

# 钛合金表面高硬度微弧氧化膜的 制备和耐磨性研究

齐玉明<sup>1,2</sup>, 彭振军<sup>1</sup>, 刘百幸<sup>1</sup>, 梁军<sup>1</sup>, 王鹏<sup>1</sup>

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;

2.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** **目的** 在钛合金表面制备高硬度、高耐磨的微弧氧化膜, 并研究其摩擦磨损性能。**方法** 采用较高浓度的铝酸盐电解液在钛合金表面制备了微弧氧化膜, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能量色散谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD), 对膜层的微观形貌和组成进行表征。采用辉光放电光谱仪 (GDOES) 分析膜层厚度方向的元素变化情况。利用显微硬度计测试膜层硬度, 利用摩擦试验机测试膜层的摩擦磨损性能, 并通过三维轮廓仪分析磨痕轮廓。**结果** 膜层主要由  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相构成, 有少量的金红石型  $\text{TiO}_2$  相; 随着铝酸盐浓度的增大, 微弧氧化膜的表面形貌和元素分布更均匀、一致, 内部的孔隙和微裂纹更少。膜层硬度较 Ti6Al4V 基材有大幅提升, 且随铝酸盐浓度的增大而升高, 最高可达 1140HV。膜层在稳定摩擦阶段的摩擦系数介于 0.55~0.65 之间, 随着铝酸盐浓度的升高, 磨痕深度减小且磨损率降低。**结论** 高浓度铝酸盐电解液中制备的微弧氧化膜具有较高的硬度, 在滑动干摩擦条件下表现出优异的耐磨性。

**关键词:** 钛合金; 微弧氧化; 高硬度; 耐磨性; 高浓度; 铝酸盐

**中图分类号:** TG174.44; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0081-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.008

## Fabrication and Wear Resistance of Hard Micro Arc Oxidation Coatings on Ti Alloys

QI Yu-ming<sup>1,2</sup>, PENG Zhen-jun<sup>1</sup>, LIU Bai-xing<sup>1</sup>, LIANG Jun<sup>1</sup>, WANG Peng<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT:** The work aims to fabricate MAO coatings with high hardness and wear resistance on Ti alloy and study the friction and wear properties. MAO coatings were prepared on Ti alloy with aluminate electrolyte in higher concentration. The microstructure and composition of the coatings were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and X-ray Diffraction Spectrometer (XRD). The cross-sectional elements distribution was investigated via Glow Discharge Spectrometer (GDOES). The micro-hardness and wear resistance were measured with Vicker shard-

收稿日期: 2018-12-26; 修订日期: 2019-02-25

Received: 2018-12-26; Revised: 2019-02-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51405472)

Fund: National Natural Science Foundation for Young Scientists of China (51405472)

作者简介: 齐玉明 (1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为轻金属表面工程。

Biography: QI Yu-ming (1992—), Male, Doctoral candidate, Research focus: surface engineering of light metals.

通讯作者: 梁军 (1979—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为轻金属表面工程。邮箱: jliang@licp.cas.cn

Corresponding author: LIANG Jun (1979—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering of light metals. E-mail: jliang@licp.cas.cn

ness tester and friction tester, respectively. The wear scars were analyzed with 3D surface profiler. The coatings were mainly composed of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phases, with a little of rutile  $\text{TiO}_2$ . As the aluminate concentration increased, the coatings exhibited more uniform surface morphologies and elements distribution, and less internal pores and micro-cracks. The hardness of the coatings was increased with the increase of the aluminate concentration, and the maximum hardness was up to  $\sim 1140\text{HV}$ , which was significantly higher than that of the Ti6Al4V substrate. The friction coefficients of the coatings were between 0.55 and 0.65 in stable friction stage. As the aluminate concentration increased, the wear scar depth reduced and the wear rate decreased. MAO coatings prepared in relative higher concentrated aluminate electrolyte has higher hardness and shows excellent wear resistance under the dry sliding condition.

**KEY WORDS:** Ti alloys; micro arc oxidation; high hardness; wear resistance; high concentration; aluminate

钛合金是20世纪中叶发展起来的一种高性能轻合金材料,比强度高于铝合金和镁合金,甚至达到了高强钢的水平,且具有良好的耐蚀性和生物相容性,因而在航空航天、军备武器、海洋工程、交通运输、生活消费和生物医用材料等领域拥有广阔的应用市场和前景<sup>[1-4]</sup>。然而,钛合金硬度低、粘着磨损严重、咬死倾向大且难以被有效润滑,作为运动副结构件时极易发生磨损失效,这也限制了其更大范围的应用<sup>[5]</sup>。目前广泛应用于钛合金表面改性的手段有离子注入、电化学镀、气相沉积、激光熔覆和微弧氧化等,其中微弧氧化技术因工艺简单、绿色环保且膜层性能优异而备受青睐<sup>[6-8]</sup>。经微弧氧化处理的钛合金结构件在摩擦过程中,陶瓷质的氧化膜能够有效地保护基材免受粘着磨损的破坏,同时膜层的多孔结构也非常有利于存储润滑介质,进而改善摩擦副之间的润滑状态<sup>[9-11]</sup>。因此,通过微弧氧化技术在钛合金表面原位生成氧化物陶瓷膜,可以极大地提升钛合金的硬度和耐磨性。

