



Ti-6Al-4V 合金在铝酸盐溶液中的 等离子体电解氧化和膜层性能

彭昭美¹, 程英亮¹, 李 颖², 曹金晖¹, 吴有伍¹, 蔡 超³

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

2. 国核电站运行服务技术有限公司, 上海 200233;

3. 宁夏大学 化学化工学院, 银川 750001)

摘 要: 采用双脉冲电流制度对 Ti-6Al-4V 合金在铝酸钠电解液体系中进行等离子电解氧化处理, 利用发射光谱、扫描电镜和 X 射线衍射等方法对合金氧化过程的发光行为以及获得的氧化膜层的显微组织、相结构进行分析, 研究膜层的耐腐蚀和耐磨性能。结果表明: 等离子氧化过程中的发光光谱中探测到的谱线主要是 Na 和 H_α 的谱线, 而那些来自基体中元素的谱线极其微弱。膜层相结构主要由钛酸铝、金红石以及少量 γ -Al₂O₃ 构成, 膜层的微观结构中分布大量的瘤状突起。处理 1 min 的膜层具有最佳的耐蚀性, 其腐蚀电流密度为 1.14×10^{-7} A/cm², 比处理时间较长的膜层低了将近一个数量级。然而, 处理 30 min 的试样具有良好的耐磨性, 且其内层摩擦因数很低(约为 0.2), 这使得该膜层具有耐磨和减摩等功能的潜在应用价值。

关键词: Ti-6Al-4V 合金; 等离子电解氧化; 腐蚀; 干摩擦

中图分类号: TG174.2

文献标志码: A

Plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V alloy in aluminate electrolyte and properties of coatings

PENG Zhao-mei¹, CHENG Ying-liang¹, LI Ying², CAO Jin-hui¹, WU You-wu¹, CAI Chao³

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. State Nuclear Power Plant Service Company, Shanghai 200233, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750001, China)

Abstract: The plasma electrolytic oxidation(PEO) treatment of Ti-6Al-4V alloy was carried out in an aluminate electrolyte under a pulsed bipolar electrical regime. The luminous behavior of Ti-6Al-4V alloy during the PEO process was investigated under emission spectroscopy (OES), the microstructure and phase structure of the obtained coatings were examined by SEM and XRD, and the corrosion and dry sliding wear properties of the coatings were also evaluated. The results show that the main spectral lines detected during the PEO process are attributed to Na and H_α, and the spectral lines from the substrate element are very weak. The phase compositions of PEO coatings consist of aluminium titanate, rutile and a small amount of γ -Al₂O₃. A lot of protuberances present in the microstructure of the coating surface. The coating treated for 1 min possesses the most excellent corrosion resistance, showing a corrosion current density of 1.14×10^{-7} A/cm², which is nearly one order lower than that of the coatings formed for longer times. However, the coating formed for 30 min shows high wear resistance and a very low friction coefficient of about 0.2 for the inner layer, demonstrating its potential application values.

Key words: Ti-6Al-4V alloy; plasma electrolytic oxidation; corrosion; dry sliding wear

钛及钛合金具有优良的综合性能,在航空航天、航海、能源、医学等领域得到了广泛的应用^[1]。但钛合金也存在硬度低、耐磨性能差以及在高浓度酸和还原性酸中腐蚀性能差等问题,从而制约了其进一步的更加广泛应用^[2-3]。钛合金表面处理技术是提高其耐磨擦磨损及耐腐蚀性能的有效方法,目前,常用于钛及其合金的表面处理技术有阳极氧化^[4]、PVD/CVD 涂层^[5-9]及离子注入^[10-14]。钛合金的阳极氧化膜层的厚度一般小于 1 μm ,因此不能大幅度提高钛合金的表面性能(如耐磨性)^[4]。PVD/CVD 涂层及离子注入方法的造价比较昂贵,而且该方法制备的陶瓷涂层与基体之间的结合力不够强,此外针对一些复杂形状工件的内表面进行涂覆时,传统的方法如 PVD/CVD、离子注入等就无能为力。最近新发展的钛合金等离子电解氧化技术(Plasma electrolytic oxidation, PEO)可以克服上述技术的一些缺点,大大提高钛合金的耐磨和耐蚀性能^[15]。

等离子电解氧化,又称微弧氧化(Micro arc oxidation, MAO)或阳极火花沉积(Anodic spark deposition, ASD)^[16],是一种新发展起来的高电压表面处理技术,可应用于 Al^[17]、Ti^[18-21]、Mg^[22-23]、Zr^[24]等金属及其合金的表面处理。相对铝、镁合金来说,钛合金等离子氧化技术开发较晚,有关其等离子电解氧化膜的摩擦学性能的研究并不是很深入^[21, 25-28]。目前,国内外相关研究^[2, 26, 29-30]表明,PEO 处理可以大大提高钛合金的耐磨性,不过在这些研究中采用的载荷普遍较低,这表明膜层的耐磨性还有待提高。本文作者所在的团队前期研究中^[31],在硅酸盐和六偏磷酸盐混合电解液体系对 Ti-6Al-4V 合金进行 PEO 处理,结果发现处理 60 min 可以生成厚度 44 μm 左右的膜层,该膜层可以承受 10 N 的载荷(球-块式干摩擦)。即使这样,与铝合金^[32]和锆合金^[24]上的 PEO 膜层相比,钛合金所能承受的载荷低得多。此外,钛合金 PEO 膜层的摩擦因数普遍较大(在干摩擦条件下),这在很多摩擦应用中不但使摩擦材料产生摩擦损失,还将导致对偶材料的磨损。因此,有必要降低钛合金 PEO 膜层的摩擦因数,如 MARTINI 等^[27]曾在钛合金 PEO 膜层上采用喷雾-沉积的方法生成一层 PTFE(聚四氟乙烯)的表面层,有效降低了钛合金 PEO 膜层的摩擦因数,提高了其耐磨性。MU 等^[33]采用在含 MoS_2 颗粒的磷酸盐电解液中对 Ti-6Al-4V 合金进行 PEO 处理,结果发现, MoS_2 可以掺入到膜层中,并显著降低了膜层的摩擦因数,同时提高其耐磨性。

等离子电解氧化膜的性能通常与电解液体系和电参数密切相关,常用的电解液体系有硅酸盐、磷酸盐

和铝酸盐体系,这些电解液体系也可应用于钛合金的等离子电解氧化处理^[31],但关于具体哪一种电解液体系适合钛合金耐磨涂层的制备目前还没有统一看法。PEO 处理的电参数通常有直流、交流、单极或双极脉冲^[20],通常认为脉冲制度可以调节电流、电压、频率和占空比,从而使得 PEO 过程更具可控性。

