

氧化石墨烯调控 GO/TiO₂ 陶瓷膜层自封孔效应研究

陈永楠¹, 郭紫薇¹, 杨泽慧¹, 赵秦阳¹, 张 龙¹, 徐义库¹, 郝建民¹, 占海飞², 赵永庆³

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

(2. 昆士兰科技大学, 澳大利亚 布里斯班 4001)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 自封孔是调控微弧氧化膜层孔结构, 改善膜层耐磨性和耐蚀性等性能的重要技术之一。针对物理封孔稳定性差和封孔剂膨胀作用对膜层结构的显著影响, 本实验利用氧化石墨烯自身的导电特性, 制备具有减摩效应的 GO/TiO₂ 微弧氧化自封孔陶瓷膜层, 研究了氧化石墨烯浓度对微弧氧化陶瓷膜层孔结构和减摩性能的影响。研究发现, 通过添加氧化石墨烯, 可以改变电解液电化学平衡过程, 从而实现 GO/TiO₂ 陶瓷膜层孔结构的调控。其中, 氧化石墨烯浓度为 5 g/L 时制备出自封孔陶瓷膜层(G5), 其孔隙率、孔径和平均摩擦系数分别为 3.6%、2.5 μm 和 0.1, 相较于氧化石墨烯浓度为 0 g/L 的膜层(G0)分别下降了 83.2%、78.4%和 87.5%。研究认为, 微弧氧化陶瓷膜层表面孔结构可以通过控制氧化石墨烯浓度, 进而影响胶体沉积和能量释放进行调控, 这为制备具有减摩效应的自封孔微弧氧化膜层提供了新思路。

关键词: 自封孔; 微弧氧化; 钛合金; 氧化石墨烯; 减摩性能

中图分类号: TG146.23; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3621-06

微弧氧化是在铝、镁、钛等金属及其合金表面依靠弧光放电作用, 原位生成以基体金属氧化物为主的硬质陶瓷膜层的技术^[1]。成膜过程中, 试样表面产生弧光放电, 熔融的基体金属沿放电通道向外喷出, 遇到制冷的电解液迅速凝固在放电通道周围, 形成膜层表面的直通孔^[2]。直通孔会影响膜层的耐腐蚀和耐磨损性能, 需要封闭直通孔、改善表面粗糙度来提高膜层的综合性能。

微弧氧化膜层封孔的常用方法有物理封孔法和化学封孔法。其中物理封孔指对微弧氧化膜层进行后处理从而达到封孔的效果, Dong^[3]和 Laleh 等^[4]分别采用浸渍和煅烧工艺对镁合金表面微弧氧化膜层进行了物理封孔, 改善了其机械性能。物理封孔具有工艺简单等优势, 但其封孔机理是靠物理吸附力黏着在膜层表面而无法长久存留, 因此在应用中受到限制。化学封孔即在微弧氧化过程中通过调控电解液成分、电压和电流等可控参数, 调节成膜过程, 使得直通孔在形成过程中被直接封闭。董凯辉等人^[5]通过控制微弧氧化关键参数改变了电解液电性体系, 进而影响成膜过程, 实现了对膜层表面直通孔的封闭, 这为通过调整

电解液成分进而控制电解液的电位, 从而实现化学原位封孔提供了可能。

石墨烯是由碳原子组成的六角型呈蜂巢晶格的二维层片状纳米材料, 具有优良的导电性能, 作为添加剂加入微弧氧化电解液中可整体提升电解液导电率^[6]。同时, 石墨烯作为一种自润滑材料也可以提升膜层的减摩性能^[7]。Chen 等人^[8]通过向微弧氧化电解液中添加石墨烯颗粒所制备的膜层孔隙率为 14.7%, 相较于未添加石墨烯颗粒的膜层降低 20.5%, 但由于石墨烯颗粒的疏水性较强且在电解液中易团聚, 使得电解液的均匀性下降, 增加了膜层表面粗糙度。而氧化石墨烯因其片层边缘大量的含氧官能团及良好的亲水性, 不仅在电解液中均匀分散, 还可提高电解液的离子浓度和导电性, 可以有效解决石墨烯在电解液中的团聚问题^[9]。

