

船用 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金的微弧氧化陶瓷膜

李兆峰, 杨 瑞, 胡光远, 张建超

(洛阳船舶材料研究所, 洛阳 471039)

摘 要: 采用微弧氧化技术, 在磷酸盐溶液体系中在船用 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面制备陶瓷膜层。利用扫描电镜、光学显微镜、X 射线衍射仪和显微硬度计对陶瓷膜的表面和截面形貌、氧化层厚度、相结构以及显微硬度进行观察测试, 用电子万能材料试验机和数字万用表研究膜层的结合强度和绝缘性, 并用 MMS-1G 高温高速销盘摩擦磨损试验机和 YWX/Q-750 盐雾试验机考察膜层的摩擦学性能和腐蚀性能。结果表明: 膜层厚度可达到 20 μm 以上, 陶瓷膜主要由金红石 TiO_2 相和锐钛矿 TiO_2 相构成, 膜层与基体的结合强度达到 30 MPa 以上, 膜层绝缘性和耐蚀性良好, 耐磨性得到明显改善, 膜层的磨损机制表现为轻微的磨粒磨损与粘着磨损, 且以磨粒磨损为主。

关键词: Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金; 微弧氧化; 结合强度; 绝缘性; 磨损; 腐蚀

中图分类号: 文献标志码: A

Micro-arc oxidation ceramic coatings formed on marine Ti-6Al-3Nb-2Zr alloy

LI Zhao-feng, YANG Rui, HU Guang-yuan, ZHANG Jian-chao

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039, China)

Abstract: The ceramic oxide coatings were formed on marine Ti-6Al-3Nb-2Zr alloys surface by micro-arc oxidation(MAO) in phosphatic aqueous solution. The surface and sectional microstructures, oxide layer thickness, phase composition and microhardness were characterized by SEM, optical microscopy and XRD. The bonding strength, insulating performance, tribological properties and corrosion resistance of the coatings were also investigated. The results indicate that the oxide film with thickness of about 20 μm as compose mainly by rutile and anatase TiO_2 phases. The bonding strength between the Ti-6Al-3Nb-2Zr substrate and the film is over 30 MPa. The ceramic coating shows good insulation, abrasion and excellent corrosion character. The wear mechanism of the microarc oxidation ceramic coating is characterized by slight abrasive wear and adhesive wear, and the abrasive wear is the main mechanism.

Key words: Ti-6Al-3Nb-2Zr alloy; micro-arc oxidation; bonding strength; insulating performance; abrasion; corrosion

Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金是一种铝含量较高(5.5%~6.5%, 质量分数), 并含有少量 β 稳定元素和中性元素 Zr 的近 α 型钛合金, 具有强度高、焊接性好等优点, 在舰船领域得到了广泛应用。然而, 在海水和海洋大气腐蚀环境中, 当 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金与异种金属接触使用时, 由于其表面自然形成的 TiO_2 膜电极电位高而产生电位差, 电位较低的异种金属表面将被氧化, 导致材料腐蚀失效, 而且该合金的摩擦因数大、耐磨

性差, 从而限制了其更广泛的应用^[1-2]。钛合金的表面工程是提高材料耐蚀性和耐磨性的行之有效的办法, 微弧氧化(Micro-arc oxidation) 又称阳极火花沉积、微等离子体氧化或等离子体增强电化学表面陶瓷化, 是一种在有色金属(Al、Ti、Mg、Zr、Nb 等)及其合金表面原位生长氧化物陶瓷膜的新技术^[3-4], 可在钛及其合金表面生成一层陶瓷绝缘膜, 在不影响基体材料性能的前提下改善钛及钛合金的耐蚀性和耐磨性^[5-6],

从根本上解决了物理气相沉积、化学气相沉积、离子注入、热氧化、热喷涂、电镀、阳极氧化以及激光氮化处理等传统表面处理技术无法实现原位生成优良陶瓷膜层的难题^[7-9],是钛合金表面工程领域的一项新技术。虽然近年来国内外一些学者对钛及钛合金微弧氧化膜层的制备工艺进行了广泛的研究,但大多研究主要是针对 Ti6Al4V 合金和工业纯钛^[10-14],对 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化膜层的系统研究鲜见报道。

