

电解质对钛合金微弧氧化放电方式和耐磨性能的影响

章浩, 谢凤宽, 刘谦

(陆军装甲兵学院 装备保障与再制造系装备防护教研室, 北京 100072)

摘要: **目的** 通过比较添加微量磷酸盐对放电方式的影响, 表征各膜层的微观结构与成分组成, 研究分析放电方式差异对膜层耐磨性能的影响。**方法** 在 3 组电解液中分别进行 TC4 钛合金微弧氧化, 以磨损率为指标判定每组的最优配比。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜层表面与截面微观形貌。使用 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 分析膜层表面和磨损区域的元素分布情况。使用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征膜层物相结构组成, 通过维氏显微硬度计测量膜层的硬度, 使用摩擦磨损试验机进行膜层摩擦学性能测试, 并通过三维形貌仪分析磨痕轮廓。**结果** 在铝酸盐电解液中添加磷酸盐电解质后会增强 A、C 型放电, 减弱 B 型放电, 使得膜层的缺陷 (微孔与微裂纹) 明显增多, 产生了较厚的疏松层, 并且随着电解液中磷酸根离子的增多, 放电方式进一步受影响, 膜层磨损率也大幅增加。而不添加磷酸盐的 20 g/L 铝酸盐浓度制备的钛合金微弧氧化膜层在 15 N 高载荷滑动干摩擦下的摩擦系数为 0.6~0.7, 磨痕窄且浅, 磨损率仅为基体的 7.22%。**结论** 磷酸盐电解质极易引起杂质放电, 导致微弧氧化反应时 B 型放电显著减弱, A、C 型放电大幅增加, 导致膜层致密性显著降低, 严重降低了微弧氧化膜层的耐磨性能。20 g/L 铝酸盐电解液制备的钛合金微弧氧化膜层缺陷少、硬度高、厚度大, 显著改善了高载荷下钛合金的耐磨性能。

关键词: TC4 钛合金; 微弧氧化; 放电方式; 膜层缺陷; 耐磨性能

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0216-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.016

Effect of Electrolyte on Micro-arc Oxidation Discharge Mode and Wear Resistance of Titanium Alloy

ZHANG Hao, XIE Feng-kuan, LIU Qian

(Department of Equipment Protection, Department of Equipment Support and Remanufacturing,
Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: Micro-arc oxidation technology is an advanced surface treatment technology for in-situ growth of oxide ceramic coating on the substrate surface. It can improve the surface properties such as wear resistance, corrosion resistance and high temperature oxidation resistance without changing the properties of the substrate material. Because different discharge modes

收稿日期: 2022-07-27; 修订日期: 2022-10-11

Received: 2022-07-27; Revised: 2022-10-11

作者简介: 章浩 (1998—), 男, 硕士研究生。

Biography: ZHANG Hao (1998-), Male, Postgraduate.

通讯作者: 刘谦 (1973—), 男, 博士。

Corresponding author: LIU Qian (1973-), Male, Doctor.

引文格式: 章浩, 谢凤宽, 刘谦. 电解质对钛合金微弧氧化放电方式和耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 216-225.

ZHANG Hao, XIE Feng-kuan, LIU Qian. Effect of Electrolyte on Micro-arc Oxidation Discharge Mode and Wear Resistance of Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 216-225.

produce different structures, the difference of structural defects significantly affects the wear resistance of the coating under high load. In this paper, the effects of different electrolytes on the discharge mode and wear resistance of titanium alloy micro-arc oxidation were studied.

Using wire cutting, TC4 titanium alloy was cut into rectangles of 15 mm×15 mm×5 mm as the substrate, and the surface oxide coating and oil were removed by grinding the 600#, 1000# and 1500# water sandpaper in turn, and then ultrasonic cleaning with absolute ethanol and deionized water. For electrolyte, a high concentration aluminate electrolyte and a high concentration aluminate-low concentration phosphate composite electrolyte with a total of 3 electrolyte systems were used. The MAO-10HB micro-arc oxidation complete sets of equipment were used for micro-arc oxidation, the power mode was constant current mode. Relevant electrical parameters were as follows: current density – 7 A/dm², frequency – 200 Hz, and duty cycle – 30%. The wear rate index comprehensively determined the optimal ratio of each group of electrolyte system. The microscopic morphology of the coating and wear area was observed by a scanning electron microscopy (SEM). An X-ray energy dispersion spectrometer (EDS) was used to analyze the distribution of elements and changes in the surface and wear area of the coating. An X-ray diffractometer (XRD) was used to characterize the structural composition of the coating. The hardness of the dense layer of the coating was measured with a Vickers microhardness tester. The tribological performance of the coating was tested by a friction and wear tester, and the abrasion profile was analyzed by a three-dimensional morphological microscope.

B-type discharge was a strong electric field dielectric discharge throughout the coating, forming a dense coating structure, which was the main reason for the dense coating, and could make the electrolyte react with the substrate to form a new phase; A, C-type discharge was only breakdown on coating surface or in the middle of weak electric field during gas discharge. The coating structure was loose. It was the main cause of coating loose. When the titanium alloy was micro-arc oxidized in high concentration aluminate electrolyte, AlO^{2-} ions participated in the coating-forming reaction to form Al_2O_3 , and a secondary reaction occurred under the action of high temperature and high pressure plasma: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5$, forming a large number of aluminum titanate hard ceramic phase. In the phosphate electrolyte, micro-arc oxidation was very likely to cause impurity discharge, resulting in micro-arc oxidation reaction B-type discharge was significantly weakened, A-type and C-type discharge increased significantly, resulting in a significant reduction in coating density, seriously reducing the wear resistance of micro-arc oxidation coating. The $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{R-TiO}_2$ oxidation ceramic coating with good wear resistance was prepared in the micro-arc oxidation of TC4 titanium alloy (the optimal electrolyte ratio was: NaAlO_2 -20 g/L, NaOH -1 g/L). The hardness was as high as $\text{HV}_{0.05}1100$, and the wear rate was only 7.22 % of the titanium alloy substrate. The main reason for the excellent wear resistance of the coating prepared in the optimal ratio electrolyte and the significant improvement of the wear resistance of the coating is the large number of hard phases of aluminum titanate, and the second reason is the dense coating generated by the micro-arc oxidation reaction led by B-type discharge. The defects are significantly reduced, effectively avoiding the failure of the coating due to the expansion of defects when high load friction is effectively avoided.