基于此, 本研究以氧化石墨烯为改性剂加入电解液中, 调控钛合金表面微弧氧化膜层的孔结构, 分析氧化石墨烯对溶液导电性、膜层成分等特征参量的作用, 揭示氧化石墨烯对膜层表面孔结构的调控机制, 明确 GO/TiO₂ 陶瓷膜层减摩性和减摩性变化规律。

收稿日期: 2020-10-03

基金项目: 陕西省陕煤联合基金项目(2019JLM-47); 陕西省重点研发计划项目(2020ZDLGY13-09); 中央高校基本科研业务费专项资金(300102319304, 300102318101); 凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS201750)

作者简介: 陈永楠, 男, 1981 年生, 教授, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, 电话: 029-82337343, E-mail: frank_cyn@163.com

1 实验

以 TC4(Ti6Al4V)合金为实验材料,用线切割将合金切割成矩形试样(20 mm×20 mm×5 mm)备用,使用 200#~1200#砂纸依次打磨至表面光滑。用丙酮溶液在超声波清洗器中清洗 5 min 以除去试样表面油污,再用蒸馏水清洗并使用冷风烘干备用。

采用 Hummers 法自制氧化石墨烯,经沉淀、超声和离心等得到氧化石墨烯溶液^[10]。将 Na₂SiO₃、(NaPO₃)₆ 按照一定比例溶解在去离子水中,并将制备好的氧化石墨烯溶液按照 0、3、5、10、20 g/L 的添加量组成电解液,制备 GO/TiO₂ 陶瓷膜层,并将所得膜层分别命名为 G0、G3、G5、G10 和 G20。采用 MAO-100D 型微弧氧化电源及装置,对制备好的 TC4 试样进行微弧氧化处理。采用 20 kW 脉冲双极电源,频率为 500 Hz,占空比为 15%。

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM, HitachiS-4800)对石墨烯复合膜层的表面和截面微观形貌进行分析。利用表面粗糙度测试仪(三丰 SJ-210)对石墨烯复合膜层粗糙度进行分析,每组试验进行 5 次并取平均值。采用 X 射线衍射仪(XRD, Fielpxx PERT MPD PW 3040),以 1.5°/min 的扫描速率和 0.02°的步长,衍射角范围为 20°~80°;对石墨烯复合膜层进行连续扫描并对相组成进行分析。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR II, BRUKER Ltd, Germany)在室温下对石墨烯复合膜层进行红外光谱测定,扫描波数 1000~3500 cm⁻¹,对膜层中氧化石墨烯含氧官能团吸收振动峰进行测定。采用激光共聚拉曼光谱仪(Raman, Horiba JOBIN YVONHR800)对试样在室温下进行拉曼光谱测定,光谱仪使用功率为 100 mW 波长为 532 nm 的激光线聚焦在样品上,在光谱波数为 0~3000 cm⁻¹ 的范围内对膜层

中的氧化石墨烯特征峰进行分析。

采用 MRH-112 往复式摩擦磨损试验机测定膜层的摩擦学性能。试验使用的对磨材料为 GCr15 钢体,其硬度为 62~63 HRC,平均表面粗糙度约为 0.01 μm。在载荷为 5 N,转速为 100 r/min 条件下摩擦磨损 20 min。为了保证试验的可靠性和重复性,摩擦磨损试验需重复 3 次,以获得摩擦系数随转数变化的曲线。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯浓度对 GO/TiO₂ 膜层成分的影响

