

基于扫描式阴极的 TC4 合金微弧氧化行为研究

王小龙, 孙祚东, 朱辰

(中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室, 湖北 荆门 448035)

摘要: **目的** 以磷酸盐为氧化槽液体系, 在 TC4 合金大尺寸平板件表面获得均匀连续、无印痕的微弧氧化膜层。**方法** 设计封闭和半封闭式扫描阴极开展氧化试验, 研究不同的封闭方式对钛合金微弧氧化膜层的影响, 以确定阴极的封闭形式。对试件进行微弧氧化并通过 SEM/EDS 检测膜层的形貌和成分。**结果** 全封闭式阴极可有效避免弱电场对膜层的影响。半封闭式阴极的开口宽度和密封方向对微弧氧化膜有影响, 在开口方向, 电场辐射区约 150 mm, 膜厚随距阴极距离的增加而递减, 在阴极宽度 1 倍处, 膜厚稍有衰减, 其影响区为阴极宽度的 6 倍。若阴极两端均不密封, 氧化影响区将是阴极宽度的 12 倍。**结论** 采用前部适度敞开、后部彻底封闭的阴极构形, 可控制氧化过程中由于电场强度变化引起的膜层脱落和烧蚀缺陷, 获得连续均匀的微弧氧化膜。氧化工艺参数可设置为电压 450 V, 脉宽 15, 脉数 500, 扫描速度 10 mm/min。

关键词: 微弧氧化; 封闭式阴极; 半封闭式阴极; TC4 合金大尺寸平板件; 弱电场; 烧蚀

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0047-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.009

Micro-arc Oxidation Behavior of TC4 Alloy Based on Scanning Cathode

WANG Xiao-long, SUN Zuo-dong, ZHU Chen

(Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structural Corrosion Prevention and Control,
Special Vehicle Research Institute of China, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain uniform, continuous and print-free micro-arc oxidation coatings on the surface of large-size TC4 alloy flat workpieces in the oxidation bath system of phosphate. Fully-closed and semi-closed cathodes were designed to perform oxidation test, and effects of different sealing methods on micro-arc oxide coating on titanium alloy were studied to determine final cathode sealing form. Specimens were subject to microarc oxidation, and morphology and composition of the coatings were detected with SEM/EDS. The fully-closed cathode could effectively avoid effects of weak electric field on the coatings. MAO coatings were affected by opening width and sealing direction of the semi-closed cathode. In the direction of opening, radiation area of the electric field was about 150 mm, the coating thickness decreased with the increase of the distance from the cathode. Thickness of the coatings attenuated slightly at 1 time of the cathode width, and the influence area was about 6 times of the cathode width. The influence area of oxidization would be 12 times of the cathode width if the cathode was not sealed on both ends. The cathode structure featuring in moderately opened forepart and fully-closed rear can control film falling off and ablation defect caused by change of the electric field intensity during the oxidation process, and continuous and uniform micro-arc oxide film is obtained. Oxidation process parameters can be set as voltage of 450 V, pulse width 15, pulse number 500 and scanning speed 10 mm/min.

KEY WORDS: micro-arc oxidation; closed cathode; semi-closed cathode; TC4 alloy large-size flat workpieces; weak electric field; ablation

收稿日期: 2017-01-15; 修订日期: 2017-03-08

Received: 2017-01-15; Revised: 2017-03-08

作者简介: 王小龙(1980—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为飞机结构腐蚀防护与控制。

Biography: WANG Xiao-long (1980—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion protection and control of aircraft structure.

钛合金具有比强度高、热膨胀系数小、生物相容性好、抗高温冲击性能强等优点,已在航空航天、船舶制造、石油管道、生物医学及民用工业中得到广泛应用^[1-6]。为了改善钛合金硬度较低,耐磨性及抗微动磨损性能较差,易造成与其接触的铝、钢、铜等材料的加速腐蚀等缺点,国内外的研究者开发了多种钛合金表面处理方法和改性技术,如阳极氧化、微弧氧化、金属涂层等^[7-9]。微弧氧化陶瓷技术是一种在铝、镁、钛等轻金属合金表面原位生长陶瓷层的表面改性技术。陶瓷层具有硬度高、高耐磨、与基体结合力强、耐腐蚀、耐高温氧化、绝缘性好等特点^[10-12],特别适用于高速运动且需要高耐磨、耐腐蚀、抗高温冲击的轻金属合金零部件。该技术还能根据不同的要求,制备具有装饰、磁电屏蔽、电绝缘等功能性膜层^[13],正日益受到人们的重视。

