

添加纳米 Al 微粒对纯钛微弧氧化膜层性能的影响

周琳燕¹, 古雅菁¹, 欧阳小琴¹, 肖胜辉², 张斌斌², 万莹², 王春霞³, 冯长杰³

1. 中航工业江西洪都航空工业股份有限公司理化测试中心, 南昌 330024

2. 中航工业江西洪都航空工业股份有限公司科技部, 南昌 330024

3. 南昌航空大学材料学院, 南昌 330063

摘要 在微弧氧化电解液中添加纳米 Al 微粒, 在纯钛表面进行微弧氧化制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合微弧氧化膜, 采用 Quant 200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜层的表面形貌, 并研究纳米 Al 微粒对微弧氧化复合膜层硬度和耐磨性能的影响。结果表明, 纳米 Al 微粒的添加可使纯钛微弧氧化膜的表面更加平整致密, 硬度和耐磨性显著提高。电解液中添加 3 g/L 纳米 Al 微粒后, 微弧氧化的终止电压由 460 V 上升至 515 V, 硬度由 811 HV 提高至 1232 HV, 平均摩擦系数由 0.68 降低至 0.57, 磨损失重由 1.0 mg 降低至 0.58 mg。

关键词 微弧氧化; 纳米 Al 微粒; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 氧化膜

中图分类号 TQ153

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.15.007

Effects of adding nano-Al particles into electrolyte on the performance of micro-arc oxidation coating formed on pure titanium

ZHOU Linyan¹, GU Yajing¹, OUYANG Xiaoqin¹, XIAO Shenghui², ZHANG Binbin², WAN Ying², WANG Chunxia³, FENG Changjie³

1. Physical & Chemical Test Center, AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Co., Ltd., Nanchang 330024, China

2. Department of Science and Technology, AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Co., Ltd., Nanchang 330024, China

3. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

Abstract The micro-arc oxidation technology is employed to prepare an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite coating on pure titanium with Al particles addition into electrolyte. The surface morphology of micro-arc oxidation composite coating is investigated by Quant 200 SEM. The properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite coating are investigated in terms of the hardness and abrasion resistance of micro-arc oxidation with different Al particle concentrations. The results show that micro-arc oxidation technology can be introduced to prepare $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite coating. The addition of Al particle into the electrolyte can improve the compactness, abrasion resistance and hardness of micro-arc oxidation composite coating. The termination voltage of micro oxidation increases from 460 V to 515 V, the hardness increases from 811 HV to 1232 HV, the average friction coefficient decreases from 0.68 to 0.57, and the wear weightlessness reduces from 1.0 mg to 0.58 mg when the content of Al particles is 3 g/L.

Keywords micro-arc oxidation; nano-Al particles; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ oxidation coating

钛合金比重小、比强度高、高温和低温力学性能良好, 是一种优良的结构材料, 已广泛应用于航空、航天、舰船、化工、汽车和生物医学等各个领域。但钛及钛合金硬度低, 耐磨性差, 严重影响钛及钛合金的使用安全性, 对其进行表面改性

收稿日期: 2015-04-20; 修回日期: 2015-06-25

基金项目: 江西省自然科学基金项目 (20151BAB206010)

作者简介: 周琳燕, 高级工程师, 研究方向为材料表面技术与分析, 电子信箱: zly770517@sina.com; 冯长杰 (通信作者), 教授, 研究方向为材料表面技术与改性, 电子信箱: chjfgniat@126.com

引用格式: 周琳燕, 古雅菁, 欧阳小琴, 等. 添加纳米 Al 微粒对纯钛微弧氧化膜层性能的影响[J]. 科技导报, 2015, 33(15): 50-53.

处理可以使其具有特殊性能,满足恶劣环境的使用要求^[1-3]。

微弧氧化作为一种新兴表面处理技术,能在钛合金表面原位生长一层陶瓷膜;该膜层可以显著降低钛合金的摩擦系数、提高强度、改善耐磨性;微弧氧化技术具有成本低,易操作,可用于不同大小构件的特点,可以有效地改善钛合金的表面性能^[4,5]。但微弧氧化膜表面的多孔形态会导致摩擦系数不稳定,耐磨效果不理想,同时,微孔的存在也导致膜层的致密性与耐蚀性下降,因此使得单纯的微弧氧化膜不能很好满足实际应用。鉴于电镀、化学镀、阳极氧化等技术能将耐磨性微粒(如 Al_2O_3 、 SiC 、金刚石等)引入到金属基膜层中,制备出比单一金属膜层硬度更高、耐磨性更好的复合膜^[6-8],本实验通过在微弧氧化电解液中纳米Al微粒,制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合微弧氧化膜,研究纳米Al微粒的添加对纯钛微弧氧化膜表面形貌和耐磨性能的影响。

