

Ti6Al4V 微弧氧化 TiO_2/W 复合膜的 制备及摩擦学性能

王琪超, 杜楠, 王帅星, 赵晴

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要:目的 提高 Ti6Al4V 合金的摩擦学性能。方法 在硅酸盐-磷酸盐电解液中添加不同浓度的纳米 W 粉, 利用微弧氧化技术在 Ti6Al4V 基体表面制备出氧化陶瓷膜。利用 FE-SEM、EDS 和 XRD 研究了在不同浓度 W 粉参与下的微弧氧化膜表截面微观形貌、元素分布及膜层相组成。通过旋转摩擦磨损试验评估了膜层的摩擦学性能。结果 电解液中加入纳米 W 粉可以促进膜厚增长, 尤其在含 0.5~2 g/L 纳米 W 粉时, 膜厚呈近似线性增长; 但 W 粉在膜层表面的附着会导致粗糙度的增大。在纳米 W 粉参与下, 微弧氧化膜中除了锐钛矿、金红石和 Al_2TiO_5 相之外, W 含量也随电解液中颗粒含量的增加而提高。在 6 g/L 纳米 W 粉复合下, 微弧氧化膜的摩擦系数、比磨损率分别减小了约 13.33% 和 3.53%。结论 W 粉颗粒以机械啮合附着在氧化膜表面, 部分颗粒随熔融氧化物包裹进入膜层并发现融化迹象。W 粉含量为 6 g/L 时, 制备的氧化膜表面质量有所改善, 即微孔和裂纹等有所减少, 耐磨性较佳, 摩擦系数和比磨损率较不含 W 粉的膜层均有所减小。

关键词: Ti6Al4V; 微弧氧化; 纳米 W 粉; 摩擦学性能; 微观形貌

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0191-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.025

Preparation and Tribological Property of TiO_2/W Composite Coating on Ti6Al4V by Micro-arc Oxidation

WANG Qi-chao, DU Nan, WANG Shuai-xing, ZHAO Qing

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the tribological properties of Ti6Al4V alloy. Oxidation ceramic coatings were prepared on the surface of Ti6Al4V substrate by micro-arc oxidation treatment in silicate-phosphate electrolyte with different concentrations of tungsten nano-powder. Micro-morphology of surface and cross section element distribution, phase constituents of the micro-arc oxidation coatings with different concentrations of tungsten nano-powder were analyzed by FE-SEM, EDS and XRD. Tribological properties were evaluated by rotational wear test. The addition of tungsten nano-powder in electrolyte could promote the growth of the coating, especially the approximate linear growth within the range of 0.5~2 g/L tungsten nano-powder in electrolyte, but the adhesion of tungsten nano-powder on the surface of the coating could increase roughness. Except rutile, ana-

收稿日期: 2018-05-28; 修订日期: 2018-07-26

Received: 2018-05-28; Revised: 2018-07-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51361025); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放基金 (gf201501002)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51361025) and National Defense Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology Open Foundation (gf201501002)

作者简介: 王琪超 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料物理与化学。

Biography: WANG Qi-chao (1994—), Male, Master, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

通讯作者: 赵晴 (1957—), 女, 教授, 主要研究方向为电化学加工。邮箱: z_haoqing@sina.com

Corresponding author: ZHAO Qing (1957—), Female, Professor, Research focus: electro-chemical machining. E-mail: z_haoqing@sina.com

tase and Al_2TiO_5 in the micro-arc oxidation coatings, the content of tungsten nano-powder also increased as the particles in the electrolyte grew. The friction co-efficiency and specific wear rate of the composite coating prepared in the electrolyte with 6 g/L tungsten nano-powder reduced by 13.33% and 3.53% respectively. Tungsten nano-powder exists on composite coating surface by mechanical entrapment. Parts of particles enter the membrane with molten oxide and show signs of melting. The quality of the micro-arc oxidation coating surface prepared in electrolyte with 6 g/L tungsten nano-powder is improved, e. g. reduction of the micro-pores and cracks, and better wear resistance. Friction co-efficiency and specific wear rate are both lower than that of coating without tungsten nano-powder.

KEY WORDS: Ti6Al4V; micro-arc oxidation; tungsten nano-powder; tribological properties; micro-morphology

钛合金作为“第三金属”，以其比强度及韧性高、耐腐蚀性好、使用温度较高、无磁性、生物相容性优异等特点，被广泛应用于航天、航空、航海、军工、医学等领域^[1-3]。但钛合金的表面硬度低，耐磨性较差，限制了其在对摩擦学性能要求较高等场合的应用。自然环境中，钛合金表面可形成较为薄而致密的氧化膜，起到一定的抗腐蚀和耐磨作用，但在复杂恶劣的环境下，膜层一旦发生破裂，极易在裂纹处渗入电介质发生缝隙腐蚀，导致钛合金基体的耐蚀耐磨性急剧下降^[4-5]。

微弧氧化技术是在普通阳极氧化的基础上发展起来的，是一种工艺稳定、操作简便的环保型表面处理技术，其制得的表面膜层具有硬度大、膜基结合强度高、耐蚀性良好及耐热性和电绝缘性优异等优点，可以部分代替阳极氧化技术和陶瓷喷涂技术。电解液中掺杂复合颗粒制备出复合膜层的微弧氧化技术此前已有报道，一些第二相掺杂颗粒能适当地改善氧化膜的摩擦磨损性能和耐蚀性能。B. Mingo 等人^[6]将微米级 SiC 颗粒引入 AZ91 镁合金的 PEO 膜层中，以提高其耐磨性和耐蚀性。Hadi Nasiri Vatan 等人^[7]在磷酸盐电解液中加入纳米 WC 粉末后，膜层孔隙率有所减小，制备出的膜层更致密，显微硬度更高。Xiaopeng Lu 等人^[8]在 KOH- Na_3PO_4 电解液中掺杂微米级和纳米级 SiO_2 颗粒以获取更好的耐磨性能。还有一些学者^[9-10]通过在硅酸钠-磷酸钠电解液中加入微米 Cr_2O_3 颗粒和 SiC，优化膜层的耐磨性。

