

# SiC 增强 Ti-6Al-4V 合金微弧氧化陶瓷层的摩擦磨损性能

刘峰斌, 孙大超, 崔 岩, 曹雷刚, 杨 越

(北方工业大学, 北京 100144)

**摘 要:** 采用微弧氧化方法, 通过在电解液中掺杂不同粒径碳化硅颗粒, 在 Ti-6Al-4V 合金表面制备含不同粒径碳化硅的陶瓷膜层。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和摩擦磨损实验机研究了膜层的微观形貌、结构物相以及摩擦磨损性能。实验结果表明, 碳化硅对钛合金微弧氧化膜层表面形貌以及摩擦磨损性能影响显著, 较小粒径碳化硅颗粒引入微弧氧化膜层可以显著降低微弧氧化膜层孔隙率, 增强膜层表面致密度, 较大提高膜层减摩耐磨性能。其中 1~2  $\mu\text{m}$  粒径的碳化硅对膜层耐磨性的提高效果最为显著。较大粒径碳化硅难以通过尺度较小的微弧氧化孔进入微弧氧化层, 减摩耐磨性能提高较小。

**关键词:** 微弧氧化; Ti-6Al-4V; SiC 颗粒; 摩擦磨损性能

**中图分类号:** TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)04-1314-05

钛合金以其强度高、耐蚀性好、耐高温等优点广泛应用于航空、航天及生物工程等领域。但是, 钛合金也具有耐磨性较差等缺点, 限制了它在很多方面的应用<sup>[1,2]</sup>。为了改善其表面摩擦磨损性能, 近年来研究者尝试了多种方法, 如微弧氧化<sup>[1]</sup>、等离子喷涂<sup>[3]</sup>、物理气相沉积<sup>[4]</sup>、化学气相沉积<sup>[5]</sup>、激光熔覆<sup>[6]</sup>等, 取得了较好效果。

相比于其他表面改性方法, 微弧氧化具有成本低、污染小、改性效果显著等优点<sup>[1]</sup>。研究表明, 微弧氧化能在钛合金表面生成高强度陶瓷氧化膜, 从而广泛提升各种钛合金的减摩耐磨性能<sup>[7-11]</sup>。但是, 由于在微弧氧化过程中微弧放电产生的电火花会不断击穿已生成膜层, 对膜层造成损伤, 导致膜层表面有较多孔隙, 降低了其对耐磨性的提升效果<sup>[12]</sup>。碳化硅颗粒具有高熔点、高硬度、成本低等优点, 金属基复合材料通过将碳化硅颗粒引入合金基体显著提升了合金的硬度及耐磨性<sup>[13]</sup>, Yang 等人发现通过微弧氧化方法将碳化硅颗粒引入镁合金及铝合金微弧氧化层, 可堵塞微弧氧化过程中产生的微孔, 提升膜层的致密度与强度, 从而提高膜层耐磨性及耐腐蚀性<sup>[14,15]</sup>。但鲜有关于通过微弧氧化将碳化硅颗粒引入钛合金膜层并探究其对耐磨性影响的相关研究, 碳化硅颗粒粒径对微弧氧化膜层的影响也鲜见有研究提及。

本实验旨在通过在电解液中加入不同粒径碳化硅

颗粒, 利用微弧氧化方法制备碳化硅增强的微弧氧化膜层, 检测所制备膜层的形貌和结构, 讨论其摩擦磨损性能, 分析其增强机理。

## 1 实 验

选用 Ti-6Al-4V 合金 (质量分数: 89%Ti, 6%Al, 4%V, 其它成分小于 1%) 作为实验基体材料。为了便于制备与检测, 将试样切割成 40 mm×20 mm×2 mm 的薄片。用 600#, 800#以及 1000#号砂纸依次打磨, 然后用丙酮、去离子水各超声清洗 10 min, 室温干燥存储。