微弧氧化采用的电解液为硅酸盐体系,硅酸盐电解质易与空气中的二氧化碳反应产生带负电的胶体^[11],使得电解液中带负电粒子增多。氧化石墨烯因较大的比表面积在静电作用与范德华力的作用下吸附于带负电性的胶体,并在电场的作用下向阳极移动,参与阳极反应及成膜过程(图 1a)。理论上,参与阳极反应的氧化石墨烯应在 XRD 图谱中有明显的特征峰,但在本实验中并未观察到氧化石墨烯的衍射峰(图 1b)。这是因为氧化石墨烯的衍射峰易受到氧化钛的强烈干扰^[12]。同时,微弧氧化过程中只有少量氧化石墨烯被吸入放电通道中或沉积在膜层表面^[13]。采用红外和拉曼光谱进一步研究发现,GO/TiO₂ 膜层中的含氧官能团(图 1c),3118、1734、1620 和 1050 cm⁻¹ 分别对应-OH、C=C、C=O 和 C-O-C 的伸缩振动峰^[14]。反应过程中的高温高压并未造成氧化石墨烯边缘含氧基团化学键断裂。由图 1d 可见,在 1330 和 1584 cm⁻¹ 附近的峰值为氧化石墨烯 D 峰和 G 峰的拉曼特征峰^[15],说明 GO/TiO₂ 膜层内所含氧化石墨烯碳结构完整。

2.2 GO/TiO₂ 膜层表观形貌及封孔机制

膜层 G0 为常见的多孔状结构,且为直通孔,膜层表面孔隙率高达 21.4%,孔径为 11.6 μm,表面粗糙度为 2.5 μm(图 2、图 3)。随氧化石墨烯浓度增大,膜层

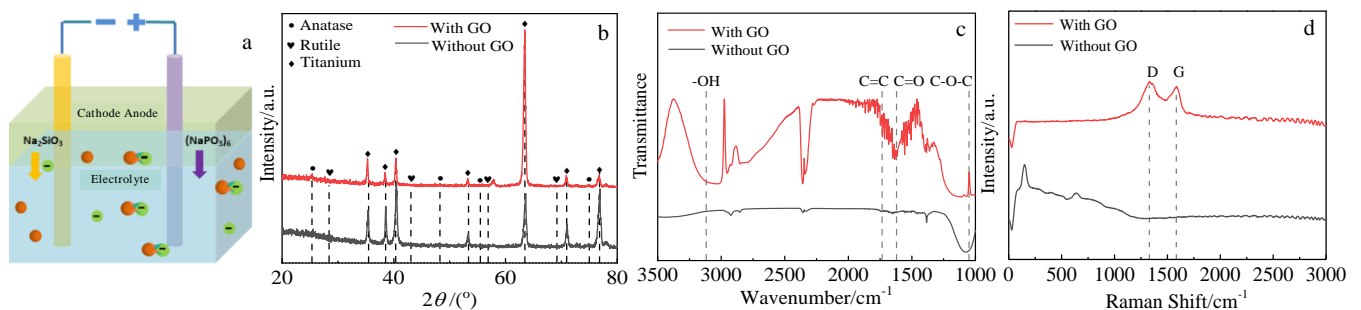


图 1 GO/TiO₂ 膜层的微弧氧化过程示意图、XRD 图谱、红外光谱和拉曼光谱

Fig.1 Schematic diagram of micro-arc oxidation process of GO/TiO₂ coating (a); XRD patterns (b), FT-IR spectra (c), and Raman spectra (d) of GO/TiO₂ coatings