等离子体电解氧化时,电极表面在经历短暂的阳极氧化阶段之后,进入等离子体放电阶段,这表明金属表面生成了一定厚度的膜层,膜层的电介击穿产生等离子体。等离子体电解氧化往往伴随着化学反应、电化学反应、热反应和等离子反应等过程,其机理十分复杂。近年来国际上采用发射光谱(Optical emission spectroscopy, OES)的方法对等离子体放电过程进行研究,可以得到等离子体的电子温度和成分等信息。如 HUSSEIN 等^[20]曾研究了不同电流制度对钛合金 PEO 过程等离子体的电子温度的影响,发现采用单极脉冲时的等离子体电子温度可达 3500~9000 K,而采用双脉冲可以使等离子体的电子温度降到 3500~6000 K。

在此,本文作者针对铝酸盐电解液体系,对 Ti-6Al-4V 合金进行了 PEO 处理,通过 OES 的方法研究了其等离子体放电的特征,通过扫描电镜、X 射线衍射等技术对膜层的微观形貌和相组成进行了表征。同时,利用电化学极化曲线技术以及球-块式干摩擦试验对处理不同时间的膜层的耐蚀性和耐磨性能进行了研究,采用了 SEM 等手段对磨痕形貌进行分析,并对试验结果进行讨论。

1 实验

本实验中采用的材料为经轧制得到的 Ti-6Al-4V 钛合金(工业牌号 TC4)板材。板材经线切割成 20 mm $\times$ 10 mm $\times$ 5 mm 的长方体样品,试样的一面定义为工作面(20 mm $\times$ 10 mm),将试样的另一面用铜导线相连接,用环氧树脂包封,制备成面积 2 cm²的电极,然后将试样依次用 80、150、600、1000、1500 号 SiC 水砂纸打磨,用清水冲洗后经无水乙醇脱脂,最后用蒸馏水冲洗干净后吹干置于干燥器中。

本实验中采用的电解液是由蒸馏水配制的 8 g/L NaAlO_2 和 1 g/L KOH 混合的电解液,等离子电解氧化过程采用的电源为 5 kW 的交流电源。实验采用的电流制度为双脉冲恒流模式,频率为 1000 Hz,占空比为 5%,正负电流平均值分别设置为 200 和 100 mA/cm²。在试验过程中,试样作为阳极,不锈钢片(面积约为 80 cm²)作为阴极,放置于电解液中,通上电源

进行试验, 试验过程中, 利用恒温磁力搅拌器对电解液进行搅拌, 同时电解槽外通自来水对电解液进行冷却, 控制电解液的温度在 30 ℃ 左右。实验完成后将试样取出, 用蒸馏水冲洗干净并吹干。

采用 HR4000 光纤光谱仪(Ocean Optics, Inc.)对钛合金等离子体氧化过程的发光行为进行记录和分析。膜层厚度的测量采用 TT260 覆层测厚仪(北京时代公司生产)测量得到, 在试样的不同部位测量 10 次, 取其平均值作为厚度测量值, 并记录标准差。氧化膜层的表面形貌和成分采用环境扫描电子显微镜(QUANTA 2000, FEI, USA)观察和 EDS 能谱仪进行表征。而膜层的相组成则采用 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)进行分析。PEO 膜层的腐蚀性能通过动电位极化曲线来评价, 腐蚀介质采用 3.5%NaCl(质量分数)溶液, 电化学测试在 CHI660C 电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 其中试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 首先将电极浸泡 10 min, 待体系稳定后进行极化曲线测量, 从开路电位-500 mV 向正向扫描, 扫描速度为 1 mV/s。

PEO 膜层的耐磨性在 CETR UMT-3 型摩擦试验机上进行, 采用球-块式摩擦方式, 以直径 9.5 mm、硬度为 62 HRC 的 Cr 钢球, 在试样表面做频率为 5Hz 的往复运动, 行程为 5.5 mm, 载荷为 2 N。磨痕形貌通过 SEM 检测, 磨痕轮廓通过光学轮廓仪进行检测(WykoNT 9100, VEECO Instruments Inc.)。

2 结果与讨论

2.1 Ti-6Al-4V 合金 PEO 过程的时间-电压曲线及等离子体发光行为

图 1(a)所示为在恒流条件下 Ti-6Al-4V 合金在 8 g/L NaAlO_2 +1 g/L KOH 电解液中进行 PEO 处理得到的时间-电压曲线, 其中, 正负电压分别为脉冲波形的峰值电压。由图 1(a)可知, 阳极电压(正电压)在初期迅速攀升, 在 10 s 时电压达到 497 V, 此后, 电位有所下降, 在 30 s 时降到 433 V, 之后电压重新上升, 在 146 s 达到 633 V。146 s 之后, 正电压进入最后的“平台期”, 即电位上升的趋势大幅度下降, 在试验结束时电位为 687 V(1800 s)。在电位的“平台期”, 曲线在某些时刻出现下降, 在曲线上形成几处小的“波谷”。相比于正电压, PEO 过程中负电压变化幅度小得多, 在 1800 s 时, 负电压为 104 V。

图 1(b)所示为光谱仪记录的 Ti-6Al-4V 合金的

PEO 过程中波长 589.12 nm 处的可见光强度随时间的变化。在 PEO 的最开始阶段(0~100 s)发光强度很弱, 几乎不能探测到。在 100~320 s 之间, 发光强度有所上升, 此后, 其强度持续攀升, 在 900 s 左右达到一个平台阶段, 此后, 发光强度保持较高水平。在整个 PEO 过程中, 发光强度都存在较大波动, 这可能是与 PEO 过程中火花在电极表面不断生灭、移动有关。

