

# Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜的组织结构研究

蒙晓涓<sup>1</sup>, 李卫京<sup>1</sup>, 崔世海<sup>2</sup>, 韩建民<sup>1</sup>

(1. 北京交通大学 机械电子与控制工程学院, 北京 100044; 2. 天津科技大学 机械工程学院, 天津 300222)

**摘要:** 采用微弧氧化技术在钛合金表面成功制备出膜厚约 100 $\mu$ m 的致密陶瓷膜以提高钛合金的耐磨性。SEM 结果表明, 陶瓷膜完整连续, 与基体呈犬牙状牢固结合。XRD 衍射结果表明: 陶瓷膜主要由金红石型二氧化钛和 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 晶体相组成。显微硬度结果表明钛合金微弧氧化陶瓷膜的显微硬度为 862HV 而基体合金硬度仅为 412HV, 陶瓷膜的硬度远远高于基体合金的显微硬度。摩擦磨损试验表明, 镀膜的钛合金磨损量远小于不镀膜钛合金的磨损量, 陶瓷膜能提高基体的摩擦磨损性能。

**关键词:** 钛合金; 微弧氧化; 陶瓷膜; 耐磨性

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>3

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)02-0039-04

钛及其合金因其密度小, 比强度高和耐腐蚀性好等优点广泛应用于航空航天、汽车、化工和船舶行业<sup>[1,2]</sup>。但钛及其合金在使用中有硬度较低且抗粘着磨损性能较差等缺点, 如纯钛的硬度约为 150~200HV, Ti6Al4V 合金的显微硬度通常不超过 430HV, 所以钛合金在摩擦条件下的应用受到限制。一般情况下由于钛及钛合金表面生成一层致密的氧化膜起到了防腐蚀的作用, 但是在氧化膜破裂或者更加恶劣的环境以及发生缝隙腐蚀的情况下钛合金的耐腐蚀性能也将大大降低。上述缺点可通过适当的表面处理技术得以改善<sup>[3]</sup>。

微弧氧化技术是一种在有色金属表面原位生长陶瓷膜的新技术, 它利用局部瞬间高温高压烧结过程在 Al, Mg, Ti 等金属表面直接生长一层较厚的陶瓷膜, 制备的陶瓷膜既有高的耐磨损及耐腐蚀性能, 又保持了陶瓷与基体的结合力。铝合金微弧氧化陶瓷膜研究表明陶瓷膜具有致密层和疏松层两层结构, 陶瓷膜与基底之间的界面上无大的孔洞, 界面结合良好, 这与热喷涂涂层以及物理气相沉积涂层相比, 界面结合状况大为改观。另外, 在对一些复杂形状工件(如圆柱、圆锥、球形及其它不规则形状)内表面进行涂层时, 传统的方法如 CVD, PVD,

PEPVD, 溅射, 热喷涂等就无能为力, 而微弧氧化技术可以很好地实现在这些表面上制备陶瓷膜。微弧氧化技术已广泛应用到铝、镁及其合金上<sup>[4,5]</sup>, 尤其关于铝合金的微弧氧化技术研究相对较多也比较成熟, 目前微弧氧化技术的研究重点正转移到钛合金<sup>[6,7]</sup>。本工作以 Ti6Al4V 合金作为研究对象, 对其微弧氧化工艺进行了研究, 借助扫描电镜、X 射线衍射等手段分析了微弧氧化陶瓷膜的表面形貌和相组成, 并探讨了微弧氧化陶瓷相的形成机制。采用显微硬度等手段对微弧氧化陶瓷膜的硬度等进行了研究, 通过摩擦磨损试验研究了其耐磨性。

## 1 实验材料和方法

实验用材料为 Ti6Al4V 合金。试样为圆饼状, 微弧氧化实验在自制的等离子体微弧氧化设备上, 设备包括不对称交流高压电源、不锈钢电解槽、搅拌系统和冷却系统。微弧氧化过程中, 钛合金工件作为阳极, 不锈钢电解槽作为阴极, 电解液采用去离子水配制的铝酸钠体系溶液。试样的处理工艺为: 去油 $\rightarrow$ 清洗 $\rightarrow$ 微弧氧化处理 $\rightarrow$ 漂洗 $\rightarrow$ 烘干。

