

Ti₃Al 基合金微弧氧化膜的制备和性质

李夕金¹, 程国安^{1,2}, 薛文斌^{1,2}, 程云君³

(1. 射线束技术及材料改性教育部重点实验室 北京师范大学材料科学与工程系, 北京 100875; 2. 北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875; 3. 钢铁研究总院 TiAl 系金属间化合物研究中心, 北京 100081)

摘要: 利用微弧氧化方法在 Ti₃Al 基合金上制备了厚度达 120 μm 的陶瓷膜。研究了陶瓷膜的生长曲线, 发现膜层厚度随着氧化时间的增加而增加, 在不同氧化阶段生长速度不同, 膜层以向外生长为主; 显微结构和硬度分析都发现, 陶瓷膜分为两层结构, 即内层和外层, 陶瓷膜内外层的主要物相是 (Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2})O₂ 相, 外层中还有一定数量的无定形 SiO₂ 相; 陶瓷膜的最大显微硬度可以达到基体硬度的 3 倍左右。显微划痕实验表明: 膜与基体间结合力大于 40N, 膜与基体结合良好。电化学极化曲线测试显示陶瓷膜在 3.5% 盐水溶液中的耐蚀性与 Ti₃Al 基体相比有较大的提高。

关键词: Ti₃Al 微弧氧化, 陶瓷膜, 结构与性能

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2007)05-0001-06

TiAl 基合金由于其良好的高温性能在航空业中得到越来越多的应用^[1,2]。其密度低, 比强度高, 使用温度和性能介于 Ni 基高温合金和高温陶瓷材料之间, 成为很有应用前景的新一代航空航天高温结构材料^[3]。

很多表面处理技术, 如离子注入, MCrAlY 涂层、渗铝等, 被尝试去改善 Ti₃Al 合金的性能^[5~9]。微弧氧化技术利用电解液中微区弧光放电现象在轻金属表面形成致密的陶瓷层, 膜层厚度达到几百微米, 能够极大提高金属基体的抗磨损和耐腐蚀等性能。同其它表面技术相比较, 它有其独到的特长: 对环境污染小、处理过程简单、价格低廉、成本低; 尤其由于微弧氧化是一种原位生长模式, 陶瓷膜中的金属离子来自基体, 而氧原子来自电解液, 因此生成的膜与基体之间有良好的结合力。此外, 还可以方便的通过改变电解液的成分来控制膜的成分, 通过改变电源参数调整膜的质量和生长速度。目前国内外对铝、镁、钛合金的微弧氧化已经有较多研究^[10~18], 我们利用微弧氧化方法在 TiAl 表面也获得性能良好的陶瓷膜^[19]。Ti₃Al 是一种重要的 Ti-Al 基金属间化合物, 但目前国内外尚无 Ti₃Al 合金微弧氧

化的报道。本工作在 Ti₃Al 基合金上尝试制备了微弧氧化膜, 并初步分析了膜层的形貌、结构、成分及相应的性能。

1 实验材料及过程

实验所用材料是一种 Ti₃Al 基合金, 其名义成分为 (at%) Ti, 23 Al, 17 Nb。试样经线切割加工后, 尺寸为 3 mm × 12 mm × 30 mm。经过丙酮超声清洗、干燥后进行微弧氧化实验。实验电源是功率为 30 kW 的交流脉冲电源。电解液为 6-10 g/L 的硅酸钠水溶液。实验开始后, 正电压逐渐升至 520V, 并保持到实验结束, 利用冷却装置保持整个实验过程中电解液的温度低于 50℃。

在微弧氧化达到设定时间时, 将样品从电解液中取出, 经过清洗干燥, 用涡流测厚仪无损测量膜的厚度, 用螺旋测微计测量试样尺寸的变化, 再将样品放入电解液中继续进行微弧氧化处理。将试样尺寸的变化值减去微弧氧化处理前的样品尺寸, 得到陶瓷膜相对原来样品向外生长的厚度; 陶瓷膜向内生长的厚度是由陶瓷膜的总厚度减去向外生长的厚度值得到的。由此得到陶瓷膜在原基体表面向内生长、向外生长以及总的生长速度与氧化时间的变化关系。使用 Hitachi S4800 扫描电镜 (SEM) 观察陶瓷膜的表面形貌及横截面显微结构, 并用电镜附带的能谱仪测量了膜中元素分布。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析陶瓷膜的物相组成。膜的显微硬度