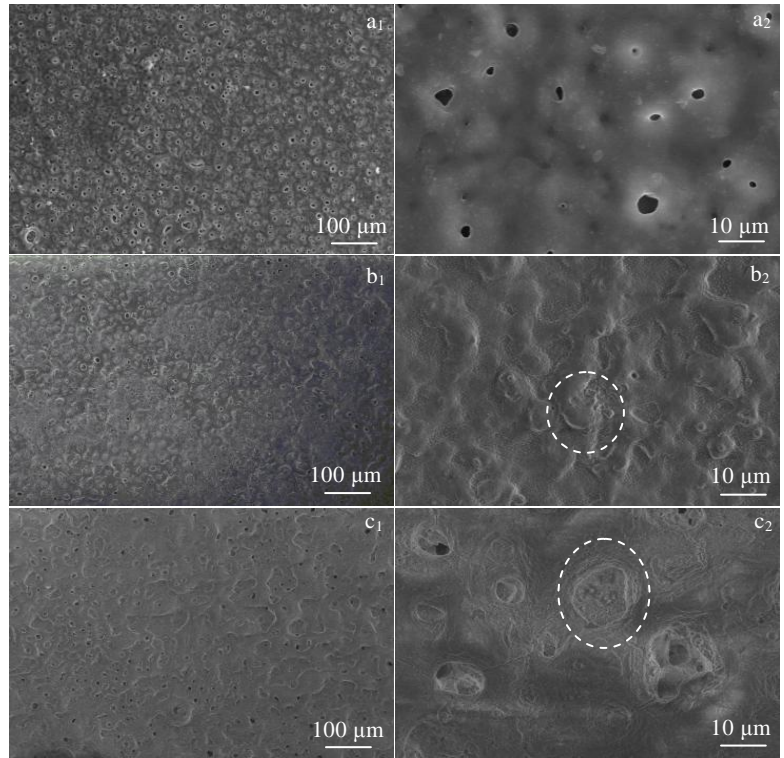


图 2 氧化石墨烯 GO/TiO₂ 膜层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of different GO/TiO₂ coatings: (a₁, a₂) GO; (b₁, b₂) G5; (c₁, c₂) G20

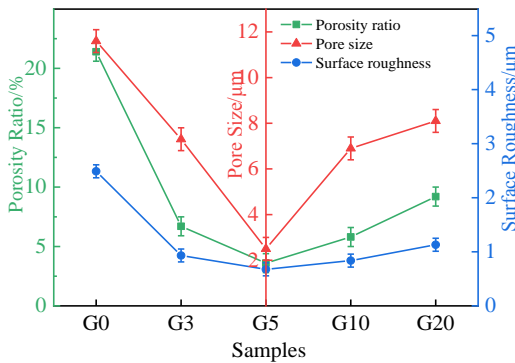


图 3 氧化石墨烯 GO/TiO₂ 膜层的表面孔隙率、孔径和粗糙度
Fig.3 Porosity ratio, pore size and surface roughness of different GO/TiO₂ coatings

表面的粗糙度先减小后增加(图 3)。G5 膜层表面的孔径和孔隙率最小, 分别为 2.5 μm 和 3.6%, 相较于膜层 G0 分别降低了 78.4%和 83.2%, 膜层表面的直通孔被封闭并在顶部形成微凸起(图 2b₁, 2b₂)。微孔被封闭, 膜层表面平滑。氧化石墨烯浓度为 5 g/L 时所制备的 GO/TiO₂ 膜层(G5)粗糙度相比于膜层 G0 下降了 72.9%, 为最低值(图 3)。当氧化石墨烯的浓度继续升高至 20 g/L 时, 表面形成

与传统直通孔不同的类陨石坑, 膜层表面的孔隙率增加(图 2c₁)。膜层 G20 相较于膜层 G5 孔径增大, 粗糙度值增加。直通孔的部分填充形成类陨石坑, 故 G20 的粗糙度相比于直通孔陶瓷膜层 G0 是显著降低的(图 2c₂)。

氧化石墨烯的加入影响 GO/TiO₂ 复合膜层表面孔结构。主要表现在 2 个方面: 一方面, 吸附胶体物质显负电性的氧化石墨烯在电场的作用下向阳极移动, 氧化石墨烯在阳极区富集, 一部分沉积在因内应力产生的微裂纹处, 另一部分在短暂放电引起的真空效应作用下, 被吸入放电通道中并沉积在放电通道内壁上。随着电场强度逐渐增大, 在电场驱动下, 沉积在放电通道壁上的胶体颗粒逐渐增多。胶体颗粒在放电通道内逐渐沉积, 使得微孔的孔径逐渐缩小。另一方面, 氧化石墨烯的加入提高电解液导电性并在阳极区富集, 使阳极与电解液之间的电势差明显增大, 导致电子雪崩增加, 击穿电压降低^[8]。单位面积内的微弧放电数量明显增加, 使膜层表面每个弧光的能量减小, 从放电通道中喷出的熔融的氧化物的量受到限制, 故从放电通道中喷出的极少量熔融的氧化物还未流动就被外部电解液快速凝固在放电通道的顶部(图 2b₂、图 5), 形成原位自封孔。由图 4b 截面形貌可见, 膜层