高温等离子放电伴随颗粒沉积的过程目前尚不清楚，但该过程的电化学和化学过程与等离子体温度、颗粒的物理化学性质等因素息息相关。一些学者在微弧氧化膜中掺杂化学性质稳定的颗粒，沉积过程以物理吸附嵌入和共熔烧结的形式为主，而一些研究者掺入的颗粒由于高温高压作用，也会在沉积过程中与电解液或基体成分产生电化学和化学作用，形成新相进入膜层^[11]。相比于其他颗粒，钨金属由于熔点较高，化学性质稳定，将其引入微弧氧化膜的方式更倾向于物理吸附嵌入和共熔烧结；加之耐磨性好、硬度大的特征，已被用于掺杂在类金刚石薄膜润滑油中，以减小滑动摩擦系数、摩擦磨损量，适当提高膜基结

合强度和高温摩擦性能^[12-14]。但对于在微弧氧化膜中引入耐高温的单质金属颗粒研究却鲜有文献报道，如纳米级 W 粉颗粒对 Ti6Al4V 微弧氧化成膜结构及耐磨性能的影响目前尚未被明确报道。

因此，本文将 W 粉在较高温度下以共生沉积的方式引入微弧氧化膜层，分析其对氧化膜表、截面形貌和相组成的影响。通过改变电解液 W 粉浓度，考察电解液中 W 粉含量与膜层摩擦磨损行为之间的关系，并适当提高膜层的耐磨性，以期对钛合金的表面改性提供参考。

1 试验

1.1 实验材料

实验材料为 Ti6Al4V 合金，其主要成分（以质量分数计）：Al 5.50%~6.75%，V 3.50%~4.50%，余量为 Ti。基材为规格 20 mm×20 mm×1.5 mm 的正方体薄片，表面依次经 600#~1500#砂纸打磨，用无水乙醇进行超声清洗除油 20 min，去离子水冲洗后放入乙醇中保存备用。W 粉颗粒的中粒径约为 50 nm，置于干燥玻璃皿中备用。

1.2 微弧氧化膜的制备

文中的基础电解液采用硅酸盐和磷酸盐复合的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-(\text{NaPO}_3)_6-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 体系，其成分的质量浓度分别为 8、6、3 g/L（药品纯度 AR），在基础电解液中分别加入 0~8 g/L 的 W 粉颗粒，对 Ti6Al4V 基体表面进行微弧氧化处理。微弧氧化装置由电源、电解槽、搅拌系统和冷却系统组成。微弧氧化过程采用哈工大 WHD-20 型微弧氧化电源，选用正负向脉冲个数均为 1 的双极性直流脉冲输出方式恒流控制微弧氧化实验，电流密度 10 A/dm²，频率 500 Hz，正负占空比各为 40%和 60%，氧化时间 30 min。Ti6Al4V 薄片作阳极，70 mm×70 mm×5 mm 不锈钢板作阴极，采用机械搅拌装置进行全程搅拌，以提高颗粒在电解液中分布的均匀性，转速 600 r/min，并采用循环冷却水系统保证微弧氧化过程在约 25 ℃的冷却水环境中进行。

1.3 实验表征分析

微弧氧化后,采用 JB-6C 粗糙度轮廓测试仪测量膜层表面粗糙度,测量长度 10 mm,测得 8 个数值,取平均值。用 Elcometer456 涂层测厚仪测量膜层厚度,测得 10 个数值,取平均值。借助 Nova Nano SEM450 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 和 INCA X-Max50 型能谱仪观察和分析试样表、截面的微观形貌和元素分布。利用 Bruker D8Advance-A25 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析膜层的相组成。

室温下,利用 CFT-I 型显微摩擦磨损试验机对试样表面进行旋转摩擦磨损试验,设定转速 600 r/min,摩擦副为 $\phi 5$ mm 的 Si₃N₄ 球 (2200 HV),摩擦半径 3 mm,负载 2 N,摩擦时间 15 min,测定摩擦系数随时间的变化规律,试验机的摩擦系数自动采集间隔为 2 s。在负载为 4 N、磨损时间为 30 min 的试验条件下,利用 Sartorius CP225D 型电子天平 (精度 0.01 mg) 和 JB-6C 粗糙度轮廓测试仪分别对磨损前、后试样失重 Δm 和磨损轮廓进行测量,通过计算求得比磨损率,单位为 $\text{m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$,磨损前、后用去离子水清洗并用自然风吹干。摩擦磨损试验后,借助 KH-7700 型三维视频显微镜观察表面磨痕。

2 结果及分析

2.1 膜层表面粗糙度和厚度

图 1 是微弧氧化过程中,在 $10 \text{ A}/\text{dm}^2$ 恒电流密度下,电压随时间的变化曲线。图 2 为微弧氧化膜表面粗糙度和厚度随电解液中纳米 W 粉浓度的变化规律。图 1 和图 2 显示,随电解液 W 粉浓度的增加,氧化过程电压上升的斜率增大,终电压未发生明显变化;氧化膜厚度先呈近似直线增长,后趋于平缓,表面粗糙度也呈现先增长后平缓的趋势。分析可知,电解液中加入一定浓度的纳米 W 粉可以促进微弧氧化过程更早达到膜层击穿电压,在此临界电压前的普通阳极氧化过程被加快,形成较厚的致密层,后期微弧等离子放电阶段被拉长。微弧氧化能量公式^[15]如式 (1) 所示:

$$Q = I_p \times \Delta t \times v \times \int_0^t U dt \quad (1)$$

其中, I_p 为峰值电流, v 为频率, t 为通电时间, Δt 为脉宽。将氧化过程分为阳极氧化和等离子体氧化两部分,则总能量消耗如式 (2) 所示:

$$Q = Q_a + Q_m \quad (2)$$

式 (3)、(4) 中, $0 \sim t_1$ 时间段为普通阳极氧化阶段, $t_1 \sim t_2$ 为等离子体氧化阶段,用于成膜的能耗在电源总能量输出中占比较小^[16],分别为 q_a 和 q_m 。式 (5) 中 $U(t)$ 为电解液 W 质量浓度为 6 g/L 下电压随时间的变化曲线, $V(t)$ 为原始电解液下电压随时间的变化曲

