

SiC 纳米颗粒对 TA2 微弧氧化涂层组织结构及耐蚀性能的影响机制

杨 斌, 金 莹, 郭雪刚, 王志伟, 文 磊

(北京科技大学 国家材料服役安全科学中心, 北京 100083)

摘 要: 为提高钛及钛合金防腐蚀、耐磨损等关键服役性能, 在 TA2 表面制备微弧氧化 (MAO) 陶瓷涂层, 研究纳米 SiC 颗粒的添加对微弧氧化涂层组织结构及耐蚀性能的影响机制。结果表明, 基础电解液中 SiC 的加入能够大幅度提高 TA2 微弧氧化涂层的厚度, 且随着电压的升高, 涂层的厚度和表面粗糙度也随之增大, 涂层表面的微孔尺寸随着电压的升高而逐渐增大, SiC 的加入能够有效地抑制微弧氧化涂层表面裂纹的产生; 微弧氧化涂层的物相主要有高温稳定相金红石及锐钛矿, 还含有少量的 SiC 及 SiO₂; 微弧氧化涂层增加 TA2 的开路电位及自腐蚀电位, 随着处理电压的增加开路电位随着升高; SiC 的加入降低了涂层的阳极电流密度, 显著提高了微弧氧化涂层的耐蚀性能。

关键词: TA2; 微弧氧化; 碳化硅纳米颗粒; 腐蚀行为

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3754-07

钛及钛合金由于其优良的物理化学和生物学性能, 广泛地应用在各个领域, 合金虽然有很多性能优势, 但是在实际应用过程中也会存在不足之处。例如, 钛合金容易与其接触的不同种金属发生接触腐蚀^[1,2], Gurrappa 等人^[3,4]研究了 TC4 和 IMI-834 钛合金在模拟酸性、海洋和工业环境条件下的腐蚀行为。在海洋和工业环境的高温环境下, 合金 IMI-834 表面会极易出现点蚀和缝隙腐蚀。Codaro 等人^[5]同样发现钛及钛合金在使用过程中, 也会发生点蚀情况发生。而且钛及钛合金本身具有较差的摩擦磨损性能, 摩擦系数高、耐磨性差, 受到磨损时容易发生热胶着而产生破坏^[6]。钛合金上述这些缺点严重限制了其在各个领域的应用, 尤其是在环境更加恶劣的航空及深海环境中。

微弧氧化 (MAO) 也被称为等离子体电解氧化 (PEO), 是从阳极氧化技术的基础上发展而来的, 形成的涂层优于阳极氧化^[7,8]。微弧氧化工艺主要是依靠电解液与电参数的匹配调节, 在弧光放电产生的瞬时高温高压作用下, 于铝、镁、钛等阀金属及其合金表面生长出以基体金属氧化物为主并辅以电解液组分的改性陶瓷涂层, 其防腐及耐磨性能显著优于传统阳极氧化涂层, 因此在海洋舰船与航空构件上的应用受到广泛关注。目前, 通过在成熟的电解液体系中加入不同性能的颗粒物来改善涂层的性能, 是微弧氧化电

液的发展趋势。已有研究表明, 加入的颗粒物包括稀土元素 Ce 的氧化物, 毒性元素 Cu 的氧化物以及耐磨性的陶瓷颗粒物包括微米级 ZrO₂ 纳米颗粒 Al₂O₃、TiO₂、SiC、SiO₂ 等^[9-19]。

为提高钛及钛合金防腐蚀、耐磨损等关键服役性能, 本研究在 TA2 表面制备微弧氧化陶瓷涂层, 探讨 SiC 纳米颗粒的加入对涂层形成过程的影响机制, 优化微弧氧化工艺参数, 并对比研究 2 种微弧氧化涂层的腐蚀行为。

1 实 验

本研究所用材料为厚度为 3 mm 的商业纯钛 TA2, 其化学成分如表 1 所示。

采用 MAO-200 型微弧氧化设备对 TA2 样品进行微弧氧化处理。微弧氧化装置的示意图如图 1 所示, 主要由正负双极脉冲高压电源、不锈钢电解槽、冷却循环系统和搅拌系统组成, 微弧氧化处理过程中不锈钢板为阴极, 待处理工件连为阳极。本实验采用的微弧氧化电解液包括 2 种: 基础电解液和基础电解液中