本文作者研究了 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化后陶瓷膜的结构和形貌,并用显微硬度计、电子万能材料试验机、数字万用表、磨损试验机和盐雾腐蚀试验机对陶瓷膜的硬度、结合强度、绝缘性、耐磨性和耐蚀性进行了系统分析,以便为 Ti-6Al-3Nb-2Zr 微弧氧化膜层在舰船领域的大规模应用奠定理论基础。

1 实验

试样为 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金,表面经砂纸磨光并除油清洗。电解液由去离子水和磷酸盐配置而成。采用自行研制的 WY50- 型交直流脉冲微弧氧化电源进行表面处理,不锈钢片为阴极,工件为阳极。

采用 Quanta600 扫描电子显微镜观察试样的表面形貌和截面形貌,电子能谱(EDX)分析元素成分, BRUCKER 公司 ADVANCE D8 型 X 射线衍射仪分析晶体结构(Cu 靶,加速电压 40 kV,加速电流 40 mA,石墨单色器, Li(Si)固体探测器,扫描速度 3 (°)/min), Hanemann 显微硬度计、Instron5587 电子万能材料试验机和 VC9802A⁺型数字万用表对膜层的硬度、结合强度和绝缘电阻进行测试。摩擦学性能和耐蚀性研究在 MMS-1G 高温高速销盘摩擦磨损试验机和 YWX/Q-750 盐雾试验机上进行。

2 分析与讨论

2.1 微弧氧化膜的表面形貌

微弧氧化后在 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面形成一层灰色的陶瓷膜,其表面的扫描电镜形态特征如图 1 所示。由图 1 可以看出,经微弧氧化处理后的试样表面粗糙不平,存在尺寸约 1~5 μm 大小的放电气孔,大小不一的微孔无规律地分布在熔融凸起状陶瓷组织的中间位置或边缘部位,部分孔洞之间相互连通,类似火山喷发后的残留形貌。该表面形貌的形成原因在于在微弧氧化过程中, Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面产生火

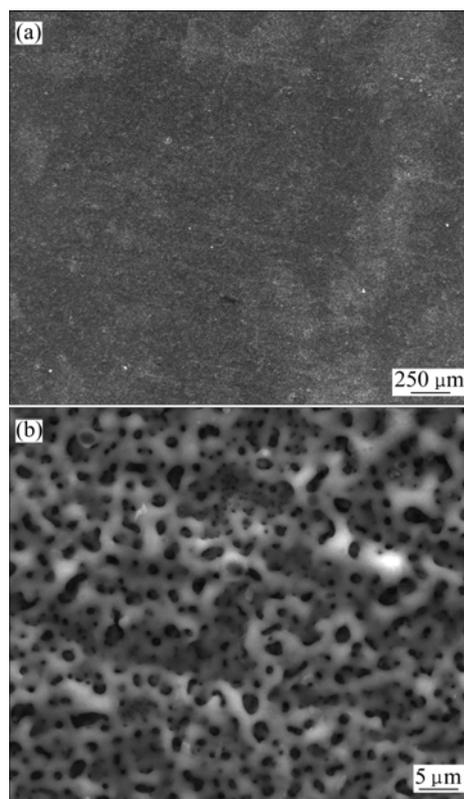


图 1 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化膜的 SEM 像

Fig.1 SEM images of micro-arc oxidation of Ti-6Al-3Nb-2Zr alloy: (a) Surface microstructure; (b) Magnification image of pores

花和微弧放电,微弧放电将在 Ti-6Al-3Nb-2Zr 表面形成大量的瞬间高温高压微区,在这些局部微区内将瞬间完成绝缘膜击穿、氧化物烧结、电化学氧化和沉积、熔融体的凝固以及氧化物电绝缘性能恢复的循环^[15],瞬间烧结作用将使无定形氧化物变成晶态 TiO₂ 陶瓷相,微弧消失后,熔融体在电解液中快速凝固,形成凹凸不平的形貌特征;表面微孔是微弧氧化过程中的等离子放电通道,熔融态基体和氧化膜沿该通道喷出,从而形成微孔周围的火山丘状形貌。