微弧氧化实验采用哈尔滨工业大学研制的 WHD-40 型微弧氧化电源。实验采用恒压模式, 工作电压为 350 V, 频率 1000 Hz, 占空比 30%, 处理时间 5 min, 实验过程中采用循环水冷, 保持工作温度小于 35  $^{\circ}\text{C}$ 。电解液为添加不同粒径的 SiC 微颗粒的硅酸钠 (浓度 7 g/L) 和氢氧化钠 (浓度 2 g/L) 混合溶液。其中, 所添加的 SiC 颗粒粒径分别为 400 nm、1~2  $\mu\text{m}$ 、4~5  $\mu\text{m}$ 、8  $\mu\text{m}$ 。实际用 Topsisizer 型激光粒度仪检测结果见表 1 所示。微颗粒添加浓度为 2 g/L。为了防止发生团聚, 在实验过程中采用电动搅拌器进行搅拌。

表 1 SiC 微颗粒标示粒度与实际检测粒度比照  
Table 1 Nominal and measured size of SiC particles

Nominal size	400 nm	1~2 $\mu\text{m}$	4~5 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$
Measured size	400 nm	1.7 $\mu\text{m}$	4.5 $\mu\text{m}$	7.3 $\mu\text{m}$

收稿日期: 2017-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51575004); 北京市自然科学基金 (3162010)

作者简介: 刘峰斌, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144, 电话: 010-88802892, E-mail: fbliu@ncut.edu.cn

针对微弧氧化膜层,采用 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜检测膜层的表面及剖面微观形貌;采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪分析膜层的物相与结构;采用 MS-T3000 球-盘旋转摩擦实验台测试微弧氧化膜层与氮化硅陶瓷球(直径 6 mm)干摩擦条件下对磨时的摩擦磨损性能。其中,摩擦载荷 5 N,摩擦半径 6 mm,转速 200 r/min,摩擦时间 30 min。采用扫描电镜观察磨痕,并借助摩擦磨损曲线分析不同粒径碳化硅对膜层耐磨性能的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面形貌

图 1a 为未添加 SiC 微颗粒的电解液下微弧氧化膜层形貌。可以看到,膜层表面呈现大量微孔。这是由于随着微弧氧化起始电压的加载,钛合金微弧氧化表面有气泡生成导致的<sup>[16]</sup>。另外,微孔周围呈现火山状突起结构,这与钛合金表面氧化薄膜被电弧击穿,膜层内部的高温熔融合金在高压下沿外膜层空隙裂缝流出,并遇电解液快速冷却凝结有关<sup>[17]</sup>。

图 1b~1e 为添加不同粒径 SiC 微颗粒后微弧氧化膜层形貌。可以看到,与未添加 SiC 微颗粒膜层相比,虽然膜层依然呈现出典型的微孔和火山状突起等微弧氧化形貌。但是,值得注意的是,引入粒径较小的颗粒(400 nm、1~2  $\mu\text{m}$ 、4~5  $\mu\text{m}$ )后,膜层表面的孔隙率显著降低,膜层表面更加致密;而电解液引入较大粒径(8  $\mu\text{m}$ )碳化硅时,其微弧氧化膜层与未引入碳化硅的膜层形貌变化不大。另外,添加小粒径 SiC 微

颗粒的膜层表面均可发现大量颗粒物,很多颗粒物填充入膜层微孔中。这些颗粒物的能谱结果显示其主要由 C 元素与 Si 元素组成,推测其为 SiC。而未添加微颗粒以及添加大粒径微颗粒的膜层表面较为洁净。这可以归因于较小颗粒碳化硅可能通过电泳吸附等作用进入微弧氧化膜层,起到了堵塞空隙,提高膜层致密度的作用<sup>[14]</sup>。而较大粒径碳化硅可能由于粒径大于膜层孔径而未能进入膜层。

通过观察图 2 的微弧氧化膜层剖面形貌,可以发现膜层厚度基本相同。这表明电解液中添加不同粒径碳化硅并不会影响到膜层厚度。这是由于膜层厚度主要受微弧氧化处理时间<sup>[16]</sup>与电解质成分<sup>[18]</sup>影响。从图 2c, 2d 中可以看到颗粒的存在,经能谱分析发现其主要由 C 元素与 Si 元素组成。这表明微弧氧化过程中碳化硅颗粒不仅堵塞表面孔隙,也进入了膜层内部致密层。另外,图 2c, 2d 的剖面非常不平整,这是由于大粒径硬质碳化硅的存在阻碍了切割。由于 400 nm 粒径 SiC 颗粒太小,图 2b 剖面图显示的致密层中未能看到明显的 SiC 颗粒。