线, I 为恒电流值, ΔQ 为能耗差。结合图 1 所示 $U(t)$ 和 $V(t)$ 曲线,可以看出添加 W 粉后,微弧氧化过程能耗有显著增加。

$$q_a = \varphi(Q_a) = \varphi\left(I_0 \times \int_0^{t_1} U dt\right) \quad (3)$$

$$q_m = \varphi(Q_m) = \varphi\left(I_a \times \int_{t_1}^{t_2} U dt\right) = \varphi\left(I_p \times \Delta t \times N \times \int_{t_1}^{t_2} U dt\right) \quad (4)$$

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} [U(t) - V(t)] dt \quad (5)$$

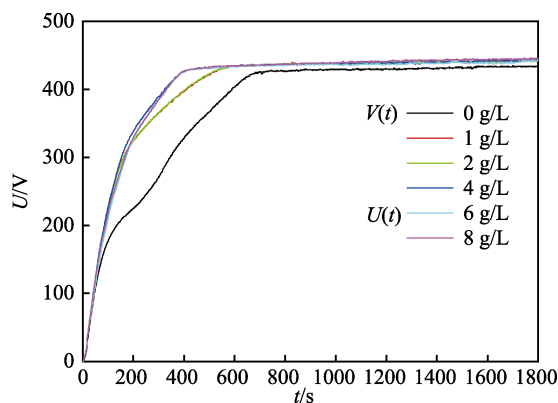


图 1 不同 W 粉浓度电解液制备 Ti6Al4V 微弧氧化膜的电压随时间的变化

Fig.1 Voltage-time curves of micro-arc oxidation coating on Ti6Al4V prepared with variable concentrations of tungsten nanopowder in electrolyte

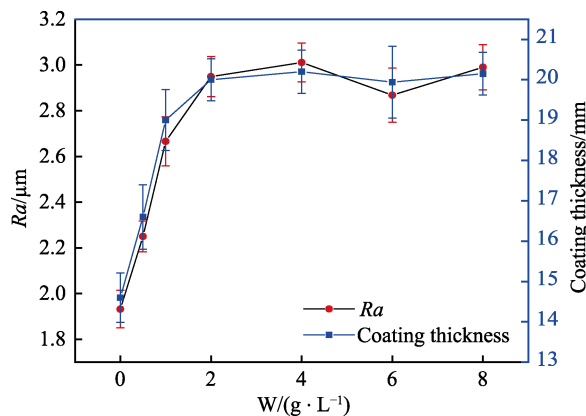


图 2 Ti6Al4V 微弧氧化膜粗糙度和厚度随 W 粉浓度的变化规律

Fig.2 Variations of micro-arc oxidation coating roughness and thickness with concentrations of tungsten nanopowder

假设 W 粉对击穿电压影响较小,但提前了膜层击穿时间,微弧氧化阶段耗能占电源总输出能量的比重增大,更多的能耗 q_m 用于微弧氧化膜层的生长,使得膜层总体增厚,增长情况如图 2 所示。由图 2 可知, W 浓度的上升还伴随着膜层表面粗糙度的增大。原因是,一方面,在起弧前、后的阳极氧化后期和“软火花”放电击穿阶段^[17],添加 W 粉颗粒的氧化过程中参与的能耗较未添加 W 的更多,由于 0 g/L 与 6 g/L 氧化过程能耗差 ΔQ 的存在,导致阳极氧化后期的氧化成膜加快和“软火花”击穿阶段火花击穿数量增加,膜表面的粗糙度较未添加 W 粉的更大。另一方面,

W 粉颗粒在表面附着也大大加剧了粗糙度,尤其在 W 质量浓度达到 8 g/L 时,表面聚集凸起的颗粒更大。因此,粗糙度变化趋势与厚度变化曲线相似。W 质量浓度为 4、6 g/L 时,根据理想气体公式 $PV=nRt$,得到气体温度与压力的正比关系,当温度以 10^3 K/s 及以上的速度骤降时,少数颗粒会在等离子体放电前、后的放电通道中,因急剧的温差变化产生的负压而被吸附、啮合到微孔中。同时,在熔融物喷射的协同作用下,相对减缓了表面粗糙度的增加,甚至减小了表面粗糙度。综上所述,随着电解液 W 粉浓度的升高,膜层厚度和粗糙度均呈现先上升后平稳的趋势,说明 W 粉浓度在促进膜层增长和利于膜层击穿的同时,也提高了膜层表面的不平整性。

2.2 膜层表面、截面形貌和相组成

图 3 为在含 0、2、6、8 g/L 纳米 W 粉的电解液中制备的氧化膜表面 SEM 像。由图 3a 可知,未添加 W 粉时,氧化膜表面存在较大的“火山状”放电微孔,且存在较多裂纹。多数研究认为这是由“电子雪崩”产生析氧,并且通过电子注射到膜/液界面引起等离子体击穿^[18-20],形成微孔导致。此外,等离子体放电击穿形成局部的高温高压以及产生的熔融氧化物在电解液的“液淬”效应下加剧了膜内应力分布的不均匀性,因而在放电孔洞间存在较多大小不一的微裂纹^[21-22]。由图 3 红色线框的局部图分析可知,含 W

复合氧化膜的表面均能观察到 W 粉颗粒机械结合的现象。图 3b 表明,电解液中 W 粉浓度较小时,所制备的氧化膜表面 W 粉部分熔融烧结,颗粒附着较少,团聚的颗粒更是无法进入放电微孔。图 3c 显示,6 g/L W 粉下制备的氧化膜表面微孔尺寸较小,且数量、裂纹缺陷较少,膜层表面质量较好。分析认为,随电解液 W 粉含量的增加,由于负压和高温的作用,少量 W 粉与微孔口的氧化物烧结粘合,更好地填充了孔洞,因此可以发现此膜层表面具有更低的孔径分布率,孔间的微裂纹数量也减少,膜层质量有所提升。如图 3d 所示,W 浓度较高的电解液制备的膜层上存在较多、较大的团聚 W 粉附着,并且较大的团聚 W 粉表面出现了部分被氧化的现象,这些 W 粉几乎并未随熔融氧化物进入微孔,在较大的摩擦剪应力作用下易发生脱落,促进膜层的磨粒磨损。由图 3e 可以看出,8 g/L 的 W 粉下制备的膜层在微孔数量和大小上并未呈现改善迹象,甚至增加了局部的凸状物数量以及微孔附近的微裂纹数量,且密集的微裂纹分布于这些微孔附近以及 W 粉与膜层结合的交界处。图 3 中普遍存在粒径较大的 W 粉是由于纳米颗粒比表面积大,表面携带不均匀分布的电性相反电荷,导致较大的表面能使颗粒间产生克服自身重力的范德华力作用,为减小比表面积,易发生吸附,形成较大的团聚颗粒^[23-24]。