表 1 所列为氧化层元素成分能谱(EDX)分析结果。

表 1 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化层的 EDX 分析结果

Table 1 EDX results of micro-arc oxidation for Ti-6Al-3Nb-2Zr alloy

Element	w/%	x/%
O	39.64	61.60
Na	01.04	01.12
Al	02.17	01.99
P	20.52	16.39
Ti	36.63	18.90

由表 1 可看出, Ti、O 和 P 为氧化膜中的主要构成元素, 且微弧氧化膜内含有 Na 和 Al 元素, Al 为 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金的自身元素, P 和 Na 为电解液中的元素, 由此说明溶液中的离子参与了微弧氧化反应。

2.2 膜层的截面组织及相结构

图 2 所示为陶瓷膜截面的 SEM 像。由图 2 可知, 膜层厚度约为 24 μm , 外层疏松, 内层相对致密, 膜基界面处存在 2~3 μm 厚的过渡层。分析其原因在于, 通电瞬间发生的是普通的阳极氧化, 在 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面立即形成一层无水阻挡层。随着电流的通过, 电阻不断增大, 为了保持电流恒定, 电压就会随之升高。当电压大于薄弱处击穿电压时, 试样表面开始产生明亮的细小电弧, 表面阻挡层被电击穿, 产生火花和微弧放电, 在工件表面瞬时产生高温区, 使得氧化膜熔融甚至气化, 当与电解液接触时激冷形成陶瓷膜。随着新的氧化膜的形成, 击穿又发生在其他薄弱区域, 这样, 反应持续进行, 最终形成外层疏松、内层致密的氧化膜, 致密层中存在的少量微孔应是初期放电通道封闭后残留在陶瓷膜中的。

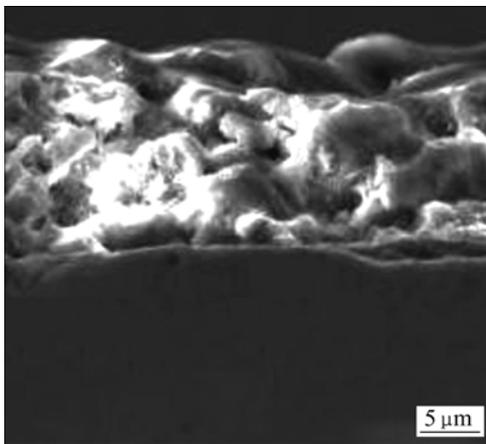


图 2 微弧氧化陶瓷膜的截面显微组织

Fig.2 Cross-sectional microstructure of MAO ceramic coating

图 3 所示为氧化 30 min 样陶瓷膜的 XRD 谱。由图 3 可以看出, 物相主要由 α -Ti、简单正方点阵的金红石 TiO_2 和体心正方点阵的锐钛矿 TiO_2 相组成, α -Ti 为基体相, 为衍射光斑穿透膜层打到基体表面所致。因金红石 TiO_2 属稳定结构, 锐钛矿 TiO_2 属亚稳态结构, 且金红石相的含量多于锐钛矿相的, 因此形成的陶瓷膜层稳定性较好。

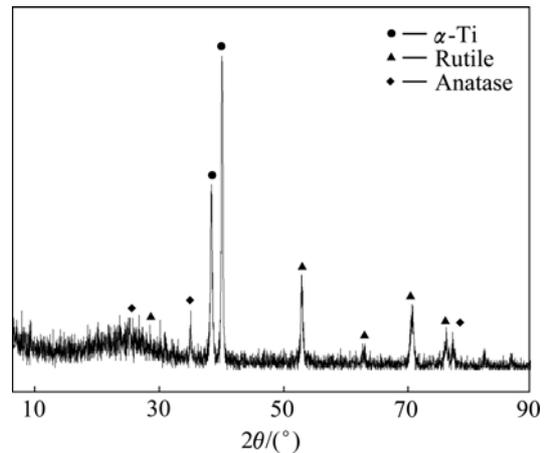


图 3 陶瓷膜的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of ceramic coating

2.3 膜层的硬度、结合强度和绝缘性

试样经砂纸打磨抛光后, 分别在基体和膜层的同一部位选择 5 个点测其显微硬度, 求其算术平均值, 结果如表 2 所列。由表 2 可知, 经微弧氧化处理后, 试样的硬度得到明显提高。

