm with the heat input. The main phases of the coating were Rutile, Anatase and a small amount of SiO₂. By controlling the external heat input, the structure of the TC4 titanium alloy micro-arc oxidation coating can be improved, and the performance of the coating can be improved.

KEY WORDS: TC4 titanium alloy; micro-arc oxidation; heat input; microstructure; corrosion resistance; wear resistance

微弧氧化 (Micro-arc Oxidation, MAO) 技术又称等离子体氧化 (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 技术, 该技术利用弧光放电产生的瞬时高温高压作用使基体金属氧化, 在铝、镁、钛、锆、钽、铌等阀金属及合金阳极表面形成一种原位生长的功能化陶瓷膜^[1-4]。微弧氧化膜层具有良好的耐磨性、耐蚀性、耐热性、绝缘性及较高的硬度等优点^[5-8], 因而广泛应用于航空运输、石油化工、建材电器等领域。影响微弧氧化膜层性能的因素很多, 通过改变电解液体系、电源输出模式、脉冲频率、占空比、电流密度等条件可以获得不同性能的微弧氧化膜层。

通过对配方的不断优化、参数的反复调试、设备的研发改进后, 在生产应用和持续的科学研究中仍然发现, 在微弧氧化处理时, 由于氧化电压高、电流密度大, 释放的大量热量使得电解液中的温度迅速上升, 这对膜层的性能有较大的影响, 因此在微弧氧化过程中必需配备大功率冷却系统才能保证反应的正常进行, 这样会产生非常高的能耗, 限制了该技术在工业中的产业化应用^[9-15]。薛文彬等^[16]通过研究微弧

氧化过程中电能对热能的转化率发现, 除少部分电能转化为析出能 (H₂、O₂)、光能和声能外, 约有 50%~80% 的电能最终转化为热能而损耗, 该研究推动了微弧氧化能耗的研究。随后, 有学者开始研究如何降低微弧氧化过程中的能耗, 马安博等^[17]研究了在不同能量输入模式下 AZ31 镁合金微弧氧化的起弧能耗, 以及最小能耗模式下的起弧临界条件, 发现当脉宽为 30 μs、脉数为 1 650 时, 起弧能耗最小。张竹婷等^[18]研究发现, 脉冲宽度的增大使得阴阳极能量的消耗快速增加, 而单位厚度膜层能量消耗的增幅较小。葛延峰等^[19]研究了硅酸钠浓度对 1015 铝合金微弧氧化起弧过程能量消耗的影响, 发现硅酸钠浓度的提升会降低微弧放电的电压, 缩短起弧时间, 降低微弧氧化过程的能量消耗。Matykina 等^[20]研究发现, 采用传统多孔阳极膜前驱体可以将微弧氧化的能量损耗减小至 50%。此外, 有大量学者对微弧氧化过程中温度的影响进行了研究, Matykina 等^[20]、Habazaki 等^[21]、Wang 等^[22]、吴云峰等^[23]研究了电解液温度对起弧电压的影响, 起弧电压先随着温度的升高而降

低,但过高的温度会造成电解液中的水汽化,反而影响了膜层表面起弧。根据 Raj 等^[24]、Bosta 等^[25]、张欣宇等^[26]、Rama 等^[27]的研究可知,虽然膜层厚度根据基体的不同有所区别,但是随着温度的上升,均呈现先增加后下降的趋势。过高的温度使得膜层表面较粗糙,同时其耐蚀性和耐磨性也较差^[23,28-29]。已有学者研究了微弧氧化能量的输出模式和温度对膜层性能的影响,目前未发现学者研究恒定热量输入对微弧氧化过程和膜层特性的影响,与控制初始温度相比,控制恒定热输入能够保证微弧氧化过程中有持续的热量输入,并且加大了整个过程的温度变化梯度。由此,文中实验采用加热器对电解液进行加热,通过调整加热器功率来改变热输入,研究其对 TC4 钛合金微弧氧化膜层特性的影响。

1 实验

1.1 涂层制备

实验材料为 TC4 钛合金,其主要化学成分(均以质量分数计): $w(\text{Fe}) \leq 0.30$, $w(\text{C}) \leq 0.10$, $w(\text{N}) \leq 0.05$, $w(\text{H}) \leq 0.015$, $w(\text{O}) \leq 0.20$, $w(\text{Al}) = 5.5 \sim 6.8$, $w(\text{V}) = 3.5 \sim 4.5$,余量为钛。试样尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

微弧氧化的预处理流程:先依次用 400[#]、800[#]、1200[#]、2000[#]砂纸打磨试样表面,再放入丙酮溶液中清洗,以去掉试样表面的油污,然后取出试样并用去离子水冲洗后吹干,最后封装入密封袋中备用。

微弧氧化实验设备如图 1 所示。采用脉冲电源(DWL20-6),采用恒流模式,将不锈钢槽作为阴极,将试样作为阳极。电流密度为 5.2 A/dm^2 ,频率为 100 Hz,占空比为 40%,时间为 15 min。实验的电解液成分: Na_2SiO_3 12 g/L, $(\text{NaPO}_3)_6$ 6 g/L, Na_2WO_4

1.5 g/L, NaOH 0.5 g/L, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 3 mL/L, EDTA 0.3 g/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ 1 mL/L。将配制后的电解液放置 24 h 后再进行微弧氧化处理,使得药品充分溶解。在实验前,通过冷却系统将初始温度控制在 20°C ,测试电解液的 pH 值和电导率,通过在电解液中放入功率可调加热器控制热输入(分别为 0、70、140、210、280 W),每 3 min 记录 1 次电解液的温度。在微弧氧化过程中,对电解液进行持续的机械搅拌,以保持电解液的均匀性。将制备完成的试样置于 90°C 水中浸泡 20 min,并进行封孔处理。