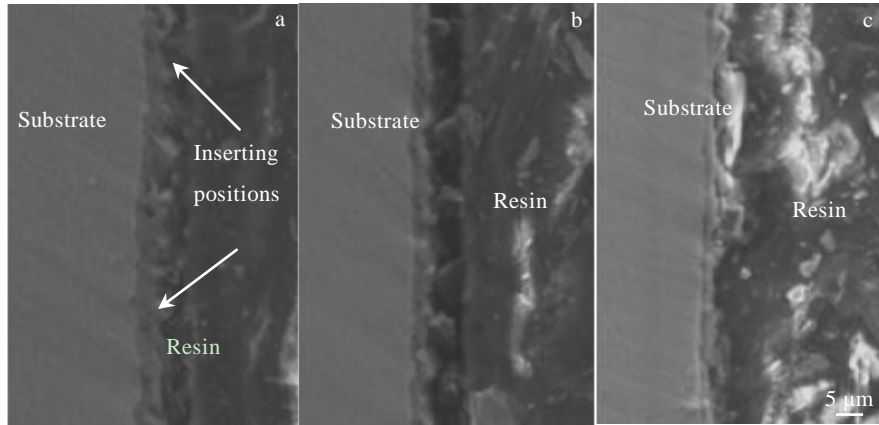


图 4 氧化石墨烯 GO/TiO₂ 膜层截面形貌

Fig.4 Cross section morphologies of different GO/TiO₂ coatings: (a) G0, (b) G5, and (c) G20

G5 致密无孔隙，熔融氧化物填充整个放电通道。使得微孔被封闭。而当氧化石墨烯浓度增大至 20 g/L 时，氧化石墨烯轻微团聚，电解液的导电率降低，击穿电压升高，每个微弧所具有的能量升高，放电通道增大，使从放电通道中喷出的氧化物不足以填充膜层表面的微孔，形成类陨石坑(图 2c₂)。类陨石坑的存在使膜层 G20 致密但不均匀(图 4c)，由于孔隙被熔融氧化物部分填充，膜层虽无孔隙，但出现高低起伏的不均匀状态。在胶体沉积与能量释放的共同作用下 GO/TiO₂ 复合膜层的成膜过程被改变，从而表现出自封孔的形貌特征，是化学封孔区别于物理封孔的主要特点。

2.3 GO/TiO₂ 复合膜层的磨损行为

石墨烯作为一种固体润滑剂在磨损时形成一层润滑膜附着在摩擦副表面，可以有效起到减摩效果^[16]。在摩擦过程中氧化石墨烯易发生层间剪切滑移，表现出非常低的摩擦阻力，从而降低 GO/TiO₂ 复合膜层的摩擦系数。随着氧化石墨烯浓度逐渐增大，膜层的摩擦系数显著下降。膜层 G5 的平均摩擦系数为 0.1，相较于膜层 G0 降低了 87.5%(图 6b)。与添加石墨烯纳米片^[17]的方法相比，平均摩擦系数降低了 80.0%(图 6b)。

