

# 铝酸盐溶液对 TiAl 合金微弧氧化膜 生长和膜层特性的影响

李夕金<sup>1</sup>, 薛文斌<sup>2</sup>

(1.河南大学 物理与电子学院, 河南 开封 475004;  
2.北京师范大学 核科学与技术学院, 北京 100875)

**摘 要:** 目的 改善 TiAl 合金表面结构, 提高其力学性能。方法 利用微弧氧化 (MAO) 方法, 在  $\text{NaAlO}_2$  电解液中制备了 TiAl 合金表面的陶瓷膜, 分析微弧氧化过程中不同阶段的膜层生长特点, 并研究铝酸盐溶液对微弧氧化膜生长速率的影响。通过硬度测试和显微划痕测试方法, 评价膜层对基体硬度的影响和膜/基结合力的变化。利用扫描电子显微镜 (SEM) 分析不同厚度膜层的结构, 结合能谱仪 (EDS) 分析膜层中元素的分布变化。使用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析膜层相结构的变化。结果 铝酸盐溶液中微弧氧化膜的厚度随着微弧氧化时间增加, 可以达到 57  $\mu\text{m}$ 。微弧氧化过程分为明火花和暗火花生长两个阶段: 前 30 min 是明火花生长阶段, 生长速率可达 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ; 后续时间为暗火花生长阶段, 生长速率约为 0.23  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。膜层包括致密内层和疏松外层。致密层中孔隙较少, Al、Ti 含量较低; 外层有较大的孔隙, Al 含量较高, Ti 含量较低。扫描电子显微镜结果显示, 膜的内层与基体结合良好。显微划痕实验测得膜/基结合力达到 45 N。陶瓷膜的相成分是 Rutile- $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , 且随着膜层变厚,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的相对含量上升。陶瓷膜的显微硬度随着膜厚度的增加而增加, 120 min 膜的显微硬度值可达 1450 HV, 是基体硬度的 3 倍多。结论 在  $\text{NaAlO}_2$  中对 TiAl 合金进行微弧氧化处理, 可以制备 55  $\mu\text{m}$  的陶瓷层。该膜层与基体间有优异的结合力, 可以有效改善基体的表面结构, 提高材料的硬度, 改善其耐磨性能。

**关键词:** TiAl 合金; 微弧氧化; 液相等离子沉积; 铝酸盐溶液; 结构; 硬度

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0097-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.010

## Effect of Aluminate Electrolyte on Growth and Properties of Micro-arc Oxidation Coating on TiAl Alloy

LI Xi-jin<sup>1</sup>, XUE Wen-bin<sup>2</sup>

(1.School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China;  
2.School of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the surface structure and mechanical properties of TiAl alloy. Micro-arc oxidation (MAO) method was used to fabricate ceramic coating on TiAl alloy in  $\text{NaAlO}_2$  electrolyte. The growth properties of coating

收稿日期: 2019-03-29; 修订日期: 2019-06-25

Received: 2019-03-29; Revised: 2019-06-25

基金项目: 河南省科技发展规划项目 (162300410067)

Fund: Henan Science and Technology Development Plan Project (162300410067)

作者简介: 李夕金 (1968—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为微弧氧化。

Biography: LI Xi-jin (1968—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: micro arc oxidation.

通讯作者: 薛文斌 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为微弧氧化。邮箱: xuewb@bnu.edu.cn

Corresponding author: XUE Wen-bin (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: micro arc oxidation. E-mail: xuewb@bnu.edu.cn

were analyzed at different stages during MAO, and the effect of aluminate solution on the growth rate of MAO coating was studied. Micro-hardness test and micro-scratch test were used to evaluate the effect of coating on substrate hardness and the change in binding force of coating/substrate. The structure of the coating with different thickness was studied by scanning electron microscope (SEM), and elements distribution in the coating was analyzed by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The energy dispersive X-ray detector (XRD) was adopted to investigate the change in the phase structure of coatings. The thickness of the coating increased with the prolongation of MAO time in aluminate solution, and finally reached 57  $\mu\text{m}$ . MAO process was divided into two stages, namely the initial bright-spark stage with a growth rate of 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ , and the followed dark-spark stage with a growth rate of 0.23  $\mu\text{m}/\text{min}$ . The coating included two distinct layers, namely the condensed inner layer and the loose outer layer. The condensed layer had fewer pores and lower concentration of Al and Ti, while the outer layer had larger porosity and higher content of Al and lower content of Ti. From SEM results, the inner layer was bound to the substrate well. The binding force of coating/substrate was about 45 N when measured by the micro-scratch test. The phase components of the coatings were Rutile-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, and the ratio Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>/Rutile-TiO<sub>2</sub> of increased with the increase of coating thickness. The micro-hardness of MAO coating increased with the increase of coating thickness, and a hardness of 1450HV was measured on the coating after 120 min, which was more than three times of that on substrate. 55  $\mu\text{m}$  ceramic coating can be prepared through MAO on TiAl alloy in NaAlO<sub>2</sub>. The coating has excellent binding force to the substrate, which can improve the surface structure of substrate, improve the hardness of materials and increase the wear resistance.