现阶段大型工件一般采用分段式氧化方式进行,这种工艺的缺点是在氧化过程中产生的尖角效应,使工件发生边缘或有缺陷部位(如砂眼、气孔或放电微孔)因局部过流而烧蚀、表层疏松层剥落或膜层烧蚀等现象。为解决这一问题,通过屏蔽阳极并设计一种带有移动阴极的局部电场控制装置,实现对铝合金大尺寸工件的微弧氧化处理^[14]。实际中常用开放式阴极进行铝合金大尺寸件的微弧氧化,并获得了连续无印痕的膜层。但在实际操作中发现,进行钛合金微弧氧化时,膜层容易脱落,故需要针对性地开展大型钛合金件微弧氧化工艺研究,消除分段式氧化和开放式阴极引起的表面缺陷,以提高钛合金微弧氧化膜层的质量。

本文对1000 mm×2000 mm×2 mm的TC4钛合金板材采用扫描阴极的氧化方式,探索在偏磷酸盐氧化槽液体系下进行微弧氧化的可行性,并研究半封闭式扫描阴极的微弧氧化行为,对微弧氧化膜层的形貌和成分进行分析。

1 试验

1.1 材料

试验材料为TC4钛合金,尺寸为1000 mm×2000 mm×1 mm,试验件表面除油清洗后备用。TC4钛合金的元素组成如表1。

表1 TC4钛合金成分组成

Tab.1 Composition of TC4 titanium alloy

元素	Al	V	O	Fe	其他	Ti
质量分数/%	5.5~6.75	3.5~4.5	0.2~0.3	≤0.5	<0.3	余量

1.2 氧化槽液配制

微弧氧化一般使用偏碱性的槽液,主要有偏铝酸盐体系、硅酸盐体系、磷酸盐体系等。试验采用偏磷酸盐体系,并添加硅酸盐或铝酸盐,以便在钛合金表面形成

SiO₂或Al₂O₃。偏磷酸盐25 g/L,钨酸盐1 g/L,CSTK(试剂代号)1.3 g/L,硅酸盐10 g/L,调pH至7~8。

1.3 弧氧化设备及电参数设置

试验采用最大平均电流为160 A的直流/交流微弧氧化生产线对试样进行处理,该生产线由脉冲电源、清洗槽、氧化槽、喷淋槽及冷却系统组成。利用专用夹具装夹试件作为阳极,特制不锈钢板作为阴极。

在氧化过程中,平均电流与峰值电流、脉宽、脉数服从式(1)的关系:

$$I_p = \frac{I_f \times \Delta t \times N}{10^6} \quad (1)$$

式中: I_p 为平均电流; I_f 为峰值电流; Δt 为单脉冲宽度; N 为脉数。

峰值电流对提升电压敏感性较强,有利于提高单脉冲的激发能量,利于起弧。增加脉宽,提高了单脉冲的持续放电时间,有利于成膜。增加脉数,提高了微弧氧化单位面积放电点的数量,有利于氧化膜增厚^[15-16]。试验的电参数设置为:电流密度2~3 A/dm²,电压350~520 V,脉数500,氧化时间20 min。

1.4 扫描阴极构形设计

钛合金微弧氧化成膜速度快,氧化电压低,氧化膜不如铝合金氧化膜致密且表面疏松层较厚,因此氧化过程应尽量避免二次氧化,控制氧化过程中的电场强度。为此通过试验,探索封闭式阴极和半封闭式阴极对微弧氧化的影响。其中全封闭式阴极是将阴极全部封闭,如图1。半封闭式阴极是将扫描阴极的后部用硅胶密封条进行密封,前部敞口,阴极宽度为25 mm,以阴极后部密封点做“0”点,向左右两侧按25 mm宽度分区氧化,如图2。氧化10 min后,测量封闭区域的氧化膜厚度。



图1 封闭式阴极
Fig.1 Closed cathode

1.5 膜层形貌及成分分析

从完成氧化的试件上截取小样,采用日立S-3400 N扫描电镜对钛合金微弧氧化膜层的微观形貌及成分进行分析。

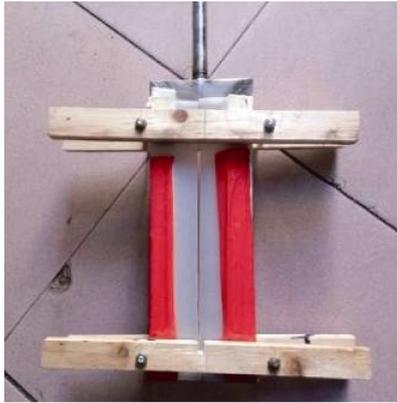


图 2 半封闭式阴极
Fig.2 Semi closed cathode

2 结果及分析

2.1 扫描阴极构型对微弧氧化的影响

图 3 的试验结果表明，将阴极适当封闭后，氧化过程能在指定区域内发生，试件表面可形成连续的微弧氧化膜，试件表面没有出现膜层脱落或烧蚀现象。由此可见，封闭式阴极可有效防止弱电场对微弧氧化带来的不利影响。