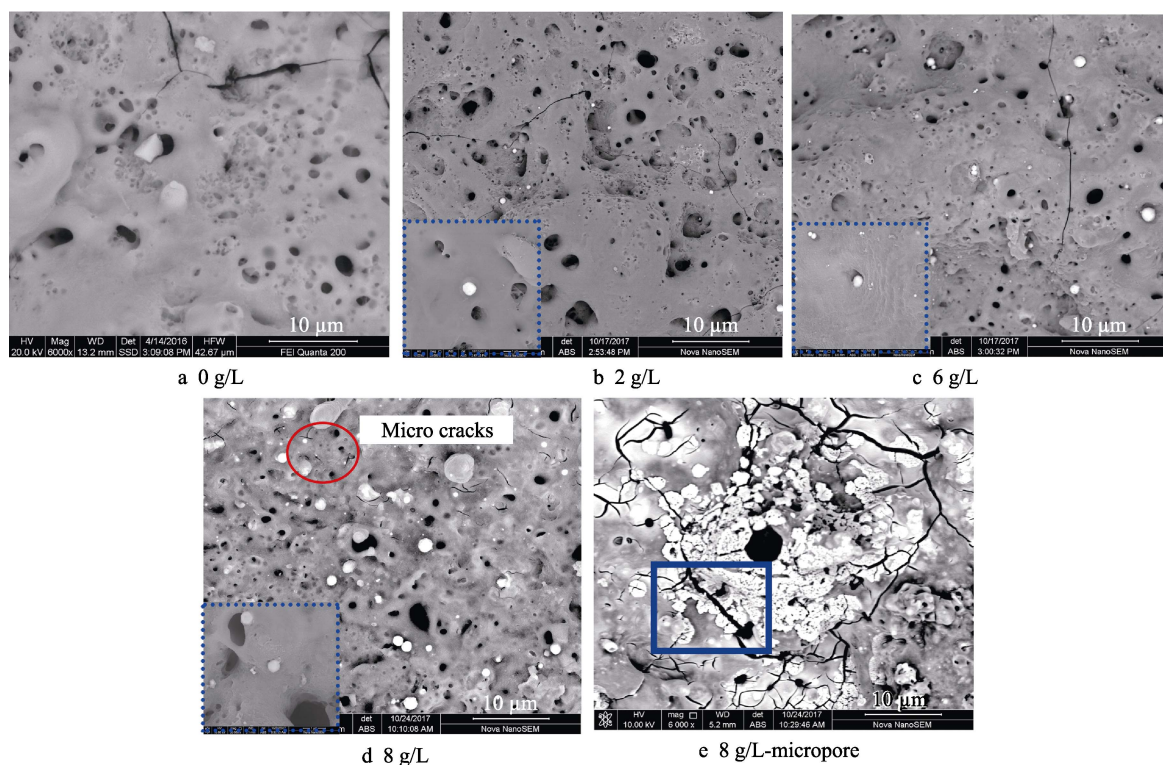


图 3 不同纳米 W 粉浓度电解液制备的微弧氧化膜表面 SEM 背散射形貌图
Fig.3 SEM back-scattered electron micro-graphs of micro-arc oxidation coating treated in the electrolyte with different concentrations of tungsten nanopowder

图 4 所示为含 6 g/L 纳米 W 粉电解液中制备的微弧氧化膜截面形貌及 EDS 扫描图。通过截面 W 元素的面扫描和线扫描结合分析可知, 只在膜层内部的孔隙附近发现了具有熔融迹象的 W 颗粒, 这些孔隙往

往由膜层的放电击穿引起, 并且击穿温度高于 W 熔点^[25]。表征分析得出, 含 6 g/L 纳米 W 粉的电解液中制备的微弧氧化膜表面较其他浓度下具有更少的微孔数量和更小的孔径, 且裂纹数量也有所减少。