采用光学显微镜、JSM 5800 型扫描电子显微镜 (SEM) 研究 Ti6Al4V 微弧氧化陶瓷膜的表面及截面形貌。利用扫描电镜自带的 X 射线能谱仪 (EDS) 分析陶瓷膜的元素成分。由于陶瓷膜不导电, 在进行 SEM 分析前对试样进行喷金处理。

采用日本理光的 D/m ax2200pc 型自动 X 射线衍射仪 (Cu 靶, K $\alpha$  射线) 确定陶瓷膜的相组成。测试条件为: 加速电压 40KV, 电流 40mA, 扫描速率

收稿日期: 2008-10-07; 修订日期: 2008-10-15

基金项目: 本研究为科技部国际合作项目 (NO. 2006DFA52110) 和北京交通大学校基金 (NO. 2007XM037) 的资助项目。

作者简介: 蒙晓涓 (1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事钛合金微弧氧化表面处理, (E-mail) 0712181@bjtu.edu.cn

$2^\circ/\text{min}$ , 扫描角度  $20\sim 90^\circ$ 。采用 HX-500 型显微硬度计按照国家标准 GB5934—1986 测量微弧氧化陶瓷膜的显微硬度。由于陶瓷膜的表面比较粗糙, 测试试样横截面的显微硬度。采用 MPX-2000 型盘销式摩擦磨损试验机对作为下试环的镀膜钛合金试样进行摩擦磨损实验, 配对上试环选用 GCr15 圆环。实验参数如下: 外加载荷 120N, 转速档 F3 (约为  $90\text{ rad/s}$ ), 摩擦时间 2h。实验完毕后, 通过测量试样摩擦前后质量, 测得其磨损量。

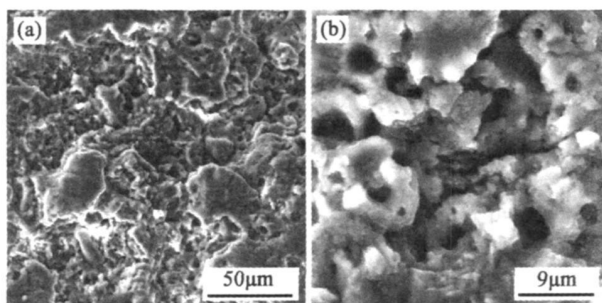


图 1 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜表面形貌

Fig 1 MAO ceramic coating appearance on the surface

般小于  $3\mu\text{m}$ , 这些孔洞是没有封闭的等离子体放电通道, 陶瓷膜表面出现明显的呈火山口状的等离子体放电遗留下来的痕迹, 大部分呈封闭状态, 只有少量没有封闭。

## 2.2 陶瓷膜的截面形貌

电流密度为  $8\text{ A/dm}^2$  时, Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜的截面形貌如图 2 所示。由图可见, 陶瓷膜的厚度约为  $100\mu\text{m}$ , 陶瓷膜的厚度相对比较均匀, 陶瓷膜与基体之间没有空洞, 陶瓷膜/基体呈犬牙状交错结合, 陶瓷膜与基体之间呈现良好的结合形式。

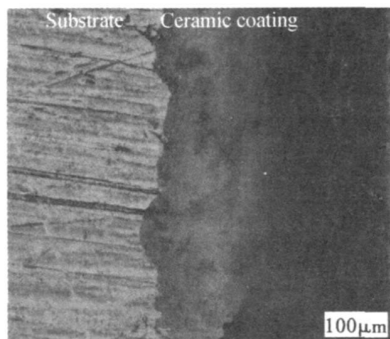


图 2 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜截面形貌

Fig 2 Film appearance in cross section

## 2 实验结果

### 2.1 陶瓷膜的表面形貌

图 1 所示为电流密度为  $8\text{ A/dm}^2$  时, 钛合金微弧氧化陶瓷膜的表面形貌。从低倍形貌 (图 1a) 可以看出, 陶瓷膜表面比较粗糙, 上面分布着许多小颗粒状物质。从高倍形貌 (图 1b) 可以看出, 陶瓷膜表面不均匀地分布有很多孔洞, 孔洞的直径一