图 3 封闭式阴极氧化区域
Fig.3 Closed cathode oxidation region

图 4 为半封闭式阴极的宽度分区方式，表 2 是阴极封闭的开口宽度和密封方向对微弧氧化膜层厚度的影响结果。图 5 是阴极开口距离对微弧氧化膜层厚度的影响曲线。图 6 是阴极密封方向对弧氧化膜层厚度的影响曲线。

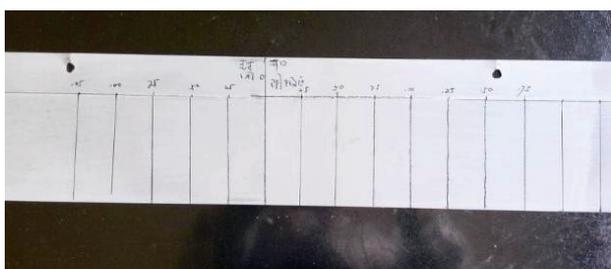


图 4 半封闭式阴极及宽度分区
Fig.4 Semi closed cathode oxidation region

表 2 宽度分区试验结果
Tab.2 Width partition test result

方向	距离/mm	膜厚测量值/ μm	平均值/ μm
开口方向 (宽度 100 mm)	0~25	9.6、9.8、9.1	9.5
	25~50	8.4、8.6、8.3	8.4
	50~75	6.3、6.4、6.6	6.4
	75~100	4.8、4.6、4.7	4.7
	100~125	3.0、2.8、3.2	3.0
	125~150	2.0、2.5、2.5	2.3
密封方向 (间隙 5 mm)	150~175	1.5、1.3、1.6	1.5
	0~25	6.1、5.6、5.7	5.8
	25~50	3.2、4.1、4.1	3.8
	50~75	2.6、2.9、2.3	2.6
	75~100	1.7、1.6、1.6	1.6
	100~125	0、0、0	0

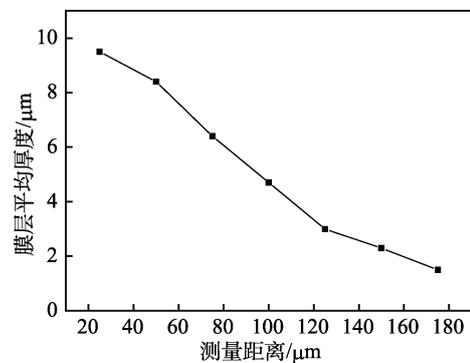


图 5 开口距离对膜层厚度的影响
Fig.5 Influence of opening distance on coatings thickness

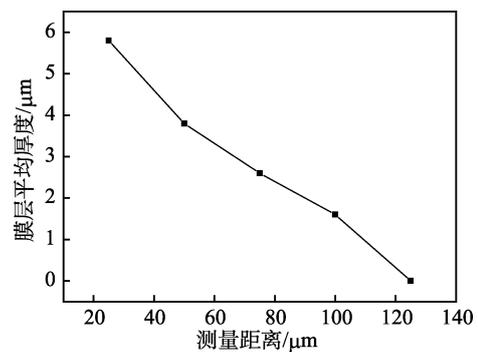


图 6 密封距离对膜层厚度的影响
Fig.6 Influence of sealing distance on coatings thickness

从表 2 和图 5 可知，在开口方向，电场辐射区约 150 mm，膜厚随距阴极距离的增加而递减；在阴极宽度 1 倍处，膜厚稍有衰减，其影响区为阴极宽度的 6 倍。封闭式阴极可以有效减小弱电场对膜层厚度的影响。从图 6 可以看出，在封闭方向，也有一定的影响区，这是因为密封条与试验件约有 2 mm 的间隙。这说明有间隙就有电场散失。若彻底密封，电场将不会散失；若阴极两端均不密封，氧化影响区将是阴极宽度的 12 倍，几乎整个部件都在电场的辐射区内。当扫描阴极从起点