钛合金的微弧氧化通常采用以磷酸盐或硅酸盐为主的电解液体系。磷酸盐电解液中制备的微弧氧化膜主要由金红石和锐钛矿两种晶型的 $\text{TiO}_2$ 组成,膜层结构均匀且较为致密。金红石和锐钛矿都是低硬度氧化物,相应膜层的硬度一般都不高于 $600\text{HV}$ ,相较于Ti6Al4V合金提升幅度较小<sup>[11-16]</sup>。硅酸盐电解液中,较低电压( $\leq 400\text{V}$ )下制备的较薄( $\leq 20\mu\text{m}$ )膜层的组成为金红石、锐钛矿和非晶态 $\text{Si-O}$ 化合物,膜层的均匀性较好,但致密性一般;高电压条件下,厚膜的组成基本以非晶态 $\text{Si-O}$ 化合物为主,表面(层)大量的多孔疏松瘤状物致使膜层的均匀性和致密性都较差。据报道<sup>[9,11-14,17-18]</sup>,硅酸盐电解液中所得膜层的硬度一般为 $600\sim 800\text{HV}$ 。在此两类微弧氧化膜的保护作用下,钛合金结构件的耐磨性和服役寿命得以大幅提升。然而,面对更严苛的摩擦条件(服役环境),如更高硬度的对偶(氧化锆、氮化硅、金刚砂、刚玉等)或更高的接触应力时,膜层依然容易发生磨损失效。因此,有必要进一步提升钛合金微弧氧化膜的硬度和抗磨损性能。

研究表明,采用以铝酸盐为主盐的电解液,在钛

合金表面制备的膜层中含有硬度较高的 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相,膜层结构均匀致密,相较于前两类膜层的硬度和耐磨性都有显著提升。然而,目前绝大部分研究工作中,铝酸盐都处于较低的浓度水平(质量浓度 $\leq 16\text{g/L}$ )<sup>[11-13,19-22]</sup>。在低浓度铝酸盐电解液中,微弧氧化膜的生成和溶解过程易于达到一个准平衡状态,导致膜层厚度基本不再增大,但粗糙度却急剧增大<sup>[12]</sup>,而制备较厚的膜层则通常需要长达数小时的处理时间<sup>[20]</sup>。笔者前期研究工作表明,在较高浓度的铝酸盐电解液中,更易于获得厚度大、硬度高且耐磨性好的微弧氧化膜。本文研究了钛合金在较高浓度(铝酸盐质量浓度 $\geq 20\text{g/L}$ )铝酸盐电解液中微弧氧化膜的制备过程、表面结构与组成,并通过GDOES分析了其厚度方向上的元素变化情况,考察了其硬度与摩擦磨损性能。

## 1 实验材料与方法

材料选用Ti6Al4V钛合金,规格为 $25\text{mm}\times 20\text{mm}\times 4\text{mm}$ 。试样先经320#、600#和1000#的SiC砂纸打磨抛光,再经无水乙醇超声清洗和去离子水冲洗,最后吹干备用。微弧氧化采用双极性脉冲电源,在恒流模式下进行,正电流密度为 $7.35\text{A/dm}^2$ ,负电流密度为 $0\text{A/dm}^2$ ,频率和占空比分别为150Hz和37.5%。微弧氧化所用电解液中 $\text{NaAlO}_2$ 的质量浓度分别为20、30、40g/L,NaOH的质量浓度均为1g/L。通过调整反应时间,将微弧氧化膜的厚度均控制在 $(44\pm 2)\mu\text{m}$ 。按照电解液中铝酸盐浓度由低到高,将相应方案分别表示为A20、A30和A40。

采用测厚仪(Elektro Physik Mini Test 1100)和粗糙度仪(北京时代RM-20)分别测量膜层的厚度和表面粗糙度,膜厚取10个测试点的平均值,表面粗糙度取5处测试的平均值。通过扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5600LV)观察膜层的表截面形貌,并利用X射线能量色散谱仪(EDS, Oxford Instruments X-Max<sup>N</sup> 80)分析膜层中的元素含量与分布。通过X射线衍射仪(XRD, PANalytical Empyrean)分析膜层的物相组成。通过脉冲射频辉光放电光谱仪

(GDOES, HORIBA Scientific SP-GD Profiler2) 分析膜层厚度方向上的元素含量变化情况。

将微弧氧化处理后的试样表面抛至膜厚为  $(25\pm1)\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_a$  为  $0.8\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ ，用于硬度测试和摩擦试验。采用显微硬度计(上海恒一 MH-5-VM)表征膜层的维氏硬度，加载力和保压时间分别为  $0.98\text{ N}$  和  $5\text{ s}$ ，硬度结果取 20 次测量的平均值。通过摩擦试验机(Bruker UMT-Tribo Lab)在往复式滑动干摩擦条件下评价膜层的摩擦学性能。摩擦副对偶为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球( $\phi=6.35\text{ mm}$ )，滑动频率与振幅分别为  $5\text{ Hz}$  和  $5\text{ mm}$ 。利用三维表面轮廓仪(KLA-Tencor MicroXAM-800)观察分析磨痕的轮廓和磨损率。将一定摩擦条件下膜层不发生快速磨损失效时所能承受的最大载荷定义为极限载荷，其体现了膜层的极限承载能力。

## 2 结果与分析

### 2.1 微弧氧化反应与膜层的微观结构

图 1 是不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化反应的电压随时间的变化曲线。恒流加载过程中，初始  $2\text{ min}$  内，电压迅速升至  $430\text{ V}$  左右，而后缓慢攀升直至反应终止；A20、A30 和 A40 电解液中反应在相同时刻的电压依次增大，即电源的输出功率依次增大。表 1 列出了不同浓度铝酸盐电解液的电导率以及微弧氧化反应的终止电压和反应时长。随着铝酸盐浓度的增大，电导率显著增大，制备相同厚度膜层的终止电压小幅增大，反应时长大幅缩减。 $\text{AlO}_2^-$  是铝酸盐电解液中参与成膜反应的主要阴离子，其在 A20、A30 和 A40 电解液中的浓度依次增大，相应电解液中的成膜能力依次增强。此外，随着电解液电导率的增大，反应过程中用于驱动阴阳离子向两极迁移的能量降低，电源供给的能量则更集中于微弧氧化成膜反应的消耗<sup>[23]</sup>，即能量效率更高。

