

热处理对 β 钛合金微弧氧化膜特性的影响

吕 凯^{1,2}, 杜赵新¹, 刘向东^{1,2}, 付俊崧¹, 池 波¹

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 内蒙古自治区材料成型及控制工程重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 通过对 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金进行热处理, 研究热处理工艺对该合金的相组成和电阻率的影响以及对氧化膜的厚度、粗糙度、微观形貌及相组成的影响。结果表明, 通过热处理改变 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金的相组成, 热处理后试样的电阻率小幅降低; 经 850 °C 固溶热处理后所获微弧氧化膜的厚度和粗糙度最小, 分别为 48.3 和 7.45 μm ; 微弧氧化膜微观形貌显示, 经 750 和 850 °C 固溶热处理后的试样, 在微弧氧化后, 其膜层表面裂纹较少, 并且致密; 微弧氧化膜主要的组成相为金红石相 TiO_2 和锐钛矿相 TiO_2 。

关键词: 微弧氧化; 热处理; β 钛合金; 氧化膜特性

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3290-05

微弧氧化技术目前广泛应用于 Ti, Zr, Al 及 Mg 合金的表面处理^[1-6], 通过微弧氧化处理, 在其表面形成一层致密的氧化膜, 来改善基体金属的各项性能。尤其是 Ti 合金表面的微弧氧化改性, 使其在医疗、造船、航空航天等领域更为适用^[7-11]。

已有的研究表明, 作为微弧氧化处理电路中的一部分, 试样的电阻关系到微弧氧化的进行, 热处理状态则会对合金的电阻产生影响。同时, 微弧氧化过程中, 氧化膜的形成还受到起弧放电的影响, 热处理会改变金属材料中的合金化元素的分布, 而基体试样表面各处的元素不同会在微弧氧化反应初期导致起弧现象的先后出现。先成膜的位置与后成膜的位置会产生微观台阶, 进而在反应过程中产生内应力, 随着反应持续进行, 应力累积, 最终成为微弧氧化膜的裂纹^[12]。高强 β 钛合金经过热处理可以获得不同相组成的基体^[13], 目前针对钛合金的微弧氧化或热处理研究较多, 但热处理后组织对微弧氧化膜的特性影响如何, 尚有待深入研究。

Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金属于高强 β 钛合金, 可以被用来替代高强度钢而使构件达到减重效果。但是, 目前现有高强 β 钛合金存在的问题是其强度-塑性-韧性的匹配不如高强度钢。该合金提高强度的常用热处理方法为固溶+时效处理, 提高塑性则采用单一的固溶热处理。基于此, 本研究以 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金为研究对象, 通过对基体钛合

金的热处理来改变其组织, 继而进行微弧氧化处理, 研究不同条件下所获微弧氧化膜的特性。

1 实 验

将 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金线切割为尺寸 30 mm \times 20 mm \times 3 mm 的片状试样, 采用表 1 所述不同的热处理工艺进行处理后, 用砂纸打磨, 经超声波清洗后悬挂于电解液中进行微弧氧化处理。试验采用 WHD-30 型微弧氧化电源, 电解液组成为: Na_2SiO_3 (16 g/L) + Na_2EDTA (2.0 g/L) + Na_2HPO_4 (10.0 g/L), 处理正负向电压为 380 V/80 V, 频率 100 Hz, 氧化时间为 15 min, 通过循环水冷装置将电解液温度控制在 20~40 °C 之间。

用 HCC-25 型电涡流测厚仪测量微弧氧化膜厚度, 用 QUANTA FEG 650 型扫描电子显微镜对 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金的显微组织及其

表 1 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金热处理工艺

Table 1 Heat treatment processes of Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe alloy

Specimen	Heat treatment process
S1	As cast
S2	850 °C/0.5 h/AC+550 °C/4 h/AC
S3	750 °C/1 h/AC
S4	850 °C/0.5 h/AC

收稿日期: 2015-12-19

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金 (2014MS0543)

作者简介: 吕 凯, 男, 1983 年生, 博士, 讲师, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575752, E-mail: lk830909@126.com

微弧氧化膜的表面和截面形貌进行观察。LSM700 激光共聚焦显微分析系统对氧化膜表面的立体形貌及粗糙度进行分析。采用四探针法对试样热处理前后的电阻率进行测量, 仪器型号为德国林塞斯 LRS-3。使用日本理学 D\max-2500PC X 射线衍射仪对微弧氧化膜的相组成进行分析(Cu 靶, 电流 100 mA, 电压 40 kV, 步进扫描 0.02°)。