KEY WORDS: TC4 titanium alloy; micro-arc oxidation; discharge mode; membrane defects; wear resistance

钛合金作为一种优质的轻金属, 密度小, 具有良好的抗高温氧化性、耐腐蚀性, 且有极佳的比强度和生物相容性。因其具有众多优异的性能, 航天航空、军工科技、医用材料、海洋船舶、结构材料等众多领域都应用了钛合金, 钛工业也关乎着我国的经济和安全, 因此 21 世纪更是被有关专家誉为“钛的世纪”^[1-3]。然而, 钛合金的表面硬度低、导热性较差, 使用时易发生粘着磨损, 严重限制了钛合金的应用范围^[4-8]。相关研究表明^[9-10], 微弧氧化技术能够很好地解决钛合金耐磨性差这一问题, 它是一种在铝、镁、钛及其合金基体表面原位生长氧化陶瓷膜的表面处理技术, 又被称为等离子体电解氧化 (PEO)、阳极火花沉积 (ASD) 或微弧放电氧化 (MDO)^[11]。与传统的表面改性技术 (如电镀及化学镀、等离子喷涂、阳极氧

化、PVD/CVD、热喷涂及热氧化等技术) 对比发现, 微弧氧化技术对钛合金表面综合性能的提升效果显著^[12-15], 大幅提升了钛合金的耐磨性能^[12, 16-17]。

钛合金微弧氧化电解液体系一般有磷酸盐电解质体系、硅酸盐电解质体系、铝酸盐电解质体系和复合电解质体系^[18]。在微弧氧化反应中, 电解质能够直接参与并作为成膜反应的反应物^[19], 例如在磷酸盐电解质体系中制备微弧氧化膜层的主要组成成分为锐钛矿和金红石两种晶型结构的二氧化钛, 还含有少许 P_2O_5 , 其维氏硬度约为 600HV, 相对于 TC4 钛合金 (370HV) 提高不明显, 耐磨性提升不明显, 但 Na_3PO_4 电解液体系中制得的微弧氧化膜层均匀性好、光滑度高, 膜层减摩性良好, 而 $(\text{NaPO}_3)_6$ 能以胶束结构均匀吸附在膜层表面, 生成的膜层厚、结合力强、降

解速率慢^[20-25]；在硅酸盐电解质体系中制备微弧氧化膜层的主要组成成分为非晶相二氧化硅、锐钛矿和金红石型二氧化钛，据有关研究^[12]及前期实验发现，制备的膜层厚度大，但极其疏松，使膜层硬度低（600~800HV），耐磨性差；在铝酸盐电解质体系中制备微弧氧化膜层的主要组成成分为钛酸铝、二氧化钛和氧化铝，其中钛酸铝和氧化铝硬度极高，且制备的膜层致密性较好，耐磨性提升显著^[26-29]。

在低浓度铝酸盐电解液（≤16 g/L）中制备的膜层生长缓慢^[30]，并且前期比较电解液体系的实验都使用相同的微弧氧化时间，绝大多数实验时间小于 0.5 h，导致制备的膜层厚度普遍较薄^[12,30]，极大地阻碍了铝酸盐电解液体系微弧氧化膜层在高载荷下的耐磨性能表现。根据文献^[31]并结合笔者前期的大量实验，本文选用高浓度铝酸盐电解液体系和高浓度铝酸盐-低浓度磷酸盐复合电解液体系，制备厚度大、硬度高、致密性优、承载能力强的 TC4 钛合金微弧氧化耐磨膜层，比较了对应电解液制备膜层的生长规律、硬度、表面形貌结构、元素分布、物相组成和摩擦学性能，并对相关情况进行了分析总结。

1 实验

1.1 膜层的制备

实验材料是尺寸为 15 mm×15 mm×5 mm 的 TC4 钛合金试块。试块经 600#、1000#和 1500#水磨砂纸依次研磨除去表面氧化膜和油污，再依次使用无水乙醇、去离子水超声清洗 20 min。实验选用 3 种电解液，其详细配比如表 1 所示。

表 1 3 种电解液成分配比（g/L）
Tab.1 Proportion of three electrolytes (g/L)

code	NaAlO ₂	NaOH	Na ₃ PO ₄	(NaPO ₃) ₆
No.1	20	1	—	—
No.2	20	1	0.5	—
No.3	20	1	—	0.5

采用 MAO-10HB 型微弧氧化成套设备进行微弧氧化，电源模式为恒流模式，相关电参数如下：电流密度为 7 A/dm²，频率为 200 Hz，占空比为 30%。微弧氧化一般被分为 4 个阶段：阳极氧化阶段、火花放电阶段、微弧氧化阶段、熄弧阶段^[32-35]，熄弧阶段会出现局部能量过大烧蚀膜层的现象，导致膜层厚度降低，质量下降。为充分发挥铝酸盐电解液体系中制备膜层的性能，实验时微弧氧化时间取前 3 个阶段的时间总和，由于从第 3 阶段进入第 4 阶段时，试样表面会出现从密布微小电弧快速转变为只有某几个微区持续发生单个大尺寸电火花击穿的现象，实验时出现

该现象应立即关闭电源，停止反应。

1.2 膜层的表征

微弧氧化处理后，由于外层具有多孔特征，并伴有陶瓷颗粒，所以试样表面相当粗糙。为了减少粗糙度对膜层摩擦学性能的影响，用 1500#的砂纸抛光膜层外表面，以去除突出的陶瓷颗粒，抛光后膜层表面粗糙度为 2.56±0.3 μm。以磨损率为指标对三大组进行筛选，优选三大组组内电解液体系的最优配比并进行比较。使用无损涡流测厚仪（DTG D1）测量膜层厚度，为减小边缘效应带来的影响，测量时探头位置远离试样边缘 2 mm 以上。在试样的 2 个大面上随机取 8 个点进行测量，膜层厚度取其平均值。使用扫描电子显微镜（Nova NanoSEM50）观察膜层的表面及截面形貌，通过能谱仪（EDS）分析膜层的元素含量与分布。配合电镜图片使用 Image J 图像分析软件测量膜层的孔隙率。通过 X 射线衍射仪（XRD）分析膜层的物相组成。使用显微维氏硬度计测量膜层致密层的硬度，加载力和保压时间分别为 0.98 N 和 30 s，取 10 次测量结果的平均值。通过 SRV 微动摩擦试验机表征膜层的摩擦学性能，使用往复式滑动干摩擦模式，摩擦副为 Si₃N₄ 陶瓷球（Φ=10 mm），实验载荷为 15 N，频率为 10 Hz，冲程为 1 mm，滑动距离为 200 m。摩擦磨损实验后通过三维形貌显微镜观察微弧氧化膜层磨痕轮廓并测量磨痕的截面面积，取 7 次测量值的平均值为最终结果，并通过式（1）计算磨损率。

$$K = \frac{s \times l}{F \times L} \quad (1)$$

式中， s 为磨痕截面面积（mm²）； l 为磨痕长度（mm）； F 为施加载荷（N）； L 为磨损距离（m）。

2 结果和讨论

以磨损率为关键指标评价每种电解液配比，表 2 为不同试样的磨损率，下面对这 3 种电解液制得的膜层进行相关性质比较。

表 2 不同试样的磨损率
Tab.2 Wear rates of different specimens

code	TC4	No.1	No.2	No.3
Wear rate/(×10 ⁻⁶ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)	82.91	5.99	21.99	61.28