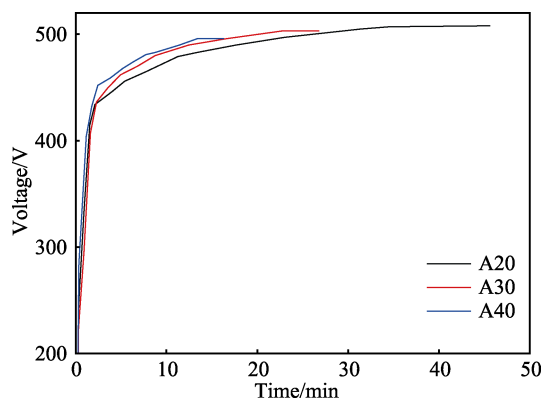


图 1 不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化反应的电压随时间的变化

Fig.1 Voltage-time curves of MAO processes in aluminate-based electrolytes with different concentrations

表 1 不同浓度铝酸盐电解液的电导率与微弧氧化终止状态

Tab.1 Conductivity of aluminate-based electrolytes with different concentrations and final state of MAO process

Code	NaAlO <sub>2</sub> / (g·L <sup>-1</sup> )	NaOH/ (g·L <sup>-1</sup> )	Conductivity/ (mS·cm <sup>-1</sup> )	Final voltage/V	Time/ min
A20	20	1	23.6	496	45.60
A30	30	1	30.9	503	26.75
A40	40	1	37.6	508	16.25

不同铝酸盐浓度电解液中微弧氧化膜的表面形貌和截面形貌如图 2 所示。由图 2a 可见，A20 膜层表面均匀分布着类似于火山口的微孔结构，微孔尺寸和分布较均匀，基本没有重复击穿的痕迹，微孔外围微微隆起，最外围有团簇的颗粒物聚集。图 2b 所示 A30 膜层的结构与 A20 膜层相似，但有一部分微孔被封闭形成圆饼状结构，可能是由于微弧放电在微孔附近区域引发重复击穿，形成的二次熔凝组织填充了微孔(如图中箭头处所示)。图 2c 显示 A40 膜层表面微孔的孔径两极分化严重，其中微弧放电通道处的大孔孔径与 A20 和 A30 膜的接近，都在  $10\text{ }\mu\text{m}$  左右，而大量弥散在二次熔凝组织中的微孔则很小，孔径不大于  $1\text{ }\mu\text{m}$ (如图中方框区域所示)。从截面形貌上来看，A20 膜层最不平整，内部孔隙和纵向微裂纹较多，甚至有贯通孔(如图 2d)；A30 膜层中也有较多的孔隙和纵向微裂纹，且有一些深孔，表层略微有一些凹坑(如图 2e)；A40 膜层较平整，内部有一些孔隙和横向微裂纹，但没有深孔或是贯通孔，纵向微裂纹较少(如图 2f)。

而在较低浓度电解液的相关报道<sup>[11,19,21]</sup>中，所得膜层表面的微孔附近也分布有大量的碎屑或颗粒物，文献[19]报道的膜层表面微孔甚至被大块瘤状物包围。此外，截面形貌也反映出膜层内部有较多相互贯通的孔隙和微裂纹，有的甚至存在贯穿膜层的孔洞和孔隙<sup>[19-20]</sup>。

微弧氧化反应是膜层“击穿—生长—再击穿”循环反复进行的过程<sup>[23-24]</sup>。A20、A30 和 A40 电解液中，电源输出功率依次增大，且成膜反应的能量效率也依次增大。由此可知，A20 电解液中强放电区域相对较少，前面强放电区形成的火山口状放电通道，可能不足以被后面邻近区域强放电产生的熔融物填充或覆盖。现有研究也表明<sup>[25-26]</sup>，微弧氧化膜-电解液界面附近放电强度弱、能量低。换言之，电解液阴离子( $\text{AlO}_2^-$ )沉积形成的化合物附着到膜层表面后难以被充分烧结。因此这些沉积物只能弥散分布于强放电通道形成的微孔附近。而 A40 电解液中放电强度大且强放电密度大，前面放电区的火山口放电通道被后面邻近区域的放电熔融物填充和覆盖，甚至前面放电通道附近未冷却完全的化合物再一次被加热熔融同时烧结，在表面呈现出明显的二次熔凝迹象。重复击穿