### 2.2 结构物相分析

图 3 为引入不同粒径碳化硅的膜层 X 射线衍射图谱。可以看到,膜层主要由钛的氧化物组成,主要呈现金红石、锐钛矿结构。可以观察到在 35°衍射角以下峰值较高,表明存在较为明显的非晶相,推测是硅的氧化物。非晶相的产生可能是由于微弧氧化过程中熔融物质遇电解液急冷来不及结晶而保留下来的,有利于提高膜层的韧性与耐腐蚀性<sup>[19]</sup>。电解液中引入

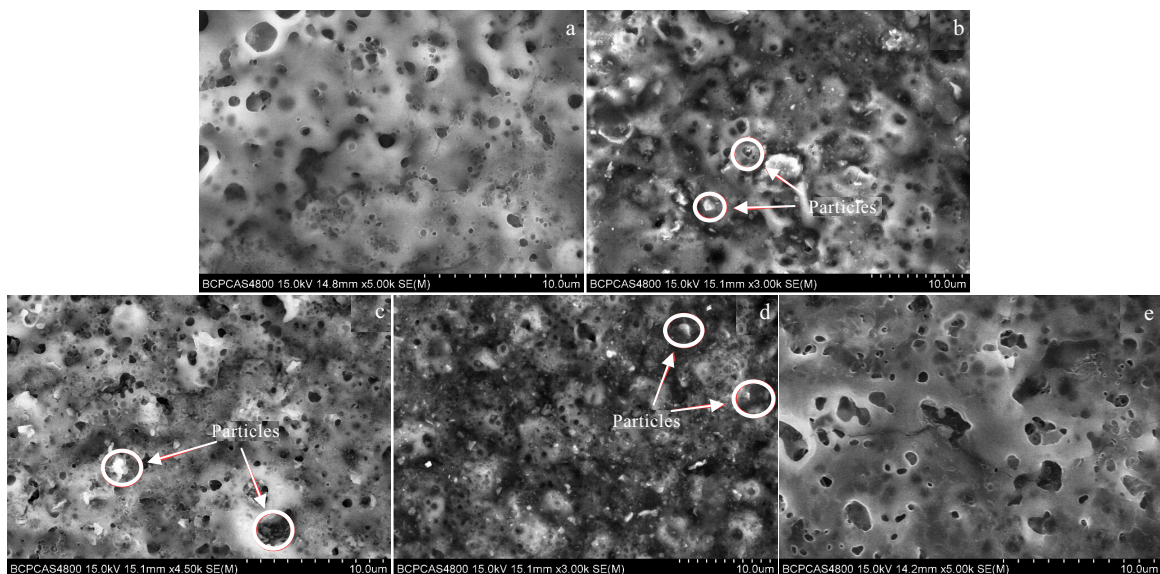


图 1 未添加碳化硅和添加不同粒径碳化硅的 Ti-6Al-4V 微弧氧化膜层表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of Ti-6Al-4V micro-arc oxidation coatings with adding SiC micro-particles of 0 (a), 400 nm (b), 1~2  $\mu\text{m}$  (c), 4~5  $\mu\text{m}$  (d), and 8  $\mu\text{m}$  (e) in size