2 结果及讨论

2.1 不同热处理状态下试样的显微组织

图 1 为 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金铸态及热处理后的显微形貌。由图 1a 可见, 铸态的 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金是由 β 基体和分布不均匀的层片状 α 相组成, 经过固溶+时效热处理后, S2 的合金组织中 α 相为次生的层片状 α 相, 且分布均匀。铸态 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金经 750 和 850 °C 固溶热处理后, 分别获得了初生的等轴 α 相和单一的 β 相, 见图 1c 和图 1d。

2.2 热处理工艺对电阻率、厚度及粗糙度的影响

表 2 为不同热处理状态下, 试样的电阻率及微弧氧化膜的厚度和粗糙度的测试结果。从表 2 可知, 试样经热处理后, 电阻率有小幅的减小, 电阻率的减小意味着试样的导电性增强, 这会导致试样表面更容易起弧, 有利于微弧氧化反应的进行^[14]。

试样微弧氧化前的最终打磨工艺相同, 在比较不同基体上同等微弧氧化反应条件下生成的膜层粗糙度时, 可忽略基体表面粗糙度的影响。由表 2 可见, 试样 S1 和 S2 所获微弧氧化膜的粗糙度较大, 热处理获得组织均匀的 S3 和 S4 表面微弧氧化处理后, 膜层的粗糙度减小。粗糙度受两个因素的影响, 即反应的剧烈程度和反应的均匀性。S3 和 S4 由于元素分布均匀, 使得试样表面微弧氧化反应也更加均匀, 因此, S3 和 S4 所获膜层的粗糙度相对较低。

影响微弧氧化膜厚度的主要因素是微弧放电的剧烈程度, 相同处理电压下, S3 的电阻率最小, 并且 S3 基体中元素的分布较 S4 更集中, 使得微弧氧化处理时表面形成大且均匀的弧点, 因此 S3 所获膜层的厚度最大。

通过对上述试样的微弧氧化膜进行研究发现, 试样 S2 固溶+时效处理后, 获得 β 基体+次生 α 相的组织, 而 S3 和 S4 通过固溶处理分别获得了 β+初生 α 相, 以及单一的 β 相组织, 由于合金化元素在 S3 和 S4 中的分布更为均匀, 尤其 S3 所获氧化膜厚度更厚, 表面的粗糙度降低, 因此, 深入的研究可以在确定合金的强度或塑性等性能的前提下, 通过调整热处理工艺来控制其中 α 相的大小和分布均匀性, 进而对微弧氧化膜进行研究。

2.3 热处理工艺对微弧氧化膜微观形貌的影响

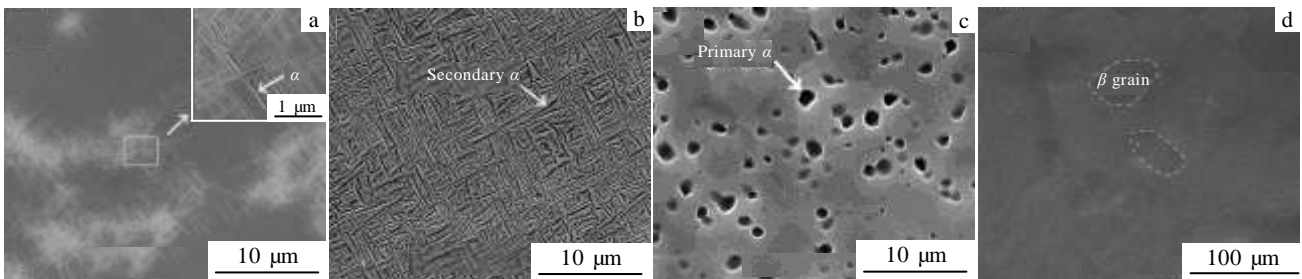


图 1 不同热处理状态下试样的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of specimens with different heat treatment processes: (a) S1, (b) S2, (c) S3, and (d) S4

表 2 不同热处理试样的电阻率及微弧氧化膜的厚度及粗糙度

Table 2 Resistivity of specimens and thickness and roughness of MAO coating with different heat treatment processes

Specimen	Resistivity/ $\mu\Omega \cdot m$	Thickness/ μm	Roughness/ μm
S1	1.923	64.6	8.91
S2	1.857	67.7	9.40
S3	1.833	76.3	7.49
S4	1.840	48.3	7.45