表 1 TA2 商业纯钛的化学成分

Table 1 Chemical composition of TA2 ($\omega/\%$)

Ti	Fe	C	N	H	O	Others
Bal.	0.03	0.01	<0.01	0.001	0.12	Single<0.10, total<0.40

收稿日期: 2018-05-18

基金项目: 科技部重点研发计划 (2017YFA0403400)

作者简介: 杨 斌, 男, 1979 年生, 博士, 副研究员, 北京科技大学国家材料服役安全科学中心, 北京 100083, 电话: 010-62334158, E-mail: ustbyangbin@163.com

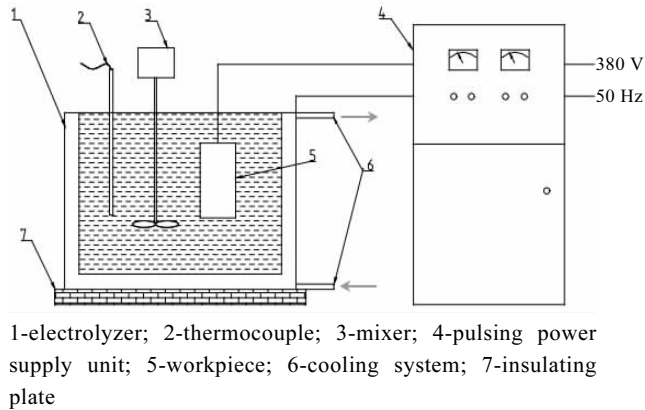


图 1 微弧氧化装置示意图

Fig.1 Schematic of MAO device

加入纯度大于 99% 的纳米颗粒 β -SiC (SiC-基础电解液)。基础电解液为由去离子水配置的 5 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、10 g/L $(\text{NaPO}_3)_6$ 的混合电解液。电解液中加入 β -SiC 时,要反复搅拌-静置-搅拌多次后再使用。首次使用电解液制备涂层前需要先将新配置的电解液激活,在电压 550 V、频率 700 Hz、占空比 8% 的条件下对备用样品进行微弧氧化处理 30 min 以激活电解液。对 TA2 进行微弧氧化工艺探索,发现当微弧氧化时间超过 15 min 时,在 450~600 V 电压条件下微弧氧化涂层厚度增加不明显,且电压在 550 和 600 V 的条件下,微弧氧化 20 min 后容易发生试样烧蚀现象,因此仅研究电压对 TA2 基体微弧氧化涂层的影响。电压设置为 450、500、550 和 600 V,微弧氧化时间为 10 min,TA2 微弧氧化涂层制备的具体工艺参数及相应的样品编号列于表 2。

采用日本理学 Smart Lab 型 X 射线衍射仪分析表面机械研磨处理钛及钛合金、微弧氧化涂层和纳米化-微弧氧化复合涂层的物相,测试时采用 $\text{K}\alpha$ 射线源, Cu 靶,工作电压 40 kV,工作电流 150 mA,扫描的范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫速为 $20^\circ/\text{min}$,后置 Ni 滤波片一

维探测器;使用德国公司生产的 Zeiss Auriga 聚焦离子束场发射扫描双束电镜分贝观察涂层试样的表面及截面形貌,并对截面进行元素线扫;采用布鲁克公司生产的型号为 Contour GT-K1 (带自动控制平台)的表面轮廓仪测量表面机械研磨处理钛及钛合金、钛及钛合金微弧氧化涂层及纳米化-微弧氧化复合涂层的表面粗糙度。测试过程中每个样品随机选取 10 个位置,最终结果取平均值;用德国 ElektroPhysik 公司生产的 Minitest-600B FN2 型磁感应和涡流感应两用型的涂层测厚仪测量金属微弧氧化涂层及纳米化-微弧氧化复合涂层的厚度,测量过程中在样品表面随机选取 10 个点进行测试,取测试结果的算术平均值作为涂层的最终测试厚度。精确的涂层厚度测量采用扫描电子显微镜对涂层试样的截面进行观察。

