

专题——轻合金微弧氧化技术

电压对 TiAl 合金含 ZrO_2 微弧氧化膜生长特性的影响

郭超飞¹, 郝建民¹, 陈永楠¹, 陈宏¹, 丁业立²

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 山东交通学院 海运学院, 威海 264200)

摘要: **目的** 在 TiAl 合金表面制备较厚的含 ZrO_2 相的微弧氧化膜层, 并研究电压对微弧氧化膜层生长特性的影响。**方法** 采用可溶性锆盐电解液体系, 分别在 480、500、520 V 电压下对 TiAl 合金试样进行微弧氧化处理。分别采用涡流测厚仪、扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪, 检测膜层的厚度、微观形貌和物相组成。**结果** 在 480、500、520 V 电压下制备的膜层厚度分别为 18、28、48 μm , 电压小幅度的增加使膜层厚度大幅度增加。膜层的主晶相为 t- ZrO_2 , 并含有 m- ZrO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 相, 随着电压的升高, m- ZrO_2 相的含量略有增加。膜层表面有许多大小不一的类似于“火山口”的微孔和一些陶瓷颗粒, 随着电压的升高, 微孔孔径增加, 膜层表面粗糙度增加。**结论** 电压对膜层相组成的影响较小, 对膜层微观形貌和厚度具有显著影响。较高电压有利于提高膜层的厚度, 同时会增加膜层的粗糙度和表面微孔孔径。

关键词: TiAl 合金; 微弧氧化; 生长特性; ZrO_2 ; 膜层厚度; 电压

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0001-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.001

Effect of Voltage on Growth Characteristics of Ceramic Coating Containing ZrO_2 Prepared by Microarc Oxidation on TiAl Alloy

GUO Chao-fei¹, HAO Jian-min¹, CHEN Yong-nan¹, CHEN Hong¹, DING Ye-li²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Shandong Jiaotong University Maritime College, Weihai 264200, China)

ABSTRACT: The work aims to fabricate microarc oxide coating containing ZrO_2 phase on TiAl alloy, and study effects of voltage on growth characteristics of microarc oxide coating. TiAl alloy samples were treated in soluble zirconate electrolyte at 480, 500 and 520 V, respectively. Eddy current thickness tester, SEM and XRD were used to observe thickness, microstructure and phase composition of the coating. Thickness of the coating prepared at 480, 500, 520 V was 18, 28, 48 μm , respectively. A small-scale increase in voltage caused a significant increase in coating thickness. Crystal phases of the coating were t- ZrO_2 (primary), m- ZrO_2 , Al_2O_3 , and TiO_2 . The content of m- ZrO_2 increased slightly with the increase of voltage. Micropores and some ceramic particles of varying sizes were observed on coating surface. The pore diameter and coating roughness increased with the increase of voltage. The voltage has minor effect on phase composition of the coating and a significant impact on morphology. High voltage improves coating thickness, roughness and micropore diameter.

收稿日期: 2016-10-11; 修订日期: 2016-11-30

Received: 2016-10-11; Revised: 2016-11-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51301022)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51301022)

作者简介: 郭超飞 (1991—), 男, 硕士, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: GUO Chao-fei (1991—), Male, Master, Research focus: material surface modification.

通讯作者: 郝建民 (1961—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性技术。

Corresponding author: HAO Jian-min (1961—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material surface modification.

KEY WORDS: TiAl alloy; micro-arc oxidation; growth characteristics; ZrO_2 ; coating thickness; voltage

TiAl 合金是具有良好发展前景的高温、高性能金属间化合物,与传统钛合金及高温合金相比,具有良好的综合性能,如高比强度、高熔点、良好的抗蠕变性能等^[1]。但是当其使用温度超过 850 ℃时,其抗氧化性能迅速降低,常用的保护措施有合金化和表面涂层技术^[2-3]。微弧氧化技术是利用等离子体化学和电化学原理,可以在 Mg、Al、Ti 以及 TiAl 合金等贵金属表面产生微区弧光放电,在热力学、电化学和等离子体的共同作用下,原位生长陶瓷膜层^[4-10]。该技术具有表面预处理简单,工艺过程可实现全自动化,工件形状可以较复杂,对环境污染小,膜层硬度高,膜层耐蚀性好以及膜层和基体结合牢固等优点。影响微弧氧化膜层生长和膜层质量的主要因素有:电解液体系、电源设备、微弧氧化时间和微弧氧化电参数(电压、频率、占空比)等^[11-14]。氧化锆是非常优秀的结构材料之一,具有高强度、化学稳定性好、抗高温腐蚀、热导率低、断裂韧性高等优点。因此,本文采用可溶性锆盐溶液作为电解液,期望将电解液中的 Zr 元素引入在 TiAl 合金表面制备的微弧氧化陶瓷膜中,并着重研究了电压对 TiAl 合金表面微弧氧化膜层的物相组成、表面形貌以及膜层厚度的影响。