1.2 性能测试及组织观察

采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS EVO MA15, 德国)在 20 kV 的加速电压下观察膜层的表面形貌,采用 X 射线能谱仪(EDS, OXFORD X-max, 英国)分析表面的元素分布。在进行扫描电镜观察前,先采用 SBC-12 型离子溅射仪在膜层表面喷金,使其导电。采用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700B, 中国)分析膜层相的组成,将管电压和管电流分别设置为 40 kV 和 30 mA,采用步进扫描,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用数字显微硬度计(HXD-2000TM/LCD, 中国)测定膜层表面的硬度,载荷设置为 1 N,测试 5 次,取其平均值。采用涡流测厚仪(TT230, 中国)测量膜层的厚度,每个试样测试 9 次,取其平均值。采用电化学工作站(Gamry Reference 3000, 美国)在室温下测定样品的极化曲线,溶液为 NaCl(质量分数为 3.5%),用环氧树脂封住试样,只留出 1 个表面积为 1 cm^2 的面作为工作电极用来检测,以饱和甘汞电极为参比电极(RE),以铂电极为辅助电极(CE)。采用粗糙度仪测试材料的表面粗糙度,采用多功能材料表面性能试验机(MF-T4000)进行往复摩擦试验,以测试材料的耐磨性,摩擦长度设置为 5 mm,摩擦频率为 50 mm/min,加载力为 10 N,实验时间为 30 min。

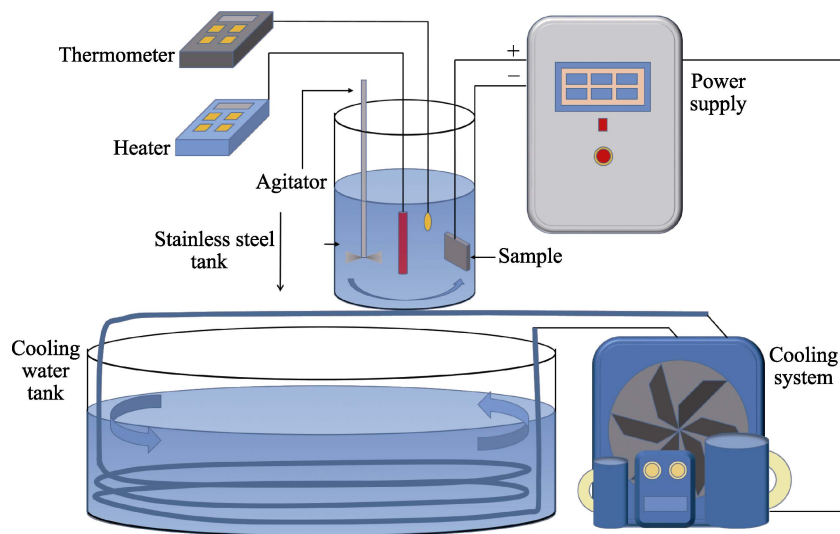


图 1 微弧氧化实验设备
Fig.1 Micro-arc oxidation experimental equipment

2 结果及分析

2.1 热输入对微弧氧化电解液温度、氧化电压的影响

如图2所示,随着微弧氧化的进行,电解液的温度逐渐升高。随着热输入的增加,电解液温度的上升速率增大,电解液的最终温度分别达到32.5、39.8、42.3、42.8、43℃。随着温度的增加,电解槽中的温度升高。由于水槽中的温度一直维持在23~24℃,远低于电解液中的温度,这使得热量从电解液向水槽中传播,逐渐达到了平衡,所以电解液温度的升高有一定的限度,达到这种限度后会保持在一定的水平上。在改变热输入后,TC4钛合金的微弧氧化电压与时间的关系曲线如图2b所示。由图2b可见,首先发生的普通阳极氧化在最初的80s,电压的上升速度极快,表面出现了零星的电火花,随后电压的增速逐渐放缓,试样表面的电火花逐渐增多,这标志着微弧氧化进入火花放电阶段。在不同热输入下,试样在普通阳极氧化阶段与在火花放电阶段的电压上升速率不同,在200s后,氧化电压的增幅进一步减小,并逐渐趋于稳定,进入微弧氧化阶段,此时膜层稳定生长,表面的孔洞分布逐渐变得均匀。

在微弧氧化过程中,电导率 σ 、电阻率 ρ 与电压 U 的关系如式(1)~(3)所示,随着温度的升高,溶液的电导率 σ 逐渐升高^[30],使得电阻率 ρ 降低,电阻随之降低。金属试样的电阻会随着温度的升高逐渐增大,因此当热输入从0W提高至280W时,总电压 U 的变化较小,最终电压均在465V左右。

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1)$$

$$R = \frac{\rho L}{s} \quad (2)$$

$$U = IR_{\text{electrolyte}} + IR_{\text{sample}} \quad (3)$$

式中: ρ 为电阻率; σ 为电导率; R 为电阻; L

为导体的长度; S 为导体的横截面积; U 为电压; I 为电流。

2.2 热输入对膜层表面形貌和元素含量影响

在不同热输入下,膜层的表面形貌、氧元素分布、EDS能谱图如图3所示。从膜层的表面形貌可以看出,在微弧氧化过程中形成了大量放电通道和熔融物,使得膜层表面表现为多孔结构,并带有部分的烧结圆盘。在无热输入时,膜层的熔融物和烧结盘较多,其大部分区域由烧结盘叠加而成,与熔融物形成了山丘状的凸起。经放大后可以观察到,膜层的内部表现为多层的网状结构,孔洞较多。随着热输入的增大,熔融物逐渐减少,开始出现较独立的烧结盘,且孔洞减少。随着热输入的增大可以观察到,在热输入为210W时,膜层的大部分烧结盘较独立;在280W时,孔洞明显减小,膜层表面较平坦,烧结盘小且各自独立。

膜层表面形貌的变化较明显且规律,说明热效应对微弧氧化膜层放电过程产生了影响。该实验严格控制电解液的起始温度,起弧阶段电解液的温度变化较小,在不同热输入下起弧电压未受到明显的影响。在火花放电阶段,由于热输入的增加,溶液内离子的活性增加,局部放电微区增多,膜层表面放电的均匀性得到改善。在微弧氧化阶段,电解液温度从26.3℃逐渐提升至32.5℃,膜层表面存在大量的烧结盘、熔融物及多孔结构,这说明微弧氧化放电剧烈。在加入热输入后,膜层在微弧氧化阶段受到外部传递的热能逐渐增大,电解液温度升高,微弧氧化阶段的离子活性增强。