**KEY WORDS:** TiAl alloy; micro-arc oxidation; plasma electrolysis oxidation; aluminate electrolyte; structure, hardness

TiAl 作为轻质高温结构材料, 由于比强度高, 其在航空航天领域的应用得到越来越多的关注<sup>[1-5]</sup>, 但是 TiAl 合金的抗高温氧化性能不足, 室温脆性及耐磨性差, 影响了其进一步应用<sup>[6-7]</sup>。研究发现, 合金表面脆性层的形成是导致其室温塑形降低的直接原因<sup>[8]</sup>。对 TiAl 合金进行表面改性, 能够有效地改善其性能。

微弧氧化 (MAO) 是一种对 Al、Mg、Ti 等金属进行表面处理的有效技术, 通过 MAO 得到的氧化层具有优良的耐磨性和抗氧化性能。目前的工作主要集中在 Al、Mg 及 Ti 合金表面的微弧氧化处理的机理分析及应用研究等方面<sup>[9-16]</sup>。研究发现, 对上述合金进行微弧氧化处理能够有效提高基体的硬度、耐磨性、耐腐蚀性以及生物相容性等。TiAl 合金虽然是一种有着极大应用潜力的材料, 但在微弧氧化方面进行的相关研究很少, 且已有的研究主要在硅酸盐溶液中进行<sup>[17]</sup>。研究发现, 将 TiAl 合金在硅酸盐溶液进行微弧氧化处理, 能够有效地改善合金的性能。其中, 硅酸盐溶液中的 Si 参与成膜过程, 能够有效改善膜层的结构和性能。选用不同的电解液和使用适当的元素参与微弧氧化的成膜过程, 有望改善膜层的性能。Al 的氧化物具有很好的硬度和高温稳定性<sup>[18]</sup>, 采取适当的方法, 增加微弧氧化膜中 Al 的含量, 会进一步改善微弧氧化膜的结构和性能。利用铝酸盐为主要成分的电解液进行微弧氧化处理, 能使 Al 粒子在微弧放电微区中参与成膜过程, 可以提高膜层中铝的含量, 进而改善 TiAl 合金的表面结构和性能。

本研究以 NaAlO<sub>2</sub> 为主盐, 在铝酸盐电解液中进行 TiAl 合金表面微弧氧化膜的制备, 研究了铝酸盐溶液中 TiAl 合金微弧氧化膜的生长规律。利用物相

分析、元素分布及扫描电镜等方法, 研究铝酸盐溶液对膜结构的影响, 并分析了微弧氧化膜的硬度和膜/基结合力随处理时间的变化情况。

## 1 实验

TiAl 合金经线切割得到的样品尺寸为 30 mm×10 mm×1 mm。样品经 600#砂纸研磨并抛光处理后, 用去离子水和无水乙醇超声清洗。微弧电源的频率固定为 50 Hz, 阴极电流/阳极电流比值保持在 1:1 左右。微弧氧化过程采用恒压模式, 正向电压 520 V, 负向电压 160 V, 电解液为 10 g/L 的 NaAlO<sub>2</sub> 溶液。将 TiAl 合金样品在 NaAlO<sub>2</sub> 溶液中进行微弧氧化处理, 最长实验时间为 120 min, 此时可见火花完全消失, 电流密度值明显下降, 接近 0。

使用无损测厚仪 (DWH-A 型) 测量膜层的厚度。测厚仪的测量范围为 0~500  $\mu\text{m}$ , 精度±10%, 分辨率为 1  $\mu\text{m}$ , 测量时探头选点位置远离样品边缘 3 mm 以上。为了提高测量的精度, 减小误差, 实验中在膜的两面随机取 10 个点进行测量, 以平均值作为最终的测量结果。样品的表面形貌由 JSM-4800 (Hitachi High-Technologies Corporation, Japan) FESEM 观察得到; 用所配备的 Energy Dispersive X-ray Detextor (EDX) 对所制备陶瓷膜进行成分分析。样品的物相分析由 X' Pert PRO MPD X 射线衍射仪 (XRD) 得到。X 射线源  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ 。使用维氏显微硬度计 (1000 HV) 测量膜的硬度分布。陶瓷膜与基体的结合力通过 WS-97 薄膜附着力划痕试验机 (中科院兰州化学物理研究所) 测得, 压头直径 200  $\mu\text{m}$ , 最大载荷为 100 N, 加载速度 10~100 N/min。

2 结果及分析

2.1 膜层生长规律

实验发现  $\text{NaAlO}_2$  溶液中得到的氧化膜厚度小于在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液中得到的氧化膜厚度<sup>[17]</sup>，生长曲线见图 1a。将厚度曲线拟合后发现，其生长曲线满足对数生长规律，没有明显的分段曲线。这一点与 TiAl 系合金在  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液中的生长过程有明显的分阶段生长不同<sup>[17]</sup>。