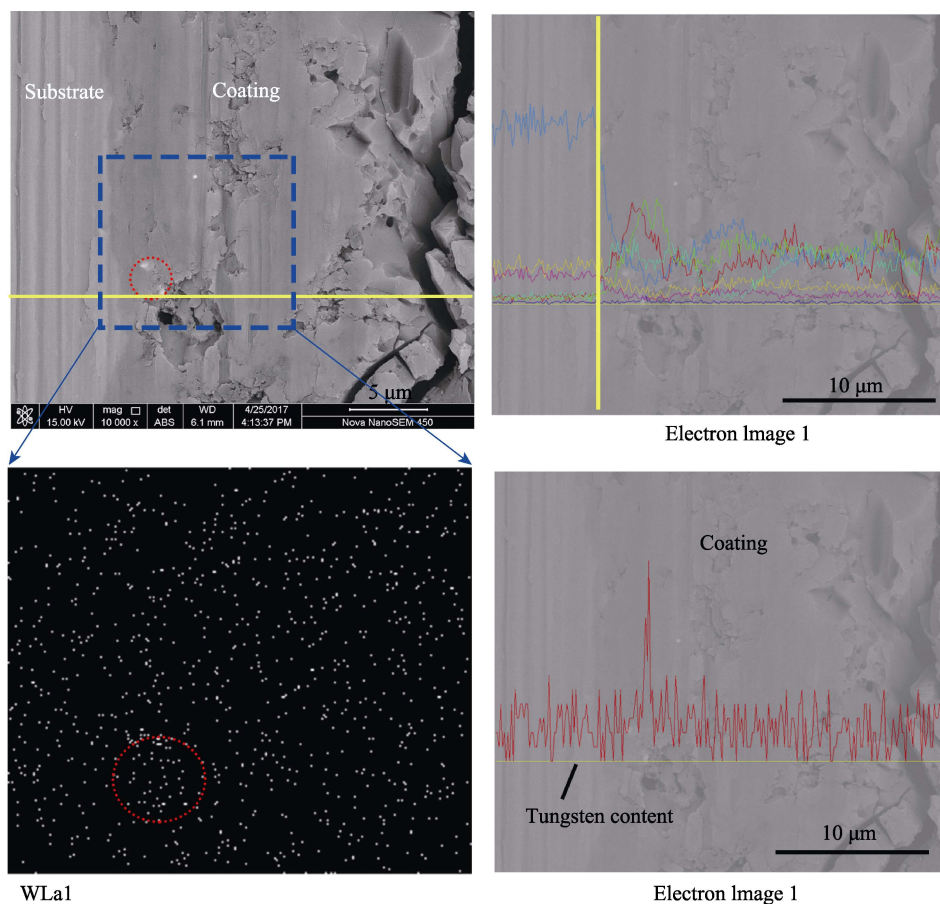


图 4 含 6 g/L 纳米 W 粉电解液制备的微弧氧化膜截面形貌及 EDS 图

Fig.4 Sectional-morphology and EDS graphs of MAO coating prepared in the electrolyte with 6 g/L tungsten nanopowder

图 5 为 W 粉质量浓度分别在 0、2、6 g/L 的电解液中制备的微弧氧化膜 XRD 衍射谱。图 5 表明, 未添加 W 粉时, 微弧氧化膜层主要由金红石、锐钛矿、少量的钛酸铝相和非晶型氧化钛相组成。随着电解液中 W 粉浓度的上升, 所制备的膜层表面能检测到少量的 W 相, 且衍射峰强度随之增加。可以看出, 一定浓度的纳米 W 粉有利于微弧氧化成膜过程的进行, 并缩短了阳极氧化阶段, 使基体提前进入弧光放电阶段。在弧光放电阶段产生更多等离子放电通道, 氧气泡被击穿后, 产生的 O^{2-} 和基体释放的 Ti^{4+} 形成更多的熔融氧化物, 致使膜层中的金红石和未能及时转化成稳定相的锐钛矿含量有所增加。此外, 在高温高压环境中, 由于化学和电化学作用, 弧光放电产生的钛酸铝相急剧冷却, 来不及分解生成 $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 因此残留的量也相应地增加。相成分上并未发生较大的变化, 只是在原有相的基础上检测到了表面附着的部分 W 粉衍射峰。

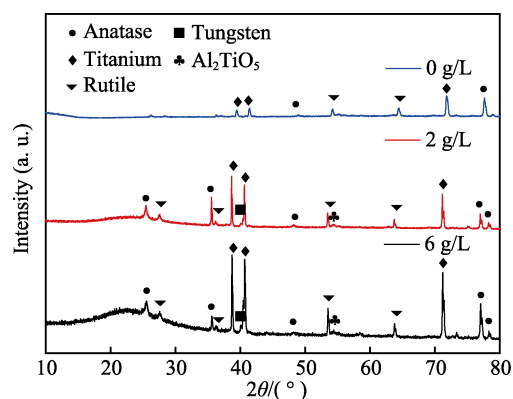


图 5 在 W 粉质量浓度分别为 0、2、6 g/L 电解液中制备的 Ti6Al4V 微弧氧化膜 XRD 图谱

Fig.5 XRD spectra of MAO coatings on Ti6Al4V obtained in electrolyte with 0, 2 and 6 g/L tungsten nanopowder

2.3 复合膜层模型构建

图 6 为纳米 W 粉复合下的微弧氧化膜模型。图 6a 右上所示为电解液中 W 粉质量浓度为 8 g/L 时制

备的复合膜 SEM 截面形貌。含 0~8 g/L W 粉电解液中制备的 MAO 膜经截面抛光、SEM 和 EDS 表征发现, W 粉以具有熔融迹象的颗粒形式存在于膜层内部。由上述表征可作膜层表面三维模型构建, 如图 6 所示。微弧氧化膜贯穿式的击穿放电作为 W 粉进入膜层的驱动因素, 使得部分 W 粉颗粒经氧化膜熔池重组方式被复合, 从而改善膜层性能^[26]。W 粉浓度较高时可以在膜截面上捕捉到 W 颗粒的存在(如图 6a 所示), 且少量 W 粉被喷射的氧化物包裹, 凝固到放电通道中起到一定的填充作用, 如图 6b 所示。

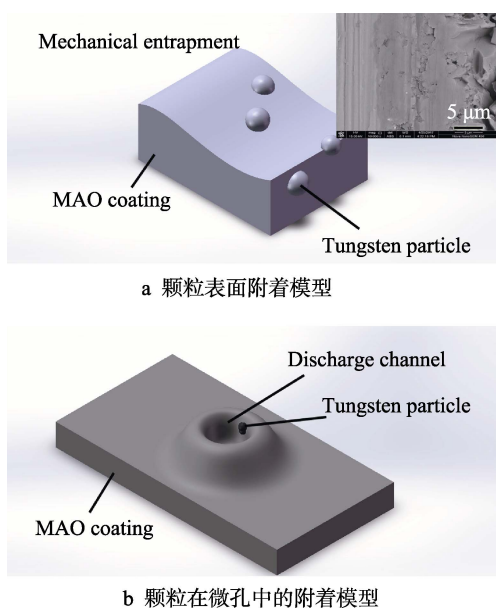


图 6 微弧氧化纳米 W 粉附着形貌模型
Fig.6 Morphology model of tungsten nanopowder deposited on MAO coating