收稿日期: 2006-10-20; 修订日期: 2006-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10575011), 北京市科技新星计划资助 (9558102500)

作者简介: 李夕金 (1968—), 男, 博士研究生, 主要进行金属材料表面微弧氧化改性研究, (E-Mail) lxjzbj@126.com。

值由维氏显微硬度计 (HV1000)测得,实验载荷为 25 g。陶瓷膜与基体的结合力通过 WS-97 薄膜划痕仪测得,最大载荷为 100 N,加载速度 100 N/m in。通过 CS300UA 电化学工作站测得陶瓷膜的动电位极化曲线来表征其耐腐蚀性能,所用 NaCl 溶液的浓度为 3.5 wt%,扫描速率为 1 mV / s。

2 实验结果及讨论

2.1 陶瓷膜的厚度与时间的关系

陶瓷膜的生长曲线如图 1 所示。曲线 a, b, c 分别为膜层的总厚度、向外生长的厚度以及向内生长的厚度随时间的变化曲线。微弧氧化开始阶段,陶瓷膜生长缓慢,8m in 时膜的总厚度只有约 0.7 μ m。在此阶段,基体表面的火花只是出现在局部区域,并缓慢改变其在表面的位置,火花的范围随着时间逐渐增大。微弧氧化 8m in 时,火花逐渐蔓延至整个表面。火花布满表面的时间比在其它材料表面进行微弧氧化处理所用的时间长^[11, 12]。当明亮的火花均匀布满样品表面时,膜层厚度迅速增加。在这一阶段,膜的平均生长速度为 2.5 μ m / m in。其中向外生长的速度约为 2.1 μ m / m in,向内生长速度约为 0.4 μ m / m in,膜层向内生长与向外生长同时进行,但以向外生长为主。34 m in 后,样品表面的明亮放电火花基本消失,转为暗火花放电。膜层的生长速度明显降低。此阶段陶瓷膜的平均生长速度约为

0.57 μ m / m in, 其中向外生长速度为 0.53 μ m / m in, 而向内生长速度只有 0.04 μ m / m in。膜层向内生长速度远远低于膜层向外生长的速度。由此可见,在整个膜层的生长过程中,陶瓷膜以向外生长为主。

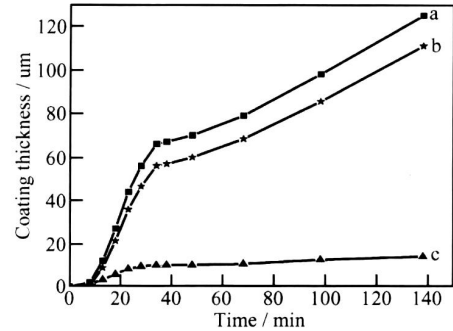


图 1 Ti₃Al 合金微弧氧化膜的生长曲线

Fig 1 Growth curves of Ti₃AlMAO coating in silicate electrolyte a—total thickness; b—coating thickness growing toward outer surface; c—coating thickness growing toward alloy substrate

2.2 微弧氧化膜的显微结构

微弧氧化时间为 30m in 与 60m in 的膜的横截面显微结构如图 2 所示。可以看出,膜层分为内层和外层两层结构。外层较为疏松,孔的数目较多、半径较大。内层中的孔的数目明显少于外层,孔的半径从外向内逐渐减小。靠近膜 / 基界面处的陶瓷膜很致密,孔洞数量极少。随着氧化时间的增加,内层膜致密性提高 (图 2a, b)。

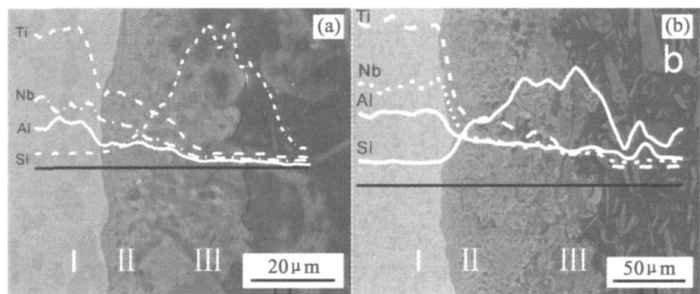


图 2 Ti₃Al 合金 MAO 膜的显微结构和元素在膜中的分布

Fig 2 Microstructure and composition profiles of microarc oxidation coatings on Ti₃Al alloy —substrate, —inner layer, —outer layer (a) 30m in; (b) 60 m in