表 2 膜层及基体的显微硬度

Table 2 Microhardness of MAO coating and substrate

Sample	Hardness/($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	
	Substrate	Coating
1	293	552
2	293	589
3	280	569
4	290	552
5	287	552
Average	289	563

Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化样的膜基结合强度测试在 Instron5587 电子万能材料试验机上进行, 实验前将结合强度测试样用 E-7 胶对齐粘结在一起, 并于 100 $^{\circ}\text{C}$ 固化 3 h, 然后放置于拉伸试验机上进行试验, 最终测得微弧氧化 30 min 的样品(平行试样 3 件), 膜层与基体的结合强度均在 30 MPa 以上, 说明膜层与基体结合良好。

绝缘性测试在数字万用表上进行, 实验时采用量程最大为 200 M Ω 的 VC9802A⁺ 型数字万用表, 测量 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化膜层表面任意两点的表面电阻, 作为考察膜层绝缘性能的指标, 测试结果如表 3 所列。由表 3 可见, 微弧氧化所制备的氧化膜表面电阻均大于 200 M Ω , 具有良好的绝缘性能。

表3 不同氧化时间后微弧氧化膜层的绝缘电阻

Table 3 Insulating resistance of MAO coating after different oxide times

Oxide time/min	15	30	45	60
Insulating resistance/M Ω	> 200	> 200	> 200	> 200

2.4 膜层的摩擦性能

采用济南试金集团生产的MMS-1G高温高速销盘摩擦磨损试验机对基体样和微弧氧化陶瓷膜层样品进行摩擦学性能测试,摩擦副为 $d160\text{ mm}$ 的GCr15圆盘(63HRC),法向载荷 10 N ,转速 150 r/min ,磨损时间 8 min ,干摩擦。实验发现,微弧氧化处理后,样品的耐磨性得到明显改善,膜层样的质量损失(0.0038 g)仅为未膜层样品质量损失(0.0160 g)的 $1/4$ 。

图4所示为膜层样和未膜层样的磨斑表面的SEM像。由图4(a)可以看出,磨损 8 min 后,膜层无完全磨穿,微弧氧化膜层样的磨斑形貌主要为犁削作用形成的沟槽,表面粘着和塑性流动不明显。能谱分析发

现,少量GCr15圆盘表面的Fe元素转移到膜层表面,磨损形式主要表现为磨粒磨损,存在轻微的粘着磨损特征;由于磨损过程中细小磨屑可以填充在膜层孔隙中起到一定的固体润滑作用,从而使得摩擦因数减小,磨损量降低。而未膜层样的磨斑表面呈现明显的塑性流动特征,磨损过程中较软的Ti-6Al-3Nb-2Zr合金基体粘着到对磨GCr15圆盘表面,合金表面有大量被撕裂的凹坑存在,磨损机制表现为粘着磨损和磨粒磨损,而且粘着磨损特征较明显。

2.5 中性盐雾腐蚀试验

用YWX/Q-750盐雾试验机对微弧氧化样品进行了 96 h 中性盐雾腐蚀试验,试样表面进行涂敷处理,无膜层处用石蜡进行封闭处理。试验条件如下:5% NaCl溶液,在 80 cm^2 面积上盐雾沉降量 $1\sim 2\text{ mL/h}$,pH值为 $6.5\sim 7.2$,试验温度为 35°C ,连续喷雾,每天观察并记录试样情况。 96 h 中性盐雾腐蚀试验后发现,微弧氧化处理样品表面无任何腐蚀现象发生,说明该膜层具有优良的耐腐蚀性能。