2.4 膜层的摩擦磨损行为

图 7 是在 2 N 负载、15 min 磨损时间下, 不同 W 粉浓度电解液微弧氧化试样摩擦系数随时间的变化曲线。由图 7 可知, 不含 W 粉电解液体系所制备的微弧氧化膜的摩擦系数约为 0.45, 较基体摩擦系数有所下降, 当电解液中分别加入不同浓度的纳米 W 粉后, 普遍出现摩擦系数下降的现象。这是由于微弧氧化过程中, W 粉嵌入膜层表面或膜层外侧, 以及少量 W 粉在膜层表面处积聚形成较小的凸状物, 这些 W 粉在摩擦磨损前期脱落, 使膜层表面与摩擦副之间的摩擦类型由部分滑动摩擦转变为滚动摩擦, 加之减少了膜层表面与摩擦副之间的粘着现象以及部分颗粒形成的固体颗粒微润滑作用, 因而减小了摩擦系数。磨损后期由于磨损量的增大, 摩擦表面逐渐向致密层移动, 表面渐变平整, 摩擦系数趋于稳定。电解液 W 粉质量浓度为 6 g/L 时, 制备的氧化膜摩擦系数约为 0.39 左右, 较不含 W 的微弧氧化膜下降约 13.33%。当 W 粉质量浓度为 8 g/L 时, 摩擦磨损前期摩擦系数较不稳定, 摩擦实验后期膜层发生了明显的磨穿现

象。这是因为电解液中加入该浓度的 W 粉虽有利于膜层的生长, 但结合图 6a 可以得出, 该浓度下 W 粉多以沉积嵌入的方式存在于膜层表面, 在摩擦磨损中, 积聚的凸状物极易受剪切力发生脱落, 脱落的颗粒在减小摩擦系数的同时也加剧了膜层的磨粒磨损, 且在膜表面形成犁沟效应, 膜层的生长厚度并不足以弥补该磨损量, 所以加速了膜层磨穿。

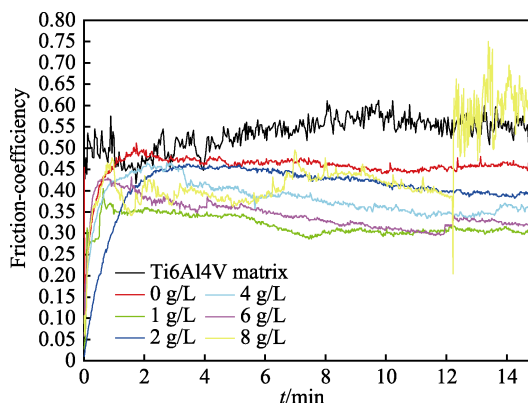


图 7 不同 W 粉浓度电解液微弧氧化处理试样摩擦系数随时间的变化曲线

Fig.7 Evolution curve of friction coefficient of specimens treated by MAO in the electrolyte with different concentrations of tungsten nanopowder

图 8 和图 9 分别为不同 W 粉浓度电解液制备的微弧氧化试样经摩擦磨损试验后, 其表面的 OM 形貌和比磨损率情况。由图 8a 可知, 不含 W 粉的氧化膜主要磨损形式为机械啮合, 主要表现为表面粗糙峰间的啮合、碰撞, 软粗糙峰的塑性变形以及硬粗糙峰嵌入软表面形成犁沟。此外, 磨损后, 在磨痕上还发现少量裸露的 Ti6Al4V 基体。加入较低浓度 W 粉所制备的膜层磨损形貌如图 8b、c 所示, 膜表面附着的 W 粉在磨损实验中大量脱落, 使其在减小摩擦系数的同时产生了更大的比磨损率和更多的犁沟效应, 进而导致犁沟效应在整个摩擦磨损过程中所占的磨痕比例增大。结合图 8c 和图 9, 2 g/L W 粉时的磨痕宽度和比磨损率较未添加 W 时分别增加了约 300 μm 和 2.65%, 由于在该浓度下制备的氧化膜增厚量足以弥补颗粒脱落带来的磨损加剧量, 所以在磨痕上并未发现明显的基体痕迹。图 8f 所示为 W 质量浓度为 8 g/L 时的磨穿情况。由图所示, 该磨损形式主要为机械啮合摩擦类型产生的犁沟, 在磨痕处还可观察到由粘着效应产生的大小不一的密集剥落坑, 这是由于膜层表面磨损较为剧烈, 产生瞬间的闪温, 使摩擦过程中摩擦副和基体表面多个结点因高温而发生粘着现象, 该粘着结点被剪切形成了块状剥落。此外, 磨痕宽度约为 977 μm , 表面 W 粉聚集产生较大的凸状物, 对氧化膜的快速磨穿而形成的犁沟效应较为明显。图 8d、e 显示在 W 质量浓度 4、6 g/L 下制备的膜层经摩擦磨损试验后, 并未发现磨痕处有裸露的基体, 且结合