### 2.3 钛合金微弧氧化陶瓷膜的相结构

钛合金微弧氧化陶瓷膜表层的能谱分析结果表明陶瓷膜内含有 Ti, Al, O 三种元素, 质量分数分别为 48.897%, 27.674%, 23.429%, 电解液中的 Na 元素并没有在膜层中检出。

陶瓷膜的 X 射线衍射分析结果如图 3 所示。可以看出, 陶瓷膜主要有  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , 金红石型二氧化钛和锐钛矿型二氧化钛组成。其中  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  为主晶相。X 射线衍射分析与能谱分析结果相一致。

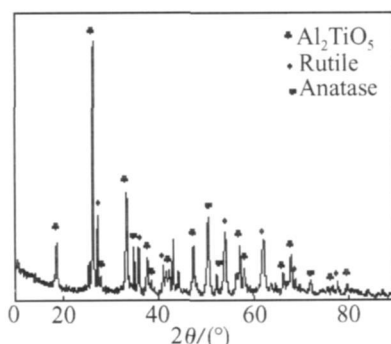


图 3 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜的 XRD 图谱

Fig 3 XRD result of oxide film

## 2.4 陶瓷膜的显微硬度

硬度表示材料抵抗硬物体压入其表面的能力,它是金属材料的重要性能指标之一。一般硬度越高,耐磨性越好。硬度测试结果表明 Ti6Al4V 微弧氧化陶瓷膜的硬度为 862HV, 而基体钛合金的硬度为 412HV, 陶瓷膜和基体的显微硬度压痕见图 4。由此可见,陶瓷膜的硬度明显高于基体合金的硬度,这说明微弧氧化处理能显著提高钛合金的硬度,从而提高其耐磨性。

## 2.5 陶瓷膜的耐磨性

摩擦磨损试验结果显示,经交流微弧氧化处理后所得的钛合金(膜厚约  $100\mu\text{m}$ )其磨损量约为 0.005g 未经处理的钛合金磨损量约为 0.123g, 图 5 为两组钛合金摩擦前后对比照片。

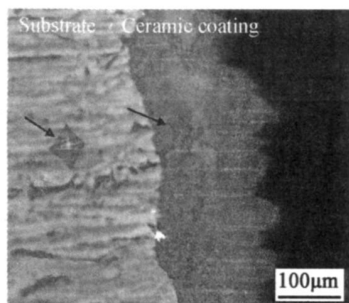


图 4 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜横截面上的硬度压痕

Fig.4 Hardness indentation of MAO ceramic coating in cross-section

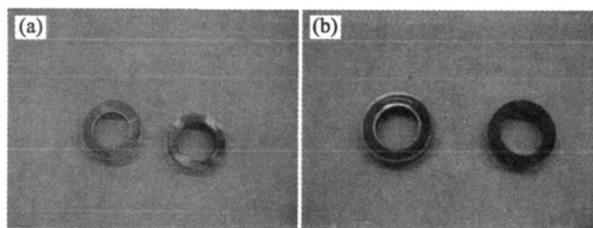


图 5 微弧氧化处理前后的 Ti6Al4V 摩擦试验结果  
(a) 未经微弧氧化处理的钛合金试样  
(b) 经微弧氧化处理的钛合金试样

Fig.5 Picture of counter-face appearance after friction and wear tests (a) appearance of GCr15 and Ti-alloy treated by MAO; (b) appearance of GCr15 and Ti-alloy untreated

由此可见,经微弧氧化处理后,膜厚达  $100\mu\text{m}$  的钛合金较未经处理的钛合金磨损量明显减小,这说明微弧氧化表面处理可以大幅提高钛合金的耐磨性。