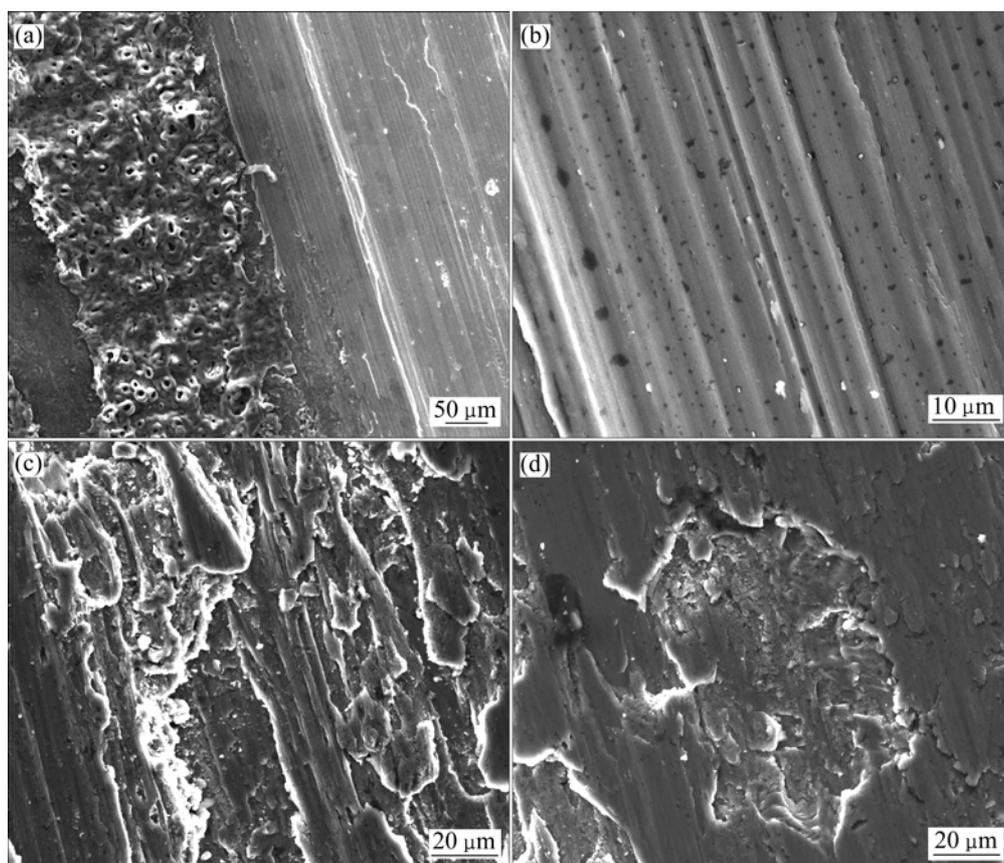


图4 膜层样和未膜层样磨损表面的SEM像

Fig.4 SEM images of worn surface of sample with and without coatings: (a) Wear track of micro-arc oxidation coating; (b) Local amplification morphology of worn part; (c), (d) Local amplification morphologies of Ti-6Al-3Nb-2Zr substrate

3 结论

1) 利用微弧氧化技术在船用 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面原位生长氧化物陶瓷膜,陶瓷膜主要由金红石 TiO₂ 相和锐钛矿 TiO₂ 相构成,氧化膜外层疏松,内层致密。