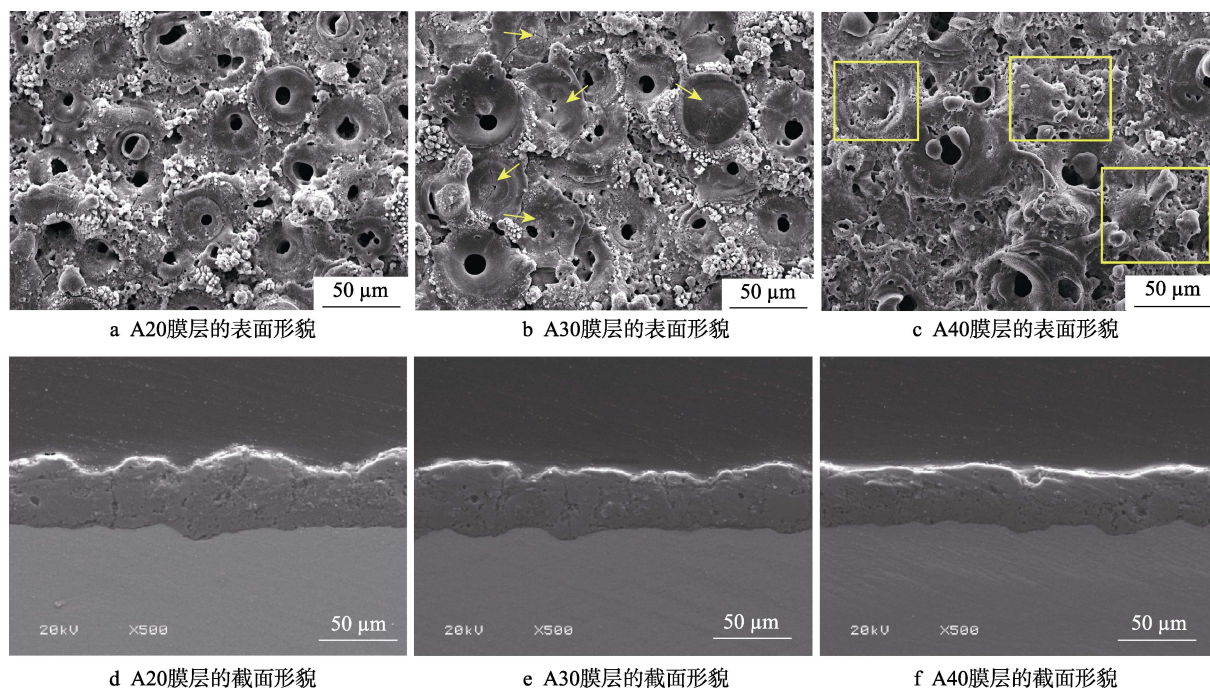


图2 不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜的微观形貌

Fig.2 Microstructure of MAO coatings in aluminate-based electrolytes with different concentrations

导致的重熔和再烧结过程,可能在一定程度上促使膜层中原有孔隙和微裂纹的封闭和愈合。因此,相对较低浓度的电解液中,膜层表面微孔附近通常会出现碎屑或颗粒附着物<sup>[11,19,21]</sup>,随着放电强度和强放电密度的增大,膜层表面重复击穿导致的二次熔凝迹象愈发显著;A20、A30和A40膜层的表面结构从火山口状向圆饼状、再向孔径两极分化的二次熔凝结构发展,且其内部结构更均匀、致密,缺陷也更少。

## 2.2 微弧氧化膜的组成

表2列出了不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜表面的元素含量(以质量分数计),可以看出,不同浓度电解液中的微弧氧化膜都由Ti、Al和O三种元素组成,且Al含量远高于Ti含量,约为40%,而Ti含量仅为11%左右。

表2 不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜的表面元素含量

Tab.2 Surface elements content of MAO coatings in aluminate-based electrolytes with different concentrations wt%

Code	Ti	Al	O
A20	11.79	39.57	48.64
A30	11.12	40.15	48.73
A40	11.25	40.24	48.51

图3是A20膜层表面的元素分布图,可见Ti元素在微孔最外围的团簇颗粒处分布较少。图3中选定区域的元素含量(以质量分数计)列于表3。选区分析结果显示,团簇颗粒1处的Ti含量仅为1.20%,

而微孔2附近的Ti含量高达17.70%,相应的Al含量分别为51.51%和40.73%。团簇颗粒处的Al-Ti比微孔附近高出约20倍,这也佐证了强放电通道附近的弱放电易于导致电解液中阴离子( $\text{AlO}_2^-$ )沉积形成化合物的假设。A30膜层的元素分布情况与A20膜层的相似,其微孔和圆饼结构外围聚集的团簇颗粒组成与A20的相同。A40膜层表面元素分布均匀,没有元素富集或贫瘠的情况。文献[19]EDS选区分析的结果显示,膜层表面微孔周围瘤状物的Al含量较其他区域更高,而Ti含量更低,这也与本文中A20膜层表面的元素分析结果相似。

图4是微弧氧化膜的XRD图谱,可见A20、A30和A40膜层的组成都以 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 相为主,有一部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和少量的金红石型 $\text{TiO}_2$ 相。三组膜层的物相组成基本一致,也与元素分析结果(如表2)吻合,表明铝酸盐的浓度变化对膜层的组成几乎没有影响。而在 $2\theta$ 为 $66.84^\circ$ 和 $45.84^\circ$ 处,A20膜层的峰强略高于A30和A40膜层的,而后两者的峰强几乎没有变化。这可能与A20膜层表面结构和元素分布不均匀(如图3和表3)有关,其表面团簇颗粒物的组成可能以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主,导致A20膜层在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相特征峰处的强度略高。

更进一步地,通过GDOES分析了Ti、Al和O三种元素在微弧氧化膜厚度方向上的变化情况,测试结果经归一化处理后如图5所示。根据元素信号强度的变化,溅射过程可分为膜层剥离(I)、过渡剥离(II)和基材剥离(III)三个阶段<sup>[27]</sup>。总体而言,A20、A30和A40膜层在膜层剥离(I)阶段,Ti、Al和O元素

