

文章编号: 1004-0609(2004)04-0548-06

磷酸盐系溶液中钛合金微弧氧化涂层生长与组织结构^①

王亚明¹, 蒋百灵², 郭立新¹, 雷廷权¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 采用常流脉冲控制方式于 $(\text{NaPO}_3)_6\text{-NaF-NaAlO}_2$ 溶液中用微弧氧化法在 Ti6Al4V 表面制备了陶瓷化涂层, 研究了涂层的生长过程及组织结构变化。结果表明: 氧化过程中涂层的生长经历了由快到慢的过程, 在前 10 min 涂层以较快速度生长(约 $3 \mu\text{m}/\text{min}$), 随着时间的延长涂层生长速度逐渐减慢; 生长过程中涂层表面微孔数目减少, 微孔孔径增大, 涂层表面气孔率增大; 涂层主要由二氧化钛的两种不同变体(锐钛矿及金红石)以及磷化物相 AlPO_4 组成; 随着氧化的进行, 锐钛矿含量降低, 金红石含量增加, 氧化过程中发生了锐钛矿相到金红石相的相转变; 结晶 AlPO_4 相是通过水合多聚磷酸铝在放电区附近发生高温热解反应而进入涂层。

关键词: 钛合金; 微弧氧化; 涂层生长; 组织结构

中图分类号: TG 174.45

文献标识码: A

Growth and microstructure of microarc oxidation coatings on titanium alloy in solution containing phosphate

WANG Ya-ming¹, JIANG Bai-ling², GUO Li-xin¹, LEI Ting-quan¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Ceramic coatings were fabricated by microarc oxidation method with a control mode of constant current density on Ti6Al4V alloy in $(\text{NaPO}_3)_6\text{-NaF-NaAlO}_2$ solution. The growth process and microstructure variation of microarc oxidation coatings were investigated. The results show that the coatings growth rate is subjected to a variation from rapidness to tardiness during the process. The coating grows rapidly with a rate of approximate $3 \mu\text{m}/\text{min}$ within the initial time period of 10 min, and followed by a gradually decreasing rate in the later treatment. With increasing treatment time, the micropores number on the surface of the coatings decreases obviously, while the size of micropores increases, as a result, the porosity increases. The coatings are mainly composed of the two modifiers of titanium oxide (namely anatase and rutile) and AlPO_4 . As the treatment time increases, the anatase content decreases, and the rutile content increases, which indicates that the phase transformation of anatase into rutile occurs during the oxidizing process. The crystalline AlPO_4 involves the coatings via high-temperature thermolysis of hydrated aluminium polyphosphates in the near channel zone of microdischarging.

Key words: titanium alloy; microarc oxidation; coatings growth; microstructure

微弧氧化(microarc oxidation, MAO)表面改性技术是钛表面防护领域中的一项新技术。用该技术

在钛及其合金表面设计与制备防腐、减摩耐磨^[1~10]及各种功能化^[11~14]涂层, 受到了各国研究者的广

① 收稿日期: 2003-07-11; 修订日期: 2003-10-22 作者简介: 王亚明(1978-), 男, 博士研究生。
通讯作者: 王亚明, 电话: 0451-86414291; E-mail: wanyaming@hit.edu.cn

泛关注。选择合适的电解液组成是微弧氧化涂层成膜的关键, 开发新型的电解液体系及电解液新配方, 已引起研究者的极大兴趣, 并仍在探索之中^[1, 3, 15~19]。但是, 对涂层的生长过程及生长特点的研究却鲜有报道。研究涂层的生长过程及生长过程中涂层特性的变化规律, 有助于对涂层形成机制的理解, 进而有利于对涂层结构进行有效控制。本文作者发展了磷酸盐电解液体系, 采用恒流电脉冲控制方式, 辅以合适的电参数, 研究了钛合金微弧氧化涂层生长过程的特点、涂层的结构特征与相组成的变化。