2.1 微弧氧化反应电压—时间变化

图 1 为不同电解液中微弧氧化反应的电压—时间变化曲线，表 3 为不同电解液中微弧氧化不同阶段反应的时间范围及终止电压。微量添加磷酸盐对电解液电导率无明显影响，3 组电解液的电导率为 23.6~25.7 mS·cm⁻¹，可以看出，磷酸盐的微量添加对微弧

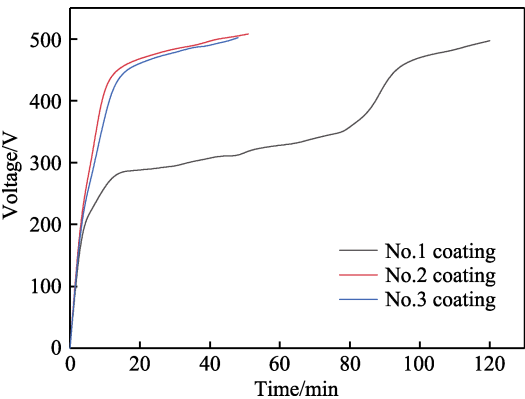


图 1 各优选组电解液中微弧氧化反应的电压—时间变化
Fig.1 Voltage-time change of micro-arc oxidation reaction in electrolyte of each preferred group

表 3 各优选组电解液中微弧氧化不同阶段反应的时间范围及终止电压
Tab.3 Time range and termination voltage of micro-arc oxidation reaction in electrolyte of each preferred group

Electrolyte code name	The first stage time range/min	The first stage termination voltage/V	The second stage time range/min	The second stage termination voltage/V	The second stage time range/min	The third stage termination voltage/V
No.1	0~21	289	21~85	378	85~120	497
No.2	0~6	296	6~8	376	8~51	508
No.3	0~7	298	7~10	378	10~48	500

2.2 电解液优选组膜层的微观结构

已有的报道指出,微弧氧化的放电模式可分为 3 种类型^[37]。如图 2 所示,A 型放电仅穿过膜层表面,源于膜层表面微孔的气体放电;B 型放电穿透整个膜层,源于膜层与基体界面的强电场介质击穿;C 型放电穿过膜层较深处,源于膜层较深处微孔的气体放电。图 3 为 No.1—3 电解液中制得膜层的表面形貌。如图 3a 中标识的 A、B、C 区域就是分别由 A、B、C 型放电形成的,可以看出 B 型放电会产生一种类似火山口的圆饼状微孔,其结构致密,而 A、C 型放电都形成疏松的泡沫状微孔,而 A 型放电比 C 型放电形成的泡沫更疏松,体积更大,凸起更高。由于 B 型放电击穿膜层到达基体,钛合金基体会参与化学反应导致新的氧化膜层的产生,从图 3 中可以看出 B 区域结构致密。因此,B 型放电对膜层致密层的生长起到了决定性的作用。由于 A 型放电和 C 型放电只发生在膜层的表面和中间,其放电通道并没有到达膜层与基体的界面,电解液只能通过放电通道与膜层中的氧化物发生相互作用,从图 3 中可以看出 A、C 区域结构疏松。因此,A 型放电和 C 型放电主要形成膜层疏松层,并且会对已有的氧化膜层进行加热、重熔和煅烧。通过图 3 可以发现,No.1—3 电解液中制得膜层的 B 型放电区域越来越少,而 A、C 型放电区域越来越多,将导致膜层结构愈加疏松。从图 3 中可以发现,No.1—3 电解液中制得膜层的微裂纹愈加增多,并且微裂纹多位于 A 型和 C 型放电区域。

实验结果表明,磷酸盐的添加会增强 A 型和 C

氧化各阶段终止电压值无明显影响,但可以明显加速阳极氧化和火花放电,随着磷酸根离子浓度的增大(该实验中 PO_4^{3-} 离子浓度约为 0.030 5 mol/L, NaPO_3 离子浓度约为 0.049 0 mol/L),加速程度更大,使微弧氧化时间大幅缩短。

造成这种差异的原因在于磷酸根离子在电场力的作用下易被极化而沿电场方向定向排列,使击穿放电更容易发生;磷酸根离子具有很好的吸附性,会加强电解液中电场分布的不均匀性,若其吸附在反应中作为阳极的试样表面上则会增强阳极处的电场强度,引发液体的局部放电,导致击穿放电进一步发生^[36]。因此仅加入微量的磷酸盐就能显著加速反应进程,大幅缩短反应时间。

型放电模式,同时也减弱了 B 型放电,这是因为磷酸根离子吸附在膜层表面易引发杂质放电,而能量低的杂质放电自然偏向于对能量需求较低的 A、C 型放电(图 2),使膜层的缺陷(微孔与微裂纹)明显增加,并且随着磷酸根离子浓度的增大该现象越明显。

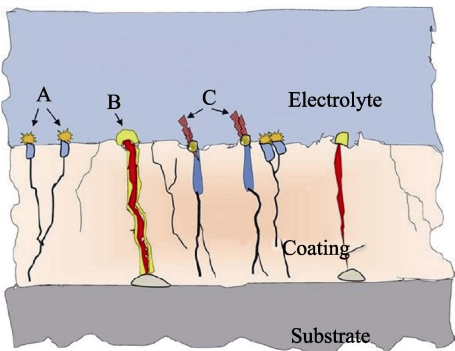


图 2 微弧氧化放电模式示意图^[37]
Fig.2 Schematic diagram of micro-arc oxidation discharge mode^[37]

2.3 电解液优选组膜层的成分与组成

表 4 为 No.1—3 电解液中制得膜层的表面元素质量分数,结果表明 3 种膜层都由 O、Al、Ti 3 种元素组成,不同膜层的元素含量略有变化。其中,No.1—3 电解液中制得膜层的 Ti 元素含量逐渐减少,这是因为 No.2、No.3 电解液中磷酸盐的加入减弱了 B 型放电,抑制了钛合金基体参与化学反应。而膜层中的 Al、Ti 元素含量与 TC4 钛合金基体相差较大,尤其 Al