采用美国公司 Gamry 公司生产的 Gamry Reference 600 型电化学工作站在 3.5% NaCl (质量分数) 溶液中进行开路电位和动电位极化曲线的测试。电化学实验使用的是三电极体系,试样为工作电极,20 mm \times 20 mm 的铂片为对电极,饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。在动电位极化曲线测量前,试样先在溶液中测量 30 min 的开路电位,待开路电位稳定后进行动电位极化曲线的测量。极化曲线的测量参数设定为:扫描速度 0.5 mV/s,每秒取 2 个点,扫描的范围为开路电位以下 0.50 V ($-0.50 \text{ V}_{\text{OCP}}$) 至正向 2 V_{SCE} 结束。

2 结果与分析

2.1 微弧氧化涂层组织结构

图 2a、2b 分别为不同电压条件下制备的 TA2 微弧氧化涂层的厚度及表面粗糙度。从已有的实验结果来看,在基础电解液中,450、500、550、600 V 电压条件下制备的涂层厚度分别为 5.05、6.25、5.95、6.10 μm ,涂层厚度基本保持不变,涂层厚度不再随电压的升高而有明显的增大;相同电参数条件下制备的涂层

表 2 TA2 微弧氧化工艺参数
Table 2 MAO parameters of TA2

Code	Electrolyte composition	SiC content/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Voltage/V	Others
M-TA2-450		-	450	
M-TA2-500		-	500	
M-TA2-550		-	550	pH=10.7
M-TA2-600	$\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 5 g/L	-	600	Treatment time: 10 min
M-TA2-450-S	$(\text{NaPO}_3)_6$, 10 g/L	2.5	450	Duty cycle: 8%
M-TA2-500-S		2.5	500	Frequency: 700 Hz
M-TA2-550-S		2.5	550	Temperature < 40 $^\circ\text{C}$
M-TA2-600-S		2.5	600	

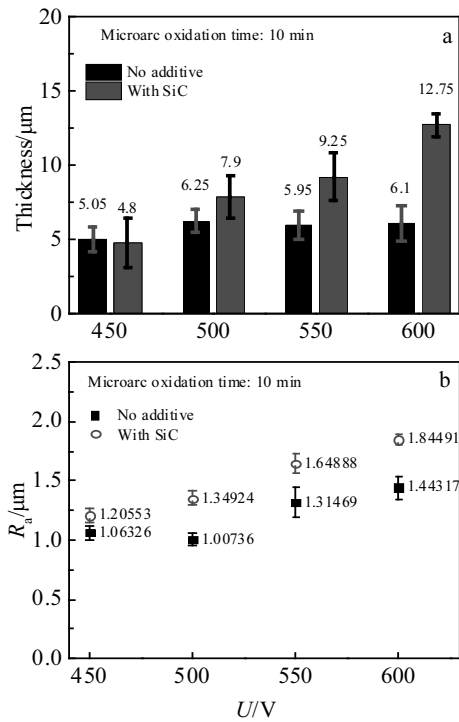


图 2 TA2 微弧氧化涂层厚度及表面粗糙度

Fig.2 Thickness (a) and surface roughness (b) of MAO coating formed on TA2

表面的粗糙度分别为 1.06、1.01、1.31、1.44 μm ，当外加电压超过 500 V 后，涂层表面粗糙度随着电压升高而逐渐增大。基础电解液中加入 SiC 颗粒后制备的涂层厚度随着电压的升高而增加，电压分别为 450、500、550、600 V 时涂层的平均厚度分别为 4.80、7.90、9.25、12.75 μm ，对应的涂层表面粗糙度随电压升高而增大，分别为 1.21、1.35、1.65、1.84 μm 。相同处理工艺条件下，与基础电解液中制备的涂层相比，电解液中加入纳米 SiC 制备的涂层具有更大的厚度和粗糙度。

图 3 所示为不同微弧氧化工艺条件下制备的 TA2 微弧氧化涂层的 XRD 图谱。从图谱中可以看出，涂层主要由金红石、锐钛矿、少量的 SiC 和高温产生的 SiO_2 相组成。 SiO_2 主要来源于高温条件下 SiC 被氧化，其反应方程式如下：



相同微弧氧化工艺条件下，电解液中 SiC 纳米颗粒的加入会使涂层明显增厚，尤其是 600 V 电压时。电压越大，涂层越厚，微弧氧化过程中产生的热量无法迅速排出，会造成内部涂层温度升高，使涂层中相组成逐渐由锐钛矿转变为高温稳定状态的金红石。