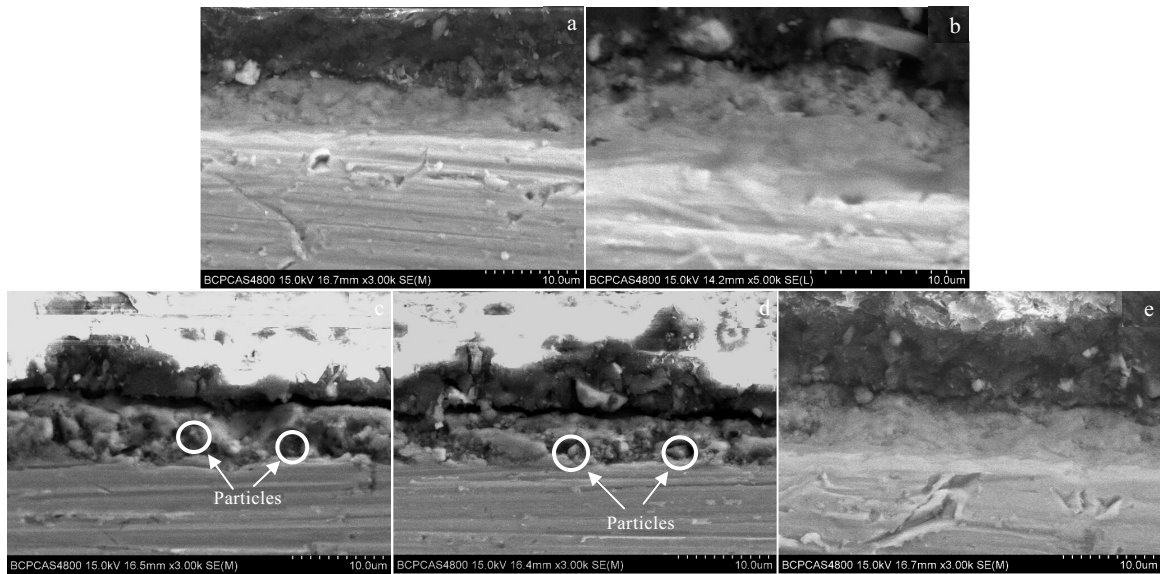


图 2 未添加碳化硅和添加不同粒径碳化硅的 Ti-6Al-4V 微弧氧化膜层剖面形貌

Fig.2 Cross-section morphologies of Ti-6Al-4V micro-arc oxidation coatings with adding SiC micro-particles of 0 (a), 400 nm (b), 1~2 μm (c), 4~5 μm (d), and 8 μm (e) in size

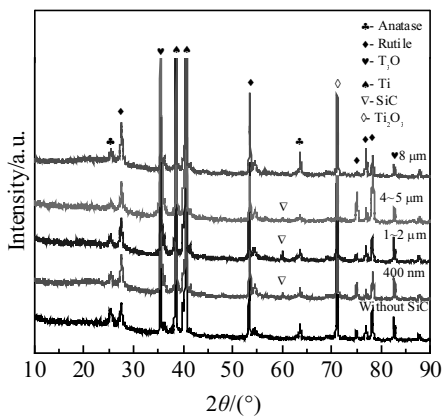


图 3 未添加碳化硅和添加不同粒径碳化硅的 Ti-6Al-4V 微弧氧化膜层 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ti-6Al-4V micro-arc oxidation coatings with adding SiC micro-particles of different sizes

400 nm、1~2 μm、4~5 μm 粒径碳化硅后，谱图中均有碳化硅特征峰的存在。较大粒径（8 μm）所在的曲线并没有观察到晶态碳化硅的存在。这可能是由于微弧放电时间极短，不足以使碳化硅发生熔化，而 8 μm 颗粒粒径大于膜层孔径，无法引入膜层导致的<sup>[20]</sup>。这与扫描电子显微镜形貌结果一致。另外，各条曲线衍射峰的位置与高度相似，表明碳化硅的引入对微弧氧化膜层的晶体结构影响较小。

### 2.3 摩擦磨损结果

图 4 为掺杂了不同粒径碳化硅的 Ti-6Al-4V 合金

微弧氧化层与氮化硅球对磨的摩擦系数曲线。为了便于对比，未掺杂 SiC 颗粒的 Ti-6Al-4V 合金微弧氧化处理前后的摩擦磨损性能也进行了检测。可以看到，未经表面改性处理的 Ti-6Al-4V 合金与氮化硅球对磨，其摩擦系数较大（超过 0.3）。进行微弧氧化处理后，其摩擦性能有较大提高，起始摩擦系数降为约 0.13。这与文献报道的变化趋势一致<sup>[11]</sup>。但是，2 min 后摩擦系数迅速增大，约 10 min 后达到基体摩擦系数。这说明微弧氧化改性层被磨穿，摩擦变为 Ti-6Al-4V 基体与氮化硅微球的摩擦。