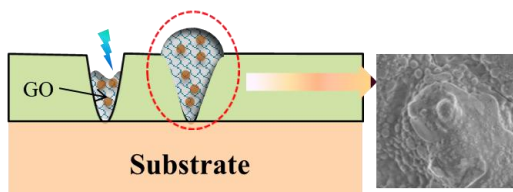


图 5 GO/TiO₂ 复合膜层自封孔示意图

Fig.5 Schematic diagram of self-sealing pore of GO/TiO₂ coating

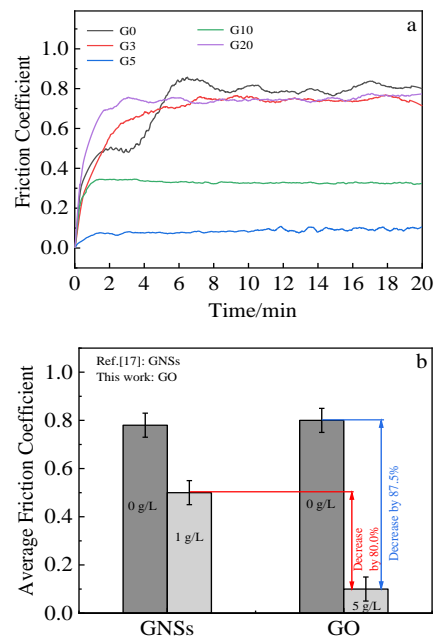


图 6 GO/TiO₂ 复合膜层的摩擦系数与时间的关系曲线和平均摩擦系数

Fig.6 Relationship between friction coefficient and time for different GO/TiO₂ coatings (a); average friction coefficient of coatings for different samples (b)

随着氧化石墨烯浓度继续增加，摩擦系数增大(图 6a)。这是因为随着氧化石墨烯浓度的增加，膜层产生了类陨石坑，增加了表面粗糙度，在磨损过程中，不易形成连续的氧化石墨烯润滑膜，同时，类陨石坑周围易发生脆性断裂被剥落，在后续磨损中发生磨粒磨损，摩擦性能显著下降。

在摩擦磨损过程中, 膜层 G0 表面的硬质凸起被剥落形成大量的磨粒, 在压应力作用下磨粒被压入膜层表面, 同时在切应力作用下磨粒向前推进形成犁沟, 表现为典型的磨粒磨损(图 7a, 7c)。膜层 G5 磨痕为粘着磨损, 磨痕平滑, 没有犁沟和裂纹的出现(图 7b, 7d)。一方面是由于氧化石墨烯在层片间引入含氧官能团, 提高了层片间距, 降低了层片间的相互作用力,

导致了较低的剪切强度, 并且在摩擦表面迁移过程中, 在摩擦副表面形成物理沉积膜, 压应力与切应力的共同作用造成层间滑动, 使得与摩擦副间形成连续的润滑膜, 提高膜层的减摩性能。另一方面, 膜层 G5 表面出现原位自封孔现象, 相较于膜层 G0, 膜层 G5 表面光滑无微孔, 使得与摩擦副间形成的氧化石墨烯薄膜更加连续均匀, 减摩性能提高。

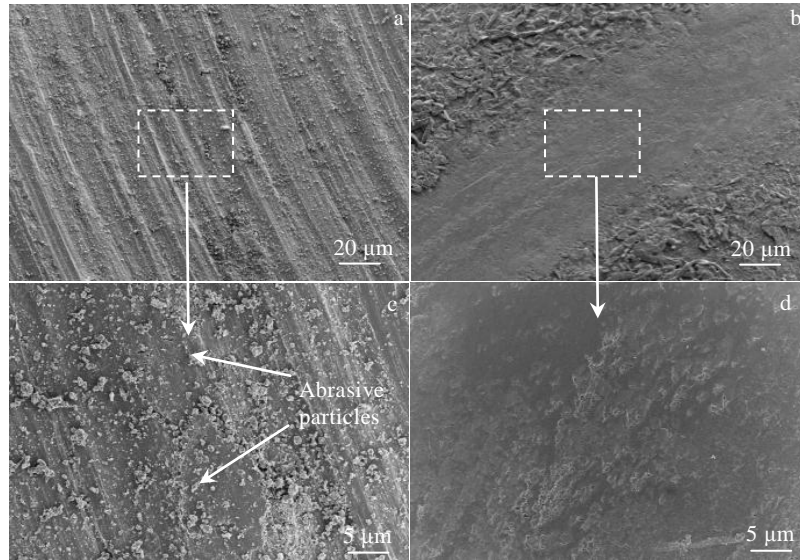


图 7 GO/TiO₂ 膜层的磨痕 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of wear trace of different GO/TiO₂ coatings: (a, c) G0 and (b, d) G5