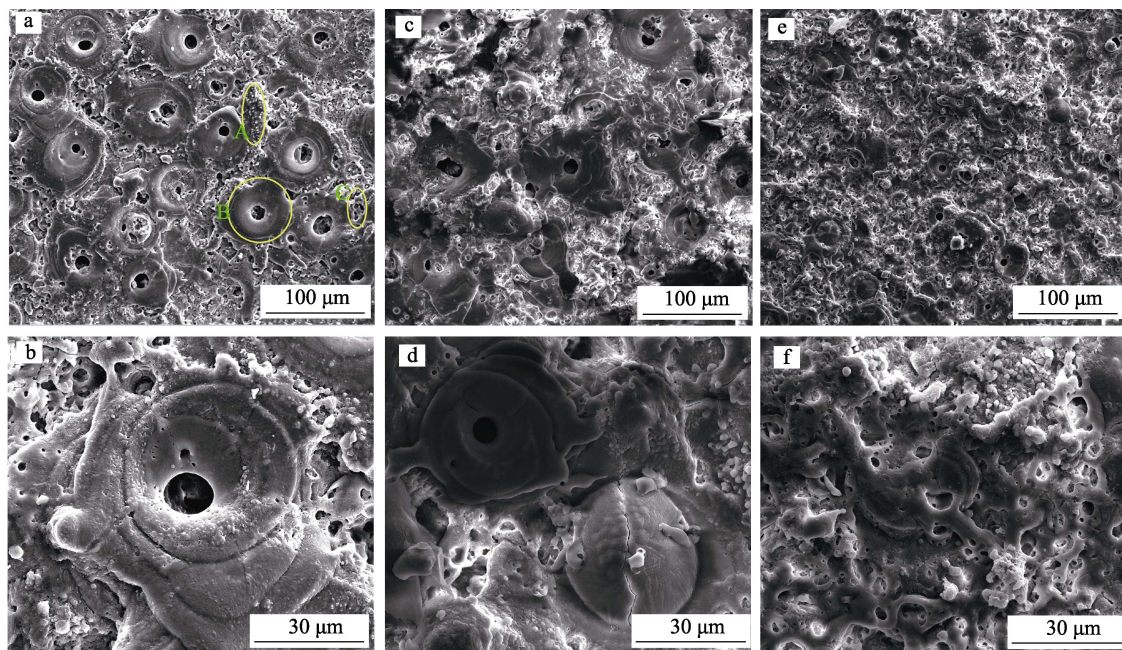


图 3 不同电解液中制得膜层的表面形貌 (a、b—No.1 电解液, c、d—No.2 电解液, e、f—No.3 电解液)

Fig.3 Surface morphology of coatings prepared in different electrolytes (a, b—No.1 electrolyte; c, d—No.2 delectolyte; e, f—No.3 delectolyte)

表 4 不同电解液中制备微弧氧化膜层的表面元素含量

Tab.4 Surface element contents of micro-arc oxide coatings prepared in different electrolytes

code	wt. %		
	O	Al	Ti
No.1	51.69	34.68	13.63
No.2	54.66	32.82	12.52
No.3	53.01	34.91	12.08

元素在膜层中的含量比基体中高出 27.2%~28.5%，该结果表明铝酸盐参与了成膜反应，结论与相关文献相符^[38-39]。

观察 No.1—3 电解液中制得膜层的 XRD 图谱(图 4)，可以发现 3 组膜层的主要物相都是 Al_2TiO_5 ，还有少量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和金红石型 TiO_2 ，表明电解液中 AlO^{2-} 离子参与成膜反应形成了 Al_2O_3 ，又在等离子反应的高温高压下发生了二次反应： $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5$ ^[40]。物相组成结果证实，选用铝酸盐作为电

解质主成分可以生成硬质相 Al_2TiO_5 ，提高了膜层硬度，有利于增强膜层的耐磨性。同时 No.1—3 电解液中制得膜层在 2θ 分别为 26.399° 和 51.107° (Al_2TiO_5) 的峰强度下是逐步下降的，进一步证实了添加磷酸盐会减弱 B 型放电。

2.4 膜层的厚度与硬度

图 5 为 No.1—3 电解液中制得膜层的截面形貌，通过测量绘出其膜层及致密层的厚度(图 6)。致密层与疏松层的区别主要在于缺陷的含量与扩展程度，微弧氧化反应是膜层“击穿—生长—再击穿”的循环往复进程^[41-42]，在击穿形成放电通道时，在基体表面等离子体反应会形成瞬时的高温环境^[43]，而反应生成的熔融物顺着放电通道流出时受电解液的急速冷却作用，从而生成致密陶瓷相。上述是 B 型放电的特征，而 A、C 型放电能量低，不能击穿整个膜层，放电后形成疏松层。从图 5 可以看出，No.1 电解液中制得

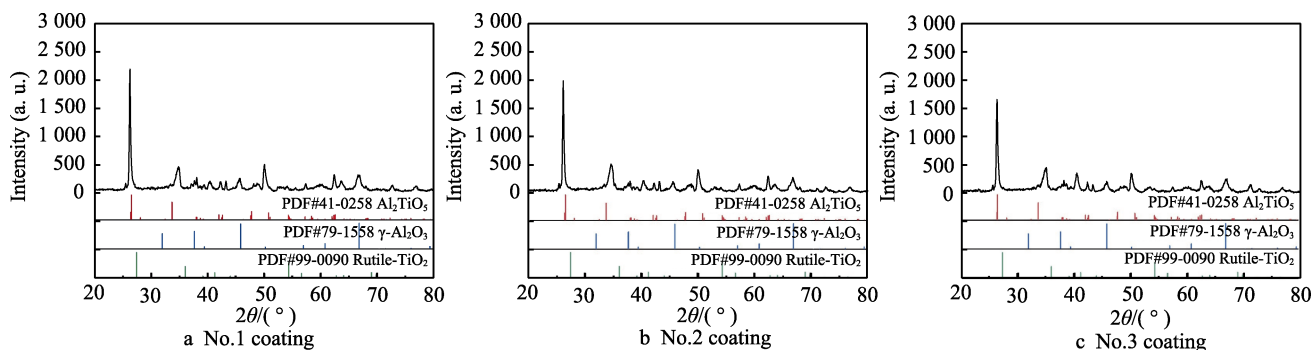


图 4 不同电解液中制得微弧氧化膜层的表面物相组成

Fig.4 Composition of surface phases of micro-arc oxide coatings prepared in different electrolytes

膜层的截面形貌致密、均匀、连续性好, 其致密层厚度/膜层厚度比高达 83.06%; No.2 电解液中制得膜层的截面形貌致密性较好、有些许裂纹, 其致密层厚度/膜层厚度比为 75.20%; No.3 电解液中制得膜层的截面形貌在膜基结合处出现大范围的横向裂纹, 致密性也是最差的, 其致密层厚度/膜层厚度比降至 50.44%。通过比较发现, A 型和 C 型放电越剧烈, 疏松层越厚, 致密层越薄, 膜层的缺陷越多, 甚至出现裂纹贯穿整

个膜层的现象。

图 7 为各组电解液中制得膜层致密层的硬度变化, 与预想一致, No.1—3 膜层致密层的维氏硬度数值是大幅下降的, 图 5 中各组膜层的截面形貌可以很好地解释这个现象, 这归因于磷酸根离子增强了 A 型和 C 型放电模式, 同时也减弱了 B 型放电, 使膜层的缺陷(微孔与微裂纹)明显增加, 进一步导致硬度测量值显著下降。