1 实验方法

1.1 微弧氧化膜的制备

实验基材为 $30\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的纯钛板材,氧化前用 $180\# \sim 1200\#$ 的水磨砂纸依次打磨,置于丙酮溶液中超声波除油清洗 10 min 。实验采用不锈钢槽作为阴极,试样作为阳极,铝丝为夹具。电解液组成为:硅酸钠 6 g/L ,六偏磷酸钠

5 g/L ,氢氧化钠 0.5 g/L ;采用恒流模式,电流密度为 4.2 A/dm^2 ,氧化时间为 1 h ,电解液温度为 30°C (循环水控制),分别在不加Al微粒和添加 3 g/L 纳米Al微粒的电解液中进行微弧氧化。为保证成膜质量,提高Al微粒的吸附能力,氧化过程采用机械搅拌。

1.2 膜层性能表征

采用Quant 200型扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的表面形貌;用INCA型能谱仪(EDS)分析膜层表面成分;用HV-1000Z显微硬度计对膜层的横截面硬度进行测定,载荷选用 0.3 N ,加载时间为 10 s ,每个样品测量7个点,去掉最大值和最小值,求算数平均值。采用HT-1000摩擦磨损试验机测定微弧氧化膜层的摩擦磨损性能,摩擦副为GCr15($\Phi 3\text{ mm}$),线速度为 0.52 m/s ,载荷为 2.6 N ,磨损时间为 20 min ;用Quant 200型扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜磨损后的形貌并分析其磨损机理。

2 结果与分析

2.1 纳米Al微粒的添加对微弧氧化膜层表面形貌的影响

图1为不同含量的纳米Al微粒电解液制备的纯钛微弧氧化膜层的表面形貌,图2为不同含量的纳米Al微粒电解液制备的纯钛微弧氧化膜层的能谱。

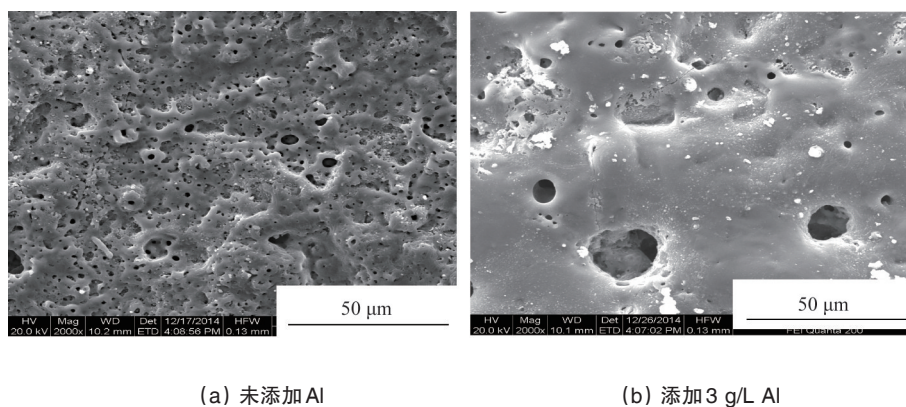


图1 添加不同含量Al微粒电解液制备的微弧氧化复合膜的表面形貌

Fig. 1 Morphologies of composite coatings prepared in the electrolytes with different Al concentrations

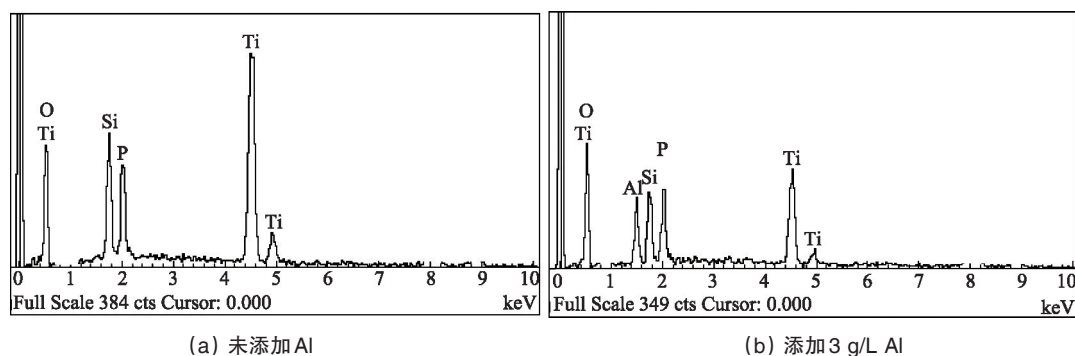


图2 添加不同含量纳米Al微粒制备的微弧氧化复合膜的能谱

Fig. 2 EDS patterns of composite coatings prepared in the electrolytes with different Al concentrations