1 实验

1.1 实验材料及涂层的制备

以 Ti6Al4V 试样($d\ 30\text{ mm}\times 3\text{ mm}$)作为阳极, 电解槽的不锈钢内衬作为阴极。试样经 600[#] 金刚石砂纸打磨后, 在丙酮溶液中超声清洗 1 h(除油处理), 烘干后备用。采用自行研制的 65 kW 交流微弧氧化装置对 Ti6Al4V 合金进行表面陶瓷化处理。装置主要由高压脉冲电源、电解槽、搅拌系统和水冷系统等组成。调整脉冲电源两半周期的电容, 可以对电参数的正负幅值进行单独调节, 这为通过调整电参数进而设计或控制涂层的组织结构提供了有效的途径。采用恒流电脉冲控制方式对钛合金试样进行阳极微弧氧化处理, 微弧氧化工艺参数如表 1 所示。

1.2 涂层的表征

将氧化处理后的试样先用自来水冲洗, 再用超声波清洗器在丙酮中清洗 5 min, 以去除残留于涂层表面的电解质等污染物, 自然干燥后进行后续测试。用基于涡流原理的涂层厚度测试仪(TT230, 美国时代公司)测量涂层的厚度。用扫描电子显微镜(S-570, 日本 Hitachi 公司)观察不同氧化时间下涂层的表面形貌变化, 用金相分析软件对涂层表面微孔数量及孔隙率进行统计。采用掠射角 X 射线衍射(GXRD, Philips X'Pert 型)对涂层进行物相分析,

使用 Cu K α X 射线源, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 连续扫描模式, 步长 0.02°, 每步 0.5 s, 掠射角 3°, 衍射角 2 θ : 20°~ 80°。

2 实验结果

2.1 微弧氧化涂层生长过程

图 1 示出了恒流($J=600\text{ A/m}^2$)方式下微弧氧化处理过程中涂层的生长速率与电压之间的关系。可见, 在处理时间小于 10 min 时, 涂层生长呈线性变化, 经计算得到其线性速率常数为 3.0, 也就是说, 涂层的生长速率约为 3.0 $\mu\text{m/min}$ 。当氧化时间大于 10 min 时, 涂层的生长速率减缓。氧化时间 15 min 是涂层生长的转折点, 超过 15 min, 虽然涂层的生长已不明显, 但继续延长氧化时间, 只要有放电火花产生, 涂层仍会生长。在微弧氧化的初始阶段(不足 2 min 内), 电压迅速升高达到 330 V, 随着氧化的进行, 电压稍有增大; 氧化时间在 12 min 后, 电压迅速升高到约 450 V, 随着氧化的进行, 电压略有增加。

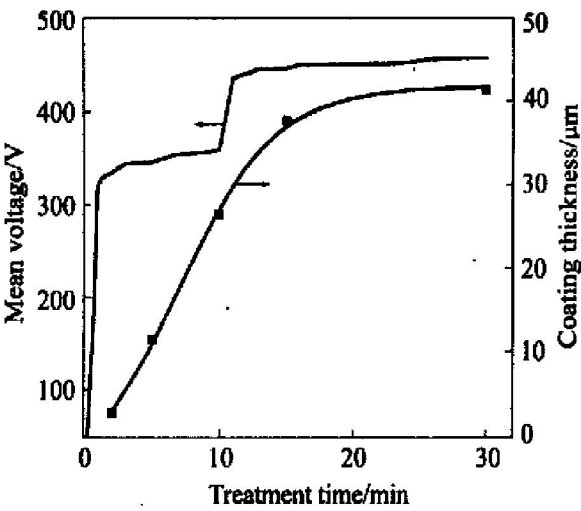


图 1 Ti6Al4V 微弧氧化涂层厚度及电压与氧化处理时间的关系

Fig. 1 Variation of coating thickness and voltage during microarc oxidation treatment of Ti6Al4V alloy in (NaPO₃)₆-NaF-NaAlO₂ solution

表 1 微弧氧化工艺参数

Electrolyte composite	Electrical parameters(positive/ negative)			Electrolyte temperature/ °C	Oxidizing time/ min
	Current density/ (A·m ⁻²)	Frequency/ Hz	Duty cycle/ %		
(NaPO ₃) ₆ , NaF, NaAlO ₂	600	600/ 100	8.0/ 1.0	< 50 °C	2, 5, 10, 15, 30