从不同热输入下O元素的分布,以及各主要元素(O、Si、P、Ti、W)的质量分数、原子数分数可知,膜层表面的元素主要由Ti、O、Si组成,此外还有少量P、W、Au等。Ti来自于基体,O、Si、P、W来自Ti与电解液中的 Na_2SiO_3 、 $(\text{NaPO}_3)_6$ 、 Na_2WO_4 等反应后产生的化合物。少量的Au来自为了增加膜层在电镜下的导电性而溅射的Au。图3中颜色的深浅代表O元素的含量,阴影部分为膜层的微孔,每

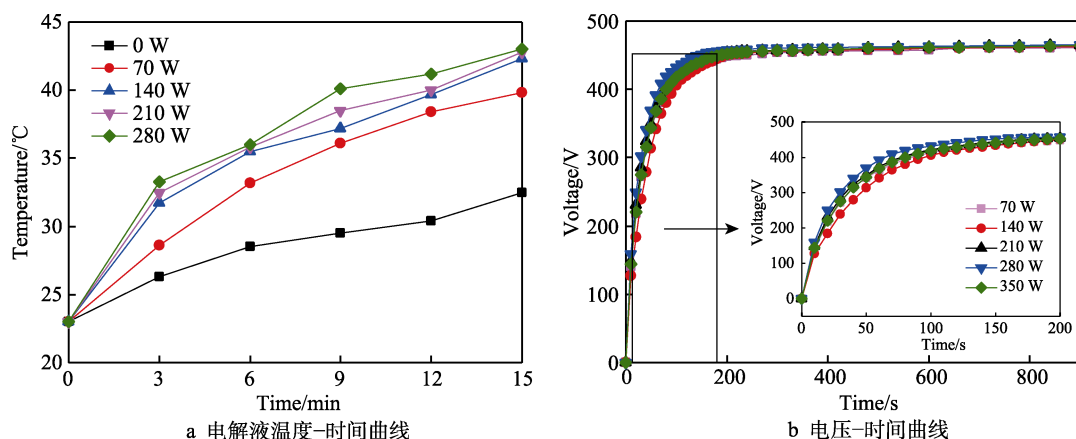


图2 不同热输入下微弧氧化电解液的温度-时间曲线和电压-时间曲线

Fig.2 Electrolyte temperature-time curves and voltage-time curves for MAO process under different heat input: a) electrolyte temperature-time curve; b) voltage-time curve

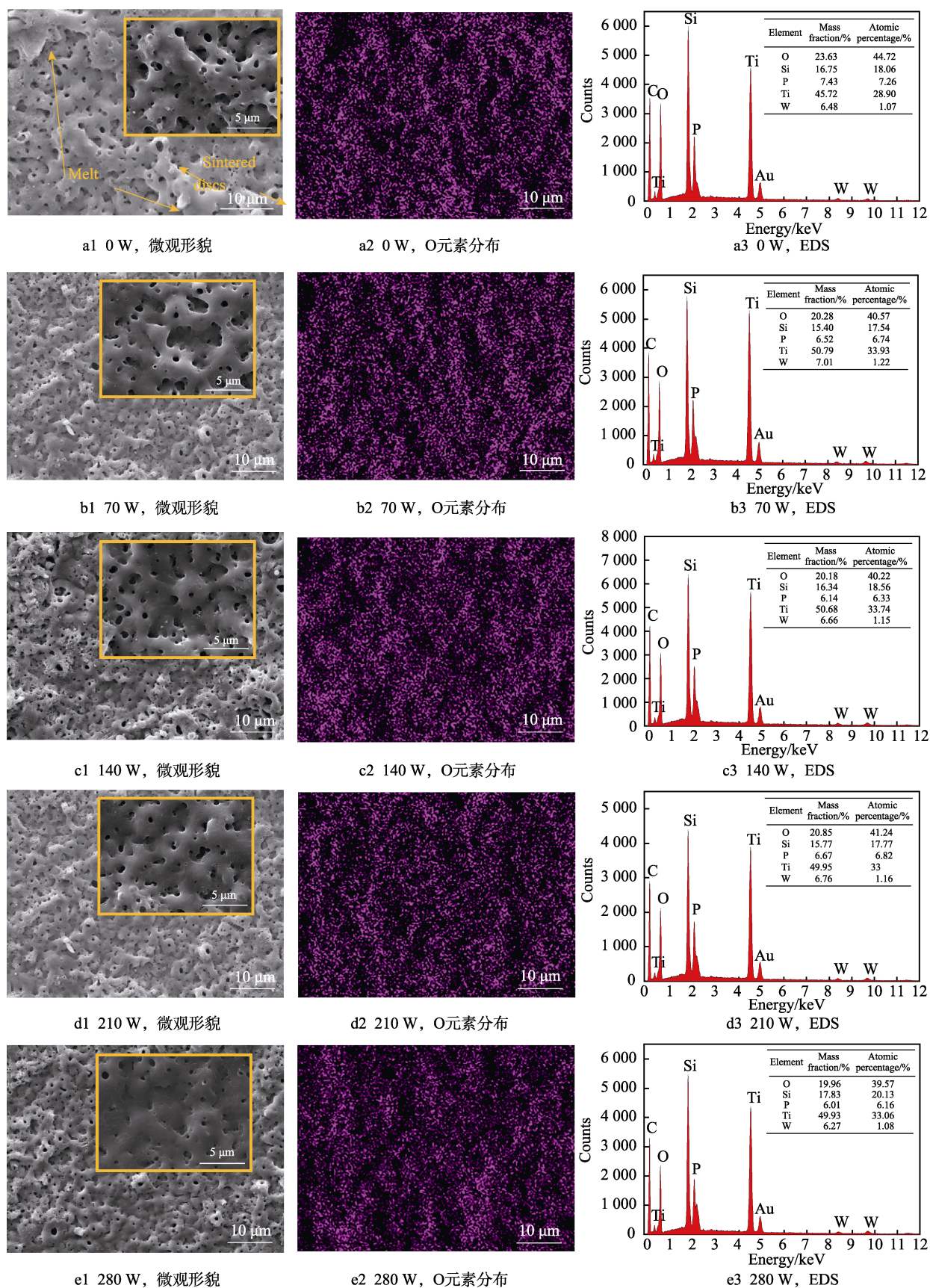


图 3 不同热输入情况下膜层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of coatings under different heat input: a1) 0 W, micromorphology; a2) 0 W, O element distribution; a3) 0 W, EDS; b1) 70 W, micromorphology; b2) 70 W, O element distribution; b3) 70 W, EDS; c1) 140 W, micromorphology; c2) 140 W, O element distribution; c3) 140 W, EDS; d1) 210 W, micromorphology; d2) 210 W, O element distribution; d3) 210 W, EDS; e1) 280 W, micromorphology; e2) 280 W, O element distribution; e3) 280 W, EDS