图 4 所示为 TA2 微弧氧化涂层的表面形貌，涂层表面都呈现出典型的火山孔状的形貌特征。图 4a、4b、

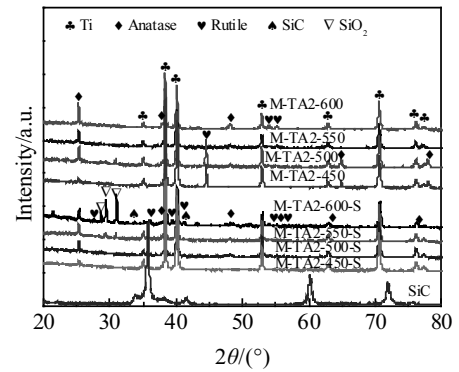


图 3 TA2 微弧氧化涂层 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of MAO coatings formed on TA2

4c、4d 分别为 450、500、550、600 V 电压条件下 TA2 基体在基础电解液中微弧氧化 10 min 制备的涂层表面形貌。随着电压的增大，表面局部的孔洞有长大的趋势，并且在 450 和 550 V 电压下制备的涂层表面有延伸的裂纹（图中箭头标识）。图 4e、4f、4g、4h 分别为 450、500、550、600 V 电压条件下 TA2 在 SiC-基础电解液中微弧氧化 10 min 制备的涂层表面形貌。涂层的表面孔洞尺寸也有随着电压的增大而增大的趋势，而且涂层表面无裂纹产生。电压为 550 V 时得到的涂层表面封孔效果很好，电压增大到 600 V 时，表面的微孔不仅变多，还比之前的孔洞更大。相同微弧氧化工艺条件下，与基础电解液中制备的微弧氧化涂层相比，SiC-基础电解液中制备的涂层的表面孔洞都较大，这与前面的 SiC-基础电解液中制备的涂层的粗糙度大于相同微弧氧化工艺条件下基础电解液中制备的微弧氧化涂层的粗糙度，以及同一电解液体系下，涂层表面粗糙度随电压升高而逐渐增大的趋势的结果均相一致。由此可见，SiC 纳米颗粒的加入虽然增大了表面的粗糙度，但是有效地抑制了微弧氧化涂层表面微裂纹的产生。

图 5 为不同的微弧氧化工艺条件下制备的 TA2 微弧氧化涂层的截面形貌及对应区域的元素分布。在 450 V 低电压条件下，2 种电解液体系制备的涂层的厚度相差不大。电压逐渐升高，基础电解液中制备的涂层厚度几乎不再增大，而 SiC-基础电解液中制备的涂层的厚度有明显增大的趋势。从已有的涂层截面微观形貌可以看到，基础电解液中制备的涂层厚度较为致密，沿截面方向上的涂层缺陷较少，而 SiC-基础电解液中制备的涂层截面，整个截面区域都分布有聚集状或均匀点状分布的 SiC 纳米颗粒。相同工艺条件下，SiC-基础电解液中制备的涂层沿截面方向 Si 元素的相