图 2 中叠加的元素 Ti, Al, Nb 和 Si 在膜中的分布曲线也出现分层结构。内层中 Ti, Nb, Al 的含量较高, Si 的含量很低, 接近膜 / 基界面处, 几乎没有 Si 元素被检测到。外层中含有大量的 Si, 而 Ti, Nb 和 Al 的含量较低。Ti, Al, Nb 的含量从内向外逐渐降低, 但其分布略有不同, 在最外层几乎没有 Ti, Nb 被检测到, 而 Al 还有少量的存在。这一现象与作者

对 TiAl 合金微弧氧化膜中 Ti, Al 的分布结果类似^[16]。此外, 由图 a, b 可以看出, 随着膜层厚度的增加, Si 在内层的含量增加。从截面形貌看出, 内层中孔洞很少, 接近膜 / 基界面处几乎没有孔洞出现。由此可见, Si 在膜中的分布与孔隙率有密切的关系。可以认为, Si 在膜中的扩散很大程度上是沿着放电孔道进行的。随着微弧氧化处理时间的延

长, Si 在陶瓷膜中的扩散深度较大, 其在内层的含量增加。

2.3 陶瓷膜的物相组成

Ti₃Al 合金基体的物相和 30min, 60min 微弧氧化膜的物相如图 3a~c 所示。图 3d 为 60min 微弧氧化膜的外层被磨去后, 剩余内层膜的物相结构。图中表明, 当氧化时间为 30min 时, 还有较强的基体峰出现。氧化时间为 60min 时, 基体峰已经完全消失。

两种不同氧化时间的陶瓷膜都主要由 (Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2})O₂ 相组成。此外, 样品表面还有少量的锐钛相 (A-TiO₂) 相。由于从放电孔喷出的熔融物遇到冷的电解液时急冷, 冷却速率很高, 高的冷却速率利于 A-TiO₂ 的形成, 从而在表面出现了少量的 A-TiO₂。内层则由于远离电解液, 只有 (Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2})O₂ 形成, 而没有 A-TiO₂ 出现 (图 3d)。比较图 3c, d, 可以看出, 内层的衍射峰比外层中的相应峰尖锐, 说明内层晶化程度较高。

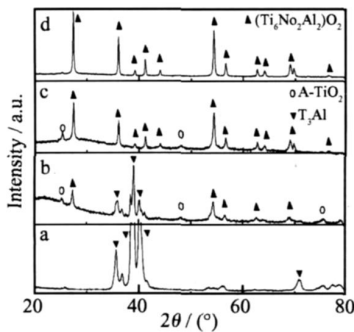


图 3 Ti₃Al 基体和不同氧化时间微弧氧化膜的物相

Fig 3 XRD patterns of MAO coatings on Ti₃Al alloys at different time: a—substrate, b—30min, c—60min, d—polished layer of (c)

图 3 显示陶瓷膜中没有 Si 的氧化物相出现, 但在陶瓷膜外层衍射峰中 2 为 27 附近有展宽的非晶峰存在。结合图 2 的元素分布, 陶瓷膜中含有大量的 Si。因此可以推测氧化膜中存在一定量的无定形 SiO₂。特别是陶瓷膜的外层, 应该主要由无定形的 SiO₂ 组成。

2.4 陶瓷膜的显微硬度

不同氧化时间的微弧氧化陶瓷膜横截面的显微硬度分布如图 4。膜的最外层由于孔隙率过大, 无法测量其硬度, 实验所得的数据只有膜中靠近内层的部分。硬度曲线表明, 陶瓷膜的硬度值从膜/基界面向外逐渐下降, 在靠近膜/基界面一个较小的厚度范围内膜的硬度值很大。硬度峰值出现在内层中距

离膜/基界面约 5μm 处, 随着氧化时间的增加, 硬度峰值的位置稍微远离界面。膜的最大硬度值随着微弧氧化时间的增加而增加, 氧化时间为 120min 时, 可达到 950HV, 接近基体硬度 350HV 的 3 倍。外层的硬度小于内层硬度, 也小于基体的硬度值。陶瓷膜的硬度分布出现分层结构, 与图 2 中陶瓷膜的横截面的显微结构相一致。

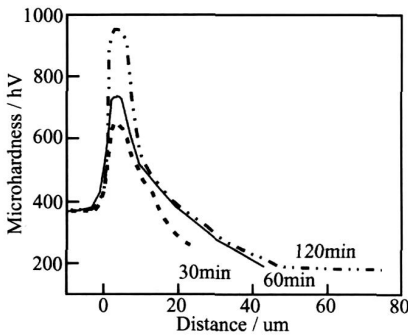


图 4 不同 MAO 时间的硬度曲线

Fig 4 Microhardness profiles of the MAO coatings formed in different oxidation time