另外，由图中可以观察到，在电解液中掺入碳化

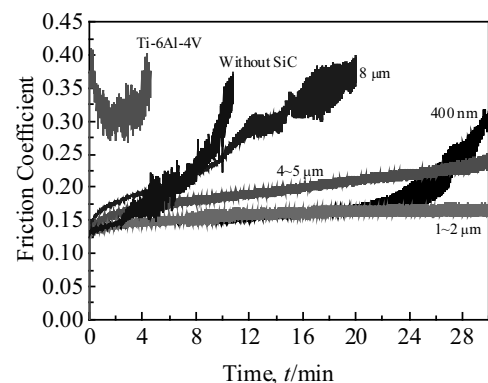


图 4 添加不同粒径碳化硅颗粒 Ti-6Al-4V 合金微弧氧化膜层的摩擦系数随时间变化曲线

Fig.4 Curves of friction coefficient vs time for Ti-6Al-4V micro-arc oxidation coatings with addition of SiC micro-particles

硅可以提高微弧氧化层的摩擦磨损性能,并且不同粒径碳化硅对摩擦磨损性能的影响不同。对于电解液中引入大粒径(8  $\mu\text{m}$ )碳化硅所得微弧氧化膜层,摩擦系数 10 min 后迅速增大,20 min 后改性层磨透,摩擦系数上升至基体摩擦系数。以上结果表明未引入碳化硅生成的微弧氧化膜层耐磨性较差,而引入的大粒径碳化硅由于粒径大于微弧放电击穿小孔的孔径,碳化硅难以进入膜层,对膜层结构与形貌影响较小,导致膜层摩擦磨损性能提高较小。这与表面微观形貌和组织结构得出的结论是一致的。对于引入 400 nm 粒径碳化硅的微弧氧化膜层,可以观察到在摩擦实验前期(20 min 内),摩擦过程稳定,摩擦系数保持在 0.15 的较低值。但是超过 20 min 后,摩擦系数快速升高并达到基体摩擦系数值,说明改性膜层磨穿。相比之下,在摩擦实验前期,引入 4~5  $\mu\text{m}$  碳化硅膜层的摩擦系数虽然略高于引入 400 nm 粒径碳化硅的微弧氧化膜层,但是升高缓慢,到达 30 min 时摩擦系数达到 0.2,仍远低于基体摩擦系数。这可能是由于对比 400 nm 颗粒,4~5  $\mu\text{m}$  碳化硅颗粒较大,相比于小粒径的颗粒增大了摩擦阻力,但同时也提高了微弧氧化膜层的结构强度,降低了摩擦过程中膜层材料的损失速率,从而导致膜层不容易被磨透<sup>[15]</sup>。1~2  $\mu\text{m}$  粒径碳化硅表现出了最佳的摩擦磨损性能,摩擦系数在实验时间内一直稳定保持在 0.15 的低值。这可以归因为适中尺寸的 SiC 颗粒既能有效提高微弧氧化膜层的强度,又不会由于颗粒过大增加摩擦阻力,因而将其引入微弧氧化膜层得到了较好的减摩耐磨性能。