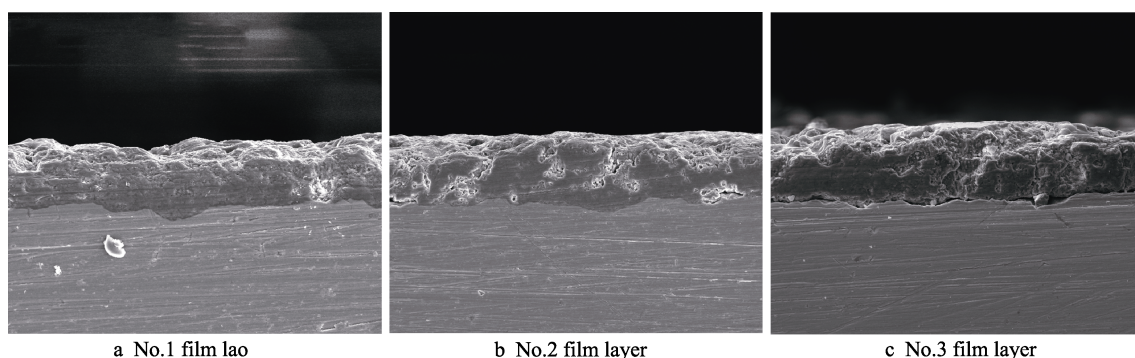


图 5 不同电解液中制得膜层的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphology of coating prepared in different electrolytes

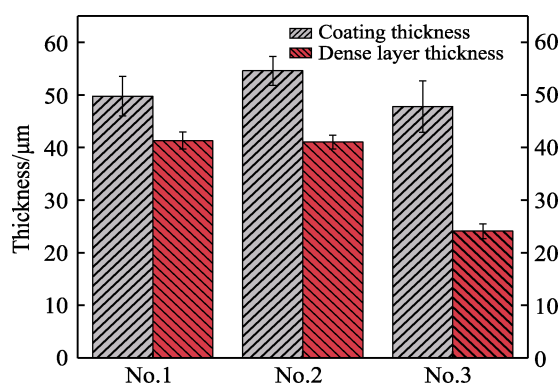


图 6 不同电解液中制得膜层及致密层的厚度

Fig.6 Thickness of coating and dense layer prepared by different electrolytes

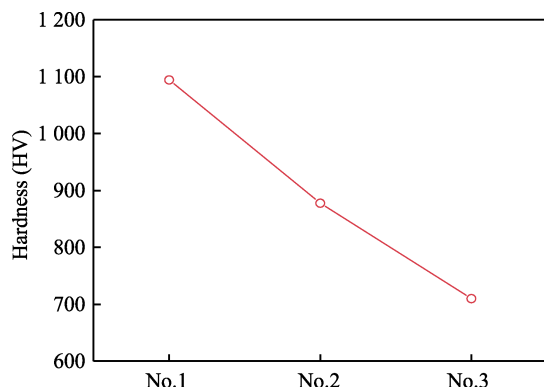


图 7 不同电解液中制得膜层致密层的维氏硬度

Fig.7 Vickers hardness of coating and dense layer prepared in different electrolytes

2.5 电解液优选组膜层的摩擦学性能

2.5.1 膜层的摩擦系数

图 8 为 TC4 钛合金基体和微弧氧化膜层的摩擦

系数图, 从中发现钛合金基体的摩擦系数一直持续波动, 这是典型的磨粒磨损现象, 且 TC4 钛合金易发生粘着磨损等摩擦行为, 造成摩擦力瞬时增大, 导致摩擦系数短时间内剧烈大幅波动, 这些现象侧面反映了钛合金较差的摩擦学性能。No.1 膜层的摩擦系数稳定后维持在 0.7 以下, 但在 124 min 后小幅上升又逐步回落; No.2 膜层的摩擦系数比较稳定, 虽有缓慢升高的趋势但整体仍保持在 0.8 以下, 然而在 154 min 时出现摩擦系数陡降现象, 可以判断此时 No.2 膜层出现部分或者整个膜层磨损失效的情况; No.3 膜层的摩擦系数在一开始便跃升至 1.08 然后快速陡降, 磨损稳定后保持在 1.0 左右, No.3 膜层一开始摩擦便立即磨损失效, 随后便是基体的磨损, 但由于大量磨屑的存在使接触面积减小, 导致稳定后的摩擦系数要比基体的低。总的来说, 3 组膜层的摩擦系数稳定后均小于钛合金基体, 体现出一定的减磨能力, 其中 No.1 膜层在 3 组膜层的减磨效果上具有一定优势。

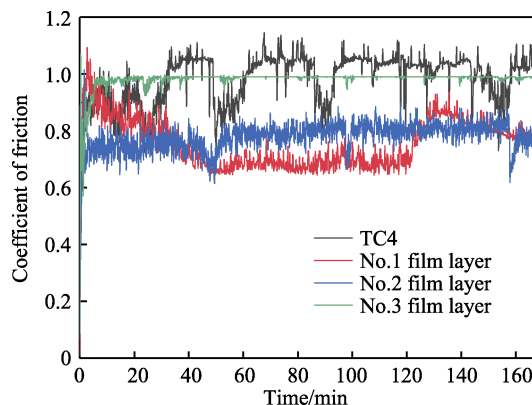


图 8 不同试样的摩擦系数

Fig.8 Friction coefficient of different specimens

2.5.2 膜层的磨损率

图9为TC4钛合金基体和微弧氧化膜层的磨痕三维形貌图。从图9a中可以看出,TC4钛合金基体磨痕底部呈现凹坑状,最宽处为2571.1 μm ,最深处为125.0 μm ,磨损率为 $82.91 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。从图9b中可以看出,No.1电解液中制得膜层的磨痕底部出现数条脊状凸起,最宽处为1106.6 μm ,最深处为32.8 μm ,磨损率仅为 $5.99 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。从图9c中可以看出,No.2电解液中制得膜层的磨痕底部现

平面状,并伴有大量微凸点,最宽处为1870.6 μm ,磨痕最深处为48.7 μm ,磨损率为 $21.99 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。从图9d中可以看出,No.3电解液中制得膜层的磨痕底部现大平面状,有少许微凸点,最宽处为2593.9 μm ,磨痕最深处为104.4 μm ,磨损率为 $61.28 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。比较可知,微弧氧化膜层的耐磨性都比TC4钛合金好,尤其是No.1电解液中制得膜层的磨损率仅为TC4钛合金的7.22%,对TC4钛合金的耐磨性改善显著。