陶瓷膜的硬度由膜层的相组成和孔隙率决定。从图 2 可以看出, 内层孔的数目远远少于外层, 在靠近膜/基界面处的膜层特别致密, 导致该层的硬度高于外层。另外, 内层中硬度大的 Ti_{0.6}Nb_{0.2}Al_{0.2}O₂ 含量高, 而外层中含有大量的非晶态的 SiO₂, 这也使内层的硬度远大于外层。膜的外层由于孔隙率高, 在压头作用下容易脆裂, 因此测得外层的硬度值很低。

2.5 膜层划痕实验

利用膜层划痕实验测量了样品的膜/基结合力 (图 5)。从图中看出陶瓷膜与基体的最小结合力超过 40 N, 表明膜/基间结合良好。30 min 膜与基体间测得的结合力可达 84 N, 而经过微弧氧化 60 min 处理后, 膜/基的结合力只有 51 N。为了准确测量, 将膜的外层磨去后, 测量内层与基体的结合力, 发现测得的膜/基结合力有所下降 (图 5c, d)。30min 膜的结合力只有 42N, 60min 膜的结合力为 44N。

当划痕仪的压头在膜层表面划过时, 由于外层疏松多孔, 膜层容易从疏松部位开裂。观察 30min 样品的划痕表面的电镜照片 (图 6a), 发现在划痕结束时, 膜还没有被划穿, 因此, 测得的超声信号数值是膜的外层开裂时的值。随着微弧氧化时间的增加, 膜的厚度增加, 60min 的膜的厚度比 30min 膜的厚度大, 在压头划过时, 更不容易被压头划穿。另一方面, 60min 的膜的外层疏松部分更容易开裂。因

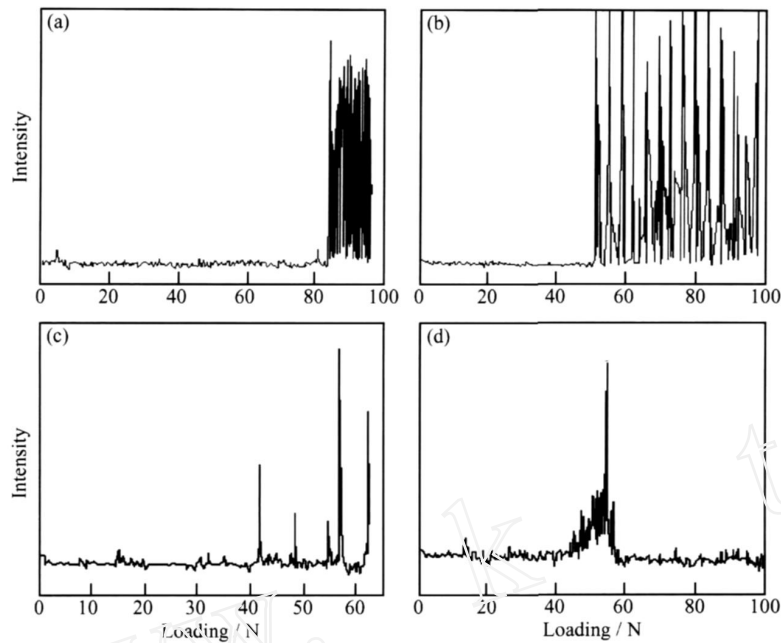


图 5 微弧氧化膜的划痕实验曲线

Fig 5 The curve of ultrasonic scratch signal forMAO coatings

(a) 30min; (b) 60 min; (c) dense layer of (a); (d) dense layer of (b)

此,测得图 5b 的数值远低于图 5a。这一结果表明测得的是膜的外层开裂的数值,而不是真正的膜/基结合力。

将 30min 样品膜的外层磨去后,剩余厚度为 20 μm ,在其表面进行划痕实验。实验发现划痕的后半部分膜层从基体上开裂(图 6b),因此,此时超声波信号测得的数值是真正的膜/基间的结合力。可以看出,两种不同时间陶瓷膜与基体的结合力数值基本相同,都大于 40N。观察图 6b 及其局部区域的放大图像 c。在划痕边缘几乎看不到明显的裂纹,只在划痕表面有一些粉末状的脱落物,这进一步表明膜/基间良好的结合力。