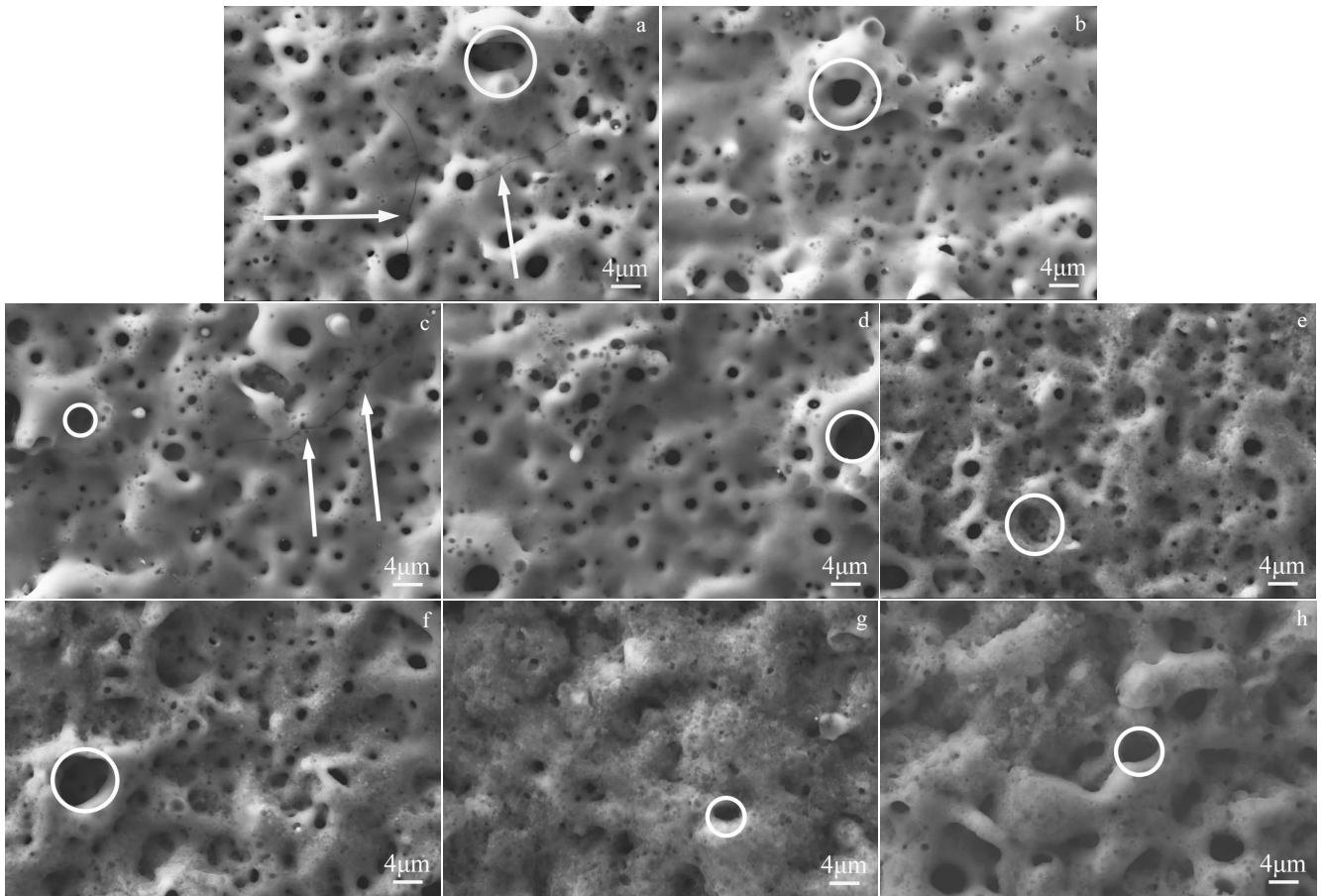


图 4 TA2 微弧氧化涂层表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of MAO coatings formed on TA2: (a) M-TA2-450, (b) M-TA2-500, (c) M-TA2-550, (d) M-TA2-600, (e) M-TA2-450-S, (f) M-TA2-500-S, (g) M-TA2-550-S, and (h) M-TA2-600-S

对含量远高于基础电解液中制备的涂层截面方向上 Si 元素的相对含量。表明微弧氧化过程中 SiC 颗粒进入涂层。

2.2 微弧氧化涂层腐蚀行为

图 6a 和 6b 分别为制备的 TA2 微弧氧化涂层在 3.5% NaCl 溶液中测量的开路电位随时间变化曲线及其局部放大图, TA2 微弧氧化涂层的开路电位均高于基体 TA2 的开路电位。由图 6b 所示, 对比微弧氧化涂层之间的开路电位发现, 在同一种电解液体系中制备的涂层在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位并没有明显的规律性。在基础电解液中, 制备的涂层的开路电位相差不大, 随涂层制备电压的升高而轻微降低。SiC-基础电解液体系中, 600 V 电压条件下制备的涂层的开路电位最高, 500、450 和 550 V 电压条件下制备涂层的开路电位依次降低。550 V 电压时, 表面形貌表现出很好的封孔效果, 但是开路电位表现较差, 这可能与封孔在涂层微孔中的聚集状的 SiC 纳米颗粒在溶