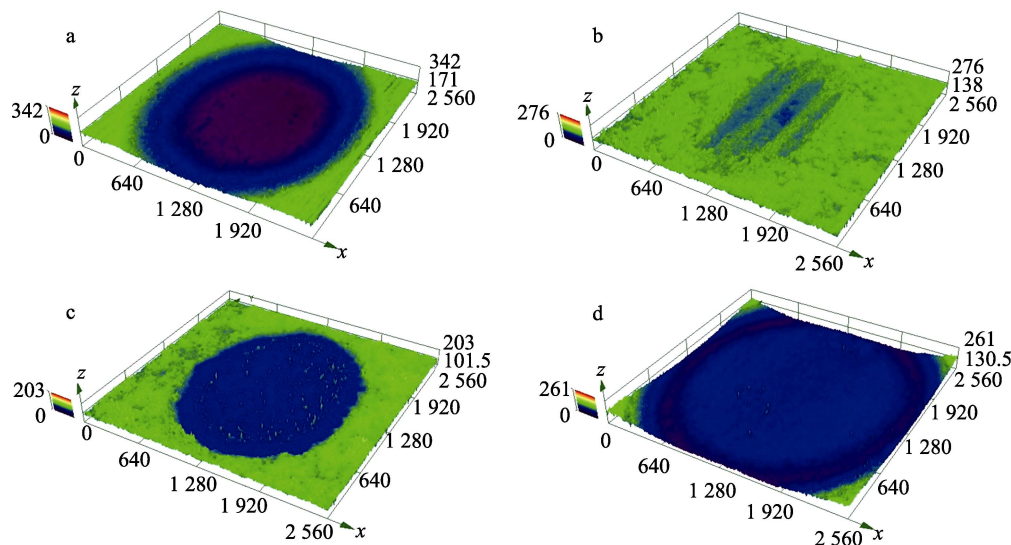


图9 不同试样的磨痕三维形貌图 (a. TC4钛合金; b. No.1电解液中制得膜层; c. No.2电解液中制得膜层; d. No.3电解液中制得膜层)

Fig.9 Three-dimensional morphology of different specimen grind marks (a. TC4 titanium alloy; b. film layer prepared in No.1 electrolyte; c. film layer prepared in No.2 electrolyte; d. film layer prepared in No.3 electrolyte)

2.5.3 膜层的磨损形貌

图10为不同试样的磨痕表面形貌图,表5为图10中各特征选区的元素含量。

为进一步探究磨损机理,使用SEM观察不同试样磨痕的微观形貌,并通过EDS对磨痕特征区进行元素分析。从图10a—b中可以看出,TC4钛合金磨损面主要以3种磨损形貌为主(图10b中的标注点“Point 1”“Point 2”和“Point 3”),其中“Point 1”形貌表面较光滑,该位置检测出1.61%的Si元素, Si元素的出现表明在摩擦磨损过程中 Si_3N_4 陶瓷球的表面成分转移到了TC4钛合金表面,表明摩擦磨损过程中存在粘着磨损;“Point 2”处O元素质量分数百分比约为“Point 1”处的一半,结合其表面片状的剥落形貌,分析可知这是 Si_3N_4 陶瓷球与TC4钛合金摩擦磨损时粘接后又在剪切力的作用下发生剪切破坏造成的,属于粘着磨损的擦伤类型;同时,TC4钛合金磨损面存在许多犁沟,该磨损形式属于典型的磨粒磨损,如图10a中标注的“Point 3”。说明在摩擦过程中, Si_3N_4 陶瓷球的硬质微凸体或硬质磨粒对较软的TC4钛合金基体产生了切削作用。从图10c—d中可以看出,No.1电解液中制得膜层的磨痕表面有2

种典型的磨损形貌(图10d中的标注点“Point 1”和“Point 2”)。“Point 1”形貌表面较光滑,该位置检测出1.17%的Si元素,表明摩擦过程中出现了粘着磨损的行为;“Point 2”处为大面积的表面剥落,不同于摩擦开始时法向载荷作用下的膜层表面断裂崩落,“Point 2”是亚表层内部较深层次(该处深度为29.6 μm)剥落形成的,且周边分布许多微裂纹,这是典型的疲劳磨损的特征。从图10e—f中可以看出,No.2电解液中制得膜层的磨痕表面有2种典型的磨损形貌(图10f中的标注点“Point 1”和“Point 2”)。“Point 1”处为分布大量微颗粒的粗糙表面,因为摩擦初始摩擦副与膜层为点接触,此时应力极高,在高应力的往复作用下膜层剥落出小片或小颗粒磨粒,这是磨粒磨损的挤压剥落类型;“Point 2”形貌表面较光滑,该位置检测出5.45%的Si元素,表明摩擦过程中出现了粘着磨损的行为。图10g—h是No.3电解液中制得膜层的磨痕形貌,其磨痕深度高达104.4 μm ,而膜层厚度平均仅为47.79 μm ,膜层已磨损失效,图10h中特征选区“Point 1”“Point 2”和“Point 3”分别对应TC4钛合金磨损面的“Point 1”“Point 2”和“Point 3”,其磨损机理一致。通过分析可知,TC4