向终点移动时，随阴极的移动，已经发生氧化的区域电场逐渐变弱，不足以使其全面起弧放电，此时在部件的边缘或材质有缺陷的部位就会产生过流而烧蚀或表层疏松层剥落。当移动方向与开口方向一致时，电场逐渐增强且辐射区的表面膜层较薄，有较好的全面放电的条件，因此不会产生烧蚀或膜层剥落。

通过上述试验和分析，可将扫描阴极设计为“前部适度敞开，后部彻底封闭”的结构，如图7，其尺寸规格为200 mm×1000 mm×2 mm。



图7 扫描阴极前部与后部

Fig.7 Front and rear part of scanning cathode

2.2 工件微弧氧化

根据扫描阴极宽度及氧化时间，计算得到阴极移动速度为10 mm/min，并设定电控器。按恒压模式进行氧化，电压为450 V，脉宽为15，脉数为500。然后开启微弧氧化电源开始氧化。

2.3 膜层形貌及成分分析

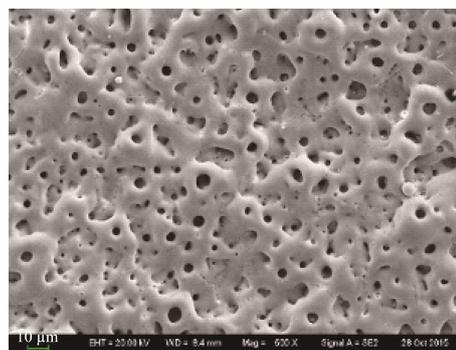
图8为在线氧化后试件的宏观形貌，图9为对氧化后试件进行EDS扫描的膜层表面形貌和截面形貌。由图8可见，采用半封闭式的阴极构型进行扫描氧化后，钛合金表面的微弧氧化膜层均匀完整，没有出现印痕和膜层脱落或烧蚀等表面缺陷。该构型较好地控制了微弧氧化中强弱电场的辐射效应，使工件能在槽液中均匀氧化，有效避免了氧化过程中的表面缺陷。



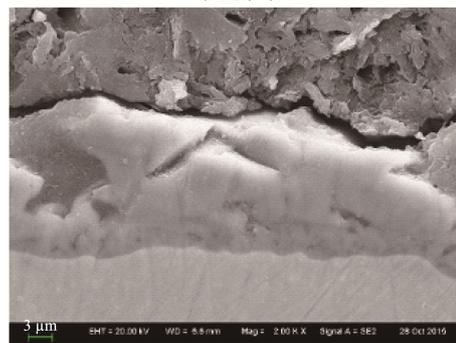
图8 微弧氧化后的钛合金大尺寸平板件

Fig.8 Large size titanium alloy plate after micro-arc oxidation

图9的检测结果表明，钛合金微弧氧化膜均匀致密，表面存在较多凹凸不平的放电微孔，有烧结质感。从截面看，该氧化膜与基体的分界线清晰，虽不平整，但致密性较好，没有发现通孔和二次氧化引起的膜层脱落及微裂纹。表3为膜层EDS元素分析结果，可以看出，膜层以Ti、V、Al为基体元素，Si为从电解液中过渡的元素，Si的增加有利于增加氧化膜的耐磨性。



a 表面形貌



b 截面形貌

图9 膜层微观形貌

Fig.9 Micro morphology of micro-arc oxidation coatings

表3 微弧氧化膜成分分析

Tab.3 Composition analysis of micro-arc oxidation coatings

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O K	47.95	69.86
Na K	0.45	0.46
Al K	2.03	1.75
Si K	1.58	1.31
P K	12.34	9.29
K K	0.14	0.08
Ti K	34.27	16.68
V K	1.26	0.57
总量	100.00	

3 结论

- 1) 将阴极适当封闭后，氧化过程能在指定区域内发生，可有效防止弱电场对微弧氧化带来的不利影响。
- 2) 采用前部适度敞开、后部彻底封闭的阴极构

型,可控制氧化过程中电场强度变化引起的膜层脱落和烧蚀缺陷。

3) 在偏磷酸盐体系的槽液中采用半封闭式扫描阴极进行氧化时,可在钛合金大型平板件表面获得连续致密、无印痕的微弧氧化陶瓷膜。其中电参数可设置为:电压 450 V,脉宽 15,脉数 500,扫描速度 10 mm/min。

参考文献:

- [1] 苏琳, 谢发勤, 吴向清, 等. Ti-Al 合金在混合溶液体系中微弧氧化[J]. 电镀与环保, 2008, 28(4): 31—33.
SU Lin, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing, et al. Micro-arc Oxidation of Ti-Al Alloys in Mixed Solution System[J]. Electroplating & Pollution Control, 2008, 28(4): 31—33.
- [2] XU Y J, YAO Z P, JIA F Z, et al. Preparation of PEO Ceramic Coating on Ti Alloy and Its High Temperature Oxidation Resistance[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(2): 698—702.
- [3] 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(19): 4732—4740.
- [4] 曹文健, 汤智慧, 原玲, 等. 钛合金紧固件用铝涂层抗电偶腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2016(1): 116—120, 125.
CAO Wen-jian, TANG Zhi-hui, YUAN Ling, et al. Behaviour of Galvanic Corrosion Resistance of Aluminum Coating on Titanium Alloy Fastener[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016(1): 116—120, 125.
- [5] 吕萌, 许川, 袁宝国. TC4 钛合金高压扭转变形过程数值模拟[J]. 精密成形工程, 2016, 8(6): 64—69.
LYU Meng, XU Chuan, YUAN Bao-guo. Numerical Simulation of High-pressure Torsion (HPT) of TC4 Alloy[J]. Netshape Forming Engineering, 2016, 8(6): 64—69.
- [6] 杨勇进, 张晓云, 孙志华, 等. TC4 钛合金厚板电偶腐蚀与防护研究[J]. 装备环境工程, 2016(4): 149—156.
YANG Yong-jin, ZHANG Xiao-yun, SUN Zhi-hua, et al. Galvanic Corrosion and Protection of TC4 Titanium Alloy Thick Plate[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016(4): 149—156.
- [7] 姜伟, 王桂香. 镁合金微弧氧化工艺的研究进展[J]. 电镀与环保, 2010, 30(4): 1—4.
JIAN Wei, WANG Gui-xiang. Recent Progress of Micro-arc Oxidation Process for Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2010, 30(4): 1—4.
- [8] 郭宝刚, 梁军, 田军, 等. Ti-6Al-4V 微弧氧化陶瓷膜微观结构与组成研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 1897—1900.
GUO Bao-gang, LIANG Jun, TIAN Jun, et al. Structure and Composition of Surface and Interface of Micro-arc Oxide Ceramic Layer on Ti-6Al-4V Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(12): 1897—1900.
- [9] KHAN R H U, YERO KHIN A, LI X, et al. Surface Characterization of DC Plasma Electrolytic Oxidation Treated 6082 Aluminum Alloy Effect of Current Density and Electrolyte Concentration[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(6): 1679—1688.
- [10] 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.
- [11] YAO Z P, JIANG Y L, JIA F Z, et al. Growth Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(13): 4084—4091.
- [12] 旷亚非, 侯朝辉, 刘建平. 阳极氧化过程中电击穿理论的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(3): 38—41.
KUANG Ya-fei, HOU Chao-hui, LIU Jian-ping. Development of Electric Breakdown Theory of Anodic Oxidation[J]. Electroplating & Finishing, 2000, 19(3): 38—41.
- [13] 孙志华, 刘明, 国大鹏, 等. 微弧氧化技术的发展现状和存在的问题分析[J]. 装备环境工程, 2009, 12(6): 46—49.
SUN Zhi-hua, LIU Ming, GUO Da-peng, et al. Analysis on Development and Problem of Micro-arc Oxidation Technology[J]. Equipment Environmental Engineering, 2009, 12(6): 46—49.
- [14] 张勇, 陈跃良, 李岩, 等. 基于局部电场控制微弧氧化设备的研制与应用[J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 92—95.
ZHANG Yong, CHEN Yue-liang, LI Yan, et al. Development and Application of Micro-arc Oxidation Equipment Based on Local Electric-field Control[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(5): 92—95.
- [15] 赵琳, 赵倩, 雷明侠, 等. 氧化时间对钛合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 装备环境工程, 2013(4): 28—33.
ZHAO Lin, ZHAO Qing, LEI Ming-xia, et al. Effect of Oxidation Time on the Performance of Micro-arc Oxidation Film on Titanium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013(4): 28—33.
- [16] 陈宁, 赵晴, 章志友. 交流脉冲参数对 TC4 钛合金微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 表面技术, 2007, 36(3): 43—45.
CHEN Ning, ZHAO Qing, ZHANG Zhi-you. Effect of the Alternate Pulse Parameter on the Micro-arc Oxidation Coatings on TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2007, 36(3): 43—45.