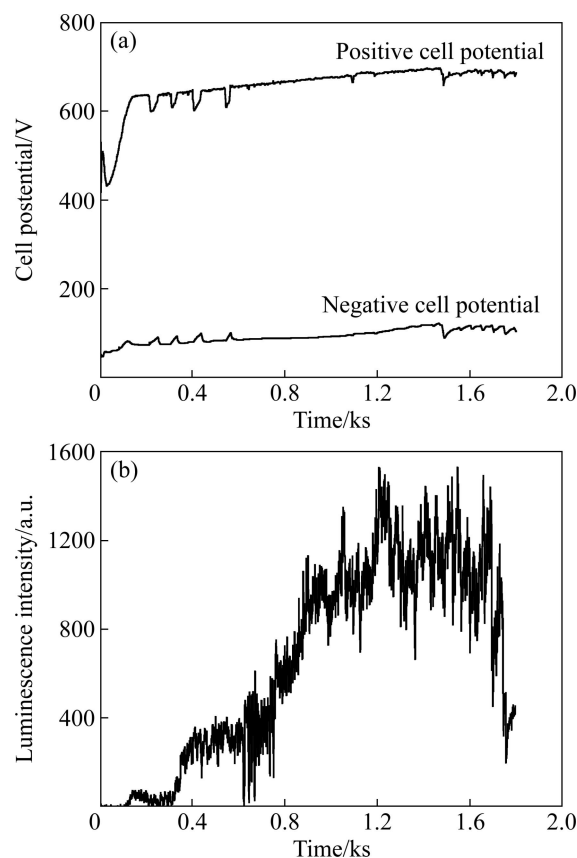


图 1 Ti-6Al-4V 合金 PEO 处理过程的时间-峰值电压曲线(其中负电压为绝对值)以及 589.01 nm 波长处的发光强度随时间的变化

Fig. 1 Peak cell potential-time curves of Ti-6Al-4V alloy during PEO treatment in 8 g/L NaAlO_2 +1 g/L 的 KOH (Absolute values are given for negative potentials) (a) and variation of luminescence intensity with time at 589.01 nm during PEO process (b)

图 2 所示为光谱仪记录的 Ti-6Al-4V 合金 PEO 处理过程在 250~700 nm 波段光谱全谱随时间的变化。由图 2 可见, 最强的谱线出现在 589.01 nm 处, 对照文献[34], 该波长对应 Na 原子的谱线。其次在 654.47 nm 处, 出现了 H 原子的 H_α 谱线。除了这两条谱线, 在 380.11 和 504.00 nm 处存在着极其微弱光谱谱线, 依据文献[35], 在这两个位置的谱线属于 Ti 的谱线。在

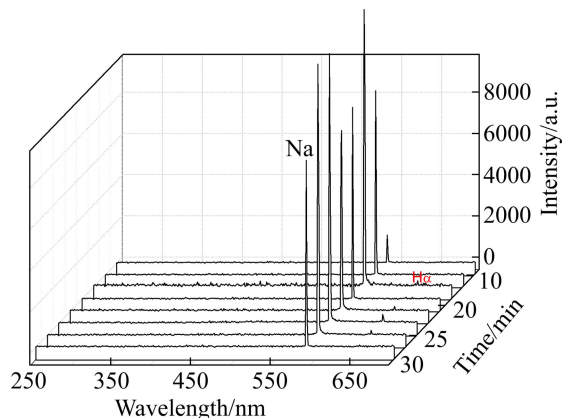


图 2 Ti-6Al-4V 合金 PEO 处理过程的 250~700 nm 之间光谱全谱随时间的变化

Fig. 2 Variation of luminescence spectra in 250–700 nm during PEO of Ti-6Al-4V

其他研究者对钛合金和镁合金的研究中, 同样发现了强烈的 Na 的谱线, 该谱线来自溶液中的阳离子, 而溶液中的阴离子, 除 OH^- 外, 通常不会在等离子体中出现^[34], 这和图 2 的结果一致。

2.2 Ti-6Al-4V 合金 PEO 膜层的生长动力学曲线

图 3 所示为 Ti-6Al-4V 合金等离子电解氧化过程的膜层生长厚度与时间关系的变化曲线。由图 3 可知, 随着 PEO 处理时间的增加, 膜层的厚度逐渐增加, 在 30 min 时达到 41 μm 。在 PEO 处理初期(10 min 之前), 膜层线性生长, 之后膜层的生长速度逐渐减缓。而且, 处理时间较长(30 min 时)的膜层会发生局部脱落的现象。

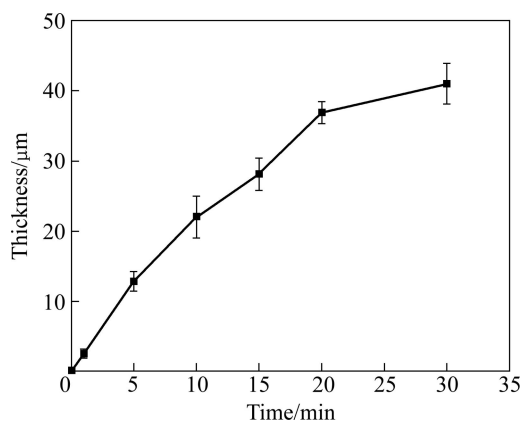


图 3 在 8 g/L NaAlO_2 +1 g/L KOH 电解液中膜层生长厚度与时间的关系

Fig. 3 Relationship between coating thickness and time during PEO treatments of Ti-6Al-4V alloy in 8 g/L NaAlO_2 +1 g/L KOH electrolyte (Error bar represents standard deviation)

2.3 Ti-6Al-4V 合金 PEO 膜层的显微组织

图 4 所示为在恒流条件下 PEO 处理 1 和 30 min 后的 Ti-6Al-4V 膜层在扫描电子显微镜下不同放大倍数的显微组织。对于处理 1min 的试样, 由于此时形成的膜层很薄(约 2.5 μm), 膜层表面砂纸抛光后留下的划痕清晰可见(见图 4(a))。在更高的倍数下(见图 4(b)), 可见氧化膜表面的已形成及其细小的微孔, 这些微孔是 PEO 膜层的特征, 它们由等离子电解氧化膜的击穿放电过程引起(在处理 1 min 时, 阳极峰值电压约为 463 V(见图 1(a), 此时已达到氧化膜的击穿电压)。