## 3 讨论

Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜的形貌变化及结构与微弧氧化过程密切相关。微弧氧化初期,试样表面首先形成很薄的绝缘氧化膜,绝缘膜的形成及增厚使这层膜上的电压逐渐增大,当试样上的电压超过某一临界值时,绝缘膜上某些薄弱环节被击穿,表面出现很多细小的等离子微弧,此时弧光强度相对较弱,由于开始时生成的陶瓷膜较薄,放电通道没有完全封闭,陶瓷膜表面的熔融颗粒相对较小。随着氧化时间的增加,陶瓷膜增厚,微弧氧化过程中的电压随之上升,试样表面的等离子微弧火花数量增加,弧光强度增加,由于连续的火花放电,等离子放电通道相互叠加,大部分孔洞完全封闭,陶瓷膜的表面粗糙度增加,而在等离子体放电通道周围则呈现出明显的熔化后凝固的痕迹。这是由于微等离子弧光放电只在微区产生瞬间高温,陶瓷膜被击穿后弧光熄灭,在电解液冷却作用下,熔化的微区迅速冷却凝固,使得熔融物快速冷却而形成陶瓷相物质。因此,微弧氧化过程可以认为是一个陶瓷膜的生成、重熔、烧结、堆积的过程。

## 4 结论

(1) 采用微弧氧化工艺能在钛合金表面制备出致密连续的陶瓷膜,陶瓷膜的厚度可达到  $100\mu\text{m}$ 。

(2) 钛合金微弧氧化陶瓷膜的表面形貌和截面形貌研究结果表明,陶瓷膜完整连续,与基体呈犬牙状牢固结合。XRD 衍射结果表明,陶瓷膜主要由金红石型二氧化钛和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  相组成。

(3) 钛合金微弧氧化陶瓷膜的显微硬度约为 862HV, 陶瓷膜的硬度远远高于基体合金的显微硬度,陶瓷膜能提高基体的摩擦磨损性能。

(4) 在相同的实验条件下,经微弧氧化处理后的钛合金较处理前磨损量大大减小,陶瓷膜能提高基体的摩擦磨损性能。

## 参考文献:

- [1] 胡清熊. 钛的应用及前景展望 [J]. 钛工业进展, 2003 (8): 11-15.
- [2] 李梁, 孙健科, 孟祥军. 钛合金的应用现状及发展前景 [J]. 钛工业进展, 2004, 21: 19-24

- [3] W ERZCHON T. 钛合金表面工程—新的应用前景 [J]. 梁秀兵, 译. 中国表面工程, 2003, 63 (6): 1-4
- [4] 崔世海, 韩建民, 李卫京. 高强铸造铝合金 ZL205 微弧氧化陶瓷膜的耐腐蚀性能研究 [J]. 航空材料学报, 2006, 26(2): 20-22
- [5] CUI Shi-hai, HAN Jian-m in, LIW er-jing. Structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. Journal of Rare Earth (supplement), 2004, (8): 38-41
- [6] 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
- [7] WANG Y M, JIANG B L, LEI T Q, *et al*. Microarc oxidation and spraying graphite duplex coating formed on titanium alloy for antifriction purpose [J]. Appl Surf Sci, 2005, 246 (1-3): 214-221.

## Microstructure of Ceramic Coating on Ti6Al4V Alloy by Microarc Oxidation Technology

MENG Xiao-juan<sup>1</sup>, LIW er-jing<sup>1</sup>, CUI Shi-hai<sup>2</sup>, HAN Jian-m in<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract** A dense ceramic coating with 100 micron was successfully produced on Ti6Al4V alloy by using microarc oxidation method in order to improve its wear resistance. SEM results showed that the ceramic coating was well bonded with the substrate. XRD showed that the ceramic coating was mainly composed of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and Rutile. The microhardness test showed that the microhardness of ceramic coating was 862HV while that of the substrate was only 412HV. The microhardness of the ceramic coating was obviously higher than that of the substrate, which means that the ceramic coating produced by microarc oxidation method can improve the wear resistance of titanium alloy.

**Key words** titanium alloy; microarc oxidation; ceramic coating; wear resistance