液浸泡过程中脱落所致。

图 7a、7b 所示为制备的 TA2 微弧氧化涂层在 3.5% NaCl 溶液中测量的动电位极化曲线及其局部放大图。如图 7a 所示, TA2 微弧氧化涂层的自腐蚀电位都高于基体 TA2, 涂层的阳极电流密度均小于基体 TA2。由图 7b 可以看到, 基础电解液中制备的 TA2 涂层, 在选定的阳极电位区间内, 阳极电流密度随着电压的升高而减小的趋势, 但是在 550 V 时制备的涂层是个例外, 阳极电流密度最大。在 SiC-基础电解液中制备的 TA2 微弧氧化涂层, 除去 550 V 电压制备的涂层反常现象外, 在该阳极电位区间内, 阳极电流密度随电压的升高而减小。极化曲线的拟合结果列于表 3, 可见, TA2 涂层在溶液中的自腐蚀电流密度比 TA2 基体小 2 个数量级, 自腐蚀电位均比 TA2 基体高, 说明 TA2 微弧氧化涂层具有良好的耐蚀性能, 同时可以发现 SiC 纳米颗粒的加入可以有效提高微弧氧化涂层的耐蚀性能。

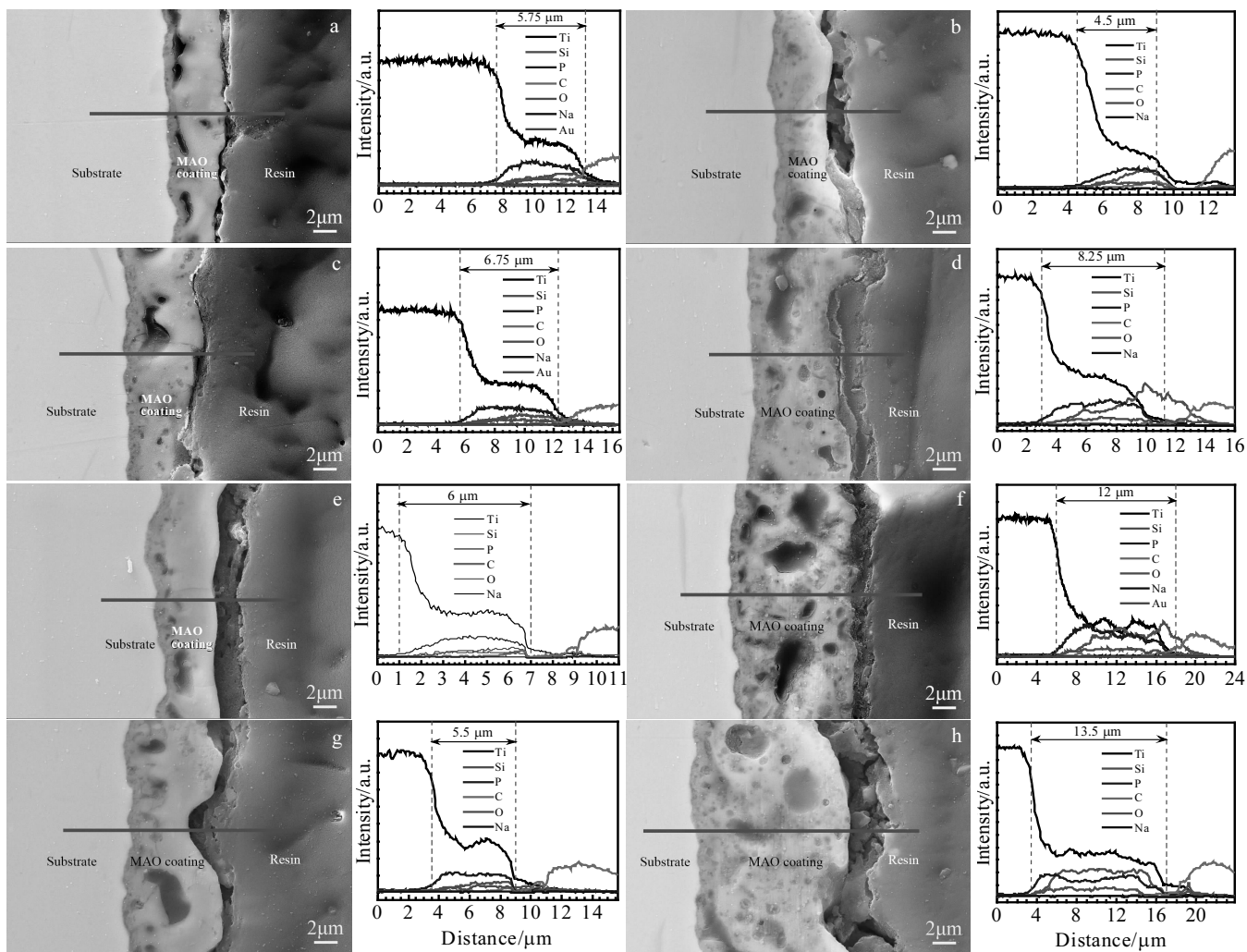


图 5 TA2 微弧氧化涂层界面形貌及元素分布

Fig.5 Cross-section morphologies and element distribution of MAO coatings formed on TA2: (a) M-TA2-450, (b) M-TA2-450-S, (c) M-TA2-500, (d) M-TA2-500-S, (e) M-TA2-550, (f) M-TA2-550-S, (g) M-TA2-600, and (h) M-TA2-600-S