图 4(c)~(f)所示为处理 30 min 的 Ti-6Al-4V 合金 PEO 膜层表面及截面形貌。对于处理时间较久的膜层, 其微观表面形貌分布着大量的瘤状突起。从放大的图像来看, 这些瘤状突起类似烧结-凝固结构, 应为 PEO 过程氧化膜反复的击穿和放电引起的表面氧化膜不断的熔融-凝固过程形成的。HUSSEIN 等^[20]曾利用可见光和近紫外波段的发射光谱(OES)对 Ti-6Al-4V 合金在铝酸盐和磷酸盐混合体系 PEO 过程的等离子放电的电子温度进行研究, 结果发现, 对于本实验中采用的单脉冲电流制度, 等离子体的电子温度在 3500~9000 K 的范围, 而对于采用的双脉冲电流制度, 电子温度在 3500~6000 K。因此, 等离子放电的电子温度远高于钛的氧化物熔点(如金红石熔点为 1870 $^{\circ}\text{C}$ ^[36]), PEO 过程中, 火花放电通道内钛的氧化物被熔化, 当火花熄灭时, 喷射到氧化膜表面的熔融氧化物接触到处于常温的电解液将发生激冷, 形成凝固组织。由图 4(c)还可以看出, 瘤状突起往往伴随着较大的孔洞, 这些孔洞应是和等离子放电过程大量气体(主要是氧气^[32])的析出有关。图 4(e)对应着图 4(c)中的区域 B, 为 PEO 膜层的非突起部分, 膜层组织结构特征尺寸较为细小, 同时分布着尺寸为 0.5~2 μm 的微孔。对 PEO 处理 30 min 试样表面的瘤状突起和非突起部分进行了 EDS 能谱分析(对应于图 4(d)中区域 C 和图 4(e)中区域 D), 其结果列于表 1 中。由能谱分析的结果可知, 氧化膜中的 Al 含量很高, 甚至比基体的 Al 含量高(摩尔分数), 说明电解液中的 Al 大量参与成膜, 此外, 突起处(区域 C)含有较多的 Al 含量, 这可能是突起处在 PEO 过程中伸入溶液中, 得以和电解液成分(铝酸钠)充分接触, 因此, 生成的氧化物中 Al 含量增多。此外, 图 4(d)和(e)中还可看到少量裂纹, 它们可能由凝固过程的热应力所引起。图 4(f)所示为膜层截面形貌, 可见膜层与基体结合良好, 整体还算致密, 局部可见不同尺寸的微孔。EDS 能谱分析表明, 截面成分相差不大, 主要为 Ti 和 Al 形成的氧化物。

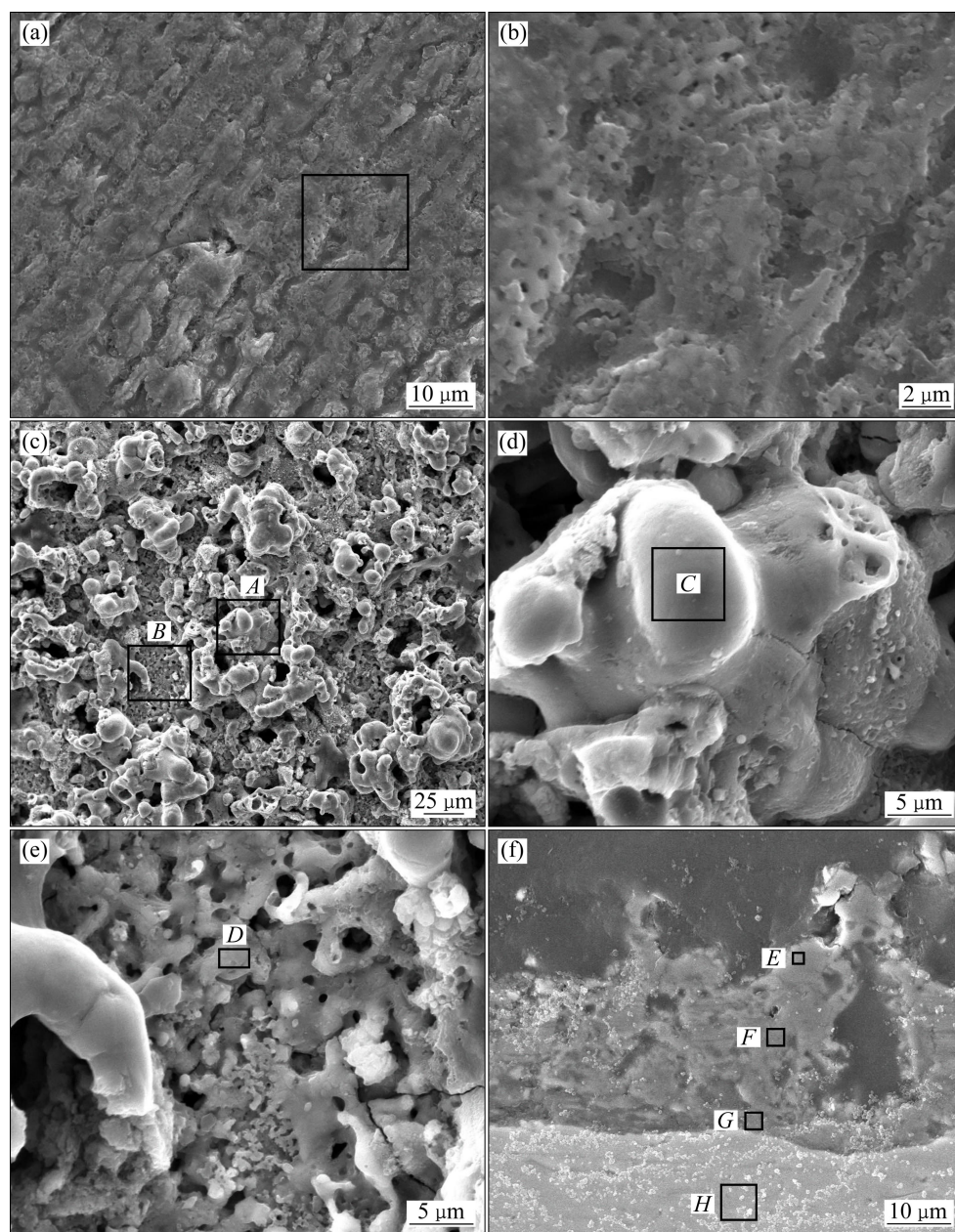


图 4 处理不同时间后 Ti-6Al-4V 合金 PEO 膜层的表面及截面 SEM 像

Fig. 4 SEM images of PEO coatings on Ti-6Al-4V formed for different times: (a), (b) 1 min; (c)–(f) 30 min; (d), (e) Magnified images of zones A and B; (f) Cross section and locations for EDS analyses (zones E–H)

2.4 Ti-6Al-4V 合金 PEO 膜层的相组成

图 5 所示为 Ti-6Al-4V 合金在 8 g/L NaAlO₂+1 g/L KOH 电解液中经过 PEO 处理 20 min 后膜层的 XRD 谱。分析表明, Ti-6Al-4V 合金 PEO 陶瓷膜层含有大量的 Al₂TiO₅(钛酸铝)以及一定含量的 TiO₂(金红石相)和 γ-Al₂O₃, 同时, 谱图中也存在钛合金基体的衍射峰。钛的氧化物通常有锐钛矿和金红石, 一般认为锐钛矿在所有温度范围都是不稳定的^[37]。锐钛矿向金红石的转化温度始于 610 °C, 在 915 °C 时转化完全^[37]。图 5