2.2 微弧氧化涂层组织结构变化

钛合金在恒流方式下微弧氧化过程中涂层的表面形貌演变过程如图 2 所示。涂层表面多微孔的形貌特征取决于微弧氧化机制中微放电作用的本质^[17], 微孔数量与微孔孔隙率的变化规律如图 3 所示。可见, 在微弧氧化初期(2 min), 微孔细小、均匀, 微孔直径约 1 μm , 并弥散分布在涂层的表面。随着氧化过程的进行, 微孔的数量呈指数关系迅速减少, 微孔孔径的尺寸增大很快, 微孔孔隙率逐渐增大, 由 2 min 时的 3.8% 增大到 30 min 的 11.6%。

图 4(a) 所示为钛合金微弧氧化涂层横截面形貌(以氧化 10 min 的涂层为例)。可见, 涂层厚度约为 25 μm , 涂层致密均匀, 截面上未发现贯穿于涂层厚度方向或存在于涂层内部的放电气孔, 说明图 2 所示的放电微孔只存在于涂层的表面, 放电孔相互并不贯通。涂层的化学成分取决于基底合金元素及电解液的组成。图 4(b) 和 (c) 所示为陶瓷化涂层中所含主要元素沿涂层横截面的线扫描结果。涂层

中钛和钒元素来源于基底合金化元素, 磷为电解液所含元素, 而铝元素来源于两部分的贡献, 即含量较高的基底合金化元素铝与电解液中含铝酸根离子 AlO_2^- 。各元素沿截面的分布表现出差异, 其中, 钛和钒元素的含量均远低于基底合金所含元素, 膜层中钒元素沿截面几乎没有变化; 钛元素在涂层的内层基本不变, 在外层沿涂层厚度增加方向递减; 铝和磷元素的含量在涂层中均较高, 且沿涂层截面基本无变化。

2.3 微弧氧化涂层的相组成

图 5 给出了恒流氧化模式下涂层表面 XRD 分析结果。微弧氧化涂层的相结构主要由二氧化钛的两种不同变体组成(即低温下处于亚稳的锐钛矿相及高温稳定的金红石相), 另外涂层中也引入了磷化物相 AlPO_4 。随氧化时间的延长, 氧化钛两种变体的衍射峰强度发生变化, 锐钛矿相的衍射峰强度降低, 金红石相的衍射峰强度增加, 说明氧化过程