1 试验

1.1 膜层制备

所用材料为 TiAl 合金,其化学成分(原子数分数)为 Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.2Y。材料经线切割加工成 15 mm×15 mm×2 mm 的块状试样,然后用 600 号砂纸将试样表面打磨平整,分别在蒸馏水和乙醇中超声波清洗 10 min,自然干燥后备用。采用长安大学研制的 MAO-100D 型微弧氧化设备,主要由脉冲电源、电解槽、搅拌系统组成,试样作为阳极,不锈钢板为阴极。本实验主要的工艺参数为:占空比 15%,脉冲频率 500 Hz,微弧氧化时间 40 min。电解液为可溶性锆盐溶液,主要成分是氟锆酸钾和六偏磷酸钠。将 3 组试样分别在微弧氧化工作电压 480、500、520 V 下进行处理,电源控制模式为恒压模式。微弧氧化处理的工艺流程为:试样砂纸打磨→除油→水洗→微弧氧化→水洗→干燥。

1.2 膜层表征

采用涡流测厚仪对每一个微弧氧化试样分别测定 10 个不同点的厚度,取其平均值。采用粗糙度仪对每一个微弧氧化试样分别测定 10 个不同点的粗糙

度,取其平均值。采用日立 S-4800 场发射扫描电镜(SEM)观察微弧氧化膜层的表面微观形貌。采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)检测微弧氧化膜层的物相组成。

2 结果及分析

2.1 电压对微弧氧化膜层厚度的影响

如图 1 所示,在 480、500、520 V 电压下制备的膜层厚度分别为 18、28、48 μm。电压从 480 V 增加到 500 V,膜层厚度增加了约 56%;电压从 500 V 增加到 520 V,膜层厚度增加了约 71%。这表明电压的小幅度增加,可以使膜层厚度较大幅度地增长。一方面,电压升高可以使电解槽中阴阳极之间的电场强度增强, $(\text{ZrF}_6)^{2-}$ 向试样表面迁移的速度加快,在膜层表面沉积的 $[\text{Zr}(\text{OH})_x]^{n-}_{\text{gel}}$ 胶体层厚度增厚,参与成膜反应的 Zr 元素增加,膜层生长速度加快。另一方面,膜层厚度和作用在膜层上的能量有关,而能量又随着电压的升高而增加。高电压下所产生的高能量等离子体容易击穿已经形成的微弧氧化膜层,使基体 Ti 元素和 Al 元素以及电解液中的 Zr 元素等参与反应,且离子的迁移速度加快,生成的熔融氧化物增多,膜层生长速度加快。电源作用在微弧氧化膜层上的总能量为:

$$E = U_p I_p \phi t^{[15]} \quad (1)$$

式中: U_p 为脉冲电压; I_p 为脉冲电流; ϕ 为脉冲占空比; t 为微弧氧化时间。文中 ϕ 和 t 均为不变量,脉冲电源采用恒压模式。因此单独增加脉冲电压 U_p ,总能量增加,膜层厚度随之增加。在实验过程中可以观察到,脉冲电流 I_p 随着脉冲电压 U_p 的增加而增加。因此总能量并不是随电压线性变化的,而是类似抛物线的变化规律。这就解释了图 1 所示膜层厚度随着电压变化的规律。