中没有发现锐钛矿的衍射峰, 可能是由于 PEO 过程的火花放电的高温使得锐钛矿完全转化成了金红石相。金红石具有四方结构, 在各种温度和压力下均较为稳定。高熔点金红石相的形成及以上所观察到的氧化膜熔化痕迹都证实火花放电通道瞬时温度很高。PEO 处理利用水溶液冷却以保持样品处于常温, 而且还创造了局部高温, 形成氧化物陶瓷膜层, 这便是等离子电解氧化的独特之处^[36]。本实验中得到的氧化膜的主要相成分为钛酸铝(Al₂TiO₅), 这与采用铝酸盐电解液的

表 1 处理 30 min PEO 膜层表面和截面不同位置的 EDS 分析

Table 1 EDS analyses for different locations in surface and cross section of PEO coating formed for 30 min(Corresponding to zones C–H shown in Fig.4)

Position	Mass fraction/%			
	O	Al	Ti	V
C	61	30	8	1
D	64	23	12	1
E	61	28	10	1
F	55	35	10	1
G	57	35	7	1
H	–	6	83	11

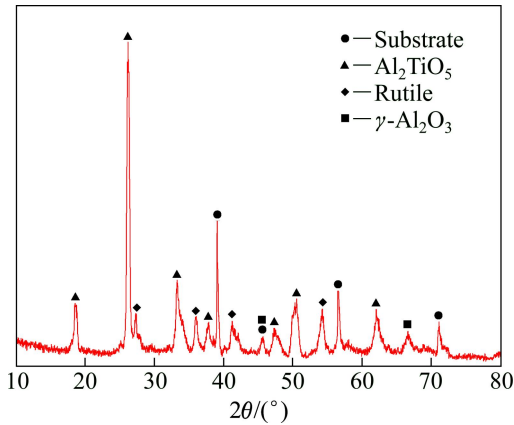


图 5 PEO 处理 20 min 的膜层 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns for PEO coating formed for 20 min

其他文献报道的结果是类似的^[21–27]。从 TiO₂–Al₂O₃ 系相图^[38]可知, Al₂TiO₅ 化合物熔点为 1860 ℃, 在 1280 ℃ 发生共析反应, 分解为 TiO₂ 和 Al₂O₃。钛酸铝是一种具有低热膨胀系数及低导热系数的陶瓷材料, 通常用作耐火材料, 然而, 钛酸铝陶瓷材料也存在处理过程中易发生裂纹而导致其弯曲强度低的缺点^[39], 在本试验过程中发现处理时间较长的试样表面的膜层存在局部脱落的情况可能与 Al₂TiO₅ 容易分解和产生裂纹有关。

2.5 极化曲线实验结果

将钛合金基体及在恒流条件下 PEO 处理不同时间(即 1 min、10 min、15 min、20 min、30 min)试样在 3.5%的 NaCl 溶液中进行电化学极化曲线测试, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 钛合金经 PEO 处理后, 自腐蚀电位正移, 其中处理 1 min 的试样自腐蚀电位最高。除了进行 PEO 处理 1 min 的试样以外,其他 PEO

处理时间的极化曲线都很接近。通过塔菲尔外推法对图 6 中的极化曲线进行处理, 得到不同处理时间试样的腐蚀电流密度, 其结果如表 2 所示。其中处理 1 min 的试样的腐蚀电流密度最小(1.14×10^{-7} A/cm²), 而处理 10 min 后试样的腐蚀电流密度最大(1.36×10^{-6} A/cm²), 其自腐蚀电流相比提高了一个数量级。从以上结果可知, 恒流条件下在 8 g/L NaAlO₂+1 g/L KOH 电解液中 PEO 处理 1 min 的 PEO 膜层的耐蚀性比 PEO 处理 30 min 后 PEO 膜层的耐蚀性要好。之前的研究中也发现处理时间短的 PEO 膜层具有更高的耐蚀性^[38], 分析认为, 其原因是处理时间短的膜层在结构上更加致密, 而 PEO 处理时间较长的膜层中存在较多的裂纹和孔洞等缺陷, 导致腐蚀电流升高。

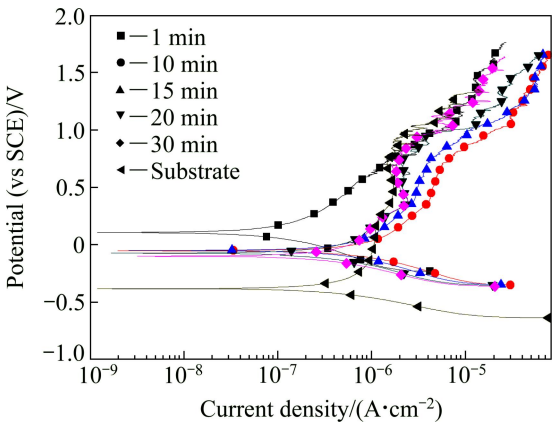


图 6 Ti-6Al-4V 基体及不同 PEO 处理时间的膜层在 3.5% NaCl 中的极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves obtained in 3.5% NaCl solution for Ti-6Al-4V alloy before and after PEO treatment for different times

表 2 Ti-6Al-4V 基体及不同 PEO 处理时间的膜层的腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion current densities of uncoated Ti-6Al-4V alloy and coatings after PEO treatment for different times

PEO treating time/min	Corrosion potential (vs SCE)/V	Corrosion current density/(A·cm ⁻²)
1	0.107	1.14×10^{-7}
10	-0.052	1.36×10^{-6}
15	-0.049	7.48×10^{-7}
20	-0.072	4.96×10^{-7}
30	-0.099	3.68×10^{-7}
Substrate	-0.382	3.80×10^{-7}

2.6 摩擦试验结果

为考察本实验中得到的膜层的耐磨性, 对 PEO 处

理 1 min(该试样具有较高的耐蚀性)和 30 min 的试样在 2 N 的载荷下进行了干摩擦试验, 图 7 所示为不同试样的摩擦因数和时间的关系。从图 7 看出, 对于处理 1 min 的试样, 摩擦因数从 0~32 s 保持在大约 0.51 左右(见图 7 中插图), 此后, 摩擦因数快速下降到 0.37 左右(41 s)然后又逐渐攀升, 在试验的最后阶段甚至出现很高的摩擦因数, 形成峰值。由于肉眼可见较深的磨痕, 在 642 s 时停止了干摩擦试验。根据摩擦因数曲线分析, 膜层应在 32 s 左右被磨穿, 此时为摩擦曲线出现转化点(曲线突然下降)。因此, 对于 PEO 处理 1 min 的试样, 由于其生成的膜层很薄, 不具有较好耐磨性能。