张图的 O 元素都分布均匀,说明表面的 TiO_2 膜层均匀分布。由图 4 可知,在加入热输入后, Ti 元素与 O 元素原子的比例接近, Ti 与 O 的原子数分数比值增大,在 210 W 时达到平衡状态,在热输入为 280 W 后,膜层中 Ti 元素与 O 元素的比例下降。这是由于热输入过高,膜层在微弧氧化阶段的电解液温度被提高至 43 °C 以上,远远高于 0 W 时的温度,在外加热能的作用下,等离子体中的粒子由于过于活跃,摆脱了束缚,参与反应的粒子数目减少,使得微弧氧化过程中生成的 TiO_2 减少。

2.3 热输入对微弧氧化截面形貌和元素分布的影响

微弧氧化膜层的截面形貌如图 5 所示,在未添加

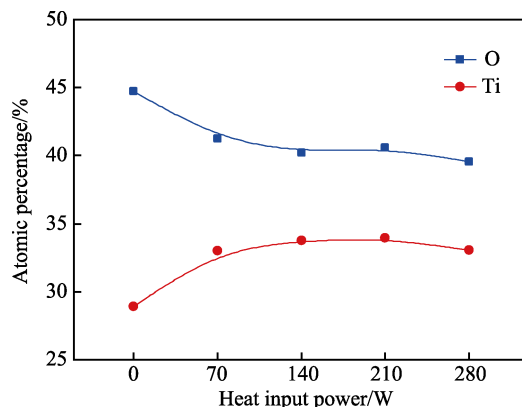


图 4 不同热输入情况下 Ti、O 元素的原子数分数

Fig.4 Atomic percentage of Ti and O elements under different heat input

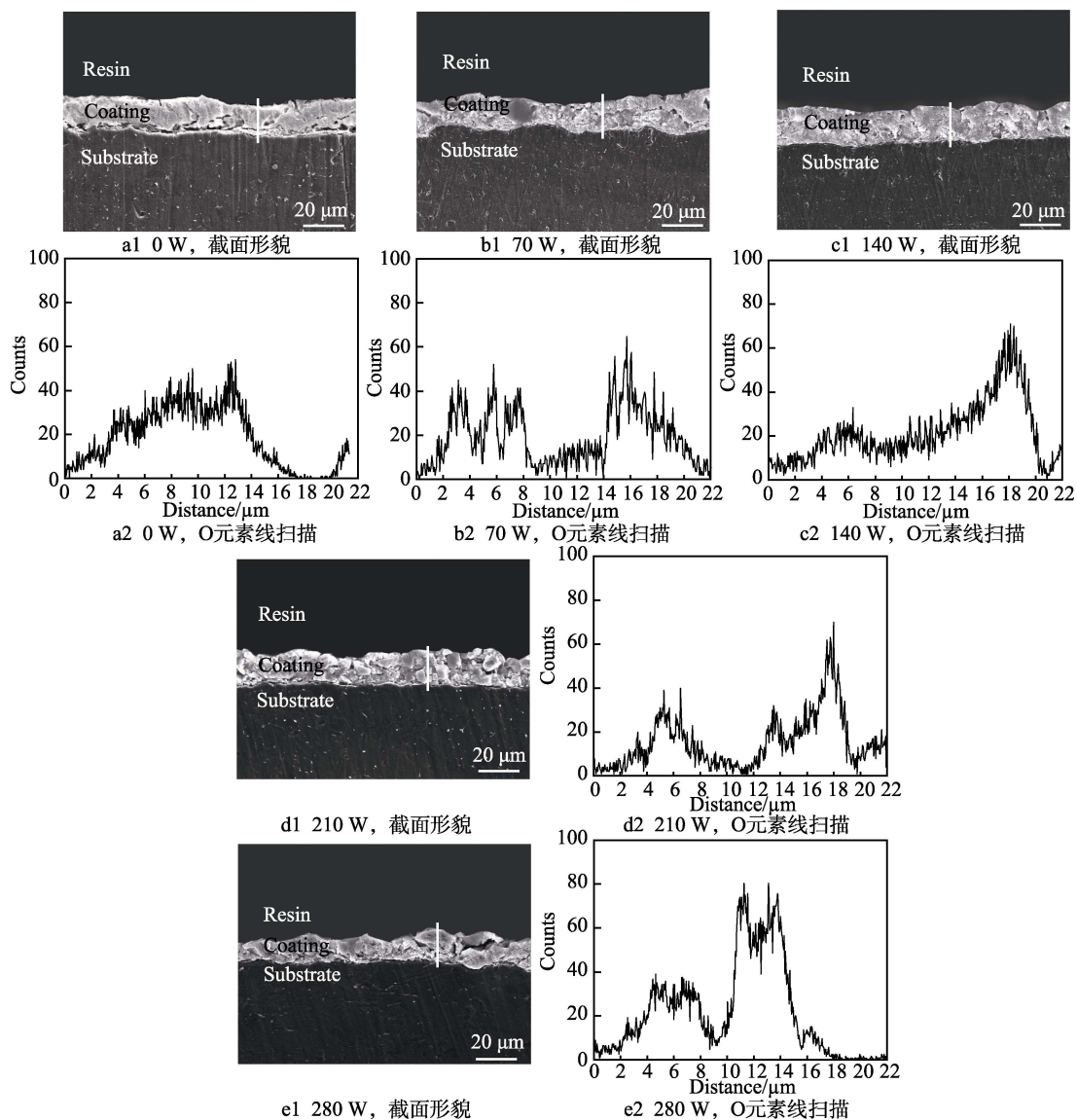


图 5 不同热输入下膜层截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of coatings under different heat input: a1) 0 W, sectional morphology; a2) 0 W, O element line scan; b1) 70 W, sectional morphology; b2) 70 W, O element line scan; c1) 140 W, sectional morphology; c2) 140 W, O element line scan; d1) 210 W, sectional morphology; d2) 210 W, O element line scan; e1) 280 W, sectional morphology; e2) 280 W, O Element Line scan