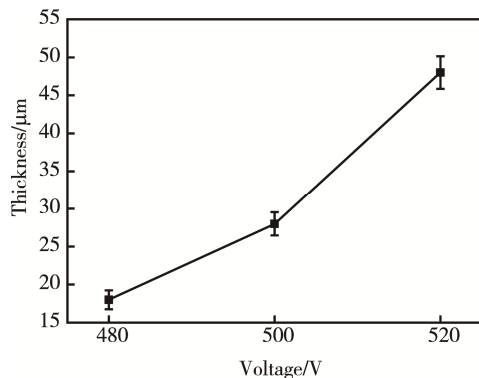


图 1 膜层厚度随电压变化曲线

Fig.1 The curve of coating thickness at different voltages

2.2 电压对微弧氧化膜层相组成的影响

图 2 为在不同电压下制备的微弧氧化膜层的 XRD 图谱, 表明膜层主要由 t-ZrO₂、m-ZrO₂、Al₂O₃ 和 TiO₂ 相组成, 其中 t-ZrO₂ 为主晶相。在 480 V 下制备的试样, 由于膜层厚度较薄, X 射线穿透了膜层, 出现了基体 TiAl 特征峰。随着电压的升高, t-ZrO₂ 在 $2\theta=30.4^\circ$ 的峰强没有明显变化, m-ZrO₂ 在 $2\theta=28.5^\circ$ 的峰强逐渐增强。当电压为 500 V 时, m-ZrO₂ 在 $2\theta=31.6^\circ$ 的特征峰出现, 电压达到 520 V 时, m-ZrO₂ 在 $2\theta=31.6^\circ$ 的峰强进一步增强。其他衍射峰没有明显变化。这说明随着电压的升高, 膜层的主晶相保持不变, 依然为 t-ZrO₂, 而 m-ZrO₂ 相的含量略有增加。这可能是由于随着电压的升高, 微弧氧化反应过程中产生的热量增加, 使溶液温度升高, 对放电通道内喷出的熔融氧化物的激冷作用有所削弱, 生成的稳定相 m-ZrO₂ 略有增加。

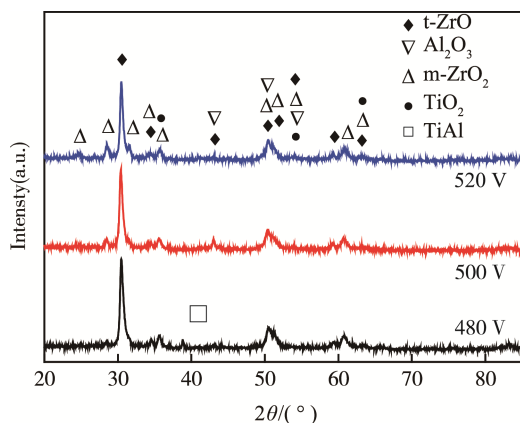


图 2 不同微弧氧化电压下的膜层 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of MAO coating at different voltages

膜层中 ZrO₂ 相的形成过程如下。

首先是阳极氧化阶段。试样表面发生 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^-$, $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$, $\text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{TiO}_2$, $\text{Al}^{3+} + 3/2\text{O}^{2-} \rightarrow$

$1/2\text{Al}_2\text{O}_3$ 等反应, 形成一层薄的阳极氧化膜。

然后是微弧氧化反应阶段。 $(\text{ZrF}_6)^{2-}$ 在电场的作用下移到试样表面, 并与 OH^- 发生反应生成 $[\text{Zr}(\text{OH})_x]^{n-}_{\text{gel}}$ 胶体粒子沉积在试样表面。随着电压升高到起弧电压, 在试样表面氧化膜较薄处产生电击穿, 并产生瞬时火花放电现象, 形成内部高温高压环境的放电通道, 沉积在试样表面的 $[\text{Zr}(\text{OH})_x]^{n-}_{\text{gel}}$ 胶体粒子在膜层电击穿的过程中被卷入放电通道内, 发生脱水反应、冶金反应等一系列化学、电化学、等离子体化学反应, 生成熔融态的 ZrO₂。随后熔融态的 ZrO₂ 被喷出放电通道, 在电解液的激冷作用下, 迅速凝固在放电通道周围, 亚稳相 t-ZrO₂ 被保留至室温, 同时有少量稳定相 m-ZrO₂ 生成。阳极氧化阶段生成的 Al₂O₃ 和 TiO₂, 在电击穿过程中也会进入放电通道发生重熔再凝固。放电通道内的高温环境还可以使基体金属发生溅射氧化和冶金反应, 生成 Al₂O₃ 和 TiO₂。

2.3 电压对微弧氧化膜层微观形貌的影响

图 3 为不同电压下制备的微弧氧化膜层的表面微观形貌。膜层表面有许多大小不一的类似于“火山口”的微孔和一些陶瓷颗粒, 微孔是试样表面在微弧氧化过程中产生火花放电时形成的放电通道残留下来的。放电通道内喷出的熔融氧化物流淌后形成的相对光滑的表面清晰可见。随着电压的升高, 微孔的孔径增加, 膜层表面粗糙度增加, 开始出现少量的微裂纹。