图1(a)与图1(b)相比,未加入纳米Al微粒时,微弧氧化膜层表面微孔较多,孔径较小,类似“火山堆积物”也较多,膜层主要由Ti、O、P、Si组成,其中P、Si来自电解液。随着电解液中纳米Al微粒含量的增加,微弧氧化氧化膜层组成为Ti、Al、O、P、Si,氧化膜层表面更加致密,微孔数量减少,孔洞尺寸增大。其原因可能是在微弧氧化过程中,纳米Al微粒在等离子体微弧区域内进行高温烧结,并与基体一起生成陶瓷层,同时,在纯钛试样发生微弧氧化的时候,加入电解液中的纳米Al微粒也发生微弧氧化,钛与纳米Al微粒共同成膜,获得具有Al₂O₃和TiO₂的微弧氧化复合膜。膜层表面大孔洞的形成是因为未添加纳米Al微粒时,溶液电导率小,分布在试样表面的电流密度较小,发生瞬时击穿的能量小,因而放电通道冷却凝固后留下的微孔孔径小。加入纳米Al微粒能增大电导率,当电导率增加到一定程度时,溶液电导率过大,导致作用于试样表面的电流密度较大,放电瞬间产生的能量较大使微熔区小范围“飞溅”,击穿放电过程使得微熔区发生击穿破坏,在冷却凝固后,击穿形成的微孔不能够完全愈合形成较大孔洞^[9]。

2.2 纳米Al微粒的添加对微弧氧化电压的影响

图3是纯钛在普通电解液体系和添加纳米Al微粒的电解液体系中微弧氧化电压随时间的变化曲线,从图3可以看出,在不同电解液体系中微弧氧化电压随时间的变化趋势一样。氧化初期,电压上升较快,这是因为氧化膜处于快速生长阶段,电阻不断增大。随着氧化的进行,氧化电压还在继续上升但是上升的速度变小,逐渐趋于稳定,这是因为在该阶段微弧氧化膜已达到一定厚度,且由于微弧氧化过程火花放电产生的高温促进氧化膜由非晶态向晶态转变,提高了氧化膜的抗击穿能力,使膜层更难击穿。微弧氧化后期,氧化电压随时间变化曲线趋于直线,因为此时电解液对氧化膜层的溶解速率与氧化膜层的生长速率达到平衡,氧化膜厚度几乎保持不变^[10,11],同时氧化膜也变得更加致密,使氧化膜的击穿变得更加困难。

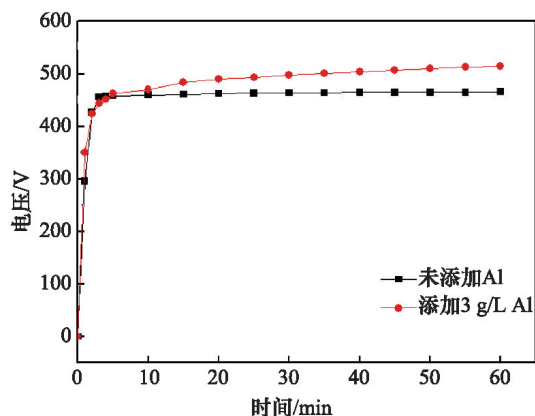


图3 不同含量的Al微粒电解液中制备微弧氧化复合膜的电压-时间曲线

Fig. 3 Voltage-time curves of composite coatings prepared in the electrolytes with different Al concentrations

由图3可知,纯钛在添加3 g/L纳米Al微粒的电解液中的微弧氧化电压上升速率比在普通电解液中的氧化电压更快,纯钛在在普通电解液中微弧氧化结束后的稳定电压是460 V,添加3 g/L纳米Al微粒的电解液中微弧氧化结束后的稳定电压是515 V,因为在电解液中添加Al微粒后,Al微粒与纯钛试样同时微弧氧化,提高了微弧氧化膜的厚度与致密性,使氧化膜层的电阻升高,氧化电压升高。