热输入时, 膜层与基体的结合性较差; 在添加热输入后, 膜层与基体之间呈良好的冶金结合, 膜层内部均匀致密, 内外层无明显分界。从基体到树脂的线扫描结果可以观察到, 氧元素集中分布在膜层中, 在未添加热输入时, 氧元素分布均匀且强度较高。由于微弧氧化初始阶段的温度较低, 膜层经过瞬时放电的高温后会与电解液接触, 较高的温度差导致微裂纹的产生, 使得膜层与基体的结合性较差。随着氧化过程的进行, 当热输入较低时, 电解液中粒子的活性得到提高, 过高的热输入加剧了微弧氧化膜层的溶解。

2.4 热输入对微弧氧化膜层相组成的影响

微弧氧化膜层 XRD 图谱如图 6 所示, 可以观察到膜层的相组成。膜层主要的相组成为 Rutile、Anatase 和少量 SiO_2 , X 射线能够穿透膜层, 照到基体, 所以 XRD 图谱中出现了 Ti 的衍射峰。在不同的热输入下, 膜层均出现了较明显的 TiO_2 衍射峰。这是由于 Ti 电离出的 Ti 离子与氧离子结合, 在膜层表面产生了 Anatase, 在 $815\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下, Anatase 会发生晶间转变, 形成 Rutile^[22]。在微弧氧化过程中, 膜层微区放电的温度远远高于 $815\text{ }^\circ\text{C}$, 所以部分 Anatase 转化为 Rutile。少量 SiO_2 来自电解液中硅酸钠的水解和基体中单质硅的氧化。该过程发生的主要反应如式 (4) — (9) 所示。

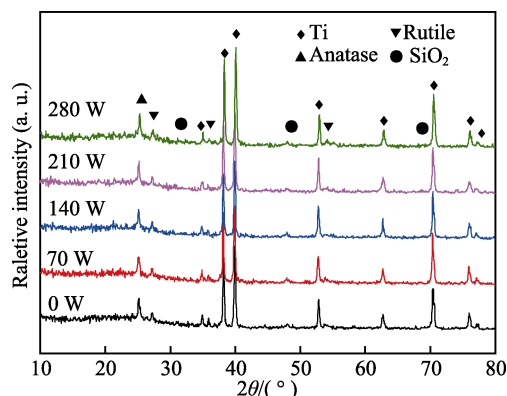
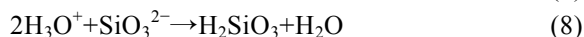
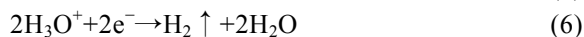
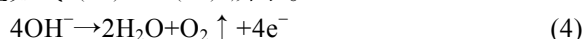


图 6 不同热输入下膜层 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of coatings under different heat input

由于电解液的成分未发生变化, 因而未产生新的化学元素。当提高热输入后, 无新相生成, 说明热输入不会影响膜层的相组成。

2.5 热输入对微弧氧化膜层厚度、硬度的影响

如图 7 所示, 随着热输入的提高, 膜层的厚度分别为 18.53 、 20.74 、 21.56 、 19.51 、 $17.67\text{ }\mu\text{m}$, 其变化趋势为先增加后降低, 在 140 W 时达到最大值。较低的热量输入对膜层的生长会产生促进作用, 在热输入增至 140 W 的过程中, 膜层的厚度增加了 $3.03\text{ }\mu\text{m}$ 。在热输入从 140 W 增至 280 W 的过程中, 膜层的厚度减少了 $3.89\text{ }\mu\text{m}$ 。较高的热量输入使得等离子体中参与反应的粒子数量减少, 微弧氧化阶段反应速度减缓, 且微弧氧化过程中伴随着膜层的生成和溶解, 过高的温度加剧了膜层的溶解, 使得膜层的生长速率缓慢。膜层的硬度随着热输入的增大呈先增加后降低的趋势。由于膜层内 O 元素的升高及厚度的增加有利于 Anatase 到 Rutile 的转化, Rutile 相 TiO_2 具有更高的硬度, 使得膜层的硬度增加。当热输入超过 140 W 时, 膜层中 TiO_2 的含量降低, 其厚度的降低使得硬度逐渐下降。

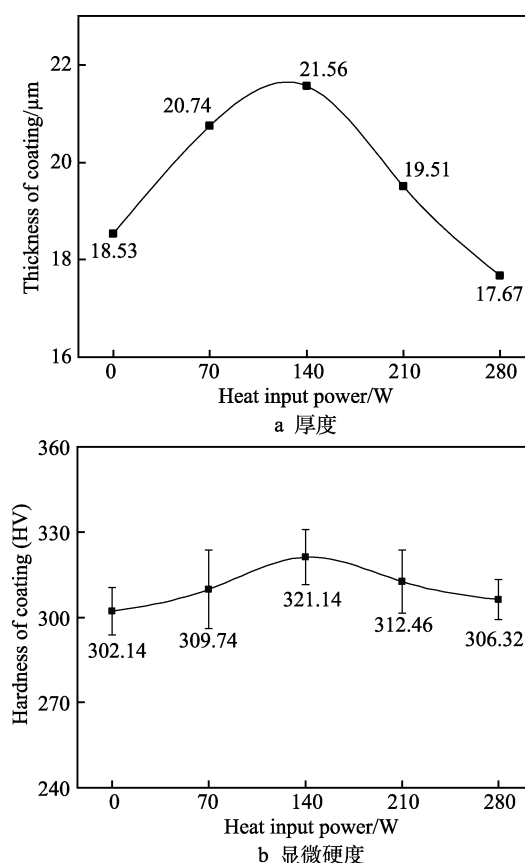


图 7 不同热输入下膜层的厚度和硬度
Fig.7 Thickness and hardness of coating under different heat input: a) thickness; b) micro hardness