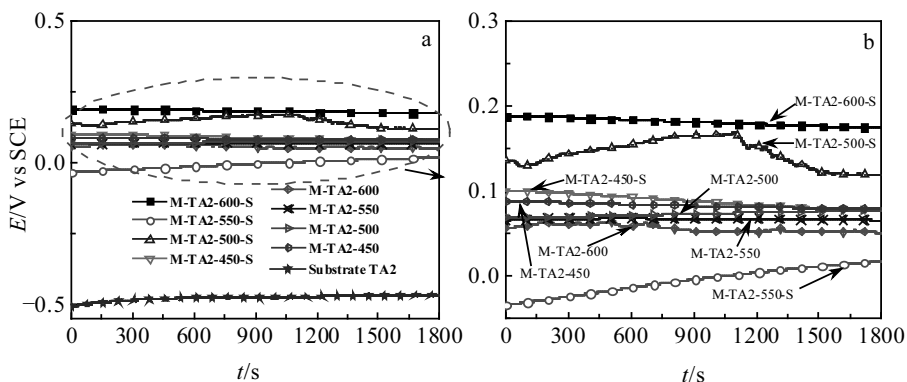


图 6 TA2 微弧氧化涂层在 3.5% NaCl 溶液中开路电位

Fig.6 OCP values of MAO coatings formed on TA2 in 3.5% NaCl solution

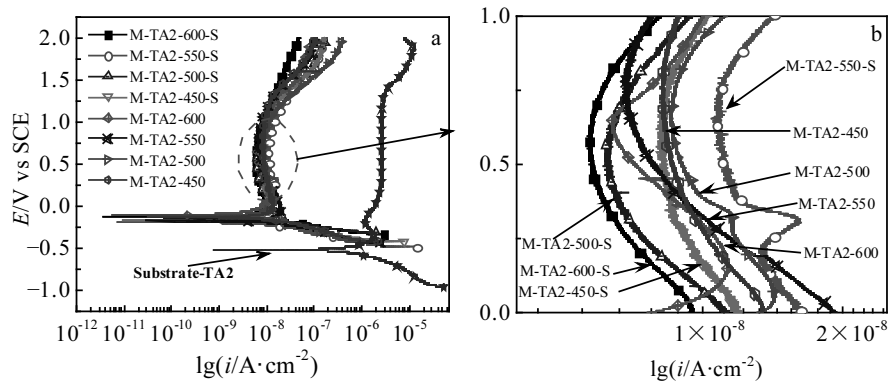


图 7 TA2 微弧氧化涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of MAO coatings formed on TA2 in 3.5% NaCl solution

表 3 TA2 微弧氧化涂层极化曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of potentiodynamic polarization curves of MAO coatings formed on TA2

	TA2	M-TA2-450	M-TA2-500	M-TA2-550	M-TA2-600	M-TA2-450-S	M-TA2-500-S	M-TA2-550-S	M-TA2-600-S
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	-454.0	-126	-107	-172	-94.7	-154	-133	-188	-113
$i_{\text{corr}}/\text{nA}\cdot\text{cm}^2$	134.5	1.912	1.668	3.191	1.093	1.760	1.677	2.109	1.550