从图 5 中可以观察到,在本实验条件下,原始 Ti-6Al-4V 合金表面出现沿摩擦方向的犁沟与磨屑,呈现出典型的磨粒磨损。经过微弧氧化处理后的膜层,摩擦过程中表面产生了裂纹,裂纹扩展从而出现大量膜层剥落,露出基体现象。这是因为微弧氧化处理后的摩擦过程产生连续变迁的间隙局部应力和横向剪切应力作用下发生横向断裂的结果<sup>[19]</sup>。由摩擦系数曲线可知,不添加 SiC 颗粒和添加 8  $\mu\text{m}$  粒径 SiC 颗粒的微弧氧化膜层在摩擦磨损实验中很快就被磨透。这与图 5b, 5f 所示结果一致,图中显示 2 个试样的微弧氧化层已被剥离,产生片状磨屑,暴露出大面积基体。对于添加 400 nm SiC 颗粒试样,图 5c 显示也存在膜层剥落而暴露基底现象,但是较之未添加和添加 8  $\mu\text{m}$  粒径 SiC 颗粒的试样程度要轻很多,这与摩擦系数曲线结果一致。添加 400 nm 粒径 SiC 颗粒试样膜层 20 min 后摩擦系数才迅速上升并磨穿,磨穿所用时间远远超过未添加和添加 8  $\mu\text{m}$  粒径 SiC 颗粒的试样。图 5e 所对应膜层显示外疏松层有少许裂纹出现,但并没有出现膜层剥落现象。该膜层对应的摩擦系数曲线也发现在整个摩擦磨损实验过程中摩擦较为稳定,没有出现膜层磨穿现象。图 5d 中膜层未发现明显破损,膜层完整度最高,耐磨性最好,这与其摩擦系数曲线显示的该膜层一直保持低摩擦系数的稳定摩擦过程也相当一致。因此,在电解液中引入较小粒径(400 nm、1~2  $\mu\text{m}$ 、4~5  $\mu\text{m}$ )碳化硅有利于提高膜层的耐磨性,其中引入 1~2  $\mu\text{m}$  粒径碳化硅的膜层最为完整,耐磨性最好。

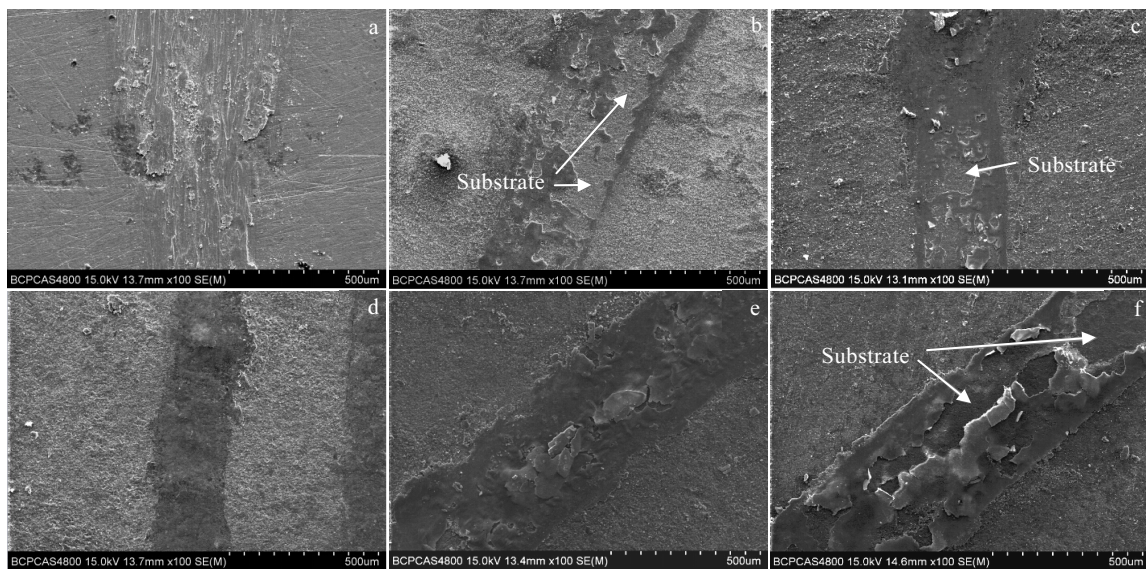


图 5 Ti-6Al-4V 合金、未添加碳化硅、添加不同粒径碳化硅的微弧氧化膜层磨痕 SEM 照片

Fig.5 SEM images of wear scars for original Ti-6Al-4V (a) and Ti-6Al-4V micro-arc oxidation coatings with adding SiC micro-particles of 0 (b), 400 nm (c), 1~2  $\mu\text{m}$  (d), 4~5  $\mu\text{m}$  (e), and 8  $\mu\text{m}$  (f) in size