2.6 热输入对微弧氧化膜层表面粗糙度、耐磨性能的影响

在不同热输入条件下, TC4 钛合金微弧氧化膜层

的表面粗糙度如图 8a 所示。在未添加热输入时,膜层的表面粗糙度较高,为 $1.8\ \mu\text{m}$,随着热输入的增大,膜层的表面粗糙度表现为先下降再升高的趋势。当热输入从 $70\ \text{W}$ 到 $280\ \text{W}$ 时,膜层的表面粗糙度分别为 1.77 、 1.47 、 1.56 、 $1.6\ \mu\text{m}$ 。在未添加热输入时,膜层表面的孔洞较多,烧结盘和熔融物较多,凹凸不平,因此粗糙度较高。当提高热输入后,膜层表面的微孔数减少,熔融物和烧结盘减少,但过大的热输入会影响 TiO_2 膜层的生成,表面起伏较大,粗糙度有所回升。膜层的摩擦因数与表面粗糙度的变化趋势一致,如图 8b 所示,膜层的摩擦因数总体呈现先逐渐减小后增大的趋势。在 $280\ \text{W}$ 时,膜层的平均摩擦因数为 0.169 。膜层的摩擦因数与膜层的粗糙度相关。当膜层厚度处于一定范围内时,表面粗糙度越低则膜层的耐磨性能越好。在 $280\ \text{W}$ 时,虽然膜层较厚,但是由于摩擦因数较大,在经过摩擦实验 $23\ \text{min}$ 后,磨损机制从磨粒磨损变为黏着磨损,摩擦因数明显增大。较小的热输入能减小膜层的表面粗糙度,提高膜层的耐磨性能,但过大的热输入会导致膜层的耐磨性能受到严重影响。

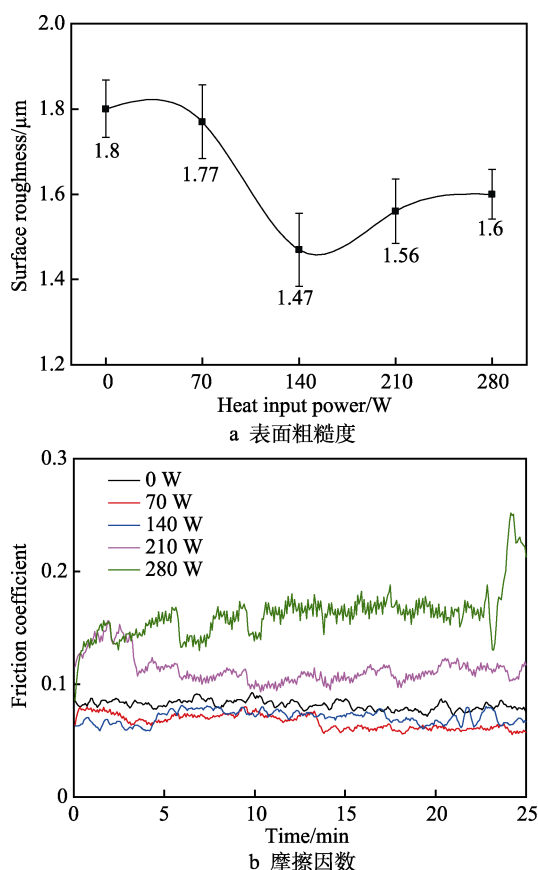


图 8 不同热输入下膜层表面粗糙度和平均摩擦因数

Fig.8 Surface roughness and average friction coefficient of coating under different heat input: a) surface roughness; b) friction coefficient

2.7 热输入对 MAO 膜层耐腐蚀性能的影响

在不同热输入下,TC4 钛合金微弧氧化膜在质量分数为 3.5% 的 NaCl 中的动电位极化曲线如图 9 所示。膜层的腐蚀速率受到自腐蚀电位和腐蚀电流密度的影响,采用直线外推法原理,利用 Gamry 自带软件对塔菲尔曲线进行拟合处理,得到了自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和腐蚀速率,结果如表 1 所示。通过自腐蚀电位可以判断膜层发生腐蚀的倾向性,自腐蚀电流密度和腐蚀速率可以表示膜层被腐蚀的程度。膜层的耐腐蚀性能与膜层的结构有关,在加入热输入后,微弧氧化膜层的孔洞数量逐渐减少,较少的孔洞会使腐蚀液难以渗入膜层内部,所以膜层的腐蚀电流密度逐渐减小,腐蚀速率也逐渐减小。随着热输入的增加,膜层的自腐蚀电位先减小后增大,从图 5 可以看出,膜层在 $280\ \text{W}$ 的热输入时膜层厚度较低,但膜层靠外部分中 O 元素的含量较高,并且孔洞较少,说明其致密性良好,所以在该热输入条件下膜层的耐腐蚀性能最优。通过改变热输入,膜层的自腐蚀电流密度从 $1.109 \times 10^{-6}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $7.632 \times 10^{-8}\ \text{A}/\text{cm}^2$,腐蚀速率从 $4.516 \times 10^{-3}\ \text{mm}/\text{a}$ 降至 $3.109 \times 10^{-4}\ \text{mm}/\text{a}$ 。

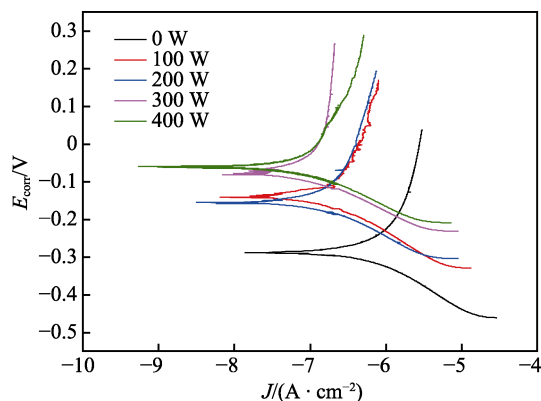


图 9 不同热输入下膜层极化曲线
Fig.9 Polarization curves of coating under different heat input

表 1 不同热输入下微弧氧化膜层的腐蚀速率
Tab.1 Corrosion rate of micro-arc oxidation coating under different heat input