微弧氧化膜的生长过程分为明亮火花阶段和暗火花阶段。各个阶段的生长时间、厚度、速率等数据见表 1。由图 1 和表 1 的数据可以看出，微弧氧化过程中亮火花生长时间约是 30 min，氧化膜的厚度约 30  $\mu\text{m}$  左右，生长速度约为 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ；暗火花生长时

间为 90 min，生长速率约为 0.23  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。微弧氧化膜的厚度约为 57  $\mu\text{m}$ 。

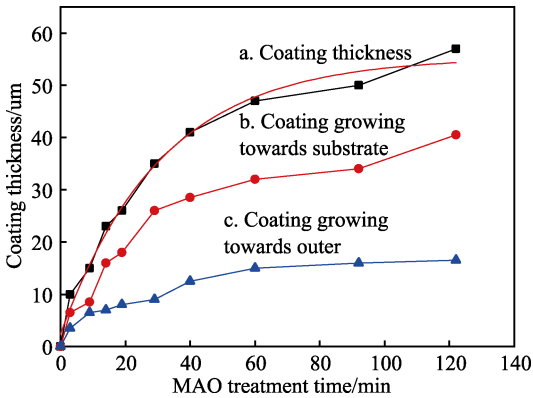


图 1 TiAl 合金在  $\text{NaAlO}_2$  溶液中的生长曲线  
Fig.1 Growth curves of TiAl coating on TiAl alloy in  $\text{NaAlO}_2$  electrolyte

表 1 TiAl 微弧氧化膜在  $\text{NaAlO}_2$  溶液中不同阶段的生长数据  
Tab.1 Growth data of MAO coating of TiAl in  $\text{NaAlO}_2$  solution at different stage

Dark spark growth						Total thickness/ $\mu\text{m}$
Growth rate /( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Growth time/min	Thickness/ $\mu\text{m}$	Growth rate /( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Growth time/min	Thickness/ $\mu\text{m}$	
1.2	29	35	0.23	95	22	55

为分析膜层生长规律，将微弧氧化膜分为两部分。膜层的总厚度由涡流测厚仪测得，样品的厚度由螺旋测微仪得到。以微弧氧化处理前的表面为基准，超过原表面厚度的膜层为向外生长部分；其余为膜层向内生长部分。观察图 1b、c，在微弧氧化膜的生长过程中，膜的向外生长和向内生长同时进行。其向外生长和向内生长的曲线分别满足对数生长规律；但向外生长的速率大于向内生长的速率。氧化膜的主要组成部分是由向外生长的膜层形成的，最终形成的微弧氧化膜中，向外生长部分与向内生长部分的比值是 2.5 : 1。

2.2 微弧氧化膜的粗糙度随厚度的变化

微弧氧化膜的表面粗糙度由表面粗糙度仪测量得到。在 TiAl 合金表面分别制备了厚度为 10、20、30、55  $\mu\text{m}$  的 MAO 膜，其表面粗糙度值由图 2 所示。粗糙度随着膜厚的增加，出现先下降后上升的趋势。10  $\mu\text{m}$  MAO 膜的粗糙度为 2.65  $\mu\text{m}$ ；当膜层厚度增加到 20  $\mu\text{m}$ ，粗糙度下降到 1.6  $\mu\text{m}$ ；随着膜层的继续增加，粗糙度逐渐上升，厚度为 55  $\mu\text{m}$  时，膜层的表面粗糙度为 4.5  $\mu\text{m}$ 。

铝酸盐中形成的氧化膜主要是铝的氧化物，放电过程中火花较小，颗粒物的直径较小，形成的氧化膜的粗糙度低于相应时间在硅酸盐溶液中形成的氧化膜<sup>[17]</sup>。影响微弧氧化膜粗糙度的因素主要有两方面：火花放电的剧烈程度和碱性电解液（本实验电解液的 pH 值大于 11）对膜层的溶解作用。剧烈的微弧放电

使粗糙度增加，而强碱性电解液的溶解作用使粗糙度降低。在微弧氧化的起始阶段，从微弧氧化放电通道喷出的熔融物在遇到电解液后，在样品表面凝固形成颗粒，使表面具有一定的粗糙度。微弧氧化的前期，微弧放电的火花变化不大，碱性电解液逐渐溶解表面颗粒物，使粗糙度随时间的增加而下降。随着氧化时间继续增加，微弧氧化的火花逐渐变大，冷凝形成的氧化物颗粒变大，使氧化膜的粗糙度逐渐上升。到氧化后期，氧化膜变厚，膜的击穿变得很困难，开始在样品表面出现大火花，形成大的颗粒物，氧化膜的粗糙度增加较快。因此在微弧氧化过程中，存在最佳氧化时间，超过这一最大氧化时间，氧化膜的厚度增加不明显，但会导致表面粗糙度增加，膜的质量有所下降。