2.3 纳米Al微粒的添加对微弧氧化膜层硬度的影响

对微弧氧化复合膜层进行硬度测试,结果表明,纳米Al微粒的添加可以显著提高微弧氧化膜层的硬度,从图4可以看出,未添加纳米Al微粒的电解液制备的微弧氧化复合膜层的硬度811 HV,添加3 g/L纳米Al微粒的电解液制备的微弧氧化复合膜层的硬度为1418 HV。其原因是:由于Al微粒的添加,微弧氧化膜层更加致密,硬度提高;随着Al微粒的加入,可以提高作用在氧化膜层的工作电压,增强氧化膜表面的电场强度,使微弧氧化的驱动力增加,促进膜层的生长,微弧氧化膜的厚度也随之增大,从而提高硬度。此外,当Al微粒的添加量为3 g/L时,Al微粒与Ti基体共同发生微弧氧化,形成了硬度较高的Al₂O₃,这也是微弧氧化膜层硬度提高的主要原因。

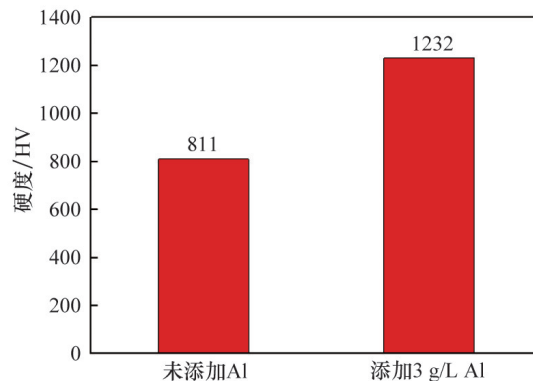


图4 不同含量Al微粒的电解液制备微弧氧化复合膜层显微硬度

Fig. 4 Hardness of composite coatings prepared in the electrolytes with different Al concentrations

2.4 微弧氧化复合膜层的摩擦磨损性能

图5为纯钛微弧氧化膜及复合微弧氧化膜在2.6 N载荷下与GCr15对磨时摩擦系数的变化曲线,图6为其磨损形貌。从图5可以看出,未添加纳米Al微粒时,微弧氧化膜层的摩擦系数较大且曲线波动大,磨损量为1 mg,从图6可以看到明显的磨损痕迹;添加3 g/L Al微粒的电解液制备的微弧氧化膜摩擦系数相对较低,摩擦曲线也较为平稳,磨损量较小,为0.58 mg。未添加纳米Al颗粒微弧氧化处理后的微弧氧化膜层表面存在大量孔隙,膜层较薄,导致摩擦副受力不均,摩擦系数不稳定,膜层易被磨穿。电解液中添加3 g/L Al微粒后,Al微粒在等离子体微弧区域内进行高温烧结,并

与基体一起生成陶瓷层,此外,加入电解液中的Al微粒与基体共同进行微弧氧化使致密性提高,摩擦系数保持相对稳定

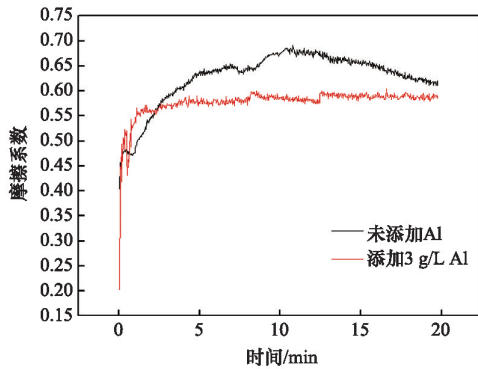


图5 不同含量Al微粒的电解液制备微弧氧化复合膜层的摩擦磨损曲线

Fig. 5 Friction coefficient variation curves of composite coatings prepared in the electrolytes with different Al concentrations