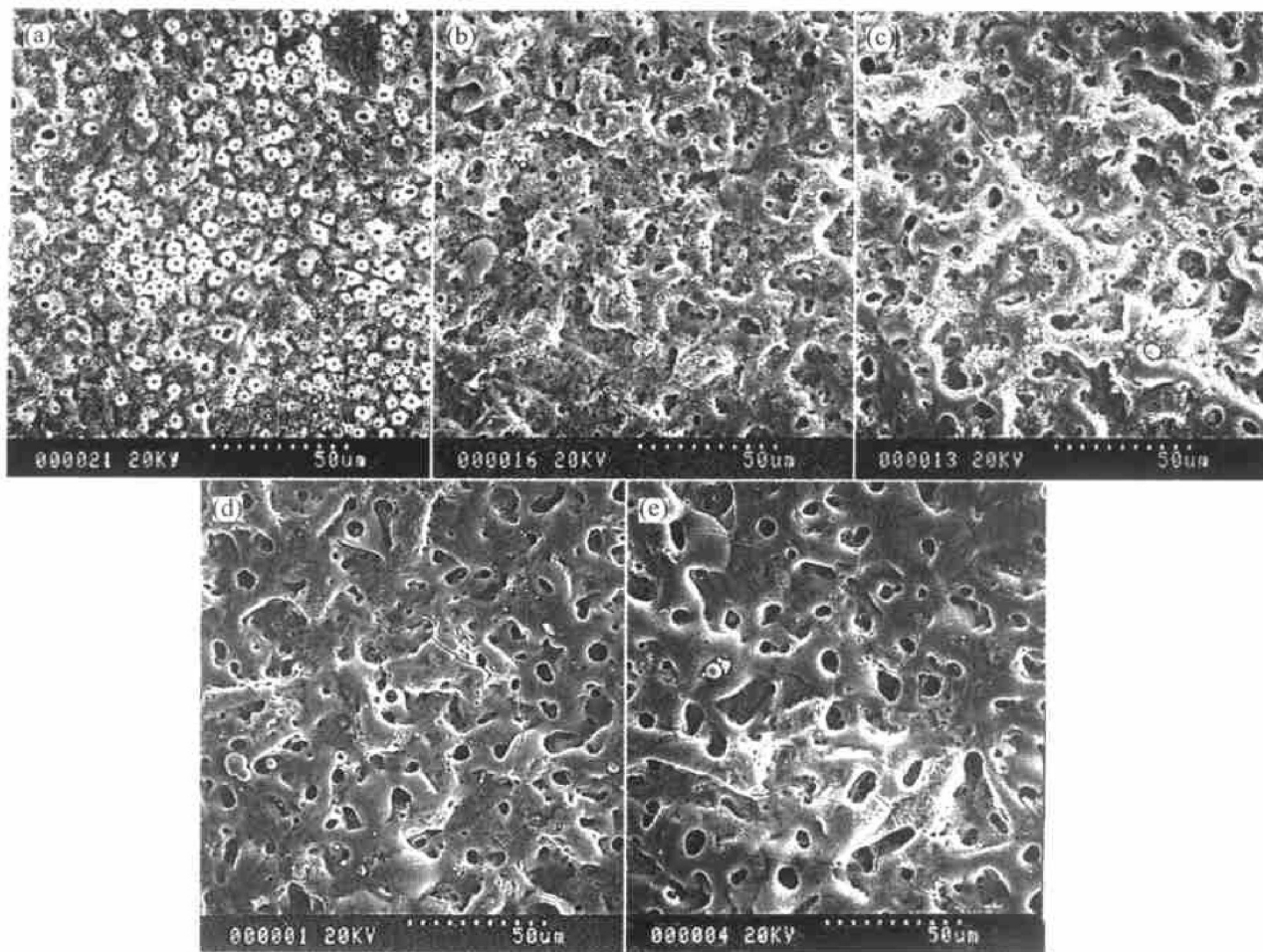


图 2 不同氧化时间制备的 Ti6Al4V 微弧氧化涂层表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy in $(\text{NaPO}_3)_6\text{-NaF-NaAlO}_2$ solution after different treatment durations

(a) —2 min; (b) —5 min; (c) —10 min; (d) —15 min; (e) —30 min

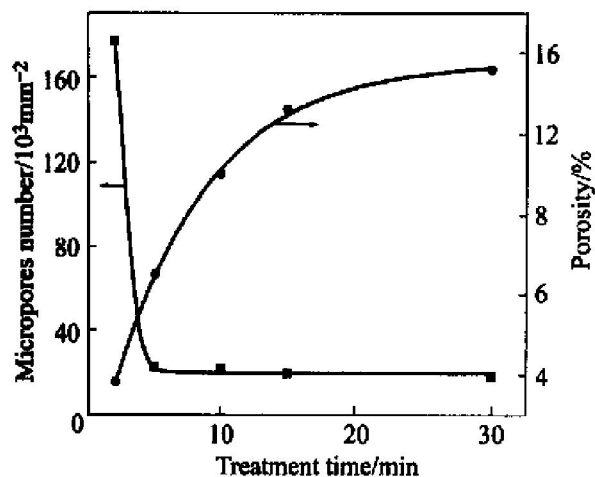


图 3 Ti6Al4V 微弧氧化涂层表面微孔数量及孔隙率与氧化处理时间的关系

Fig. 3 Variation of number of micropores and porosity with microarc oxidation duration on

surface of coating of Ti6Al4V alloy

中发生了由亚稳的锐钛矿相到高温稳定的金红石相的相转变。磷化物相 AlPO_4 的衍射强度也随着氧化时间的延长而增大。另外, 氧化时间为 2 min 的涂层中, 也出现了基底钛的衍射峰, 这是由于刚形成的涂层很薄, 小于 X 射线($\text{CuK}\alpha$ 射线)最大穿透深度。