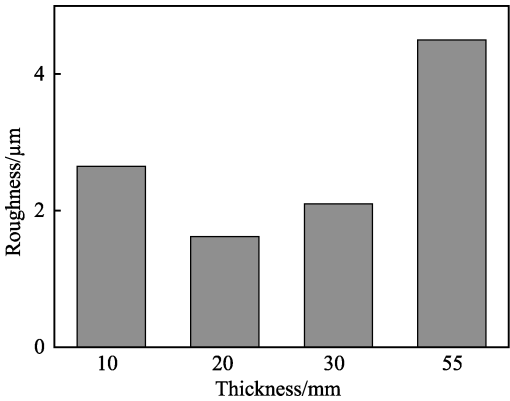


图 2 TiAl 微弧氧化膜表面粗糙度随着厚度的变化  
Fig.2 Roughness of MAO coating on TiAl alloy with different coating thickness

### 2.3 微弧氧化膜表面形貌及横截面结构

对不同生长阶段的样品表面进行 SEM 形貌分析, 得到膜层在不同阶段的形貌和结构变化。当微弧氧化时间为 30 min 时, 明火花放电刚刚结束, 其表面形貌如图 3a 所示。可以看到, 样品表面平整, 呈现明显的熔融态, 样品表面的小孔是微弧放电过程中放电通道的位置, 孔的直径约为 10  $\mu\text{m}$ 。微弧氧化 60 min 时, 为暗火花放电阶段, 表面形貌由图 3b 所示, 表面的放电通道数目明显减少, 说明在暗火花放电阶段, 放电通道减少。本阶段的成膜过程对明火花阶段的放电通道起到了填补作用。与硅酸盐中微弧氧化膜不同<sup>[17]</sup>, 铝酸盐微弧氧化膜表面平整, 放电孔周围没有喷出物颗粒存在, 膜表面的粗糙度较小, 如图 2 所示。

在铝酸盐溶液中, TiAl 合金微弧氧化膜的横截面结构如图 4 所示。经过 30、60、120 min 微弧氧化处理得到的膜横截面的结构不同。30 min 的微弧氧化膜

的膜层完整, 厚度约为 20  $\mu\text{m}$ , 由明显的两层组成——致密的内层和疏松的外层。内层没有明显的孔, 厚度约 10  $\mu\text{m}$ ; 其余部分为外层, 存在有较大的孔, 孔的直径约 5  $\mu\text{m}$ 。60 min 和 120 min 膜的内外层之间明显开裂, 图中右侧部分明显展现了这种开裂。外层膜的开裂是由于制备 SEM 样品横截面时, 需要对样品进行树脂镶嵌处理。30 min 的膜由于膜层较薄, 膜的内外层之间没有破裂。对于 60 min 和 120 min 膜, 树脂与膜层的结合力超过了陶瓷膜的外层与内层间的结合力, 造成膜在外层/内层界面处断裂。60 min 和 120 min 膜的剩余膜层厚度分别为 30  $\mu\text{m}$  和 50  $\mu\text{m}$ 。对于 120 min 膜, 利用测厚仪测量得到的厚度为 57  $\mu\text{m}$ , 因此外层的厚度约为 7  $\mu\text{m}$ , 与 30 min 膜的外层厚度基本相同。由图 4 中放大到 10 000 倍的界面形貌还可以看出, 不同厚度的膜的内层与基体之间都形成了良好的结合。

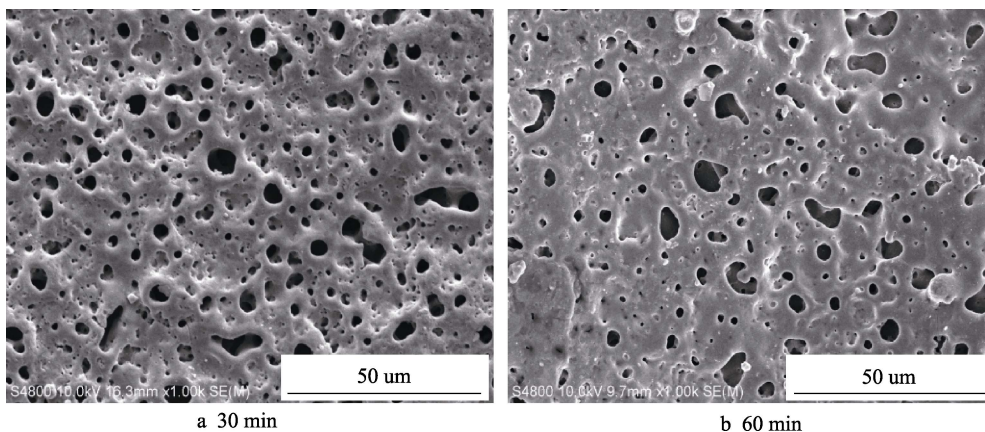


图 3 TiAl 合金在铝酸盐溶液中不同时间的微弧氧化膜的表面形貌  
Fig.3 Morphologies of MAO coating on TiAl alloy in aluminate solution at different time