Heat input power/ W	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^2)$	Corrosion rate/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
0	-0.288 9	1.109×10^{-6}	4.516×10^{-3}
70	-0.141 5	2.099×10^{-7}	8.547×10^{-4}
140	-0.157 1	1.836×10^{-7}	7.477×10^{-4}
210	-0.061 5	1.114×10^{-7}	4.630×10^{-4}
280	-0.081 0	7.632×10^{-8}	3.109×10^{-4}

2.8 热量传导对微弧氧化膜层的影响机理

在微弧氧化过程中,热量传输模型如图 10 所示。

在高电压的作用下, 试样表面剧烈放电产生的热量通过导热方式传到基体中, 在电解液中热量的主要传输方式为对流。此外, 聚集在试样表面的气泡中存在热辐射。在微弧氧化过程中, 一部分游离态氧原子通过化学反应生成了氧化物, 并进入膜层中, 另一部分生成了氧气。在成膜初期, 试样表面的瞬时高温与电解液温度形成了较大的温度差, 在膜层熔融过程中存在明显的淬冷作用, 影响了膜层与基体的结合, 并且容易出现微裂纹等缺陷, 热输入能够缓解淬冷作用, 有利于减少微裂纹等缺陷。当热输入增大时, 更多的热量从电解液中通过导热方式进入膜层, 这样加剧了分子运动, 使得发生微区放电的可能性增加, 局部放电微区增多。在电压不变的情况下, 每个微区放电的强度减小。更多游离态的氧原子生成了氧气, 进入膜层中的氧原子数量变少, 导致膜层的放电微孔数量增多, 孔径明显缩小, 膜层表面放电的均匀性得到改善, 表面粗糙度降低, 耐蚀性增强。过高的热输入打乱了分子之间的运动, 使得参与反应的 Ti 元素和 O 元素减少, 膜层的生长速率降低, 膜层的厚度降低。综上所述, 适当的热输入有利于膜层结构的改善, 但过高的热输入将影响膜层的生长。

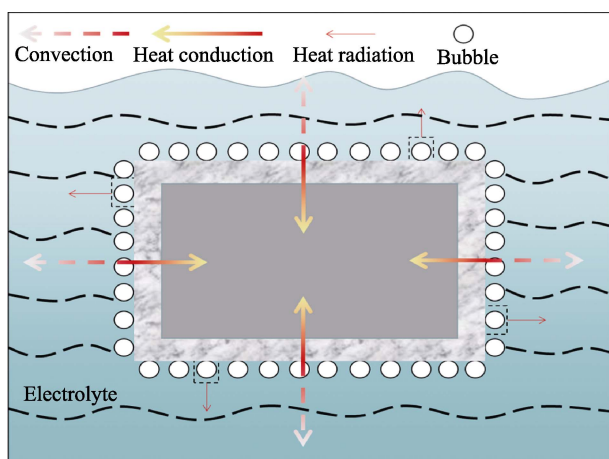


图 10 微弧氧化热量传导模型

Fig.10 Micro-arc oxidation heat transfer model

3 结论

1) 热输入使得电解液温度的上升速率提高, 更高的温度和温度差产生了更强的热效应。

2) 热输入使得膜层表面孔洞的孔径减小, 熔融物和烧蚀盘减少。随着热输入的提高, 膜层的厚度呈先增加后降低的趋势, 在 140 W 时膜层厚度达到 21.56 μm 。

3) 热输入提高了膜层的耐腐蚀性能, 腐蚀速率从 $4.516 \times 10^{-3} \text{ mm/a}$ 逐渐减小至 $3.109 \times 10^{-4} \text{ mm/a}$ 。膜层表面的摩擦因数随着热输入的提高呈先降低后升高的趋势, 耐磨性能在热输入为 140 W 时最佳。

4) 在热输入为 140 W 时, 膜层具有最佳的综合性能, 可见在制备 TC4 钛合金微弧氧化膜层时应该合理控制热量输入。

参考文献:

- [1] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与服役性能研究进展[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 20-45.
WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, WANG Shu-qi, et al. Design, Fabrication and Performance of Multifunctional Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Metals: a Critical Review[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 20-45.
- [2] MORTAZAVI G, JIANG Jie-chao, MELETIS E I, et al. Investigation of the Plasma Electrolytic Oxidation Mechanism of Titanium[J]. Applied Surface Science, 2019, 488: 370-382.
- [3] 雷欣, 林乃明, 邹娟娟, 等. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 10-22.
LEI Xin, LIN Nai-ming, ZOU Jiao-juan, et al. Research Progress of Micro-Arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 10-22.
- [4] CHEN Ming-an, OU Yan-chun, FU You-hong, et al. Effect of Friction Stirred Al-Fe-Si Particles in 6061 Aluminum Alloy on Structure and Corrosion Performance of MAO Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 304: 85-97.
- [5] ZHANG Zhan, RONG Wan, WU Jun-sheng, et al. Direct Preparation of Nanostructured Ni Coatings on Aluminium Alloy 6061 by Cathode Plasma Electrolytic Deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 370: 130-135.
- [6] WEN Lei, WANG Ya-ming, JIN Ying, et al. Design and Characterization of SMAT-MAO Composite Coating and Its Influence on the Fatigue Property of 2024 Al Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43 (7): 1582-1587.
- [7] LI Na, CHEN Yuan-qing, DENG Bo, et al. Low Temperature UV Assisted Sol-Gel Preparation of ZrO_2 Pore-Sealing Films on Micro-Arc Oxidized Magnesium Alloy AZ91D and Their Electrochemical Corrosion Behaviors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 1036-1044.
- [8] CUI Xue-jun, LI Ming-tian, YANG Rui-song, et al. Structure and Properties of a Duplex Coating Combining Micro-Arc Oxidation and Baking Layer on AZ91D Mg Alloy[J]. Applied Surface Science, 2016, 363: 91-100.
- [9] JIANG Dan, ZHOU Huan, WAN Shan, et al. Fabrication of Superhydrophobic Coating on Magnesium Alloy with Improved Corrosion Resistance by Combining Micro-Arc Oxidation and Cyclic Assembly[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 339: 155-166.
- [10] 罗军明, 吴小红, 徐吉林. 电解液组分对 $\text{TiC}_p/\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 复合材料微弧氧化膜耐蚀性及耐磨性影响[J]. 无机材料学报, 2017, 32(4): 418-424.
LUO Jun-ming, WU Xiao-hong, XU Ji-lin. Electrolytic Composition on Wear Resistance and Corrosion Resis-