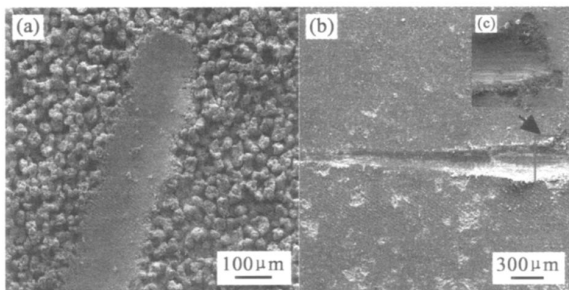


图 6 划痕表面形貌

Fig 6 The morphology of the scratch (a) unpolished surface (50 μm); (b) polished surface (20 μm); (c) selected section magnification area of (b)

2.6 膜层的电化学腐蚀行为

图 7 为基体、分别经过 30min 和 60min 微弧氧化处理后的样品在 3.5% NaCl 水溶液的动电位极化曲线。从图中曲线可以看出,陶瓷膜的自腐蚀电流密度 (i_c) 远远低于基体,自腐蚀电位 (E_0) 有明显的升高。微弧氧化处理后,膜层的钝化区明显变宽。

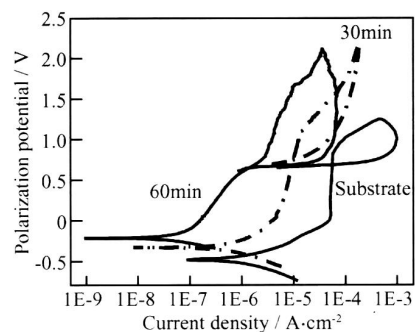


图 7 微弧氧化膜与基体的极化曲线

Fig 7 Potentiodynamic polarization curves of MAO coatings and the substrate

根据图 7 计算所得的有关数据见表 1。30 min 膜的腐蚀电流密度 i_c ($0.53 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) 只有基体值 ($2.8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) 的 1/5,而 60min 膜的值比基体低两个数量级,只有 $0.024 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电流密度大幅度降低。从 E_0 看,基体的值为 -548mV,30min 膜上升到 -333mV,而 60min 膜则

上升到 - 215mV,微弧氧化处理后样品的自腐蚀电位得到了较大的提高。还可以看出,样品 a 的极化电阻是基体 c 的 8 倍,样品 b 则是基体 c 的近 80 倍。可见,基体经过微弧氧化处理后,极化电阻明显增加。

表 1 数据表明,微弧氧化处理 30min 后,孔蚀电位从 815mV 上升到 1080mV。氧化 60min 后,上升到 1670mV。但是三个样品的保护电位相差不大,都在 700mV 附近,说明经过微弧氧化处理后,样品仍然保持了基体良好的自恢复能力。

表 1 基体、30min 和 60min 微弧氧化膜的电化学数据
Table 1 Data of Ti₃Al substrate, 30min and 60min MAO coatings

sample	Corrosion current density $i_0 / (10^{-6} \text{ A/cm}^2)$	Zero current potential $E_0 / (\text{mV vs SCE})$	Polarization resistance $R_0 / (10^5)$	Protective potential/mV	Pitting corrosion potential/mV
Substrate	2.8	- 548	0.11038	695	815
30min coating	0.53	- 333	0.8931	745	1090
60min coating	0.024	- 215	8.0033	651	1670

经过以上分析,从腐蚀电流密度、自腐蚀电位和极化电阻等方面评价,微弧氧化处理能够有效的提高 Ti₃Al 基体的耐腐蚀性能。在不超过 60min 处理时间内,微弧氧化膜的耐腐蚀性随着处理时间的增加有较大的提高。

3 结论

- (1) Ti₃Al 合金经过微弧氧化处理后,陶瓷膜的厚度可以达到 120 μm。陶瓷膜生长以向外生长为主,其生长分为三段:开始缓慢生长阶段;快速生长阶段,生长速率可达 2.51 μm /min;后期缓慢生长阶段,生长速率只有 0.57 μm /min。
- (2) 微弧氧化制备的陶瓷膜由内层和外层两层组成。内层主要由 (Ti_{0.6}Nb_{0.2}Al_{0.2}) O₂ 组成,外层中除了 (Ti_{0.6}Nb_{0.2}Al_{0.2}) O₂ 外,还有大量的非晶 SiO₂。
- (3) 陶瓷层的最大显微硬度可以达到 950HV,约是 Ti₃Al 基体的 3 倍。
- (4) 划痕测量表明膜/基之间的结合力好,临界划痕破坏力超过 40N。
- (5) 微弧氧化膜的耐腐蚀性有较大的提高,;腐蚀电流密度比基体低两个数量级,自腐蚀电位也有较大的提高,极化电阻提高近 80 倍。

参考文献:

[1] 李宝辉,孔凡涛,陈玉勇,等. TiAl 金属间化合物的合金设计及研究现状 [J]. 航空材料学报, 2006, 26(2): 72 - 77.