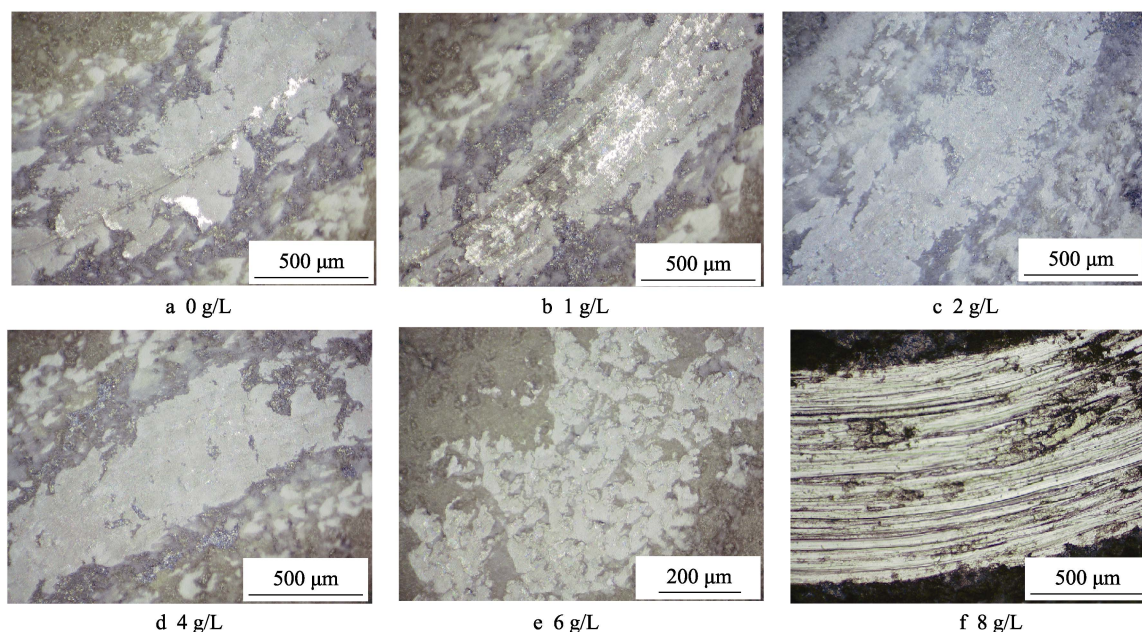


图 8 在负载 2 N、摩擦磨损时间 15 min 条件下不同 W 粉浓度电解液微弧氧化膜表面摩擦磨损形貌
Fig.8 Wear morphology of MAO coating with different concentrations of tungsten nanopowder for 15 min wear test under 2 N load

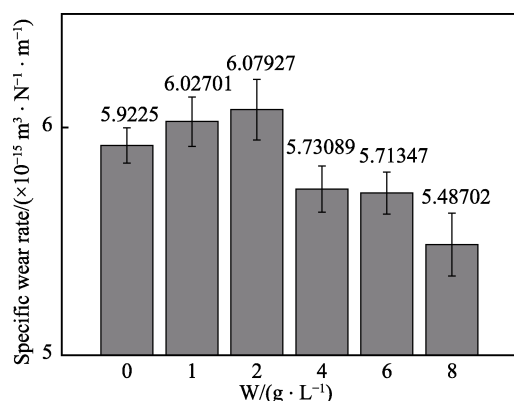


图 9 在负载 4 N、摩擦磨损时间 30 min 条件下不同 W 粉浓度电解液微弧氧化膜层的比磨损率

Fig.9 Specific wear rate of MAO coating with different concentrations of tungsten nanopowder concentrations for 30 min wear test under 4 N load

图 9 分析, 两者比磨损率较未添加 W 粉时更小, 尤其在 6 g/L 时, 比磨损率下降约 3.53%, 具有较好的耐磨性能。W 粉质量浓度为 4 g/L 时所制备的膜层经

摩擦磨损试验后明显发现, 磨痕上粗糙峰由于啮合、碰撞作用, 已有被磨平的现象, 并且磨损表面接近致密层深度; 而质量浓度为 6 g/L 时的试样经 2 N 负载、15 min 摩擦磨损试验后, 还仅是粗糙峰间啮合碰撞过程。两者磨痕宽度可以用于比较磨损程度。

图 10 为 W 粉质量浓度分别为 0、4、6 g/L 时制备的微弧氧化膜层的三维磨损形貌, 三者的磨痕海拔高度差分别约为 26.371、18.592、17.725 μm。图 10b 和图 10c 中, 磨痕上存在部分硬粗糙峰且并未发生较为明显的剪切塑性变形; 而图 10a 中存在更深、更宽的磨痕带。电解液 W 粉质量浓度添加至 2 g/L 时, 氧化膜的摩擦磨损性能有所下降, 表现为比磨损率增加; 随 W 粉质量浓度进一步增加至 4~6 g/L, 摩擦性能得到改善并达到最佳; 增加至 8 g/L 时, 制备的氧化膜较不含 W 粉的摩擦学性能减弱。综合上述, 电解液中 W 粉质量浓度为 6 g/L 时, 膜层获得了较小的摩擦系数和比磨损率, 磨损机制以粗糙峰间的机械啮合为主。

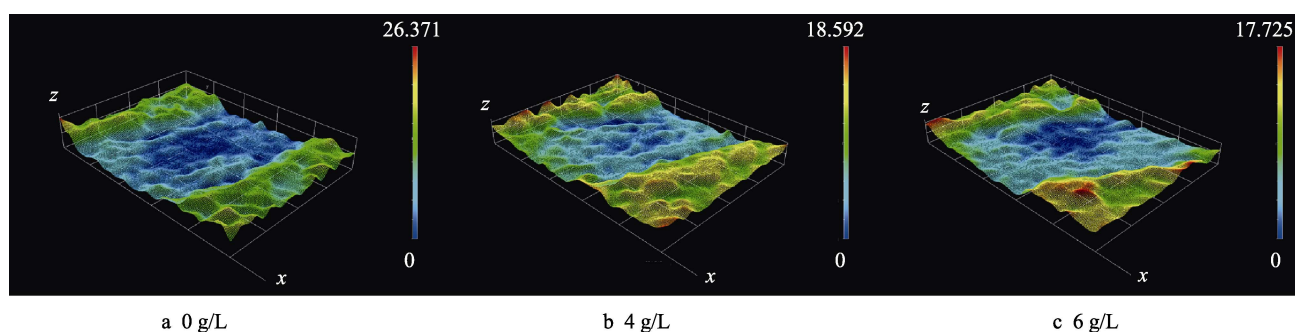


图 10 在负载 2 N、摩擦磨损时间 15 min 条件下不同 W 粉浓度电解液微弧氧化膜三维磨损形貌海拔图
Fig.10 3D wear morphology altitude graph of MAO coating with different concentrations of tungsten nanoparticle for 15 min wear test under 2 N load

3 结论

1) 电解液中加入适量纳米 W 粉, 有利于微弧氧化过程的起弧, 促进膜层的生长, 使表面粗糙度有所增大。W 粉在膜层表面物理吸附、嵌入, 并且随氧化膜贯穿式的击穿生长, 部分 W 粉被复合进入膜层, 并发生熔融。

2) 电解液中添加 4~6 g/L W 粉时, 膜层表面微孔和裂纹分布有所改善, 孔径减小, 微裂纹减少, 且大孔径的微孔数量也有所减少。膜层成分主要由金红石、锐钛矿和非晶氧化物以及少量的钛酸铝相、W 相组成。