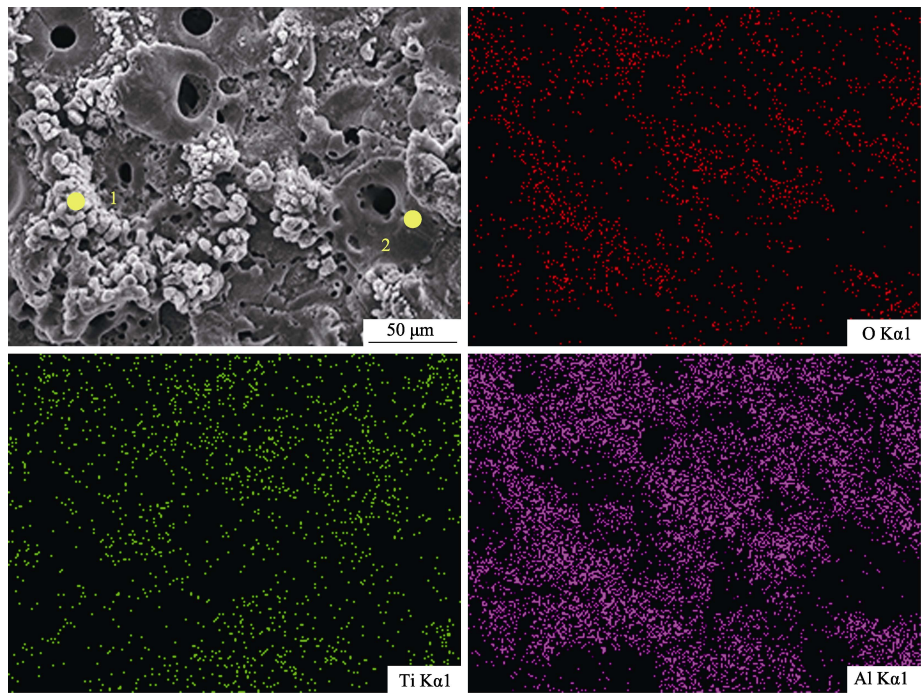


图 3 A20 膜层表面的元素分布  
Fig.3 Element distribution of A20 coating

表 3 图 3 中选区的元素含量  
Tab.3 Elements content of selected area in Fig.3

Area	wt%		
	Ti	Al	O
1	1.20	51.51	47.29
2	17.70	40.73	41.58

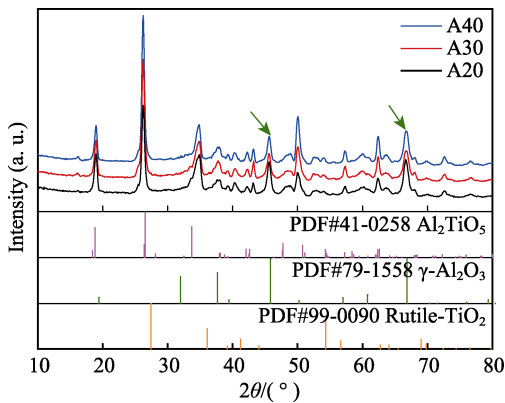


图 4 不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜表面物相组成  
Fig.4 Phase composition of MAO coatings in aluminate-based electrolytes with different concentrations

的信号都没有发生显著变化,表明该三种元素在膜层厚度方向上分布均匀。因此,可以判定 A20、A30 和 A40 膜层在厚度方向上都没有分层现象。

A20 膜层剥离 (I) 阶段的持续时间约为 220 s,其间 Ti 元素的信号强度基本不变,Al 元素的信号强度由表及里小幅度地先降低后升高,而 O 元素的信号则小幅度地先升高后降低 (如图 5a); A30 与 A40 膜层剥离 (I) 阶段的持续时间分别约为 320 s 和 370 s,

其间 Ti 元素的信号强度基本不变,Al 元素的信号强度小幅升高,O 元素的信号小幅降低,但 A30 膜层中的变化较 A40 更显著 (如图 5b 和 5c)。在过渡剥离 (II) 阶段,A20、A30 和 A40 膜层过溅射曲线的变化规律一致,Ti 元素的信号强度持续地快速增大,而 Al 和 O 元素的信号强度则持续地快速减小,直至基材剥离 (III) 阶段 Al 和 O 元素的信号强度都达到稳定状态。可见,随着电解液浓度的增大,膜层元素由表及里分布得更为均匀,组分的一致性也更好。

膜层剥离阶段持续时间的增大反映了剥离难度的增大,其原因可能在于膜层结构均匀性和致密性以及缺陷状态的改善 (如图 2)。由于 A20 膜层表面局部存在一些富 Al 化合物微粒 (如图 3 和表 3),相应的溅射曲线在剥离 (I) 阶段初期产生了略高于膜层平均水平的 Al 元素信号。而当 Al 元素的信号强度回落至膜层平均水平后,A20 膜层则呈现出与其他两组膜层相一致的变化规律。

2.3 微弧氧化膜的硬度和摩擦学性能

图 6 为微弧氧化膜的硬度测试结果。Ti6Al4V 基材的硬度约为 370HV。A20 膜层的硬度达到了 840HV 左右,A30 和 A40 膜层硬度分别约为 1040HV 和 1140HV,较 Ti6Al4V 基体有显著提升。随着电解液中铝酸盐浓度的增大,A20、A30 和 A40 膜层的硬度也呈现出依次增大的趋势,但增幅逐渐减小。三组膜层都具有较高的硬度,其主要原因在于膜层中生成硬度较高的 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相<sup>[11]</sup>。而随着铝酸盐浓度的增大,膜层形成更均匀的组成 (如图 5) 和更致密的结构 (如图 2),都有利于膜层硬度的进一步提升。



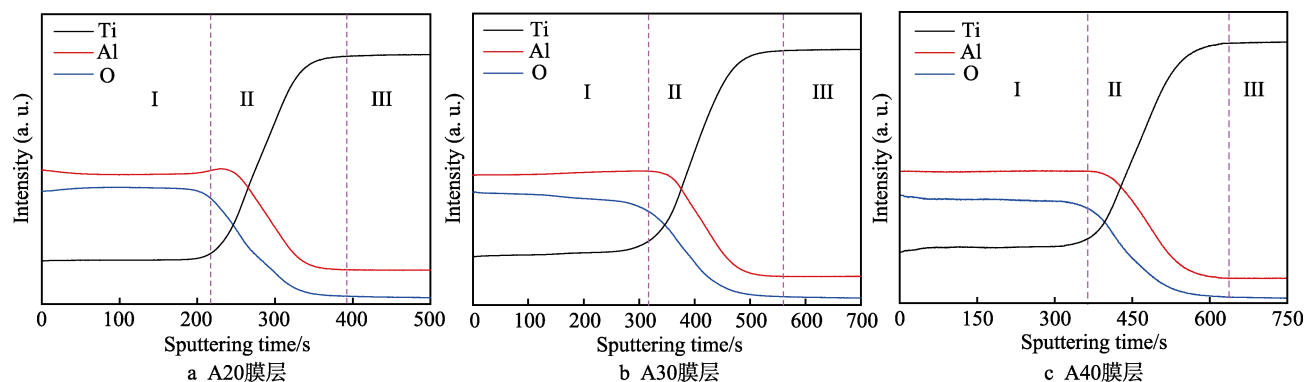


图5 不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜厚度方向上的元素分布

Fig.5 Cross-sectional elements distribution of MAO coatings in aluminate-based electrolytes with different concentrations