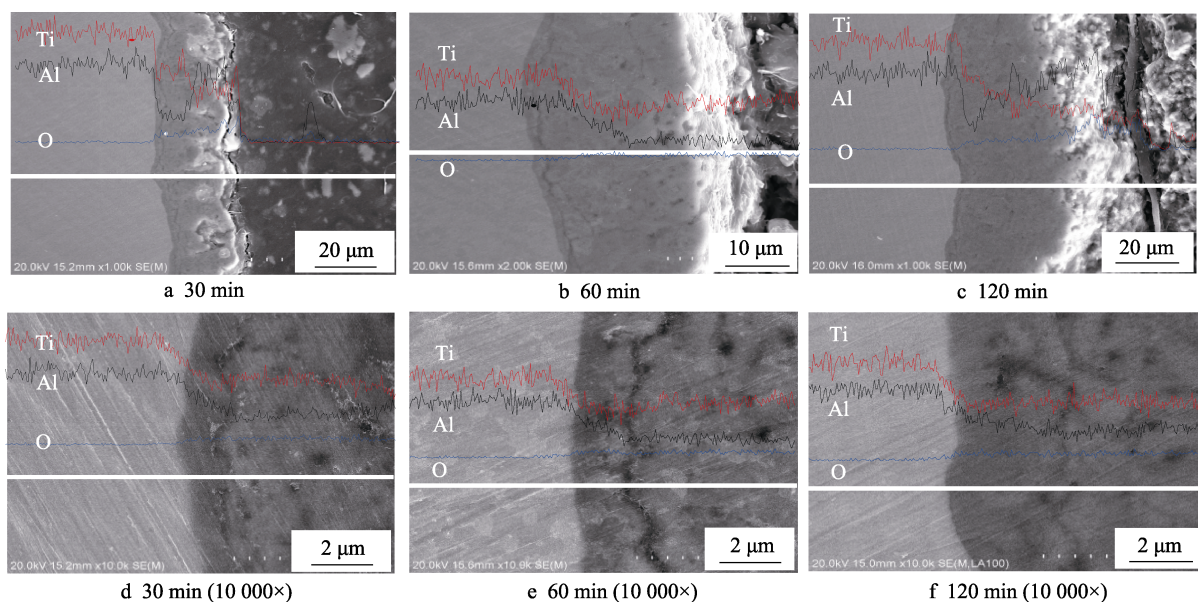


图 4 TiAl 合金在铝酸盐溶液中不同时间的微弧氧化膜的结构和元素分布  
Fig.4 Structure and elements distribution of MAO coatings on TiAl alloy in aluminate solution at different time

沿着 30 min 膜的横截面图中的白色线条对膜层进行 EDX 线扫描分析, 结果示于图 4a、d 中。可以看到, Ti、Al 两种元素在膜中出现分层现象, 内层中 Al 的含量低于外层, 而 Ti 的含量高于外层。Ti、Al 两种元素的分层分别对应于膜的内层和外层。外层中高含量的 Al 主要来源于电解液中铝酸根离子的分解。由膜/基界面过渡区域中元素 Ti、Al 的分布曲线可以得到, 过渡区域宽度约为  $2\text{ }\mu\text{m}$ 。由于 EDX 束斑的直径是  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右, 考虑束斑的边缘效应,  $2\text{ }\mu\text{m}$  元素的过渡区表明过渡区的元素分布线尖锐清晰。结合 SEM 截面图, 可以看出膜/基之间存在着清晰的分界线。60 min 和 120 min 膜的 EDX 分析可以看出, 剩余膜层内部元素分布均匀, 表明没有开裂的部分是基体氧化形成的致密层。开裂的外层由于抛光过程使其明显损耗, 仅有少量的膜层元素被测量到。MAO 膜的外层, 主要是由来自电解液中的铝酸根离子分解形成的高含 Al 层。该层随着厚度增加, 在成膜过程中的热应力作用下, 容易断裂, 且断裂处应力集中, 容易成为氧化膜的开裂诱因。此外, 电解液对疏松层有强烈的溶解作用。热应力和电解液溶解两方面的共同作用, 使外膜的厚度增加缓慢, 在铝酸盐溶液中得到的膜的总厚度较小。因此通过延长制备时间, 可以增加膜的厚度, 但是膜的厚度过大, 容易导致膜的损坏, 得到的氧化膜质量不好。