3 讨论

在工艺过程的起始阶段, 一层薄的绝缘氧化膜在钛基底上迅速生成, 在本质上此阶段为普通的阳极氧化。脉冲为正周期时, 当所施加的窄脉冲电压值增大到某一临界电压(即击穿电压)时, 在膜层的某些分散的薄弱区域, 由于介质失稳而发生击穿, 并伴随有火花微放电现象。火花微放电会导致在氧化层内生成大量分散的放电通道, 产生的电子雪崩效应使放电通道内的物质在不足 10^{-6} s 的时间内被迅速加热到高温(约 2×10^4 °C), 通道内产生高压(约 10^2 MPa)^[20]。通道内的高温高压作用使基底钛及合金化元素熔化或通过扩散进入通道, 并与通过电泳方式进入通道内的各种氧(主要是溶解氧和含氧酸根离子)发生氧化反应, 氧化产物从放电通道中溢出并到达与电解液接触的涂层表面。在脉冲为负周期时, 放电通道溢出的氧化产物在电解液的“冷淬”(冷速可达 10^8 K/s)作用下快速凝固, 从而增加了放电通道附近局部区域的涂层厚度。同时, 在电击穿作用下, 邻近放电通道区域内也发生了水合多聚磷酸铝的高温热解反应^[16], 使得结晶的热解产物 AlPO_4 存在于涂层中。这里水合多聚磷酸

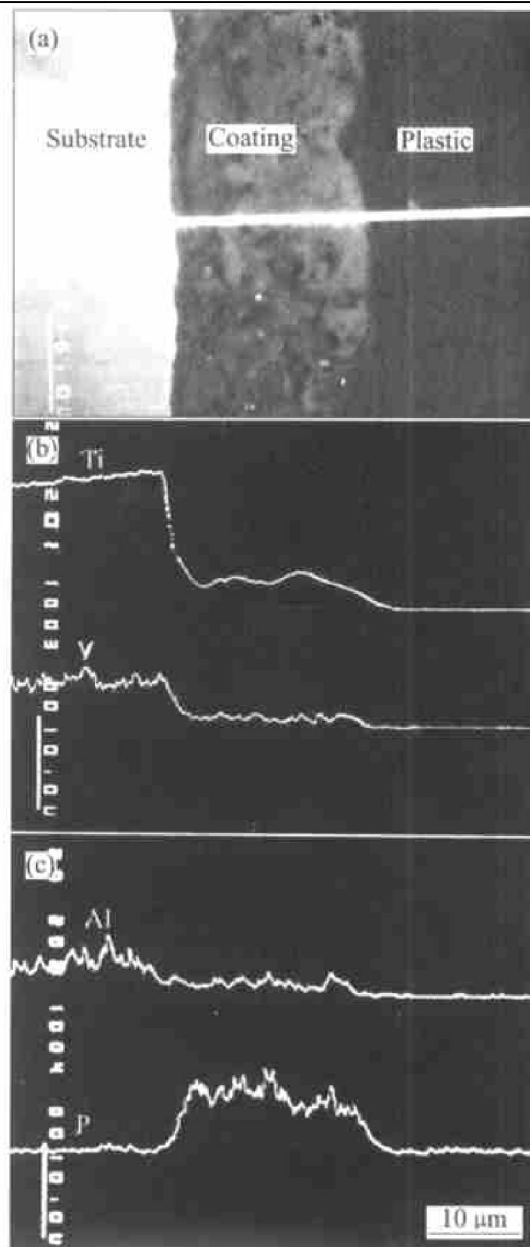


图 4 Ti6Al4V 微弧氧化涂层横截面形貌与元素线扫描曲线

Fig. 4 Cross-section morphology and elemental line scanning of microarc oxidation coating on Ti6Al4V alloy prepared in $(\text{NaPO}_3)_6\text{-NaF-NaAlO}_2$ solution

(a) —Cross-section image;

(b) —Line scanning profiles of Ti and V elements;

(c) —Line scanning profiles of Al and P elements

铝是电解液中加入的 AlO_2^{2-} 与 PO_4^{3-} (PO_3 的水解产物)发生聚合而形成的。

在恒电流(600 A/m^2)氧化方式下, 涂层以近恒定的速度增长, 涂层厚度增加, 则涂层自身阻抗增大。为保持所需要的恒定电流值, 电压需随氧化的进行而逐渐增长, 单脉冲放电的能量随电压值也增大, 即单位微放电的强度增加(图 1)。在氧化初始