### 3 结 论

1) 通过在电解液中引入较小粒径碳化硅,可以得到碳化硅颗粒增强的钛合金微弧氧化膜层,降低微弧氧化膜层孔隙率,提高膜层致密度,有效提高膜层减摩耐磨性能。

2) 在本实验条件下引入 1~2  $\mu\text{m}$  碳化硅颗粒的膜层耐磨性最好。较小碳化硅不能对微弧氧化膜层孔隙起到很好的堵塞作用,较大粒径碳化硅难以通过微弧氧化孔,无法有效提升膜层的减摩耐磨性能。

#### 参考文献 References

- [1] Nykyforchyn H M, Agarwala V S, Montuori M *et al.* *Corrosion in the Military II*[M]. Italy: Trans Tech Publications Inc Press, 2008: 27
- [2] Zhou G H, Ding H Y, Zhang Y *et al.* *Tribology Letters*[J], 2010, 40(3): 319
- [3] Huang H, Lan P H, Zhang Y Q *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 283: 80
- [4] Dong M L, Cui X F, Jin G *et al.* *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2015, 62(3): 149
- [5] Zhu L H, Zhang Y M, Hu T *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2016, 54: 295
- [6] Weng F, Yu H J, Chen C Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 650: 178
- [7] Wu X Q, Xie F Q, Hu Z C *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(6): 1032
- [8] Lin X Z, Zhu M H, Zheng J F *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(4): 537
- [9] Cheng Y L, Wu X Q, Xue Z G *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 217: 129
- [10] Tsunekawa S, Aoki Y, Habazaki H. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 205(19): 4732
- [11] Ceschini L, Lanoni E, Martini C *et al.* *Wear*[J], 2008, 264(1-2): 86
- [12] Khorasani M, Dehghan A, Shariat M H *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206(6): 1495
- [13] Bains P S, Sidhu S S, Payal H S. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2016, 31(5): 553
- [14] Yang Y, Liu Y H. *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2010, 26(11): 1016
- [15] Yang Y, Wu H. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2010, 26(10): 865
- [16] Matykina E, Berkani A, Skeldon P *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(4): 1987
- [17] Huang Chuanhui(黄传辉), Wang Qingliang(王庆良), Shi Xingling(史兴岭) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1161
- [18] Rudnev V S, Medkov M A, Yarovaya T P *et al.* *Russian Journal of Applied Chemistry*[J], 2012, 85(12): 1856
- [19] Arrabal R, Matykina E, Skeldon P *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2008, 155(3): 101
- [20] Hussein R O, Nie X, Northwood D O *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2010, 43(10): 105 203

## Tribological Behaviors of Ceramic Coatings Fabricated by Micro-arc Oxidation with Addition of SiC Micro-particles for Ti-6Al-4V Alloys

Liu Fengbin, Sun Dachao, Cui Yan, Cao Leigang, Yang Yue  
(North China University of Technology, Beijing 100144, China)

**Abstract:** By adding SiC micro-particles with different sizes to the electrolyte, micro-arc oxidation (MAO) technique was employed to fabricate oxide ceramic layer of Ti-6Al-4V alloys reinforced by SiC micro-particles. Scanning electron microscope, X-ray diffractometer and ball-on-disk sliding tester were used to analyze surface topography, phase composition and tribological properties of the prepared samples, respectively. The results show that SiC micro-particles have significant effects on the surface topography and tribological properties of the reinforced layer. SiC particles with smaller sizes would reduce the porosity and improve the density and tribological property of Ti-6Al-4V alloys dramatically, especially for SiC particles with the diameter of 1~2  $\mu\text{m}$ . By contrast, larger SiC particle cannot go through the pores in the oxide layer for its larger size, so that the wear resistance property of the oxidation layer is improved slightly.

**Key words:** micro-arc oxidation; Ti-6Al-4V alloy; SiC micro-particles; tribological behavior

---

Corresponding author: Liu Fengbin, Ph. D., Associate Professor, College of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, P. R. China, Tel: 0086-10-88802892, E-mail: fbliu@ncut.edu.cn