对试样进行微弧氧化处理时, 当电压升高到 270 V 时, 试样表面出现较小致密的游动弧光。随着电压进一步升高到工作电压 (480、500、520 V), 产生强烈的放电现象, 弧光逐渐变大变亮, 且伴有强烈的爆鸣声。随着微弧氧化时间的延长, 弧光强度逐渐降低。在 520 V 下弧光维持较强强度的时间最长, 在 500 V

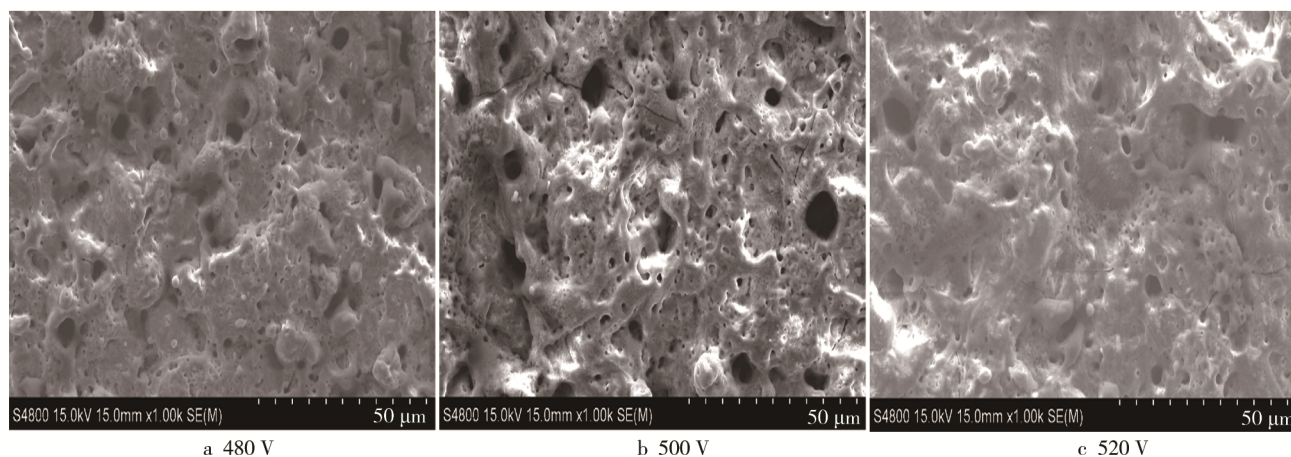


图 3 不同微弧氧化电压下的膜层 SEM 形貌
Fig.3 SEM surface morphology of MAO coating at different voltages

下次之,在480 V下最短。在520 V下试样容易发生烧蚀现象。

膜层的微观形貌和弧光的变化情况与脉冲能量有关,随着电压的升高,脉冲能量升高,火花放电的持续时间和放电强度增加,火花放电瞬时产生的放电通道变大,从放电通道内喷出的熔融氧化物增多,然后在电解液的激冷作用下冷凝在放电通道周围,使膜层表面粗糙度增大。电击穿在膜层较薄处产生,电压升高,膜层电击穿的位置增多,能够击穿的膜层深度范围也增加。因此在较高电压下,试样表面弧光强度和维持时间都较强。在较高电压下,放电通道内喷出的熔融氧化物更多,在相同时间内形成的膜层厚度更厚,熔融氧化物在快速冷凝时体积收缩,产生较大的内应力,膜层在反复击穿生长过程中,内应力逐渐增强,导致膜层中微裂纹的产生。文中膜层的主晶相 $t\text{-ZrO}_2$ 具有陶瓷韧化作用,在膜层中内应力的作用下,会发生 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 的相变,这一相变过程伴随着体积膨胀,可以部分释放膜层中的内应力,抑制微裂纹的产生。随着电压的升高,膜层中 $m\text{-ZrO}_2$ 含量增加可能与该作用有关。

3 结论

1) 采用微弧氧化技术在可溶性铅盐电解液中对TiAl合金进行处理,制备出了以 $t\text{-ZrO}_2$ 相为主晶相的复合陶瓷膜层,并含有部分 $m\text{-ZrO}_2$ 、 Al_2O_3 和 TiO_2 相。电压升高不影响膜层的主晶相,但会影响 $m\text{-ZrO}_2$ 相的含量,其含量略有增加。

2) 在520 V电压下微弧氧化处理40 min,可以得到厚度为48 μm 的陶瓷膜层。电压对膜层的厚度有显著影响。

3) 随着电压的增加,膜层表面的微孔孔径和粗糙度增加,因此提高电压增加膜层厚度的同时,也需考虑膜层的表面质量。

参考文献:

- [1] 李金山, 张铁邦, 常辉, 等. TiAl基金属间化合物的研究现状与发展趋势[J]. 中国材料进展, 2010(3): 1—5.
LI Jin-shan, ZHANG Tie-bang, CHANG Hui, et al. Recent Achievements and Future Directions of TiAl-based Intermetallic Compounds[J]. Materials China, 2010(3): 1—5.
- [2] 彭小敏, 夏长清, 王志辉, 等. 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(6): 1116—1130.

- PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Zhi-hui, et al. Development of High Temperature Oxidation and Protection of TiAl-based Alloy[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2010(6): 1116—1130.
- [3] WANG Qiang, DING Hong-sheng, ZHANG Hai-long, et al. Microstructure and Compressive Properties of Directionally Solidified Er-bearing TiAl Alloy Using Cold Crucible[J]. Materials and Design, 2016, 99: 10—20.
- [4] 林锐, 刘朝辉, 王飞, 等. 镁合金表面改性技术现状研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124—131.
LIN Rui, LIU Zhao-hui, WANG Fei, et al. Development of Corrosion Surface Modification Technology for Magnesium Alloys [J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 124—131.
- [5] 唐艳茹, 潘利华, 常宇, 等. 微弧氧化提高铝合金耐磨性能的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 48—54.
TANG Yan-ru, PAN Li-hua, CHANG Yu, et al. Improving the Wear Resistance of Aluminum Alloy through the Micro-arc Oxidation Technology[J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 48—54.
- [6] 郝建民, 王超, 陈宏. Ti-6Al-4V表面 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 微弧氧化复合陶瓷层的生长特性研究[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(3): 165—170.
HAO Jian-min, WANG Chao, CHEN Hong. Growth Characteristics of $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ Composite Ceramic Coatings Prepared by Micro-arc Oxidation on Ti-6Al-4V[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(3): 165—170.
- [7] WANG Chao, HAO Jian-min, XING Ya-zhe, et al. High Temperature Oxidation Behavior of $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ Composite Ceramic Coatings Prepared by Microarc Oxidation on Ti6Al4V Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 261: 201—207.
- [8] YAO Zhong-ping, JIANG Yan-li, JIANG Zhao-hua, et al. Preparation and Structure of Ceramic Coatings Containing Zirconium Oxide on Ti Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 205: 303—307.
- [9] MU Ming, LIANG Jun. 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.
- [10] ZHONG Ye-sheng, SHI Li-ping, LI Ming-wei, et al. Characterization and Thermal Shock Behavior of Composite Ceramiccoating Doped with ZrO_2 Particles on TC4 by Micro-arc Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 158—163.
- [11] 王锐, 王小东, 吴晓宏, 等. 6061 铝合金表面 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层制备与性能研究[J]. 稀有金属材料

- 与工程, 2012, 41(2): 365—368.
- WANG Rui, WANG Xiao-dong, WU Xiao-hong, et al. Preparation and Properties of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Ceramic Coatings on 6061 Aluminum Alloy Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 365—368.
- [12] 闫凤英, 石玉龙, 莫伟言. 氧化时间对钛表面微弧氧化膜层的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 42—44.
- YAN Feng-ying, SHI Yu-long, MO Wei-yan. Influence of Oxidation Time on Micro-arc Oxidation Coating on Titanium Substrate[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 42—44.
- [13] 马颖, 詹华, 马跃洲, 等. 电参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层微观结构及耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010(8): 1467—1473.
- MA Ying, ZHAN Hua, MA Yue-zhou, et al. Effects of Electrical Parameters on Microstructure and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on AZ91D Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010(8): 1467—1473.
- [14] 王亚明, 蒋百灵, 雷廷权, 等. 电参数对 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜结构特性的影响[J]. 无机材料学报, 2003(6): 1325—1330.
- WANG Ya-ming, JIANG Bai-ling, LEI Ting-quan, et al. Effects of Electrical Parameters on the Microstructure of Microarc Oxidation Ceramic Coatings on Ti6Al4V Alloy[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003(6): 1325—1330.
- [15] 王蓉莉, 李卫, 罗健业. 电参数对锆材微弧氧化膜层厚度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011(6): 1110—1114.
- WANG Rong-li, LI Wei, LUO Jian-ye. Effects of Electrical Parameters on the Thickness of Micro-arc Oxidation Coating of Zirconium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011(6): 1110—1114.