2) 膜层与基体的结合强度可达到 30 MPa 以上,说明膜层与基体结合良好,膜层的绝缘性和显微硬度明显高于基体的。

3) 膜层样的耐磨性良好,磨损质量损失远小于未膜层样品的。

4) 在干摩擦条件下,所制备的微弧氧化陶瓷膜层与 GCr15 钢对磨时呈现出轻微的磨粒磨损和粘着磨损特征,磨损机制主要为磨粒磨损,而未膜层样则以粘着磨损为主。

5) 膜层耐蚀性优良,96 h 中性盐雾腐蚀试验后无任何腐蚀现象发生。

REFERENCES

- [1] 张喜燕,赵永庆,白晨光.钛合金及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium alloys and the applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 姜晓霞,李诗卓,李曙.金属的腐蚀磨损[M].北京:化学工业出版社,2003.
JIANG Xiao-xia, LI Shi-zhuo, LI Shu. Corrosive wear of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [3] 马臣,王颖慧,曲立杰,张向宇.钛合金微弧氧化技术的研究现状及展望[J].中国陶瓷工业,2007,14(1):46-49.
MA Chen, WANG Ying-hui, QU Li-jie, ZHANG Xiang-yu. The recent research status and prospect of micro-arc oxidation technique on titanium alloy[J]. China Ceramic Industry, 2007, 14(1): 46-49.
- [4] 吕维玲,马颖,陈体军,徐卫军,杨健,郝远.氧化时间对AZ91D镁合金微弧氧化膜微观组织和性能的影响[J].中国有色金属学报,2009,19(8):1385-1391.
LÜ Wei-ling, MA Ying, CHEN Ti-jun, XU Wei-jun, YANG Jian, HAO Yuan. Effects of oxidation time on microstructures and properties of micro-arc oxidation coatings of AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1385-1391.
- [5] 金凡亚,童洪辉,沈丽如,王珂,李炯,朱建豪.钛合金微弧氧化陶瓷膜微观特性的分析[J].材料保护,2005,38(8):42-44.
JIN Fan-ya, TONG Hong-hui, SHEN Li-ru, WANG Ke, LI Jiong, ZHU Jian-hao. The micro character of the film by micro-arc oxidation on titanium alloy[J]. Materials Protection, 2005, 38(8): 42-44.
- [6] 幸泽宽,唐恩军,段睿.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):54-57.
XING Ze-kuan, TANG En-jun, DUAN Rui. The study on microstructure and properties of microarc oxidation coatings formed for TC4 alloy[J]. Materials Protection, 2005, 38(12): 54-57.
- [7] 徐滨士,朱绍华.表面工程的理论与技术[M].北京:国防工业出版社,1999.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua. Theories and technologies on Surface Engineering[M]. Beijing: National Deference Industry Press, 1999.
- [8] 李利群,裘建军,姚英学.钛合金微弧氧化技术的研究[J].焊接,2008(5):15-18.
LI Li-qun, XI Jian-jun, YAO Ying-xue. Micro-arc oxidation technology of titanium alloy[J]. Welding, 2008(5): 15-18.
- [9] 吴向清,谢发勤.钛合金表面微弧氧化技术的研究[J].材料导报,2005,19(6):85-87.
WU Xiang-qing, XIE Fa-qin. Study of microarc oxidation technique on titanium alloy surface[J]. Material Review, 2005, 19(6): 85-87.
- [10] 王亚明,蒋百灵,郭立新,雷廷权.磷酸盐系溶液中钛合金微弧氧化膜层生长与组织结构[J].中国有色金属学报,2004,14(4):548-553.
WANG Ya-ming, JIANG Bai-ling, GUO Li-xin, LEI Ting-quan. Growth and microstructure of microarc oxidation coatings on titanium alloy in solution containing phosphate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 548-553.
- [11] KIM M S, RYU J J, SUNG Y M. One-step approach for nano-crystalline hydroxyapatite coating on titanium via micro-arc oxidation[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 1886-1891.
- [12] LI L H, KONG Y M, KIM H W, KIM Y W, KIM H E, HEO S J, KOAK J Y. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation[J]. Biomaterials, 2004, 25: 2867-2875.
- [13] 王磊.纯钛表面微弧氧化膜的结构特性和耐腐蚀性研究[D].青岛:青岛大学,2007.
WANG Lei. Surface characterization and corrosion resistance of ceramic coating on the surface of titanium by micro-arc oxidation[D]. Qingdao: Qingdao University, 2007.
- [14] JIN F Y, CHU P K, WANG K, ZHAO J, HUANG A P, TONG H H. Thermal stability of titania films prepared on titanium by micro-arc oxidation[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 476: 78-82.
- [15] 王庆良,徐伶俐,葛世荣.钛合金微弧氧化陶瓷膜的结构研究[J].中国表面工程,2007,20(5):11-15,18.
WANG Qing-liang, XU Ling-li, GE Shi-rong. Investigation on structure of microarc oxidation ceramic layer on titanium alloy[J]. China Surface Engineering, 2007, 20(5): 11-15, 18.

(编辑 龙怀中)