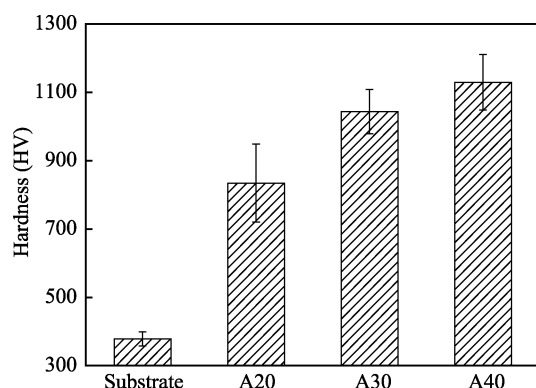


图6 基材和不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜的硬度

Fig.6 Hardness of substrate and MAO coatings in aluminate-based electrolytes with different concentrations

图7是微弧氧化膜的摩擦试验结果,表4列出了相应膜层的磨损率。A20、A30和A40膜层的极限载荷分别为11、12、15 N,此时A20和A30膜层的摩擦系数持续小幅降低,最终在稳定摩擦阶段都约为0.65。A40膜层的摩擦系数从初始的0.65左右降低至0.56左右,随后稳定,但其稳定阶段的摩擦系数曲线较前述A20和A30膜层的波动更大,幅度约为 $\pm 0.015$ (如图7a、7b和7c中的黑色曲线)。而当施加的载荷高于极限载荷时,A20膜层的摩擦系数曲线在短暂的大幅波动后出现陡变,表明膜层发生失效;A30和A40膜层的摩擦系数初期与各自极限载荷时的变化趋势一致,但波动较大,随后出现陡变,膜层发生失效(如图7a、7b和7c中的红色曲线)。A20膜层的磨痕(如图7d)呈典型的V形,深度大约为 $8\text{ }\mu\text{m}$ ,顶部宽约为1 mm,磨损率为 $8.18 \times 10^{-6}\text{ mm}/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。A30膜层的磨痕(如图7e)深约 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ ,底部呈平面状,宽约0.8 mm,顶部宽约1.3 mm,磨损率降至 $6.50 \times 10^{-6}\text{ mm}/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。A40膜层的磨痕(如图7f)深度仅 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右,宽约1.2 mm,磨痕内随机分布有尺寸不一的微凸起,磨损率仅为 $1.46 \times 10^{-6}\text{ mm}/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。总之,随着铝酸盐浓度的增大,膜层在相同滑动速率时的极限承载能力有所提升,在极限载荷条件下的磨痕愈发地浅而宽,磨损率大幅下降。

摩擦试验中,载荷对摩擦的影响一方面体现为摩擦过程中摩擦力的剪切作用,另一方面则体现为摩擦副接触区域的接触应力作用。前期研究工作表明,滑动干摩擦过程中,摩擦力的剪切作用是破坏微弧氧化膜的主要因素,且存在摩擦力破坏的临界值;摩擦力超过临界值,膜层耐磨寿命急剧缩短<sup>[9]</sup>。抛去微弧氧化膜的表面粗糙层后,避免了膜层表面(层)大量的微观起伏、不均匀孔隙和微裂纹等对摩擦过程的影响。因此,膜层内部结构的致密性和孔隙、微裂纹等缺陷,决定了其抵抗摩擦剪切作用的能力<sup>[28-29]</sup>,本文综合反映为不同硬度膜层的极限承载能力不同。

微弧氧化陶瓷膜与 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷球的对磨过程以磨粒磨损为主<sup>[9,18,29]</sup>。摩擦伊始,陶瓷球与膜层之间为点接触,接触应力极高,接触区域在高应力反复作用下,产生小片或小块碎屑剥落形成磨粒,这些磨粒中的一部分填充了接触区域的孔隙并被压实,促使摩擦进入稳定阶段,其余残留的磨粒则对膜层和陶瓷球同时起到破坏作用<sup>[18,30]</sup>。因此,摩擦过程中,随着磨粒填充了膜层的孔隙并被压实,摩擦系数曲线呈现出下降的趋势且趋于稳定。而膜层在极限载荷条件下的摩擦过程中,载荷直接影响了初始阶段接触应力的大小。A20和A30膜层的极限载荷较低且相近,此时二者的摩擦系数曲线变化规律相似,均持续小幅降至稳定水平;而A40膜层的极限载荷较高,此时较高的接触应力有利于促使摩擦过程快速进入稳定阶段,表现为摩擦系数曲线在短时内即可降至稳定水平。结合三组膜层的磨痕形貌(如图7d、7e和7f)来看,A20和A30膜层的磨痕内结构较均匀,而A40膜层的磨痕内则有分布不均匀的微凸起,因此A40膜层摩擦系数曲线在稳定摩擦阶段的波动较A20和A30膜层的略大<sup>[21]</sup>。而当摩擦过程中载荷超过膜层的极限承载能力时,摩擦力将超过临界值,膜层在高接触应力和高剪切力的作用下迅速失效,在摩擦系数曲线上表现为剧烈的波动和随后的陡变。