3 结 论

1) 通过向硅酸盐电解质中添加氧化石墨烯可以制备出 GO/TiO₂ 复合膜层, 实现了对膜层表面孔结构的调控, 并有效地改善了耐磨损性能。

2) 氧化石墨烯的加入降低了膜层表面粗糙度, 使得与摩擦副间易形成连续的润滑膜, GO/TiO₂ 复合膜层的减摩性能显著提高。氧化石墨烯为 5 g/L 时, GO/TiO₂ 复合膜层减摩性能最佳, 这为钛合金减摩涂层的设计提供了一种新方法。

参考文献 References

- [1] Qiao L P, Lou J, Zhang S F *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 285: 187
- [2] Nashrah N, Kamil M P, Yoon D K *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 497: 143 772
- [3] Dong G J, Ma F Q, Wang G X. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(1): 66
- [4] Laleh M, Kargar F, Rouhaghdam A S. *Journal of Rare*

Earths[J], 2012, 30(12): 1293

- [5] Dong Kaihui(董凯辉), Sun Shuo(孙 硕), Song Yingwei(宋影伟) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(9): 2220
- [6] Tiwari Santosh K, Sahoo Sumanta, Wang Nannan *et al.* *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*[J], 2020, 5(1): 10
- [7] Liu Wanying, Liu Ying, Lin Yuanhua *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 475: 645
- [8] Chen Quanzhi, Jiang Zhiqiu, Tang Shiguang *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 423: 939
- [9] Zhang Yulin, Chen Fei, Zhang You *et al.* *Tribology International*[J], 2020, 146: 106 135
- [10] Zaaba N I, Foo K L, Hashim U *et al.* *Procedia Engineering*[J], 2017, 184: 469
- [11] Zhang Yulin, Chen Fei, Zhang You *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 364: 144
- [12] Chang Limin. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 468(1-2): 462

- [13] Haghghat-Shishavan Babak, Azari-Khosrowshahi Rasoul, Haghghat-Shishavan Safa *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 481: 108
- [14] Yoo Myung Jin, Park Ho Bum. *Carbon*[J], 2019, 141: 515
- [15] Zuo You, Li Tianlu, Yu Peihang *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 480: 26
- [16] Berman Diana, Erdemir Ali, Sumant Anirudha V. *Materials Today*[J], 2014, 17(1): 31
- [17] Liu Wanying, Blawert Carsten, Zheludkevich Mikhail L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 996

Study on Self-Sealing Pore Effect of GO/TiO₂ Coating Controlled by Graphene Oxide

Chen Yongnan¹, Guo Ziwei¹, Yang Zehui¹, Zhao Qinyang¹, Zhang Long¹, Xu Yiku¹, Hao Jianmin¹, Zhan Haifei²,
Zhao Yongqing³

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

(2. Queensland University of Technology (QUT), Brisbane QLD 4001, Australia)

(3. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Self-sealing pore is one of the important technologies to control the pore structure, improve the antifriction and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating. In order to solve the problem that the poorer stability of physical sealing pore and expansion of sealing agent impacted the structure of the coating, this paper used the conductivity properties of graphene oxide to prepare GO/TiO₂ self-sealing pore ceramic coatings with antifriction effect. The effect of graphene oxide concentration on pore structure and antifriction of ceramic coating was discussed. It is found that the electrochemical balance process of electrolyte is changed by adding graphene oxide, which contributes to controlling the pore structure of the GO/TiO₂ coating. When graphene oxide concentration is 5 g/L, the porosity, pore size and average friction coefficient of the self-sealing pore ceramic coating (G5) are 3.6%, 2.5 μm and 0.1, which decrease by 83.2%, 78.4% and 87.5%, respectively, compared with the G0 coating. It is believed that the pore structure of micro-arc oxidation coating can be controlled through controlling graphene oxide concentration, which can affect the colloidal deposition and energy release. This provides a new idea for the preparation of antifriction self-sealing pore coating.

Key words: self-sealing pore; micro-arc oxidation; titanium alloy; graphene-oxide; anti-friction

Corresponding author: Chen Yongnan, Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-29-82337343, E-mail: frank_cyn@163.com