3) 与未添加 W 粉的微弧氧化膜相比, 电解液中添加 4~6 g/L 的 W 粉有利于膜层摩擦磨损性能的改善。在基本电参数和基础电解液条件下, 电解液中掺杂 W 粉质量浓度为 6 g/L 时, 氧化膜具有较好的摩擦磨损综合性能, 其表现为较小的摩擦系数和比磨损率, 摩擦磨损机制以机械啮合为主。

参考文献:

- [1] FROES F H. Titanium alloys: Properties and applications[J]. Encyclopedia of materials science & technology, 2001, 42(5): 9367-9369.
- [2] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 1-4.
LIU Quan-ming, ZHANG Chao-hui, LIU Shi-feng, et al. Application and development of titanium alloy in aerospace and military hardware[J]. Journal of iron and steel research, 2015, 27(3): 1-4.
- [3] RACK H J, QAZI J I. Titanium alloys for biomedical applications[J]. Materials science and engineering: C, 2006, 26(8): 1269-1277.
- [4] ALVES A C, WENGER F, PONTIAUX P, et al. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment[J]. Electrochimica acta, 2017, 234: 16-27.
- [5] SHOESMITH D W, NOËL J J. Corrosion of titanium and its alloys[J]. Shreirs corrosion, 2010: 2042-2052.
- [6] MINGO B, ARRABAL R, MOHEDANO M, et al. Corrosion and wear of PEO coated AZ91/SiC composites[J]. Surface and coatings technology, 2017, 309: 1023-1032.
- [7] VATAN H N, EBRAHIMI-KAHRIZSANGI R, ASGARANI M K. Tribological performance of PEO-WC nanocomposite coating on Mg alloys deposited by plasma electrolytic oxidation[J]. Tribology international, 2016, 98: 253-260.
- [8] LU Xiao-peng, BLAWERT C, HUANG Yuan-ding, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles[J]. Electrochimica acta, 2016, 187: 20-33.
- [9] 王帅星, 赵晴, 张小明, 等. Cr₂O₃ 微粒对 Ti6Al4V 微弧氧化膜结构及磨损行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(2): 180-185.
- [10] WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, ZHANG Xiao-ming, et al. Effect of Cr₂O₃ microparticle on microstructure and tribological behavior of microarc oxidation coating on Ti6Al4V alloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(2): 180-185.
- [11] AO Ni, LIU Dao-xin, WANG Shuai-xing, et al. Microstructure and tribological behavior of a TiO₂/hBN composite ceramic coating formed via micro-arc oxidation of Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of materials science & technology, 2016, 32(10): 1071-1076.
- [12] WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, LIU Dao-xin, et al. Microstructure and elevated temperature tribological behavior of TiO₂/Al₂O₃ composite ceramic coating formed by microarc oxidation of Ti6Al4V alloy[J]. Surface and coatings technology, 2015, 272: 343-349.
- [13] KRŽAN B, NOVOTNY-FARKAS F, VIŽINTIN J. Tribological behavior of tungsten-doped DLC coating under oil lubrication[J]. Tribology international, 2009, 42(2): 229-235.
- [14] FU Zhi-qiang, WANG Cheng-biao, ZHANG Wei, et al. Influence of W content on tribological performance of W-doped diamond-like carbon coatings under dry friction and polyalpha olefin lubrication conditions[J]. Materials & design, 2013, 51: 775-779.
- [15] BANERJI A, BHOWMICK S, ALPAS A T. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys[J]. Surface and coatings technology, 2014, 241: 93-104.
- [16] 葛延峰, 蒋百灵, 王聪婕, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层形成及生长过程[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(12): 190-194.
- [17] GE Yan-feng, JIANG Bai-ling, WANG Cong-jie, et al. Research on formation and growth process of ceramic coatings on magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(12): 190-194.
- [18] 杨威, 赵玉峰, 杨世彦. 微弧氧化电源特性和参数对膜层性能及电能消耗的影响[J]. 材料工程, 2010(2): 86-90.
- [19] YANG Wei, ZHAO Yu-feng, YANG Shi-yan. Effect of characteristic and parameters of power supply on micro-arc oxidation coatings property and energy consumption[J]. Journal of materials engineering, 2010(2): 86-90.
- [20] ROGOV A B, SHAYAPOV V R. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra[J]. Applied surface science, 2017, 394: 323-332.
- [21] VIJH A K. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunneling[J]. Corrosion science, 1971, 11(6): 411-417.
- [22] IKONOPISOV S. Theory of electrical breakdown during

- formation of barrier anodic films[J]. *Electrochimica acta*, 1977, 22(10): 1077-1082.
- [20] WOOD G C, PEARSON C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals[J]. *Corrosion science*, 1967, 7(2): 119-125.
- [21] WANG Y M, ZHANG P F, GUO L X, et al. Effect of microarc oxidation coating on fatigue performance of Ti-Al-Zr alloy[J]. *Applied surface science*, 2009, 255(20): 8616-8623.
- [22] ZHANG Lei, ZHANG Jun-qing, CHEN Cheng-fu, et al. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications[J]. *Corrosion science*, 2015, 91: 7-28.
- [23] YEAP S P. Permanent agglomerates in powdered nanopowder: Formation and future prospects[J]. *Powder technology*, 2018, 323: 51-59.
- [24] SUBERO J, NING Z, GHADIRI M, et al. Effect of interface energy on the impact strength of agglomerates[J]. *Powder technology*, 1999, 105(1-3): 66-73.
- [25] 郝千驹, 杜楠, 赵晴, 等. TC4 钛合金微弧氧化膜形成过程中熔池的温度探测[J]. *表面技术*, 2018(4): 51-57.
- HAO Qian-ju, DU Nan, ZHAO Qing, et al. Temperature detection of molten bath during formation of micro arc oxidation film on TC4 titanium alloy[J]. *Surface technology*, 2018(4): 51-57.
- [26] 程法嵩. TC4 钛合金微弧氧化成膜机理研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2017.
- CHENG Fa-song. An investigation of MAO coating forming mechanisms coated Ti-6Al-4V alloy[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2017.