处理 30 min 的试样的摩擦因数曲线从初期的约 0.42 逐渐上升, 在 160 s 左右达到 0.7 左右, 此后曲线进入平台期, 直到 1332 s 时, 摩擦因数突然下跌到 0.2 左右。该曲线的摩擦因数下跌的点并不是对应于膜层失效(磨穿)的点, 因为膜层磨穿后, 摩擦因数将接近基体的摩擦因数, 根据先前的研究, Ti-6Al-4V 合金基体的摩擦因数在 0.5 左右^[31], 而该曲线下跌到很低的摩擦因数(约 0.2), 摩擦因数的降低使得该膜层在要求减摩的场合具有潜在的应用价值, 因此, 有必要对该现象的出现原因进行分析。

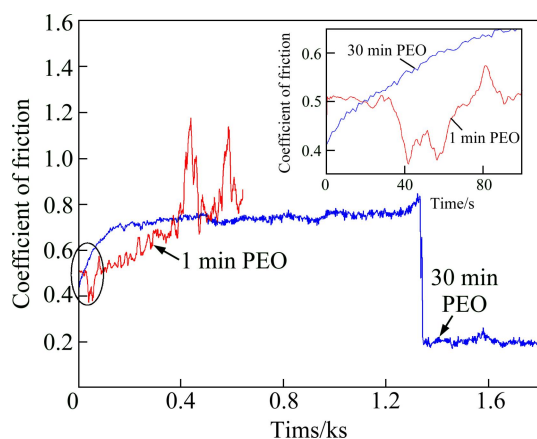


图 7 PEO 处理 1 min 和 30 min 后 Ti-6Al-4V 合金膜层在 2 N 载荷下的摩擦因数和时间的关系(插图为左侧椭圆区域的放大)

Fig. 7 Relationship between coefficient of friction and time for PEO coatings under applied load of 2 N formed for 1 and 30 min on Ti-6Al-4V alloy (Inset is magnification of area circled by ellipse)

图 8 所示为光学轮廓仪测得的磨痕轮廓曲线。由图 8 可知, 反应 1 min 形成的 PEO 膜层在经历 642 s

干摩擦后, 磨痕深度达 41.7 μm 。而反应 30 min 的试样在经历 1800 s 干摩擦之后, 磨痕深度只约为 13.9 μm 。因此, 延长 PEO 时间大大提高了试样的耐磨性。

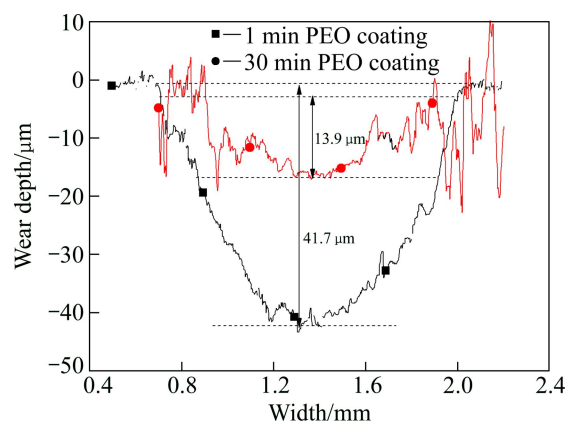


图 8 PEO 处理 1 min 和 30 min 后 Ti-6Al-4V 合金膜层在 2 N 载荷下分别摩擦 642 s 和 1800 s 的磨痕深度比较

Fig. 8 Comparison of wear depth for PEO coatings formed for 1 and 30 min on Ti-6Al-4V alloy under applied load of 2 N for sliding times of 642 s and 1800 s, respectively

图 9(a)和(b)所示为 PEO 处理 1 min 的试样经 642 s 干摩擦试验之后表面磨痕形貌, 可以看出, 试样已被磨穿, 出现明显的犁沟形貌, 这是由于高硬度的铬钢球在摩擦过程中对塑性较好的钛合金基体进行微切削造成的。钛合金磨损的犁沟形貌, 与其他研究人员的结果是一致的^[40-41]。因此, 尽管 PEO 处理 1 min 的试样耐蚀性较好, 但从耐磨性的观点来看, 其防护性能是不够的。图 9(c)和(d)所示为 PEO 处理 30 min 试样在干摩擦 30 min 试验之后的磨痕表面形貌, 图 9(e)所示为相应的磨痕处截面形貌。从图中进一步可见, 试样只是轻微磨损, 而且磨痕表面较为光滑(见图 9(d)), 该现象表明膜层可能有一定的自润滑性, 这也可以解释摩擦曲线后期摩擦因数很低的原因。在摩擦曲线突然下跌之前, 其摩擦因数较高(0.7 左右), 该值和本文作者之前在硅酸盐-六偏磷酸盐体系中得到的 PEO 膜层的摩擦因数是接近的。在本实验中摩擦曲线会突然下跌可能是由于在摩擦过程中较粗糙的外层被完全去除, 钢球直接和 PEO 膜层内层进行接触并摩擦。内层较小的摩擦因数使得该膜层具有一定的应用价值。对图 9(c)中的磨痕中心区域进行了 EDS 能谱分析, 结果显示磨痕表面有较多的来自钢球的成分(Fe、Cr), 这表明摩擦过程形成了转化层(Transfer layer), 在 PEO 膜层的摩擦、磨损试验中经常遇到形成转化层的情况^[27]。图 7(f)中能谱分析的 Pt 谱峰来自扫描电镜观察之前试样上喷的铂金。