由于A20、A30和A40膜层的内部结构依次变致密,硬度也更高,在摩擦过程中,陶瓷球的球顶也更

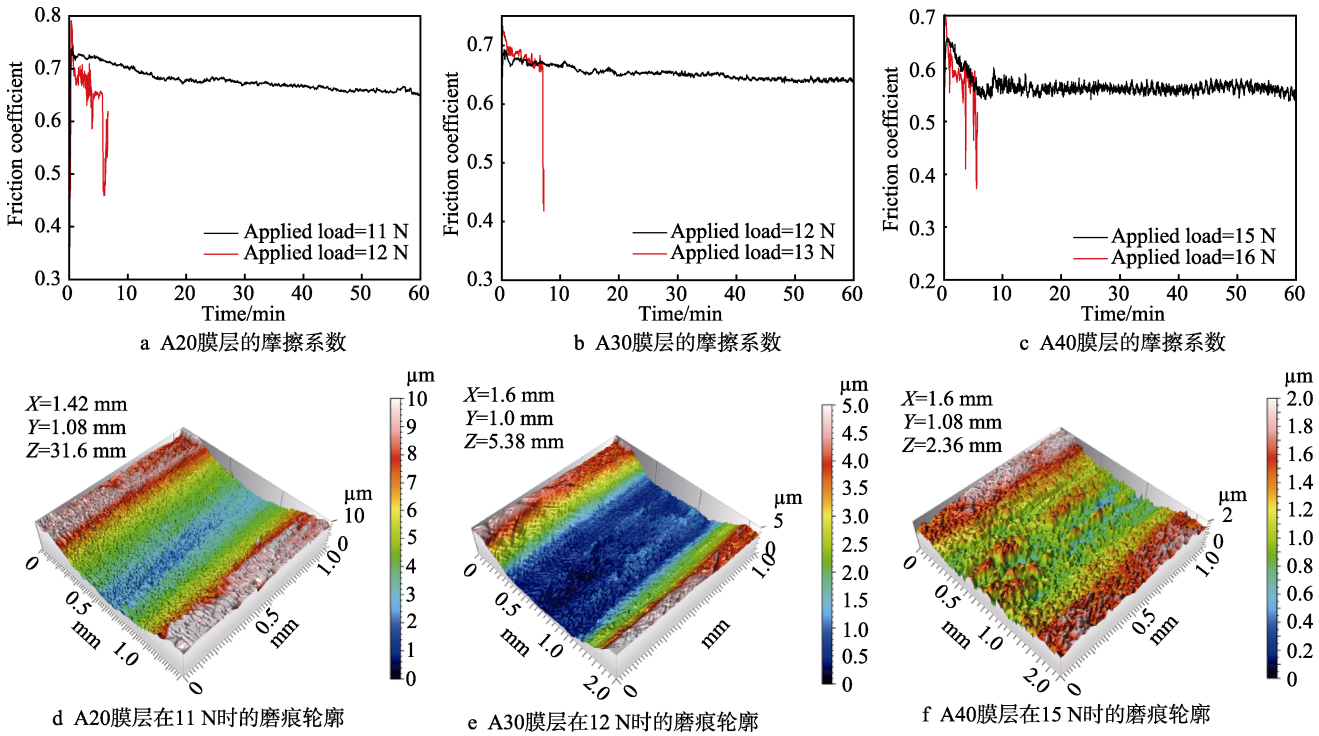


图 7 不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜的摩擦系数和磨痕轮廓  
Fig.7 Friction coefficient and wear scar profiles of MAO coatings in aluminate-based electrolytes with different concentrations

表 4 不同浓度铝酸盐电解液中微弧氧化膜  
在极限载荷下的磨损率  
Tab.4 Wear rate of MAO coatings in aluminate-based  
electrolytes with different concentrations  
under the limit load

Code	A20 (11 N)	A30 (12 N)	A40 (15 N)
Wear rate/ ( $\times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	11.15	8.12	1.46

容易被磨损形成平面；相应地，膜层磨痕在深度方向上的发展将会被抑制<sup>[21,31]</sup>。A20 膜层磨痕（如图 7d）的 V 形轮廓表明，膜层磨损远比陶瓷球严重，而陶瓷球近乎完好的外形与磨痕底部几乎一直是点接触，磨痕将在深度方向上快速扩展，导致磨损率迅速增大。A30 膜层磨痕（如图 7e）的平坦底部表明，陶瓷球的球顶被磨损形成一个平面，膜与球之间为面接触，致使磨痕深度较小，磨损率较低。A40 膜层磨痕（如图 7f）表明膜层几乎完好，而陶瓷球严重磨损，陶瓷球球顶被迅速磨平后，摩擦过程进入一个平衡阶段，所以磨损率非常小。

3 结论

- 1) 采用高浓度铝酸盐电解液在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了高硬度微弧氧化膜，其组成是  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  以及少量的金红石型  $\text{TiO}_2$ 。
- 2) 微弧氧化膜的硬度随铝酸盐浓度的增大而增大，最高可达 1140HV 左右，较 Ti6Al4V 基材有大幅

提升。

3) 高硬度微弧氧化膜具有优异的耐磨性和磨损寿命，增大膜层硬度可以有效抑制磨痕在深度方向上的发展，减小磨损率，显著提升膜层的耐磨性和磨损寿命。

参考文献：

[1] 周方明, 郭俊武, 张庆亚. 船用新材料的研究现状与发展[J]. 中外船舶科技, 2016(4): 7-11.  
ZHOU Fang-ming, GUO Jun-wu, ZHANG Qing-ya. Research status and development of new marine materials [J]. Shipbuilding science and technology, 2016(4): 7-11.

[2] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280-292.  
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, et al. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(2): 280-292.

[3] 于振涛, 余森, 程军, 等. 新型医用钛合金材料的研发和应用现状[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1238-1264.  
YU Zhen-tao, YU Sen, CHENG Jun, et al. Development and application of novel biomedical titanium alloy materials[J]. Acta metallurgica sinica, 2017, 53(10): 1238-1264.

[4] NIINOMI M, NAKAI M, HIEDA J. Development of new metallic alloys for biomedical applications[J]. Acta biomaterialia, 2012, 8(11): 3888-3903.