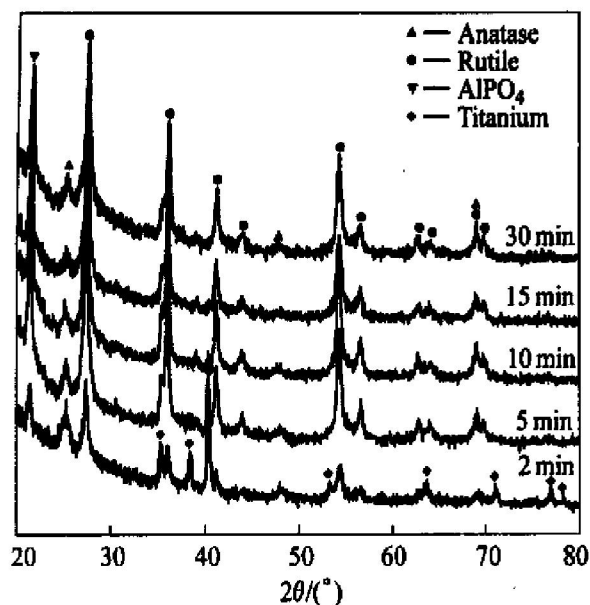


图 5 不同氧化时间对 Ti6Al4V 微弧氧化涂层相组成的影响

Fig. 5 Effect of different treatment durations on phase composition of microarc oxidation coatings on Ti6Al4V alloy

阶段, 钛合金表面比较均匀, 有利于产生大量均匀细小分散的火花放电, 微放电导致的放电通道也非常细小均匀, 放电衰减后残留的放电微孔数目多且孔径小(图 3)。微放电机制下涂层增厚的同时, 火花放电通道的数目减少, 电压值迅速增大, 单脉冲放电能量增大, 单脉冲的涂层生成量增加, 这使得放电通道冷却凝固后留下的微孔孔径增大; 另外, 多个脉冲在涂层相对薄弱区域产生连续的放电或多个放电通道合并成一个大通道也使微孔的孔径增大。微孔数目减少、微孔孔径增大的结果使涂层表面变得逐渐粗糙(图 2)。在氧化时间为 12 min 左右, 电压值突然升高, 说明涂层的阻抗增大, 为了维持恒定的电流密度, 电压值也须增大。当氧化时间超过 15 min 后, 涂层表面的火花放电明显减小, 涂层表面产生大量气泡, 此时涂层生成物被电解液的溶解逐渐占据优势, 这使得在 15 min 以后, 涂层厚度增长缓慢(图 1)。

在微弧氧化的初始阶段(氧化时间为 2 min), 涂层中二氧化钛的锐钛矿及金红石变体及磷化物相 AlPO_4 的特征衍射峰均已出现, 因涂层很薄也出现了基底钛的衍射峰(图 5(a))。同时, 形成的氧化产物在电解液的急冷作用下迅速凝固, 部分氧化物可能来不及发生结晶化转变, 少量的非晶态物质可能存在于涂层中。随着氧化过程的进行, 涂层厚度增加, 前期形成的非晶态氧化物和亚稳的氧化物有充

足时间发生结晶转变。由于二氧化钛具有低的热传导率, 其值约为钛热导率($16.59 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)的 $2/5^{[21]}$, 使得在氧化处理过程中内涂层(相对于直接与电解液接触的最外表涂层)保持较高的温度。因为微放电过程通道中产生的热不易扩散, 局部高温促使原始生成的亚稳锐钛矿二氧化钛向金红石相发生相转变。随着氧化过程继续进行, 涂层中锐钛矿相不断转变为金红石相, 因此发生两相相对含量的变化, 即锐钛矿相的含量减小, 金红石相的含量增加。

4 结论

1) 在氧化过程中涂层的生长经历了由快到慢的过程, 在前 10 min 涂层以较快速度生长(约 $3 \mu\text{m}/\text{min}$), 随着时间的延长涂层生长速度逐渐减慢。涂层表面多微孔形态取决于微弧氧化微放电的本质。随着处理时间的延长, 涂层表面微孔数目减少, 微孔孔径增大, 涂层表面气孔率增大。

2) 涂层截面形貌与元素分析表明: 涂层致密均匀, 放电微孔只存在于涂层的表面, 微孔相互并不贯通; 涂层的化学成分取决于基底合金化元素及电解液的组成。

3) 涂层主要由二氧化钛的两种不同变体(低温亚稳的锐钛矿及高温稳定的金红石)以及磷化物相 AlPO_4 组成。结晶 AlPO_4 相是通过水合多聚磷酸铝在放电区附近发生高温热解反应而进入涂层的。氧化过程中锐钛矿相的衍射峰强度降低, 金红石相的衍射峰强度增加, 氧化过程中发生了亚稳的锐钛矿相到高温稳定的金红石相的相转变。