## 2.4 微弧氧化膜的物相结构

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对 30 min 和 60 min 的微弧氧化膜的物相进行分析, 结果如图 5 所示。30 min 膜的基体峰已经消失, 表明此时形成的膜比较致密。30 min 和 60 min 两种氧化膜主要由  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  和 Rutile- $\text{TiO}_2$  组成。利用两者衍射最强峰 ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$   $26.45^\circ$ 、R- $\text{TiO}_2$   $27.35^\circ$ ) 的相对强度进行拟合计算, 可以得到二者相对比例随时间的变化。30 min 时, 膜中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  约占 87%; 60 min 时, 膜中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  上升到约 93%。可见, 随着微弧氧化处理时间的增加,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的相对含量有所上升。

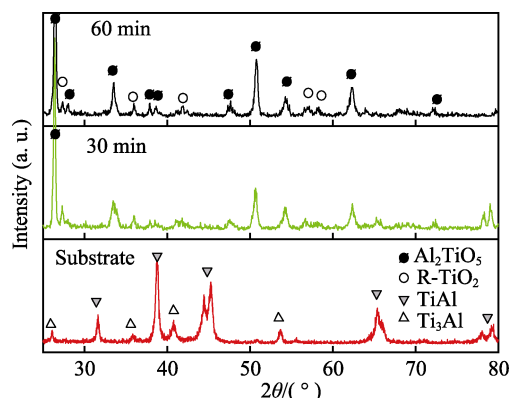


图 5 TiAl 合金在铝酸盐溶液中微弧氧化膜的物相结构  
Fig.5 Phase patterns of micro-arc oxidation coating on TiAl alloy in aluminate solution

## 2.5 微弧氧化膜的显微硬度

测量了制备时间分别为 30、60、120 min 的氧化膜的显微硬度, 见图 6。硬度变化在不同厚度膜中有相同趋势, 即从距离膜/基体界面的位置向外逐渐增加, 出现一个峰值后, 开始下降。随着陶瓷膜厚度的增加, 平均硬度值和硬度峰值都增加, 并向远离界面方向轻微移动。120 min 氧化膜的硬度峰值达到 1450 HV, 是基体硬度值 450 HV 的 3 倍多。30 min 的陶瓷膜的硬度过峰值后, 有一个明显的下降区域。观察图 4 的元素分布曲线, 在这一区域不同元素含量变化明显, 这是内层和外层的分界层, 开始有大的孔洞出现, 导致膜的硬度迅速下降。随后膜的硬度上升则是由于硬度计的压头打在了外层中没有孔洞的地方。60 min 和 120 min 的膜层中过了硬度峰值以后, 硬度变化平稳, 这是由于此处都是致密层, 其孔洞较少, 因此硬度没有明显的下降。

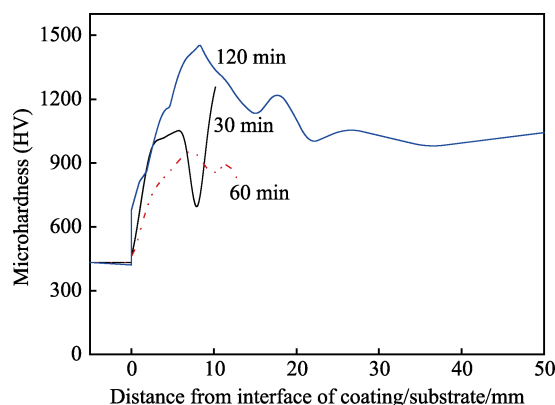


图 6 膜的硬度随着距离膜基界面厚度的变化  
Fig.6 Change in microhardness of coating along with the thickness from the coating substrate interface

影响膜硬度的因素主要有 2 个——膜的孔隙率和组成成分。一方面, 随着膜的生长, 致密层不断加厚, 同时放电通道减少, 使致密层中的孔隙变少, 致密度上升, 导致新生成的膜的硬度上升<sup>[18]</sup>。另一方面, 随着致密层的变厚, 放电过程中产生的热量, 使远离电解液的致密层中的氧化物由无定形相向晶态转变; 此外, 超硬的 R- $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  含量的增加, 也使氧化膜的硬度峰值上升。在氧化膜/基体交界处, 不同氧化时间的氧化膜的硬度值变化不大, 这表明在不同氧化时间时, 界面处微弧放电的状态基本相同, 不同处理时间对基体的影响不大。可知微弧氧化处理在改善样品表面结构的同时, 还能够较好地保持基体原有的优良性能。

## 2.6 微弧氧化膜的膜/基结合性能分析

利用显微划痕实验对 TiAl 合金在铝酸盐溶液中微弧氧化处理后的样品进行膜/基体的结合性能测试。实验最大压力 80 N, 加载速度 25 N/min, 加载

长度 4 mm/min。图 7 是测量过程中的超声信号结果。30 min 和 60 min 陶瓷膜得到的超声信号都由两部分组成：随着压力增加，开始出现的是个别零散的超声信号；过一段时间后出现连续的超声信号。两种膜中

信号初次出现的压力都在 30 N 附近。初次出现的信号表明，在压头作用下，膜的外部疏松层开始破裂。由于膜的多孔性和不均匀性，开裂的区域也不均匀，因此超声信号断续出现。