[5] 李青彪, 杨文斌, 王道爱, 等. 钛合金表面耐磨润滑微弧氧化膜的研究进展[J]. 材料保护, 2017, 50(8): 63-67.  
LI Qing-biao, YANG Wen-bin, WANG Dao-ai, et al. Recent advances of wear resistant and lubricating micro-arc oxidation coatings on titanium alloys[J]. Materials protec-

- tion, 2017, 50(8): 63-67.
- [6] CHENG J, LI F, ZHU S, et al. Electrochemical corrosion and tribological evaluation of TiAl alloy for marine application[J]. Tribology international, 2017, 115: 483-492.
  - [7] 付颖, 张艳, 包星宇, 等. 钛合金表面耐磨涂层研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(2): 117-123.  
FU Ying, ZHANG Yan, BAO Xing-yu, et al. Research progress on wear-resistant coatings for Ti-alloy[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2018, 38(2): 117-123.
  - [8] 冯秋元, 张永强, 史文, 等. 钛合金表面改性技术及涂层制备研究[J]. 科技创新与应用, 2017(23): 8-10.  
FENG Qiu-yuan, ZHANG Yong-qiang, SHI Wen, et al. Study on surface modification technology and coating preparation of titanium alloy[J]. Technology innovation and application, 2017(23): 8-10.
  - [9] 刘百幸, 彭振军, 梁军. TC4 合金微弧氧化膜的摩擦磨损性能及其失效机理研究[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(1): 53-59.  
LIU Bai-xing, PENG Zhen-jun, LIANG Jun. Investigation of friction and wear performance and failure mechanism of PEO coating on TC4 alloy[J]. Tribology, 2019, 39(1): 53-59.
  - [10] SHARIFI H, ALIOFKHAZRAEI M, DARBAND G B, et al. Tribological properties of PEO nanocomposite coatings on titanium formed in electrolyte containing ketoconazole[J]. Tribology international, 2016, 102: 463-471.
  - [11] WHEELER J M, COLLIER C A, PAILLARD J M, et al. Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti-6Al-4V[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204(21): 3399-3409.
  - [12] 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 & coatings technology, 2000, 130(2): 195-206.
  - [13] ARASH F A, KESHAVARZ M K, MARYAM M, et al. Plasma electrolytic oxidation(PEO) process on commercially pure Ti surface: Effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2018, 49(10): 4966-4979.
  - [14] LI Q, YANG W, LIU C, et al. Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes[J]. Surface & coatings technology, 2017, 316: 162-170.
  - [15] MU M, ZHOU X, XIAO Q, et al. Preparation and tribological properties of self-lubricating  $\text{TiO}_2$ /graphite composite coating on Ti6Al4V alloy[J]. Applied surface science, 2012, 258(22): 8570-8576.
  - [16] ADELEKE S A, BUSHROA A R, SOPYAN I. Characteristic features of plasma electrolytic treated layers in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution[J]. Procedia engineering, 2017, 184: 732-736.
  - [17] SHOKOUHFAR M, DEGHANIAN C, MONTAZERI M, et al. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II[J]. Applied surface science, 2012, 258(7): 2416-2423.
  - [18] ALIASGHARI S, SKELDON P, THOMPSON G E. Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings[J]. Applied surface science, 2014, 316: 463-476.
  - [19] 彭昭美, 程英亮, 李颖, 等. Ti-6Al-4V 合金在铝酸盐溶液中的等离子体电解氧化和膜层性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 133-142.  
PENG Zhao-mei, CHENG Ying-liang, LI Ying, et al. Plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V alloy in aluminate electrolyte and properties of coatings[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(1): 133-142.
  - [20] XUE W, WANG C, CHEN R, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution[J]. Materials letters, 2002, 52(6): 435-441.
  - [21] QIN Y, XIONG D, LI J, et al. Compositions and tribological properties of PEO coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Surface engineering, 2017, 33(12): 895-902.
  - [22] TEKIN K C, MALAYOGLU U, SHRESTHA S. Tribological behaviour of plasma electrolytic oxide coatings on Ti6Al4V and cp-Ti alloys[J]. Surface engineering, 2016, 32(6): 435-442.
  - [23] 王宏元, 朱瑞富, 王志刚, 等. 纯钛微弧氧化阳极工艺过程模型的建立及实验研究[J]. 材料工程, 2012(7): 34-38.  
WANG Hong-yuan, ZHU Rui-fu, WANG Zhi-gang, et al. Research on a theoretical model of anode in pure titanium microarc oxidation process[J]. Journal of materials engineering, 2012(7): 34-38.
  - [24] YEROKHIN A L, LYUBIMOV V V, ASHITKOV R V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys[J]. Ceramics international, 1998, 24(1): 1-6.
  - [25] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O, et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process[J]. Journal of physics D: applied physics, 2010, 43(10): 105203-105216.
  - [26] 陈宏, 郝建民, 冯忠绪. 微弧氧化机理及电击穿模型[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2008(5): 116-119.  
CHEN Hong, HAO Jian-min, FENG Zhong-xu. Micro-arc oxidation mechanism and electrical discharge model [J]. Journal of Chang'an University(natural science edition), 2008(5): 116-119.
  - [27] MOHEDANO M, SERDECHNOVA M, STARYKEVICH M, et al. Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth[J]. Materials and design, 2017, 120: 20-30.
  - [28] 刘欢欢, 王帅星, 刘小辉, 等.  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  合金微弧氧化电解液优化及耐磨性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 85-91.  
LIU Huan-huan, WANG Shuai-xing, LIU Xiao-hui, et al. Optimization of micro-arc oxidation electrolyte for  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy and wear resistance of coatings[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 85-91.
  - [29] 魏国栋, 曹晓明, 马瑞娜, 等. 纳米 BN 对 1060 铝微弧氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 40-46.  
WEI Guo-dong, CAO Xiao-ming, MA Rui-na, et al. Effect of nano BN additive on performance of micro-arc oxide film formed on 1060 aluminum[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 40-46.
  - [30] 王亚明, 蒋百灵, 雷廷权, 等. Ti6Al4V 表面微弧氧化陶瓷涂层的结构和摩擦学特性[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(5): 371-375.  
WANG Ya-ming, JIANG Bai-ling, LEI Ting-quan, et al. Microstructure and tribological properties of microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy in  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  system aqueous solution[J]. Tribology, 2003, 23(5): 371-375.
  - [31] CESCHINI L, LANZONI E, MARTINI C, et al. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating[J]. Wear, 2008, 264(1): 86-95.