[2] 李成功,傅恒志,于翹. 航空航天材料 [M]. 北京:国防工业出版社, 2002

[3] 巩水利,段爱琴,陈俐,等. Ti₃AlNb 金属间化合物 CO₂ 激光焊工艺 [J]. 焊接, 2004, 12: 10 - 13

[4] 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, 5: 19 - 24

[5] L I X J, TAN IGUCH I S, ZHU Y C, *et al* Oxidation behavior of TiAl protected by Si +Nb combined ion implantation [J]. Intermetallics, 2001, 9: 443 - 449.

[6] TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui, WU Wei-tao Effect of MCrAlY overlay coatings on oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. Surf Coat Technol, 1998, 99: 248 - 252

[7] DIAZ P, RALPH R, ED R ISNGHE M J. Transmission electron microscope characterization of a plasma-sprayed ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ thermal barrier coating [J]. Materials Characterization, 1998, 41: 55 - 67.

[8] 邵得春,李鑫,刘克勇. 激光表面合金化提高钛合金高温抗氧化性能的研究 [J]. 中国激光, 1997, 24(3): 281 - 284.

[9] 刘道新,陈华,何家文. 等离子渗氮与喷丸强化复合改进钛合金抗微动损伤性能 [J]. 材料热处理学报, 2001, 22(3): 50 - 54.

[10] YEROKH N A L, N I E X, LEYLAND A, *et al* Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surf Coat Technol, 1999, 122(2-3): 73 - 93.

[11] VOEVOD N A A, YEROKH N A L, LYUB MOV V V, *et al* Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment [J]. Surf Coat Technol, 1996 86-87(2): 516 - 521.

[12] YEROKH N A L, N I E X, LEYLAND A, *et al* Charac-

- terization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 130 (2-3): 195 - 206
- [13] XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Ying-chun, CHEN Ru-yi. Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81 (5): 1365 - 1368
- [14] 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: 981 - 986
- [15] XUE Wen-bin, DU Jian-cheng, WU Xiao-ling, *et al*. Tribological Behavior of Microarc Oxidation Coatings on Aluminum Alloy [J], *ISIJ Int*, 2006, 46 (2), 287 - 291.
- [16] 吴汉华, 龙北红, 吕宪义, 等. 铝合金微弧氧化过程中电学参量的特性研究 [J]. *物理学报*, 2005, 54: 1697 - 1701.
- [17] TAN Jun, LUO Zhuang-zi, QI Shang-kui, *et al*. Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy [J]. *Surf Coat Technol*, 2002, 154: 1 - 7.
- [18] XUE Wen-bin, WANG Chao, LI Yong-liang, *et al*. Microstructure and Properties of Microarc Oxidation Coatings on Pure Titanium, *Rare Metals* 2003, 22, 42 - 48
- [19] 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 Coating Technology* (in press).

Fabrication and Properties of Microarc Oxidation Coatings on Ti-Al-Based Alloy

LI Xi-jin¹, CHENG Guo-an^{1,2}, XUE Wen-bin^{1,2}, CHENG Yun-jun³

(1. Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Department of Materials Science and Engineering, Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China; 2. Institute of Lower Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Research Center of Ti-Al Intermetallic Compound, High Temperature Material Research Division, General Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Ceramic coating with a thickness of 120 nm was fabricated on a Ti₃Al-based alloy by microarc oxidation in silicate electrolyte. The growth rates of the coating were different during processing with different time. The thickness of ceramic coating increased with increasing of treatment time. Both microstructure and microhardness showed a structure with two layers in the coating: the inner layer and the outer layer. The main phase constituent of the coating was (Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2})O₂. Microhardness of the coating was about 3 times as that of the substrate. Micro-scratch test revealed that there was an excellent adhesion between coating and substrate. The corrosion resistance of the coating was much better than that of the substrate.

Key words: Ti₃Al, microarc oxidation, ceramic coating, structure and property