图 2 为经过不同热处理工艺后的试样微弧氧化膜的表面形貌, 由图 2a 可见, 氧化膜表面有大量直径相差较大的孔洞, 且分布有明显的裂纹; 从图 2b 可以发现, 氧化膜表面的孔洞数量减少, 微裂纹依然存在, 但是数量减少, 同时, 氧化膜表面的熔融附着物较多; S3 表面氧化膜的放电遗留孔洞的尺寸较为均匀, 见图 2c, 且在表层大孔洞内部可以观察到尺寸较小的放电通道; 由图 2d 可以观察到 S4 微弧氧化膜表面仅存极少量的微裂纹。

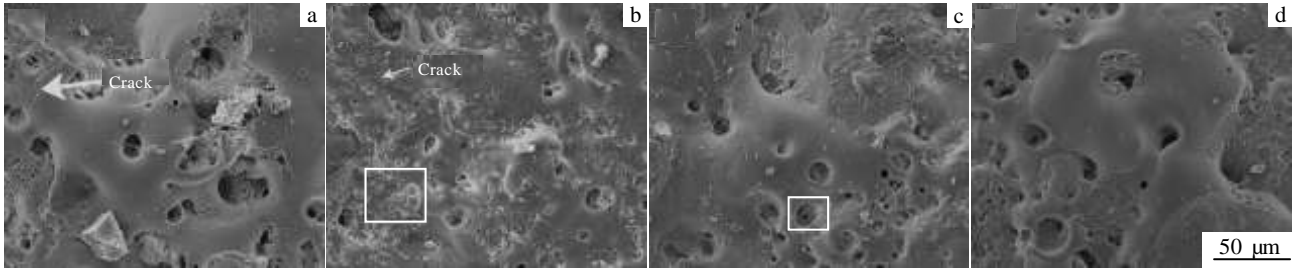


图 2 不同热处理工艺试样所获微弧氧化膜的表面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of MAO surface coatings on specimens with different heat treatment processes: (a)S1, (b) S2, (c) S3, and (d) S4

图 3 为不同热处理状态试样所制得微弧氧化膜的截面形貌。由图 3a 可见，S1 膜层内部的孔洞尺寸较大，且形状不规则，这是放电不均匀所导致的。由图 3b 和图 3c 观察可以发现，S2 内部的孔洞则更多的是以圆形存在，但其直径较 S3 更大。S4 所获的氧化膜最为致密，这是由于该试样微弧氧化处理时的放电弧点最为均匀，相同的处理电压下，膜层的增厚主要依靠对相对薄弱处的放电击穿来实现，因此该热处理试样的致密微弧氧化膜更难击穿，膜层最薄。

图 4 为不同热处理状态下试样的表面微弧氧化处理后氧化膜的立体形貌。由图可见，氧化膜表面在不同的区域存在高低起伏的现象，这是在高温熔融物通过放电通道的瞬间，被电解液冷却时所形成的，与表

面形貌中的熔融物和放电遗留孔洞相对应。

Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金中的合金元素在 α 相和 β 相中的溶解度不同，随着不同热处理工艺所获得的基体相组成也不尽相同，因此，合金元素在基体中的分布发生改变。铸态时，由于未进行固溶处理，Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金中的各元素分布不均匀，使得电极电位不同，在微弧氧化时试样表面会出现选择性起弧^[10]，这种试样表面反应不均匀性导致基体熔融到激冷凝固的过程中产生的热应力较大，继而膜层的致密性变差，裂纹较多。

热处理后基体中合金成分分布的均匀化使得微弧氧化反应变得均匀，从而使反应过程中产生的热应力也比较均匀，随着反应的继续，方向各异的各种应力

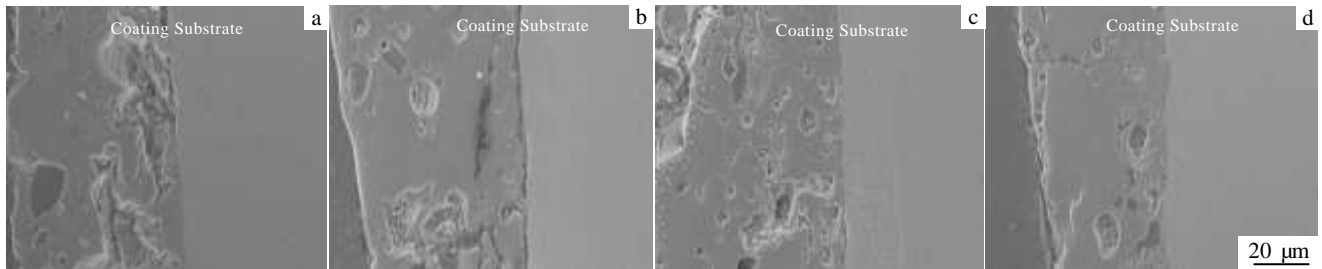


图 3 不同热处理工艺试样所获微弧氧化膜的截面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of cross section of MAO coatings on specimens with different heat treatment processes: (a) S1, (b)S2, (c) S3, and (d) S4