3 结论

1) 向电解液中添加3 g/L纳米Al微粒可以改善纯钛微弧氧化膜的表面形貌,获得孔隙率小,致密性良好的微弧氧化复合膜层。

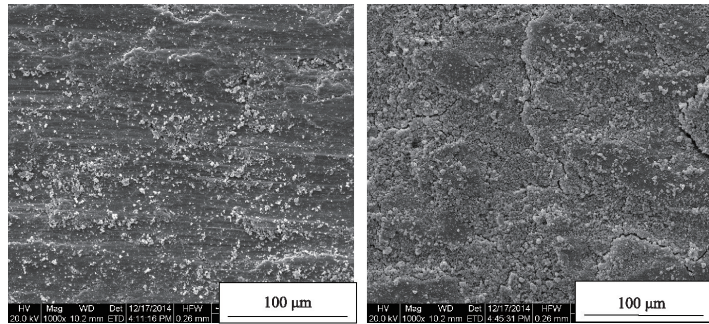
2) 纳米Al微粒的添加可以有效的提高纯钛微弧氧化膜的硬度,添加3 g/L纳米Al微粒的电解液制备的微弧氧化复合膜层的硬度高于未添加纳米Al微粒的电解液制备的微弧氧化复合膜层的硬度,硬度高达1232 HV。

3) 电解液中添加3 g/L纳米Al微粒可以提高纯钛微弧氧化膜氧化膜耐磨性能,平均摩擦系数由0.68降低至0.57。

参考文献(References)

- [1] 贾新云,刘培英,陶冶,等.钛合金的高温氧化及防护[J].航空工程与维修,2000(4):19-21.
Jia Xinyun, Liu Peiying, Tao Ye, et al. The high temperature oxidation and protection of titanium alloy[J]. Aviation Engineering and maintenance, 2000(4): 19-21.
- [2] 陈妍君,冯长杰,邵志松,等.铝合金微弧氧化技术的研究进展[J].材料导报,2010,24(5):132-137.
Chen Yanjun, Feng Changjie, Shao Zhisong, et al. Research progress of micro-arc oxidation on aluminum alloys[J]. Materials Review, 2010, 24(5): 132-137.
- [3] Tang H, Sun Q, Xin T, et al. Influence of $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(1): 284-290.
- [4] 林修洲,郑健峰,林志君,等. TC4钛合金微弧氧化涂层的制备与微动磨损性能研究[J].航空材料学报,2009,29(2):43-47.
Lin Xiuzhou, Zheng Jianfeng, Lin Zhijun, et al. Preparation and fretting wear performance of microarc oxidation coating on TC4 titanium alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(2): 43-47.

值;同时,Al微粒的加入能很大程度上的提高微弧氧化膜的硬度,使氧化膜更加耐磨。



(a) 未添加Al

(b) 添加3 g/L Al

图6 不同含量Al微粒的电解液制备微弧氧化复合膜层的摩擦磨损形貌

Fig. 6 Wear surface morphologies of composite coatings prepared in the electrolytes with different Al concentrations

- [5] 崔丽,栗卓新,魏琪.高温氧化对钛合金超塑性能的影响[J].钛工业进展,2006,23(2):21-24.
Cui Li, Li Zhuoxin, Wei Qi. Effect of high temperature oxidation on titanium alloy super plastic properties[J]. Titanium Industry Progress, 2006, 23(2): 21-24.
- [6] 廖强,杜楠,赵晴,等.化学复合镀镍-磷-金刚石的工艺及性能的研究[J].材料工程,2006(增1):334-337.
Liao Qiang, Du Nan, Zhao Qing, et al. Study on process and performance of electroless composite plating of nickel-phosphorus-diamond[J]. Material Engineering, 2006(Suppl 1): 334-337.
- [7] Garcia I, Fransaeer J, Celis J P. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 148(2): 171-178.
- [8] Zhao G G, Zhou Y, Zhang H. Sliding wear behaviors of electrodeposited Ni composite coatings containing micrometer and nanometer Cr particles [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(2): 319-323.
- [9] 黄丹,张晓燕,吴德峰.纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加剂对铝合金微弧氧化膜层性能的影响[J].表面技术,2014,43(4):43-47.
Huang Dan, Zhang Xiaoyan, Wu Defeng. Effects of Nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ additive on the performance of micro-arc oxidation coating formed on aluminum alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 43-47.
- [10] 李均明.铝合金微弧氧化陶瓷层的形成机制及其磨损性能[D].西安:西安理工大学,2008.
Li Junming. Formation mechanism and abrasion tests of micro-arc oxidation ceramic layers on aluminum alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2008.
- [11] 杨双燕.铝合金微弧氧化厚膜工艺研究[D].南京:南京理工大学,2012.
Yang Shuangyan. General survey of the research on micro-arc oxidation process of aluminum alloys[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.

(编辑 田恬)