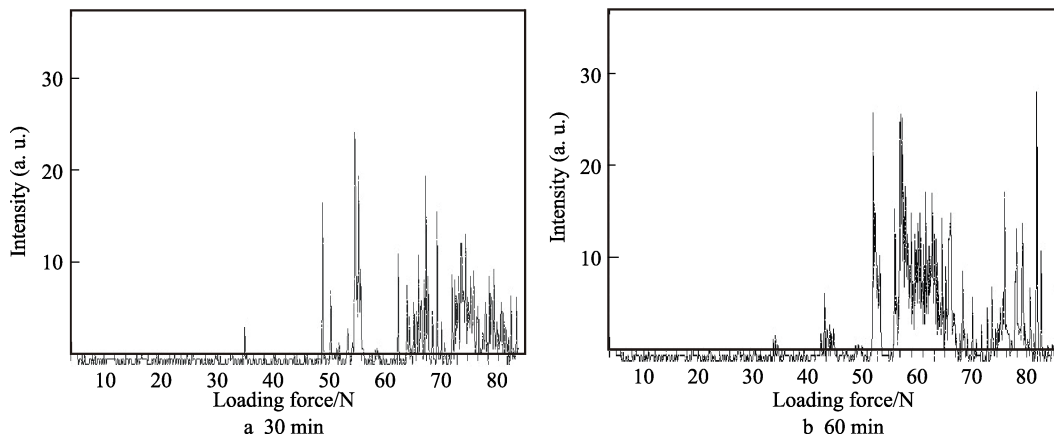


图 7 TiAl 在铝酸盐溶液中不同时间的微弧氧化膜的划痕测试超声曲线

Fig.7 Scratch test ultrasound curve of tial microarc oxidation film in aluminate solution at different Time

为了找出氧化膜从 TiAl 基体表面开裂时的压力，需要确定膜/基界面开裂的时刻。为此，利用扫描电镜观察划痕表面形貌（图 8）。图中划痕的移动方向是从右向左。可以看出，两条划痕曲线的前半部分没

有开裂。初始开裂位置都出现在划痕的后半段。由于实验中施加的最大压力为 80 N，初始开裂对应压力大于 40 N 的位置。对比表面形貌图和超声信号，可以判断连续超声信号的出现表征了膜从基体的开裂。

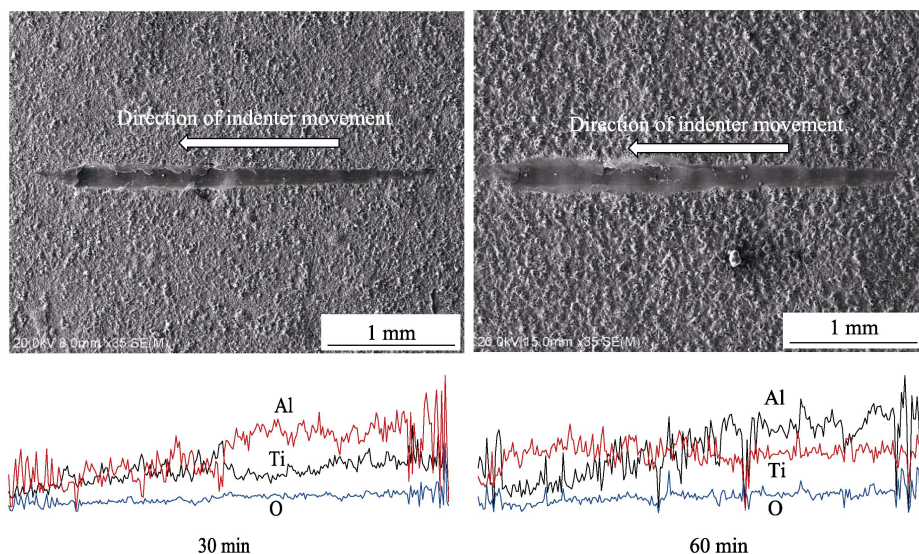


图 8 微弧氧化不同时间陶瓷膜的表面划痕形貌及划痕内元素分布

Fig.8 Morphologies of the scratches on MAO coating at different time and the corresponding elements distribution along the scratches

为了进一步表征膜的破裂情况，沿着膜划痕的中间线对划痕表面的元素成分作 EDS 线分析。数据显示，表面主要是铝的氧化物，起始阶段的划痕中 Al 含量很高，表明陶瓷膜没有脱落。后半部分膜中 Al 元素的分布发生突变，且有起伏，表明膜层已经开裂剥落。将元素成分发生突变的位置与 SEM 图像进行比较，可以发现，二者有较好的对应关系。因此可以认为，微弧氧化 30 min 和 60 min 的陶瓷膜的膜基结合力都大于 45 N。铝酸盐溶液中得到的 TiAl 合金微