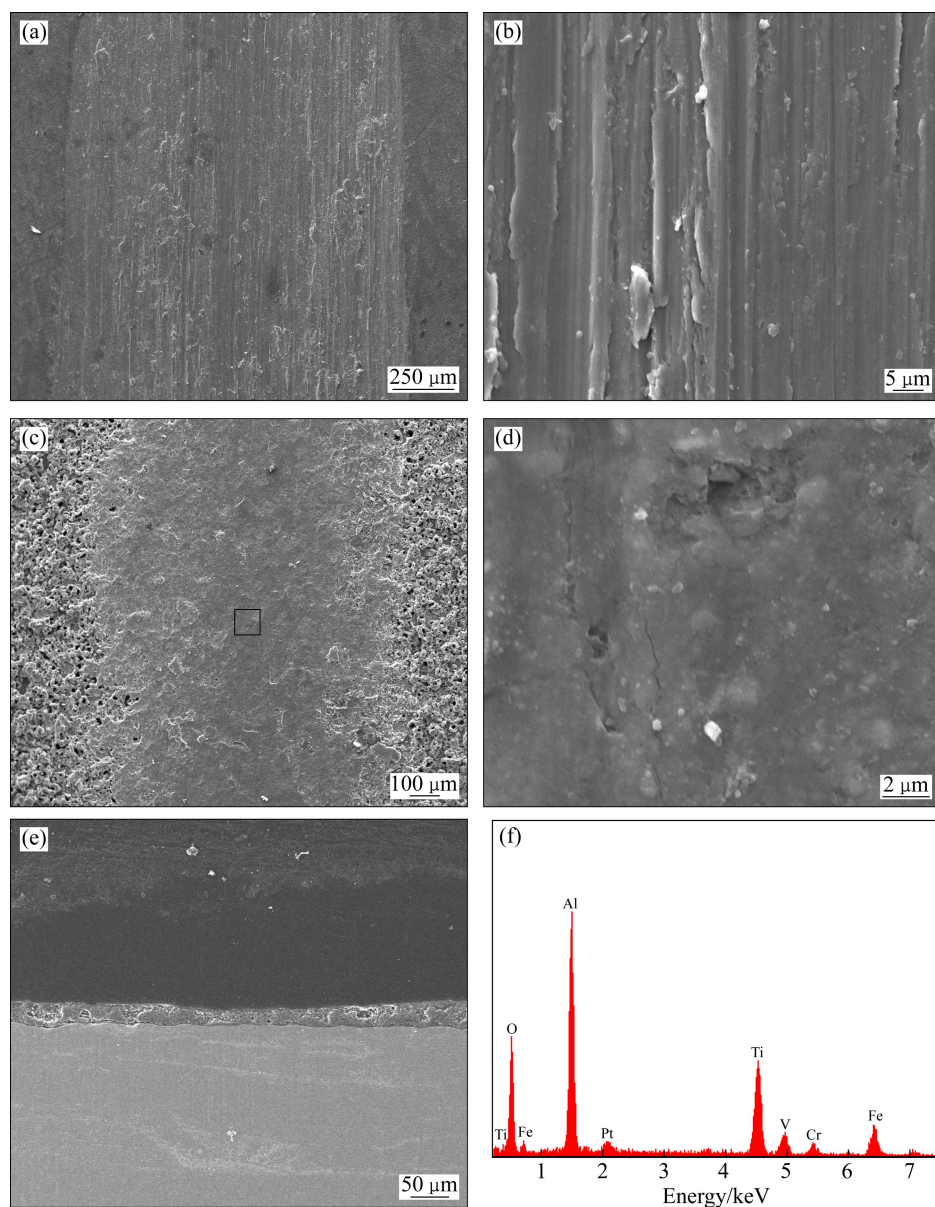


图9 PEO处理1 min和30 min的试样在2 N载荷下的干摩擦试验后的磨痕表面和截面形貌及EDS谱

Fig. 9 Morphologies of wear scars and cross section on different PEO coatings after dry sliding tests under applied load of 2 N for 1 and 30 min and EDS spectrum: (a), (b) PEO coating formed for 1 min, sliding time of 642 s; (c), (d) Surface and cross section morphologies; (e) Morphologies of PEO coating formed for 30 min, sliding time of 1800 s; (f) EDS analysis of boxed area shown in Fig. 9(c)

3 结论

1) Ti-6Al-4V 合金 PEO 过程发光强度随时间增加, 光谱中出现的谱线主要是 Na 和 H_{α} 。

2) Ti-6Al-4V 合金 PEO 膜层主要相结构为钛酸铝 (Al_2TiO_5)、金红石 (TiO_2) 和 $\gamma-Al_2O_3$ 。处理时间较长的 PEO 膜层微观形貌由微孔、瘤状突起和裂纹等组成。