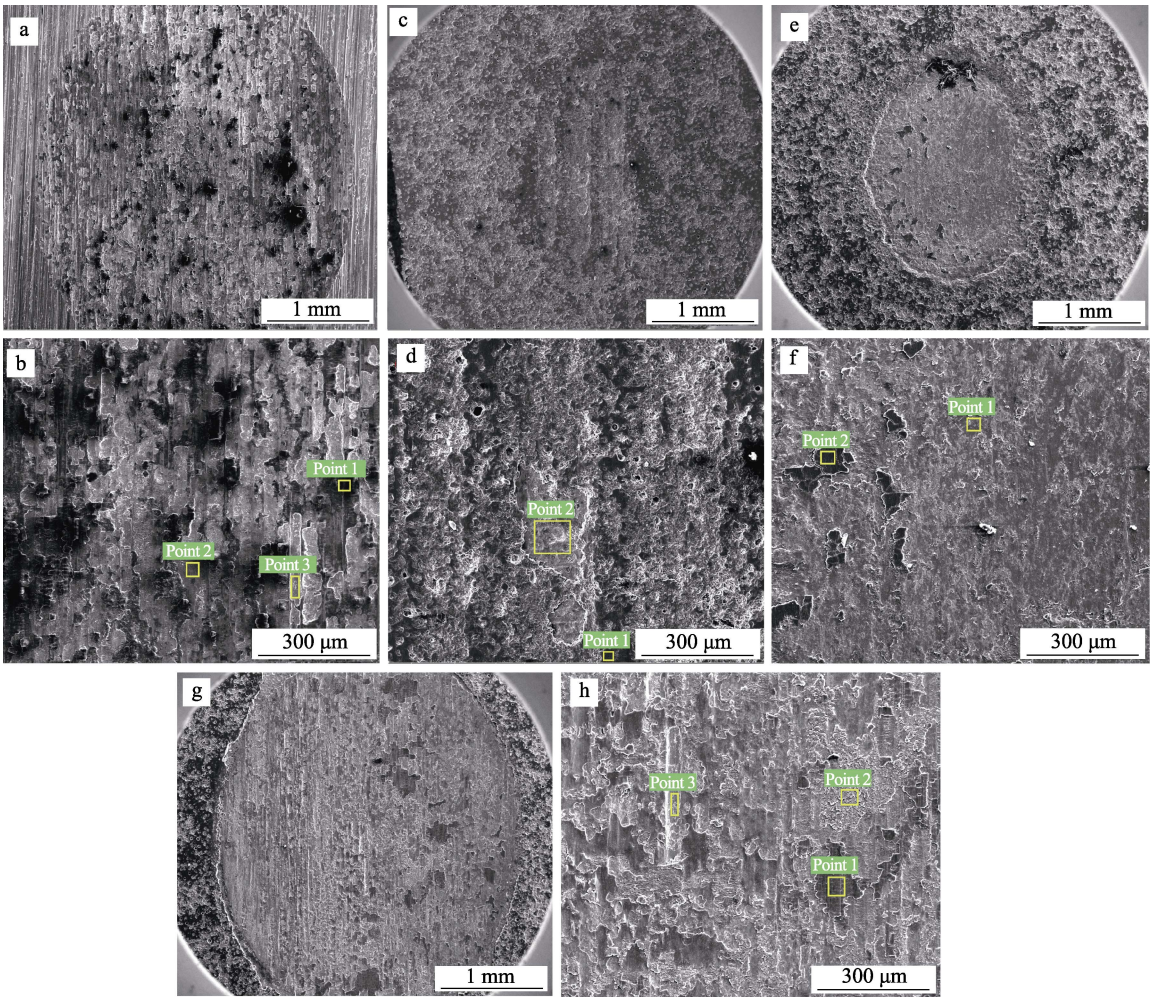


图 10 不同试样磨痕的表面形貌 (a、b—TC4 钛合金; c、d—No.1 电解液中制得膜层; e、f—No.2 电解液中制得膜层; g、h—No.3 电解液中制得膜层)

Fig.10 Surface morphology of different specimen grind marks (a, b—TC4 titanium alloy; c, d—film layer prepared in No.1 electrolyte; e, f—film layer prepared in No.2 electrolyte; g, h—film layer prepared in No.3 electrolyte)

表 5 图 10 中各特征选区的元素含量

Tab.5 Element content of each characteristic selection zones in Fig.10

		wt. %			
Code	Precinct	O	Al	Ti	Si
b	Point 1	43.51	3.61	1.61	51.27
	Point 2	22.93	4.71	69.11	0
	Point 3	0	6.44	93.56	0
d	Point 1	49.10	26.58	16.07	1.17
	Point 2	43.51	9.04	47.45	0
f	Point 1	18.35	5.40	76.25	0
	Point 2	50.34	10.82	33.39	5.45
h	Point 1	55.09	3.27	31.06	10.58
	Point 2	50.67	3.27	39.46	6.60
	Point 3	20.12	5.57	74.31	0

钛合金的磨损机制主要是严重的磨粒磨损和粘着磨损; No.1 电解液中制得膜层的磨损机制为轻微的粘着磨损、磨粒磨损和疲劳磨损; No.2 电解液中制得

膜层的磨损机制主要为严重的磨粒磨损以及轻微的粘着磨损; No.3 电解液中制得膜层已磨损失效。

从磨损机理上看, 在 15 N 的高载荷下基体和膜层都会发生粘着磨损。不同在于, 钛合金基体发生微切削类型的磨粒磨损, No.1 电解液中制得膜层发生剥落类型的疲劳磨损, No.2 电解液中制得膜层发生挤压剥落类型的磨粒磨损, No.3 电解液中制得膜层在高载荷摩擦下迅速失效。比较可知, 微弧氧化膜层因其硬度高, 可有效避免微切削类型的磨粒磨损, 但在高载荷往复作用下, 膜层的缺陷是影响膜层磨损寿命的关键因素。No.1 电解液中制得膜层因其反应多为 B 型放电, 膜层结构致密, 膜层内部缺陷少, 因此在摩擦时裂纹扩展缓慢, 也不易发生裂纹之间交互贯通, 在长时间的高载摩擦下才发生疲劳剥落。No.2 电解液中制得膜层因微弧氧化反应时 A、C 型放电增加, B 型放电减少, 导致膜层产生较多缺陷, 膜层易断裂, 在长时间的高载摩擦下容易发生大规模的挤压剥落。No.3 电解液因为磷酸根离子更多, 微弧氧化

反应时 A、C 型放电为主体, B 型放电进一步减少, 膜层产生严重缺陷, 在高载荷的法向作用下膜层很快断裂剥落失效。

3 结论

1) 磷酸根离子在微弧氧化反应中易引起杂质放电, 虽然可以大幅缩短微弧氧化反应时长, 但会导致 B 型放电减弱, A、C 型放电增强, 由 A、C 型放电方式主导的微弧氧化反应会使膜层产生大量缺陷, 严重降低了膜层的致密性, 使膜层疏松层比例显著提升。

2) 高载荷摩擦易引起膜层缺陷的扩展直至破坏, 摩擦磨损实验表明微弧氧化膜层中缺陷的含量与分布严重影响高载荷下膜层的摩擦学性能。

3) 在 NaAlO_2 —20 g/L、 NaOH —1 g/L 电解液中微弧氧化是以 B 型放电为主导的, 制备的 TC4 钛合金微弧氧化膜层结构致密, 其致密层的厚度大、硬度高, 在 15 N 高载荷干摩擦条件下, 微弧氧化膜层主要发生疲劳磨损和粘着磨损, 磨损率仅为 TC4 钛合金基体的 7.22%, 显著改善了钛合金的耐磨性。

参考文献:

- [1] 石秀华, 郑水容. 钛合金复合结构在海洋工程中的应用[J]. 钛工业进展, 1997, 14(6): 25-26.
SHI Xiu-hua, ZHENG Shui-rong. Application of Titanium Alloy Composite Structure in Ocean Engineering[J]. Titanium Industry Progress, 1997, 14(6): 25-26.
- [2] 张延生. 钛及钛合金在汽车工业中的应用[J]. 钛工业进展, 2004, 21(1): 16-18.
ZHANG Yan-sheng. Application of Titanium and Titanium Alloy in Motorcar Industry[J]. Titanium Industry Progress, 2004, 21(1): 16-18.
- [3] 李利群, 裘建军, 姚英学. 钛合金微弧氧化技术的研究[J]. 焊接, 2008(5): 15-18, 70.
LI Li-qun, XI Jian-jun, YAO Ying-xue. Micro-Arc Oxidation Technology of Titanium Alloy[J]. Welding & Joining, 2008(5): 15-18, 70.
- [4] MOGONYE J E, SCHARF T W. Tribological Properties and Mechanisms of Self-Mated Ultrafine-Grained Titanium[J]. Wear, 2017, 376-377: 931-939.
- [5] 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.
- [6] 刘忠德, 向正群, 张中元, 等. 电流密度对钛合金微弧氧化膜的影响[J]. 轻金属, 2008(1): 48-51.
LIU Zhong-de, XIANG Zheng-qun, ZHANG Zhong-yuan, et al. Effect of Current Density on Titanium Alloy Micro-Arc Oxidation Coating[J]. Light Metals, 2008(1): 48-51.
- [7] 马宏刚, 王快社, 刘继雄. 搅拌摩擦加工加入 SiC 粒子的 TA2 纯钛表面改性[J]. 金属世界, 2017(3): 28-31, 42.
MA Hong-gang, WANG Kuai-she, LIU Ji-xiong. Quality Changed by Friction Stir Processing with SiC on TA2 Pure Titanium Surface[J]. Metal World, 2017(3): 28-31, 42.
- [8] 岳虹池, 高姗姗, 李悦, 等. 注氮改性纯钛表面的微摩擦性能研究[J]. 国际口腔医学杂志, 2012, 39(3): 317-320.
YUE Hong-chi, GAO Shan-shan, LI Yue, et al. Nano-Friction Properties Research of Pure Titanium Surface by Means of Nitrogen Plasma Ion Implantation Technique[J]. International Journal of Stomatology, 2012, 39(3): 317-320.
- [9] QIN Yong-kun, XIONG Dang-sheng, LI Jian-liang, et al. Adaptive-Lubricating PEO/Ag/MoS₂ Multilayered Coatings for Ti₆Al₄V Alloy at Elevated Temperature[J]. Materials & Design, 2016, 107: 311-321.
- [10] 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 Protection, 2017, 50(8): 63-67.
- [11] SUNDARARAJAN G, RAMA KRISHNA L. Mechanisms Underlying the Formation of Thick Alumina Coatings through the MAO Coating Technology[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 167(2-3): 269-277.
- [12] 汪华月, 李云玉, 陈兆祥, 等. 钛微弧氧化膜层的制备工艺与耐磨性能优化[J]. 燕山大学学报, 2021, 45(6): 496-504.
WANG Hua-yue, LI Yun-yu, CHEN Zhao-xiang, et al. Optimization of Preparation Process and Wear Resistance of Ti Micro-Arc Oxidation Coatings[J]. Journal of Yan-shan University, 2021, 45(6): 496-504.
- [13] FAZEL M, SHAMANIAN M, SALIMIJAZI H R. Enhanced Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Ti₆Al₄V Alloy by Auto-Sealed Micro-Arc Oxidation Layers[J]. Biotribology, 2020, 23: 100131.
- [14] WANG Shao-peng, ZHOU Lian, LI Chang-jiu, et al. Morphology and Wear Resistance of Composite Coatings Formed on a TA2 Substrate Using Hot-Dip Aluminising and Micro-Arc Oxidation Technologies[J]. Materials, 2019, 12(5): 799.
- [15] FATTAH-ALHOSSEINI A, KESHAVARZ M K, MOLAEI 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.
- [16] 董凯辉, 宋影伟, 韩恩厚. 钛合金耐磨微弧氧化制备技术的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 57-65.

- DONG Kai-hui, SONG Ying-wei, HAN En-hou. Research Progress on the Preparation of Wear-Resistant Micro-Arc Oxidation Coatings on Titanium Alloys[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 57-65.
- [17] 任丽梅, 高珊, 陈兆祥, 等. 自润滑微弧氧化复合膜层研究进展[J]. 燕山大学学报, 2022, 46(2): 104-115.
- REN Li-mei, GAO Shan, CHEN Zhao-xiang, et al. Research Progress of Self-Lubricating Micro-Arc Oxidation Composite Films[J]. Journal of Yanshan University, 2022, 46(2): 104-115.
- [18] 刘传, 张洪亮, 徐双坤, 等. TC4 钛合金微弧氧化电解液研究[J]. 全面腐蚀控制, 2021, 35(2): 48-51.
- LIU Chuan, ZHANG Hong-liang, XU Shuang-kun, et al. Research of the Electrolyte for the Micro-Arc Oxidation of TC4 Alloy[J]. Total Corrosion Control, 2021, 35(2): 48-51.
- [19] 周鹏, 林乃明, 田伟, 等. TC4 合金微弧氧化层的耐磨性和耐蚀性[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 14-20.
- ZHOU Peng, LIN Nai-ming, TIAN Wei, et al. Wear and Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Coatings on TC4 Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 14-20.
- [20] ADELEKE S A, BUSHROA A R, SOPYAN I. Characteristic Features of Plasma Electrolytic Treated Layers in Na_3PO_4 Solution[J]. Procedia Engineering, 2017, 184: 732-736.
- [21] FATTAH-ALHOSSEINI A, KESHAVARZ M K, MOLAEI 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.
- [22] LI Qing-biao, YANG Wen-bin, LIU Can-can, et al. Correlations between the Growth Mechanism and Properties of Micro-Arc Oxidation Coatings on Titanium Alloy: Effects of Electrolytes[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 316: 162-170.
- [23] MU Ming, ZHOU Xin-jian, XIAO Qian, et al. Preparation and Tribological Properties of Self-Lubricating TiO_2 /Graphite Composite Coating on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ Alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 8570-8576.
- [24] 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 and Coatings Technology, 2010, 204(21-22): 3399-3409.
- [25] 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 and Coatings Technology, 2000, 130(2-3): 195-206.
- [26] QIN Y K, XIONG D S, LI J L, et al. Compositions and Tribological Properties of PEO Coatings on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ Alloy[J]. Surface Engineering, 2017, 33(12): 895-902.
- [27] TEKIN K C, MALAYOGLU U, SHRESTHA S. Tribological Behaviour of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ and Cp-Ti Alloys[J]. Surface Engineering, 2016, 32(6): 435-442.
- [28] GNEDENKOV V S, VOVNA I V, GORDIENKO S P, et al. Chemical Composition of Antifriction Micro-arc Oxide Coatings on Titanium Alloy BT16[J]. Protection of Metals, 2001, 37(2): 106.
- [29] 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.
- [30] XUE Wen-bin, WANG Chao, CHEN Ru-yi, 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.
- [31] 齐玉明, 彭振军, 刘百幸, 等. 钛合金表面高硬度微弧氧化膜的制备和耐磨性研究[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 81-88.
- QI Yu-ming, PENG Zhen-jun, LIU Bai-xing, et al. Fabrication and Wear Resistance of Hard Micro Arc Oxidation Coatings on Ti Alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 81-88.
- [32] WANG Rui-qiang, WU Ye-kang, WU Guo-rui, et al. An Investigation about the Evolution of Microstructure and Composition Difference between Two Interfaces of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Al[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 272-281.
- [33] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O. An Investigation of Ceramic Coating Growth Mechanisms in Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Processing[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112: 111-119.
- [34] 屠振密, 李宁, 朱永明. 钛及钛合金表面处理技术和应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
- TU Zhen-mi, LI Ning, ZHU Yong-ming. Application and technology on surface treatment of titanium and titanium alloys[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010.
- [35] 郭宝刚, 梁军, 陈建敏, 等. 氧化时间对 Ti-6Al-4V 微弧氧化膜结构与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 981-986.
- GUO Bao-gang, LIANG Jun, CHEN Jian-min, et al. Effects of Oxidation Time on Microstructure and Performance of Micro-Arc Oxidation Coatings Formed on Ti-6Al-4V Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(6): 981-986.
- [36] 黄文力, 孙广生, 王珏, 等. 液体介质击穿机理研究进展[J]. 高压电器, 2005, 41(2): 131-134.
- HUANG Wen-li, SUN Guang-sheng, WANG Jue, et al. Progress in the Study of Breakdown Mechanism about Liquid Dielectric[J]. High Voltage Apparatus, 2005, 41(2): 131-134.

(下转第 236 页)