- tance of the Micro-Arc Oxidation Coatings on TiCp/Ti₆Al₄V Composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(4): 418-424.
- [11] 闫淑芳, 刘向东, 陈伟东, 等. 硅酸盐体系电解液浓度对 ZrH_{1.8} 表面微弧氧化陶瓷层的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(10): 2561-2565.
YAN Shu-fang, LIU Xiang-dong, CHEN Wei-dong, et al. Characteristics of MAO Layers on Surface of ZrH_{1.8} in Silicate Electrolyte Systems[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(10): 2561-2565.
- [12] ZHU Yuan-yuan, ZHANG Shu-fang, ZHAO Rong-fang, et al. Influences of Na₂SiO₃ and EDTA-ZnNa₂ Concentration on Properties of Zinc-Containing Coatings on WE43 Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 356: 108-122.
- [13] WANG Ping, GONG Ze yu, HU Jie, et al. Effect of MgO Micro-Powder on the Characteristics of Micro-Arc Oxidation Coatings[J]. Surface Engineering, 2019, 35(7): 627-634.
- [14] 王平, 肖佑涛, 吴佳欣, 等. 含石墨微粒电解液电流密度对 ZL108 微弧氧化膜层特性的影响(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2019(2): 394-400.
WANG Ping, XIAO You-tao, WU Jia-xin, et al. Effects of Current Densities on ZL108 Aluminum Alloy MAO Coatings in Electrolyte Containing Graphite Micro-Particles [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019(2): 394-400.
- [15] SOBOLEV A, KOSSENKO A, BORODIANSKIY K. Study of the Effect of Current Pulse Frequency on Ti-6Al-4V Alloy Coating Formation by Micro Arc Oxidation[J]. Materials, 2019, 12(23): 3983.
- [16] 薛文彬, 邓志威, 来永春, 等. 铝合金微弧氧化量热分析[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1996, 32(3): 389-390.
XUE Wen-bing, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Analysis of Calorimetry in Micro-Arc Oxidation of Aluminum Alloys[J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 1996, 32(3): 389-390.
- [17] 马安博, 高翔. 能量输出模式对镁合金微弧氧化起弧能耗的影响[J]. 电镀与环保, 2015, 35(6): 38-41.
MA An-bo, GAO Xiang. Effect of Energy Output Modes on Arc-Striking Energy of Magnesium Alloy Micro-Arc Oxidation[J]. Electroplating & Pollution Control, 2015, 35(6): 38-41.
- [18] 张竹婷, 蒋百灵, 房爱存. 铝合金微弧氧化脉冲宽度对陶瓷膜耐蚀性及能量消耗的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(3): 13-15.
ZHANG Zhu-ting, JIANG Bai-ling, FANG Ai-cun. Effect of Pulse Width of Micro-Arc Oxidation on Corrosion Resistance and Energy Consumption of Ceramic Coatings on Aluminum Alloy[J]. Material protection, 2015, 48(3): 13-15.
- [19] 葛延峰, 蒋百灵, 时惠英. 硅酸钠浓度对铝合金微弧氧化起弧过程能量消耗的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 950-956.
GE Yan-fen, JIANG Bai-ling, SHI Hui-ying. Effect of Na₂SiO₃ Concentration on Energy Consumption During Arcing Process of Micro-Arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 950-956.
- [20] MATYKINA E, ARRABAL R, MOHEDANO M, et al. Recent Advances in Energy Efficient PEO Processing of Aluminium Alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1439-1454.
- [21] HABAZAKI H, TSUNEKAWA S, TSUJI E, et al. Formation and Characterization of Wear-Resistant PEO Coatings Formed on β -titanium Alloy at Different Electrolyte Temperatures[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 711-718.
- [22] WANG Ping, GONG Ze-yu, LI Hong-lin, et al. Effect of CoSO₄ on the Characteristics of Micro-Arc Oxidation Coatings[J]. Surface Engineering, 2020, 36(2): 216-224.
- [23] 吴云峰, 杨钢, 裴崇, 等. 电解液温度对 TC4 钛合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 铸造技术, 2013, 34(5): 566-568.
WU Yun-feng, YANG Gang, PEI Chong, et al. Effect of Electrolyte Temperature on Performance of Micro-arc Oxidation Film on TC4 Alloy[J]. Foundry Technology, 2013, 34(5): 566-568.
- [24] RAJ V, MUBARAK ALI M. Formation of Ceramic Alumina Nanocomposite Coatings on Aluminium for Enhanced Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(12/13): 5341-5352.
- [25] BOSTA M M S, MA K J. Influence of Electrolyte Temperature on Properties and Infrared Emissivity of MAO Ceramic Coating on 6061 Aluminum Alloy[J]. Infrared Physics & Technology, 2014, 67: 63-72.
- [26] 张欣宇, 方明, 吕江川, 等. 电解液参数对铝合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(8): 39-41.
ZHANG Xin-yu, FANG Ming, LYU Jiang-chuan, et al. Effect of Electrolyte Parameters on Micro-Arc Oxidation of Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2002, 35(8): 39-41.
- [27] RAMA K L, SOMARAJU K R C, SUNDARARAJAN G. The Tribological Performance of Ultra-Hard Ceramic Composite Coatings Obtained through Microarc Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164: 484-490.
- [28] 翟彦博, 陈红兵, 马秀腾. AZ31B 镁合金微弧氧化电解液温度对膜组织与性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(4): 16-19.
ZHAI Yan-bo, CHEN Hong-bing, MA Xiu-teng. Effect of Electrolyte Temperature on Microstructure and Properties of AZ31B Magnesium Alloy Micro-Arc Oxidation Coating[J]. Materials Protection, 2013, 46(4): 16-19.
- [29] DUNLEAVY C S, GOLOSNOY I O, CURRAN J A, et al. Characterisation of Discharge Events during Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 3410-3419.
- [30] 阎峰云, 林华, 马颖, 等. 镁合金微弧氧化电解液电导率的研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(5): 28-31.
YAN Feng-yun, LIN Hua, MA Ying, et al. Study on Electrolyte Conductivity of Magnesium Alloy Micro-Arc Oxidation[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, 35(5): 28-31.