弧氧化膜与基体间有良好的结合力。

### 3 结论

1) 使用铝酸盐溶液，利用微弧氧化方法在 TiAl 合金表面制备厚度可达 57  $\mu\text{m}$  的陶瓷膜，陶瓷膜的厚度随着时间增加而增加。

2) 铝酸盐溶液中 TiAl 合金微弧氧化生长过程分为明火花生长和暗火花生长两个阶段。明火花生长阶

段的生长速率可达  $1\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ , 暗火花生长阶段生长速率约  $0.23\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 。

3) 表面粗糙度随着微弧氧化时间的增加而变大。膜层分为致密层和疏松层, 致密层中孔隙较少, 疏松层有较大的孔隙, 各层都由 Rutile- $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的物相组成。随着膜层变厚,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  的相对含量上升。

4) 陶瓷膜的显微硬度随着处理时间增加而增大, 120 min 膜的显微硬度值可达 1450HV, 是基体硬度的 3 倍多。显微划痕实验测得膜/基结合力大于 45 N, 膜与基体间有良好的结合力。

#### 参考文献:

- [1] CHENG Fang, LIN Jun-pin, LIANG Yong-feng. Friction and wear properties of a high Nb-containing TiAl alloy against WC-8Co,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and GCr15 in an unlubricated contact[J]. *Intermetallics*, 2019, 106: 7-12.
- [2] KIM Y W. Strength and ductility in TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(7): 623-628.
- [3] LASALMONIE A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(10): 1123-1129.
- [4] YU L D, AUKKARAVITTAYAPUN S, BOONYAWAN D, et al. Recent development in surface modification of industrial materials by ion beams and plasma at Chiang Mai University[J]. *Surface and coatings technology*, 2009, 203(17): 2771-2775.
- [5] FRITZ A, JONATHAN D H P, MICHAEL O. Gamma titanium aluminide alloys: Science and technology[M]. Weinheim Germany: Viley-Vch verlag gmbh & Co. KGaA, 2011.
- [6] CHENG Jun, LI Fei, ZHU Sheng-yu, et al. Electrochemical corrosion and tribological evaluation of TiAl alloy for marine application[J]. *Tribology international*, 2017, 115: 483-492.
- [7] WANG Long, CHENG Jun, QIAO Zhu-hui, et al. Tribological behaviors of in situ  $\text{TiB}_2$  ceramic reinforced TiAl-based composites under sea water environment[J]. *Ceramics international*, 2017, 43(5): 4314-4323.
- [8] PLANCK S K, ROSENBERGER A H. The influence of high temperature exposure on the mechanical performance of a  $\gamma$  titanium aluminide alloy[J]. *Materials science and engineering: A*, 2002, 325(1): 270-280.
- [9] HUANG Hong-jian, QIU Jian-hui, SUN Man-xi, et al. A hard coating with MAO/AAO double layers prepared on aluminum in etidronic acid by DC oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 360: 307-317.
- [10] VOEVODIN A A, YEROKHIN A L, LYUBIMOV V V, et al. Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment[J]. *Surface and coatings technology*, 1996, 86-87: 516-521.
- [11] ROKNIAN M, FATTAH-ALHOSSEINI A, GASHTI S O, et al. Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in ringer's physiological solution[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 740: 330-345.
- [12] 唐誉豪, 向东, 李东豪, 等. 含石墨烯纳米片电解液中电流密度对 2024 铝合金微弧氧化膜性能的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(7): 203-208.  
TANG Yu-hao, XIANG Dong, LI Dong-hao, et al. Effects of current density in electrolyte containing graphene on properties of 2024 aluminum alloy micro-arc oxidation coating[J]. *Surface technology*, 2018, 47(7): 203-208.
- [13] ZHANG R F, QIAO L P, QU B, et al. Biocompatibility of micro-arc oxidation coatings developed on Ti6Al4V alloy in a solution containing organic phosphate[J]. *Materials letters*, 2015, 153: 77-80.
- [14] LIANG J, SRINIVASAN P B, BLAWERT C, et al. Influence of chloride ion concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy[J]. *Electrochimica acta*, 2010, 55(22): 6802-6811.
- [15] WANG Y M, ZOU Y C, TIAN H, et al. Microarc oxidation coated magnesium alloy radiator for light emitting diode: Microstructure, thermal radiative and dissipating property[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 294: 102-108.
- [16] XIONG Hua-ping, MAO Wei, XIE Yong-hui, et al. Formation of silicide coatings on the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance[J]. *Materials science and engineering: A*, 2005, 391(1): 10-18.
- [17] LI Xi-jin, WU Xiao-ling, XUE Wen-bin, et al. Structures and properties of ceramic films on TiAl intermetallic compound fabricated by microarc oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2007, 201(9): 5556-5559.
- [18] WANG Shao-qing, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing. Mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating by cathodic plasma electrolytic deposition on TiAl alloy in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ethanol-water electrolytes[J]. *Materials chemistry and physics*, 2017, 202: 114-119.