3 结 论

1) 随着电压的升高,在基础电解液中制备的 TA2 微弧氧化涂层厚度一定 (5~6 μm),粗糙度有明显增大的趋势。基础电解液中 SiC 的加入,能够大幅度提高 TA2 微弧氧化涂层的厚度,且随着电压的升高,涂层的厚度和表面粗糙度也随之增大,涂层表面的微孔尺寸随着电压的升高而逐渐增大, SiC 的加入能够有效地抑制微弧氧化涂层表面裂纹的产生。

2) TA2 表面微弧氧化涂层的物相主要有高温稳定相金红石及锐钛矿。在含有 SiC 电解液中制备的涂层表面含有少量的 SiC 及 SiO_2 。随着电压的升高,金红石的相对含量增加,锐钛矿的相对含量降低。

3) 微弧氧化涂层增加 TA2 的开路电位及自腐蚀电位,随着处理电压的增加开路电位随着升高; SiC 的加入降低了涂层的开路电位的同时也降低了阳极电流密度。

参考文献 References

[1] He D X, Zhang T C, Wu Y S. *Wear*[J], 2001, 249(10-11): 883
 [2] Taher N M, Al Jabab A S. *Dental Materials*[J], 2003, 19(1): 54
 [3] Gurrappa I. *Materials Characterization*[J], 2003, 51(2-3): 131
 [4] Gurrappa I, Reddy D V. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 390(1-2): 270
 [5] Codaro E N, Nakazato R Z, Horovistiz A L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 341(1-2): 202

[6] Wang Hongyu(王宏宇), Chen Kangmin(陈康敏), Xu Xiaojing (许晓静) *et al. Light Metals(轻金属)*[J], 2005(5): 54
 [7] Tu Zhenmi(屠振密), Li Ning(李 宁), Zhu Yongming(朱永明). *Application and Technology on Surface Treatment of Titanium and Titanium Alloys(钛及钛合金表面处理技术和应用)*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010
 [8] Xue Wenbin(薛文斌), Deng Zhiwei(邓志威), Lai Yongchun (来永春) *et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2000(1): 1
 [9] Li H, Sun Y Z, Zhang J. *Applied Surface Science*[J], 2015, 342: 183
 [10] Durdu S, Usta M, Berkem A S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 301: 85
 [11] Shokouhfar M, Dehghanian C, Montazeri M *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(7): 2416
 [12] Shoaiei-Rad V, Bayati M R, Zargar H R *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(6): 1494
 [13] Sharifi H, Aliofkhaezrai M, Darband G B *et al. Tribology International*[J], 2016, 102: 463
 [14] Wang Y, Wei D B, Yu J *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2014, 30(10): 984
 [15] Li H X, Song R G, Ji Z G. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 406
 [16] Aliofkhaezrai M, Rouhaghdam A S, Shahrabi T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(S1): 41
 [17] Dzhurinskiy D, Gao Y, Yeung W K *et al. Surface and*

- Coatings Technology*[J], 2015, 269: 258
- [18] Shokouhfar M, Allahkaram S R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 291: 396
- [19] Yu L, Cao J H, Cheng Y L. *Surface and Coatings Technology* [J], 2015, 276: 266

Influence of SiC Nanoparticles on the Microstructure and Corrosion Behavior of Microarc Oxidation Coatings Formed on TA2

Yang Bin, Jin Ying, Guo Xuegang, Wang Zhiwei, Wen Lei

(National Center of Material Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve the anti-corrosion and anti-wear properties of titanium alloy, a microarc oxidation (MAO) coating was fabricated on the surface of TA2. The influences of SiC nanoparticles on the microstructure and corrosion behavior of MAO coatings were investigated. The results show that the introduction of SiC nanoparticles into the base electrolyte increases the coating thickness of MAO coating. The thickness, surface roughness and micropore size of the coating increase with the increasing applied voltage. The microcracks in the coating decrease by SiC particles. The phase composition of coatings consists of rutile phase, anatase phase, SiC and SiO₂. The OCP and corrosion potential increase by MAO treatment. The introduction of SiC nanoparticles reduces the anodic current density, thus improving the corrosion property of the microarc oxidation coatings.

Key words: TA2; microarc oxidation; SiC nanoparticles; corrosion behavior

Corresponding author: Wen Lei, Ph. D., Associate Professor, National Center of Material Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334158, E-mail: wenlei@ustb.edu.cn