3) PEO 处理 1 min 的膜层耐蚀性较好, 而处理时

间较长的膜层耐蚀性下降, 这可能是由于其微观结构中缺陷如孔洞和裂纹等增多引起。

4) 处理 30 min 的膜层具有优良的耐磨性, 而且膜层内层摩擦因数很低(约 0.2), 这使得该膜层在要求减摩的场合具有潜在的应用价值。

REFERENCES

- [1] DONG H, BLOYCE A, MORTON P H, BELL T. Surface

- engineering to improve tribological performance of Ti6Al4V[J]. Surface Engineering, 1997, 13: 402–406.
- [2] TSUNEKAWA S, AOKI Y, HABAZAKI H. Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn for wear-resistant and adhesive coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 4372–4740.
- [3] GNEDENKOV V, GORDIENKO P S, SINEBRYUKHOV S L. Antiscuff coatings obtained by microarc oxidation of titanium alloys[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2000, 73: 6–9.
- [4] ALADJEM A. Anodic oxidation of titanium and its alloys[J]. Journal of Materials Science, 1973, 8: 688–704.
- [5] 陈响明, 易丹青, 黄道远, 李秀萍, 刘会群, 吴春萍. 化学气相沉积硬质合金 TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN 多层涂层的抗氧化性能[J]. 中国有色金属学报. 2011, 21(8): 1967–1973.
- CHENG Xiang-ming, YI Dan-qing, HUANG Dao-yuan, LI Xiu-ping, LIU Hui-qun, WU Chun-ping. Thermal oxidation resistance of TiN/TiCN/Al₂O₃/TiN multilayer coatings on cemented carbide by chemical vapor deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2011, 21(8): 1967–1973.
- [6] KUSTAS F M, MISRA M S, WEI R, WILBUR P J. Diamond-like carbon coatings on Ti-6Al-4V[J]. Tribology Transactions, 1993, 36: 113–119.
- [7] 彭小敏, 夏长清, 王志辉, 黄珍, 王金惠. TiAl 基合金高温氧化及防护的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1116–1130.
- PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Zhi-hui, HUANG Zhen, WANG Jin-hui. Development of high temperature oxidation and protection of TiAl-based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1116–1130.
- [8] de BARROS M I, RATS D, VANDENBULCKE L, FARGES G. Influence of internal diffusion barriers on carbon diffusion in pure titanium and Ti-6Al-4V during diamond deposition[J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1022–1032.
- [9] BUCHHOLTZ B W, KUSTAS F M. Effects of surface pretreatment of Ti-6Al-4V on the adhesion and wear lifetimes of sputtered MoS₂[J]. Coatings Tribology Transactions, 1996, 39: 330–337.
- [10] SCHMIDT H, SCHMINKE A, SCHMIEDGEN M, BARETZKY B. Compound formation and abrasion of ion-implanted Ti6Al4V[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 487–495.
- [11] 季红兵. Ti6Al4V 等离子体基离子注入氮碳层结构与摩擦学行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2000.
- Ji Hong-bing. Structure and tribological behavior of surface modified layers on Ti6Al4V prepared by plasma-based ion implantation of nitrogen and carbon[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2000.
- [12] XIE Zhi-wen, WANG Lang-ping, WANG Xiao-feng, HUANG Lei, LU Yang, YAN Jiu-chu. Mechanical performance and corrosion behavior of TiAlSiN/WS₂ multilayer deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition and magnetron sputtering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(S2): s470–s475.
- [13] LENG Y X, CHEN J Y, ZENG Z M, TIAN X B, YANG P, HUANG N, ZHOU Z R, CHU P K. Properties of titanium oxide biomaterials synthesized by titanium plasma immersion ion implantation and reactive ion oxidation[J]. Thin Solid Films, 2000, 377: 573–577.
- [14] 梁成浩, 郭亮, 陈婉. Hank's 人工模拟体液中离子注氮对 4 种植入金属材料腐蚀行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31: 274–278.
- LIANG Cheng-hao, GUO Liang, CHEN Wan. Effect of nitrogen-ion implantation on the corrosion behavior of surgical materials in hanks simulated body fluid[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 32: 274–278.
- [15] PATEL J L, SAKA N. Microplasma coatings[J]. American Ceramic Society Bulletin, 2001, 80: 27–29.
- [16] 刘凤玲, 骆更新, 毛立信. 微弧氧化与材料表面陶瓷化[J]. 材料保护, 1998, 31: 22–24.
- LIU Feng-ling, LUO Geng-xin, MAO Li-xin. Micro-arc oxidation and modification of surface of materials with ceramics[J]. Materials Protection, 1998, 31: 22–24.
- [17] WHEELER J M, CURRAN J A, SHRESTHA S. Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 207: 480–488.
- [18] 郭宝刚, 梁军, 陈建敏, 田军, 刘惠文, 徐洸. 氧化时间对 Ti-6Al-4V 微弧氧化膜结构与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 981–986.
- GUO Bao-gang, LIANG Jun, CHEN Jian-min, TIAN Jun, LIU Hui-wen, XU Tao. Effects of oxidation time on microstructure and performance of micro-arc oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2005, 15(6): 981–986.
- [19] MAN H C, CUI Z D, YUE T M, CHENG F T. Cavitation erosion behavior of laser gas nitrided Ti and Ti6Al4V alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 355: 167–173.
- [20] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O. A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134: 484–492.
- [21] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, MATTHEWS A. Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface & Coating Technology, 2000, 130: 195–206.
- [22] 吕维玲, 陈体军, 马颖, 徐卫军, 王伟, 郝远. AZ91D 镁合金恒定小电流密度微弧氧化工艺[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1590–1595.
- LÜ Wei-ling, CHEN Ti-jun, MA Ying, XU Wei-jun, WANG Wei, HAO Yuan. Invariable small current density process of micro-arc oxidation of magnesium alloy AZ91D[J]. The Chinese Journal of

- Nonferrous Metals. 2008, 18(9): 1590–1595.
- [23] ARRABAL R, MATYKINA E, HASHIMOTO T, SKELDON P, THOMPSON G E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 2207–2220.
- [24] CHENG Y, CAO J, PENG Z, WANG Q, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E. Wear-resistant coatings formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2014, 116: 453–466.
- [25] 李兆峰, 杨 瑞, 胡光远, 张建超. 船用 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金的微弧氧化陶瓷膜[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 237–241.
- LI Zhao-feng, YANG Rui, HU Guang-yuan, Zhang Jian-chao. Micro-arc oxidation ceramic coatings formed on marine Ti-6Al-3Nb-2Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2010, 20(1): 237–241.
- [26] KHORASANIAN M, DEGHAN A, SHARIAT M H, BAHROLOLOOM M E, JAVADPOUR S. Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 1495–1520.
- [27] MARTINI C, CESCINI L, TARTERINI F, PAILLARD J M, CURRAN J A. PEO layers obtained from mixed aluminate-phosphate baths on Ti-6Al-4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat[J]. Wear, 2010, 269: 747–756.
- [28] LIN Xiu-zhou, ZHU Min-hao, ZHENG Jian-feng, LUO Jun, MO Ji-liang. Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 537–546.
- [29] HABAZAKI S, TSUNEKAWA S, TSUJI E, NAKAYAMA T. 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.
- [30] WANG Y M, JIANG B L, LEI T Q, GUO L X. Microarc oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V in Na_2SiO_3 system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 82–89.
- [31] CHENG Y L, WU X Q, XUE Z G, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 217: 129–139.
- [32] CHENG Y L, XUE Z G, WANG Q, WU X Q, MATYKINA E, SKELDON P, THOMPSON G E. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy[J]. Electrochimica Acta, 2013, 107: 358–378.
- [33] MU M, LIANG Jun, ZHOU Xin-jian, XIAO Qian. 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 and Coatings Technology, 2013, 214: 124–130.
- [34] WANG L, CHEN L, YAN Z, FU W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 1651–1658.
- [35] STOJADINOVIC S, VASILIC R, PETKOVIC M, KASALICA B, BELCA I, ZEKIC A, ZEKOVIC L. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 226–233.
- [36] 王虹斌, 方志刚, 蒋百灵. 微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 57.
- WANG Hong-bin, FANG Zhi-gang, JINAG Bai-ling. Microarc oxidation technology and its applications in sea environments[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2010: 57.
- [37] WANG Ya-ming, JIANG Bai-ling, LEI Ting-quan, GUO Li-xin. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse[J]. Materials Letters, 2004, 58: 1907–1911.
- [38] LEE B J, SAUNDERS N. Thermodynamic evaluation of the Ti-Al-O ternary system[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1997, 88: 152–161.
- [39] NAGHIZADEH R, REZAIE H R, GOLESTANI-FARD F. The influence of composition, cooling rate and atmosphere on the synthesis and thermal stability of aluminum titanate[J]. Materials Science and Engineering B, 2009, 157: 20–25.
- [40] 王艳玲, 惠松晓, 叶文君, 米绪军. 医用钛合金的微弧氧化膜层组织及其磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 188–192.
- WANG Yan-ling, HUI Song-xiao, YE Wen-jun, MI Xu-jun. Microstructure and its wear property of micro-arc oxidation coating on biomedical titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 188–192.
- [41] 魏 超, 罗 勇, 强颖怀, 葛长路. 钛合金的表面渗碳工艺及其耐磨性能[J]. 机械工程材料, 2008, 32: 34–36.
- WEI Chao, LUO Yong, QIANG Ying-huai, GE Chang-lu. Carburizing technology and wear resistance of titanium alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008, 32: 34–36.

(编辑 龙怀中)