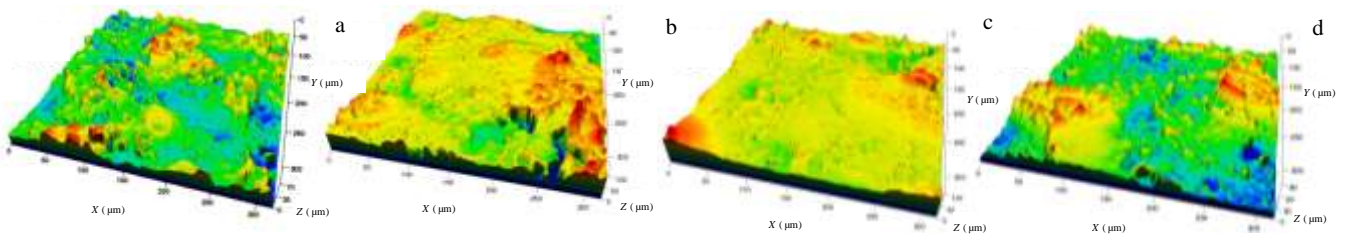


图 4 不同热处理工艺试样所获微弧氧化膜的立体形貌

Fig.4 Stereo-morphologies of MAO coatings on specimens with different heat treatment processes: (a) S1, (b) S2, (c) S3, and (d) S4

就有可能相互抵消或者不容易产生积聚。因此,试样 S2、S3 及 S4 微弧氧化膜上的裂纹较 S1 要少。S2 和 S3 微弧氧化膜由于其基体试样的 α 相形状的不同,影响了合金元素在其中的分布,微弧氧化时,试样表面等轴 α 相中分布较层片状的 α 相更均匀,这会使得 α 相中的合金元素分布也更均匀,试样表面起弧点的分布变得均匀和细小,因此无论表面还是截面,试样 S3 微弧氧化膜中所观察到的放电孔洞的尺寸都小且均匀。S4 基体为单一的 β 相,合金元素在整个试样上的分布通过固溶处理后是均匀的,微弧放电反应也最为均匀,因此是 4 种不同热处理状态基体所获膜层中最致密的,微弧氧化膜越致密,其厚度也越薄,这与厚度结果相一致。

2.4 微弧氧化膜的相组成

图 5 为不同热处理条件试样微弧氧化处理后氧化膜的 XRD 图谱。由图 5 可知, Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金的微弧氧化膜主要的组成相为金红石相 TiO_2 和锐钛矿相 TiO_2 , 其中锐钛矿相 TiO_2 是 TiO_2 的亚稳态,含量较少。试样热处理工艺的不同对所获得的微弧氧化膜的影响主要发生在 S3 和 S4 上,其中 750 °C 固溶热处理后,所获微弧氧化膜的 XRD 图谱中出现了 $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$, 850 °C 固溶热处理后,其微弧氧化膜中的锐钛矿相 TiO_2 的含量增加。在微弧氧化过程中,合金表面元素的分布不同,导致电极电位的不同,试样表面随着电压的增加,会出现选择性起弧^[12],试样 S3 和 S4 经相应的热处理后,其中合金元素的分布更为均匀,试样表面各点放电起弧的几率趋于一致,使得其在微弧氧化处理时,放电火花更为细小,分布更为均匀,相比 S1 和 S2,熔融物的温度相对较低,因此,膜层中易生成亚稳态的 Ti_2O_3 和锐钛矿相 TiO_2 。

微弧氧化膜中的相组成主要受到温度的影响,氧化膜厚度的增加则主要依靠微弧放电的持续作用,膜层越

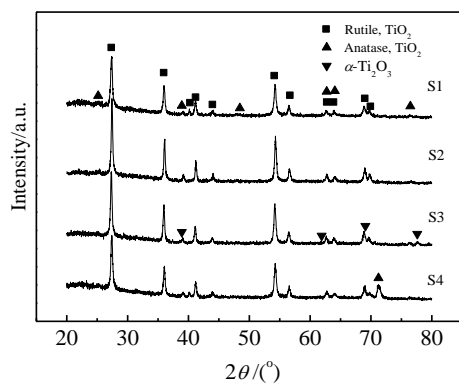


图 5 不同热处理工艺试样微弧氧化膜的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of MAO coatings on specimens with different heat treatment processes