REFERENCES

- [1] Gordienko P S, Skorobogatova T M, Khrisanfova O A, et al. Protection from bimetal corrosion in a steel titanium pair by microarc oxidation [J]. Protection of Metals, 1992, 28(1): 92-96.
- [2] Gordienko P S, Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, et al. Anticorrosional, electrochemical properties of microarc-oxidation coatings at the surface of titanium [J]. Elektronnaya Obrabotka Materialov, 1993(1): 21-25.
- [3] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Skorobogatova T M, et al. Properties of coatings formed on titanium by microarc oxidation in hypophosphite-aluminate electrolytes [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 1998, 34(9): 940-945.

- [4] Gnedenkov S V, Gordienko P S, Sinebryukhov S L, et al. Antiscuff coatings obtained by microarc oxidation of titanium alloys[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2000, 73(1): 6-9.
- [5] Lavrushin G A, Gnedenkov S V, Gordienko P S, et al. Cyclic strength of titanium alloys, anodized under microarc conditions, in sea water[J]. Protection of Metals, 2002, 38(4): 363-365.
- [6] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 130: 195-206.
- [7] Yerokhin A L, Leyland A, Matthews A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Surface Science, 2002, 200: 172-184.
- [8] Xue W B, Wang C, Chen R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution[J]. Mater Lett, 2002, 52(6): 435-441.
- [9] Xue W B, Wang C, Deng Z W, et al. Influence of electrolytes on the microstructure of microarc oxidation coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. J Mater Sci Technol, 2002, 18(1): 37-39.
- [10] Xue W, Deng Z, Ma H C, et al. Microstructure and phase composition of microarc oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in aluminate solution[J]. Surface Engineering, 2001, 17(4): 323-326.
- [11] Gordienko P S, Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, et al. Electrochemical and semiconductor properties of microarc oxide films on titanium[J]. Russian Electrochemistry, 1993, 29(8): 1232-1237.
- [12] Han Y, Hong S H, Xu K W. Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 154(4): 314-318.
- [13] Gnedenkov S V, Gordienko P S, Khisanfova O A, et al. Formation of BaTiO₃ coatings on titanium by microarc oxidation method[J]. J Mater Sci, 2002, 37: 2263-2265.
- [14] Schreckenbach J P, Marx G, Schlottig F, et al. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 1999, 10(8): 453-457.
- [15] Rudnev V S, Lukiyanuk I V, Boguta D L, et al. Spark-anodic oxide coatings formed on Al and Ti alloys in tungstate-containing phosphate-vanadate baths[J]. Protection of Metals, 2002, 38(2): 191-195.
- [16] Rudnev V S, Yarovaya T P, Kon'shin V V, et al. Anodic spark coatings on titanium and Al-Mg alloy from baths containing aluminum polyphosphate complexes[J]. Protection of Metals, 2003, 39(2): 160-165.
- [17] Rudnev V S, Lukiyanuk I V, Kon'shin V V, et al. Anodic spark deposition of P- and W(Mo)-containing coatings onto aluminum and titanium alloys[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, 75(7): 1082-1086.
- [18] Vasil'eva M S, Rudnev V S, Tyrina L M, et al. Phase composition of coatings formed on titanium in borate electrolyte by microarc oxidation[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, 75(4): 569-572.
- [19] Gnedenkov S V, Khisanfova O A, Zavidnaya A G, et al. Complex formation in electrolyte solutions in the course of plating protective coatings on titanium[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76(1): 23-28.
- [20] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coating Technology, 1999, 122: 73-93.
- [21] 赵树萍. 钛合金微弧氧化涂层的相成分及涂层的定向合成[J]. 国外金属热处理, 2003, 24(2): 23-26, 36.
- ZHAO Shurping. Phase composition and designed synthesis of microarc oxidation coatings on titanium alloy[J]. Foreign Metal Heat Treatment, 2003, 24(2): 23-26, 36.

(编辑 袁赛前)