厚,微弧放电击穿越困难,即在微弧氧化末期,氧化膜的生长速度迅速减小,膜层表面的温度较低,更易于生成亚稳态的相,如试样 S3 微弧氧化膜中的 Ti_2O_3 ;此外,氧化膜越致密,膜层的微裂纹越少,放电击穿也越困难,进而粗糙度降低,也会导致膜层表面温度的降低,即 S4 氧化膜中的锐钛矿相 TiO_2 含量相对较多。

3 结 论

1) Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金经 850 °C 固溶+550 °C 时效热处理后的组织为 β 基体+层片状 α 相,经 750 °C 固溶热处理后为 β 基体+等轴 α 相,经 850 °C 固溶热处理后为单一的 β 晶粒,热处理改变了其组织,并使基体中的合金元素分布发生变化。

2) 热处理后试样的电阻率有小幅降低,基体经 750 °C 固溶热处理后所获微弧氧化膜的厚度最厚,为 76.3 μm ,粗糙度为 7.49 μm ,经 850 °C 固溶热处理后所获微弧氧化膜的厚度和粗糙度最小,分别为 48.3 和 7.45 μm 。

3) 经 750 和 850 °C 固溶热处理后的试样,在微弧氧化后,其膜层表面裂纹较少,并且致密。

4) Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 合金的微弧氧化膜主要的组成相为金红石相 TiO_2 和锐钛矿相 TiO_2 ,其中锐钛矿相 TiO_2 含量较少。

参考文献 References

- [1] Li H, Sun Y Z, Zhang J. *Appl Surf Sci*[J], 2015, 342: 183
- [2] Lu X Y, Feng X G, Zuo Y et al. *Surf Coat Technol*[J], 2015, 270: 227
- [3] Ma K J, Mohannad M S, Wu W T. *Surf Coat Technol*[J], 2014, 259: 318
- [4] Li Qiang(李强), Yu Jingguan(于景媛), Shi Ping(石萍) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1159
- [5] Wang Zhigang(王志刚), Chen Weidong(陈伟东), Yan Shufang(闫淑芳) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 184
- [6] Luo Q, Li X W, Cai Q Z. *Int J Miner Metall Mater*[J], 2012, 19(11): 1045
- [7] Cai Siqi(蔡思祺), Zhao Xuan(赵萱), Luo Qiang(罗强) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2014, 34(3): 277
- [8] Hao G D, Yao Z P, Jiang Z H. *Rare Met*[J], 2007, 26(6): 560
- [9] Wang Shuaixing(王帅星), Du Nan(杜楠), Liu Daoxin(刘道新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1402

- [10] Yu Jing(于晶), Wu Lianbo(吴连波), Ma Weihong(马维红). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 692
- [11] Jing Wensen(井文森), Han Jianye(韩建业), Zhang Minghua(张明华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1657
- [12] Ma Ying(马颖), Zhang Hongfeng(张洪峰), Hao Yuan(郝远) *et al. Chinese Journal Materials of Research*(材料研究学报)[J], 2009, 23(6): 656
- [13] Du Z X, Xiao S L, Xu L J *et al. Materials and Design*[J], 2014, 55: 183
- [14] Wang Xiaojun(王晓军), Liu Xiangdong(刘向东), Liu Yongzhen(刘永珍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 612

Effect of Heat Treatment on Characteristics of Coating on Micro-arc Oxidation β Titanium Alloy

Lv Kai^{1,2}, Du Zhaoxin¹, Liu Xiangdong^{1,2}, Fu Junsong¹, Chi Bo¹

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Key Laboratory of Materials Processing & Control Engineering of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010051, China)

Abstract: The phase composition and resistivity of Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe alloy after different heat treatment processes were studied. The effects of heat treatment on thickness, roughness, micromorphology and phase composition of the micro-arc oxidation coating were analyzed. The results show that since heat treatments change the phase composition of Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe alloy, the resistivity of the alloy slightly decreases after heat treatment. With the solid solution heat treatment at 850 °C, the thickness and roughness of the micro-arc oxidation coating are minimum, which are 48.3 and 7.45 μm , respectively. Morphology observation reveals that the coating is compact with few cracks, after 750 and 850 °C solid solution heat treatment. XRD analysis indicates that the micro-arc oxidation coating is composed of anatase TiO_2 and rutile TiO_2 .

Key words: micro-arc oxidation; heat treatment; β titanium alloy; characteristics of oxidation coating

Corresponding author: Lv Kai, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: lk830909@126.com