

# 氧化石墨烯对钛合金微弧氧化膜耐磨损与腐蚀性影响

吕 凯<sup>1,2,3</sup>, 张瑞芳<sup>1</sup>, 陈伟东<sup>1</sup>, 冀鹏飞<sup>1</sup>, 王明礼<sup>1</sup>, 杜赵新<sup>1,2</sup>

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 先进轻金属材料开发与加工防护教育部工程研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(3. 内蒙古自治区新材料工程技术研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘 要:** 为改善 Ti-5Al-1V-1Sn-1Zr-0.8Mo 合金微弧氧化膜的耐磨和耐腐蚀性, 向电解液中添加 0~1.00 g/L 的氧化石墨烯制备微弧氧化膜。对微弧氧化膜的厚度、粗糙度、微观形貌及组成进行了表征, 并对膜层的耐磨性及耐腐蚀性进行了测试分析。结果表明, 随着氧化石墨烯加入量增加, 氧化膜厚度从 102.3  $\mu\text{m}$  增加为 115.3  $\mu\text{m}$ , 粗糙度从 56.7  $\mu\text{m}$  减小为 32.9  $\mu\text{m}$ ; 未加入氧化石墨烯时, 膜层表面的微孔直径为 10~60  $\mu\text{m}$ , 且有大量微裂纹, 随着氧化石墨烯的加入, 微孔直径减小, 在加入量为 0.75 和 1.00 g/L 时, 微孔直径稳定于 10~20  $\mu\text{m}$ ; XRD 结果显示, 加入氧化石墨烯后, 膜层中的金红石相  $\text{TiO}_2$  含量略有增加, 磨损过程中膜层质量损失较未加入时有了显著的降低; 加入 0.75 g/L 的氧化石墨烯后, 膜层与基体合金的结合力最大, 达到 53.3 N, 较未加入氧化石墨烯的膜层增加了 6.2 N; 经盐雾腐蚀 480 h 后, 氧化石墨烯加入量为 0.75 和 1.00 g/L 的膜层具有更好的耐腐蚀性能。

**关键词:** 微弧氧化; 氧化石墨烯; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4103-06

钛合金因具有强度高、耐热性好等特点, 被广泛应用于航空航天、船舶等领域<sup>[1-3]</sup>。由于钛合金服役过程中受到复杂工况环境的影响, 其表面磨损和腐蚀问题突出, 使用安全性和服役寿命受到不同程度的影响。作为金属表面处理技术之一, 微弧氧化技术具有绿色环保、操作简单、易于实现膜层性能调控的优点, 且由于微弧氧化是在基体合金原位反应生成, 与其它表面处理方法相比, 微弧氧化膜层与基体间结合强度更高, 且耐磨、耐腐蚀和耐疲劳性能更加优异, 被广泛地应用于 Al、Mg、Ti 及 Zr 合金表面处理<sup>[4-8]</sup>。

微弧氧化膜 (MAO) 层性能调控的相关研究中, 改变电解液组成成分是为较主要的一个研究方向<sup>[8-11]</sup>。近年来, 采用石墨烯和氧化石墨烯作为添加剂来实现对微弧氧化膜层改性的研究开展较多, 丰富了微纳米级添加剂复合制备微弧氧化膜层的工艺, 促进了微弧氧化技术在金属表面处理防护中的推广应用<sup>[12-17]</sup>。氧化石墨烯是石墨粉未经化学氧化及剥离后的产物, 具有聚合物、胶体、薄膜, 以及两性分子的特性。它的网状结构中所存在的含氧官能团, 使得其在水剂溶液中具有较好的分散性, 即氧化石墨烯添加到电解液中

后, 能够有效地参与氧化膜层的生成过程而不发生沉降, 还能吸附溶液中的阴离子而显负电性, 这有利于排斥阴离子腐蚀介质, 如海洋环境中的  $\text{Cl}^-$ , 从而提升复合材料的耐蚀性能<sup>[18]</sup>。

基于此, 本实验针对氧化石墨烯加入到微弧氧化电解液中对所制备的钛合金微弧氧化膜的性能进行研究, 以期获得提升钛合金微弧氧化膜耐磨和耐蚀性的新工艺, 并对其改性机理进行探讨, 进一步丰富钛合金微弧氧化技术工艺与理论。

## 1 实 验

微弧氧化处理材料选用 Ti-5Al-1V-1Sn-1Zr-0.8Mo 合金, 线切割成尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm 片状试样, 顶端开  $\Phi 3.2$  mm 圆孔用于悬挂。使用 80#、400#、1000#、2000# 金相砂纸进行逐级打磨后进行超声清洗, 去除油污。制备好的试样悬挂于容量为 16 L 的电解槽中, 通过电解槽中空夹层的冷却水, 使反应温度控制在 20~60  $^{\circ}\text{C}$ 。电解液组成为:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (16 g/L)+ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (10.0 g/L)+ $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (2.0 g/L)+氧化石墨烯 (0~1.00 g/L), 为保证电解液中各组分分散均匀, 不发生沉降, 配制

收稿日期: 2022-01-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51964035)

作者简介: 吕 凯, 男, 1983 年生, 博士, 教授, 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: 0471-6575746, E-mail: nmglk83@imut.edu.cn

好的电解液底部用对流搅拌装置持续搅拌。微弧氧化正/负向电压为 420 V/80 V, 频率 100 Hz, 占空比 50%, 处理时间 20 min。

使用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪进行膜层结合力的测试, 运行方式为动载荷单向划痕, 加载速率为 40 N/m, 试验载荷 40 N, 划痕长度为 3 mm。采用 DZ-322TABER 耐磨试验机对膜层耐磨性进行测试, 压力载荷为 500 g, 转速为 60 r/min, 测试 1000 r, 通过摩擦前后膜层磨损损失量来表征膜层耐磨性。用 YWS-250 盐雾箱进行盐雾腐蚀实验 (GB-T 10587-2006), 盐雾喷射液为 5% 的 NaCl 溶液, pH 值 6.8~7.2, 盐雾仓温度(35±2)℃, 循环时间 480 h, 每隔 12 h 拍照记录观察表面点蚀程度。

用 CMI 233 型磁感/涡流两用测厚仪测量微弧氧化陶瓷膜层厚度; 采用 LSM700 激光扫描共聚焦显微镜对微弧氧化膜层粗糙度进行测量, 显微镜扫描区域为 1.3 mm×1.3 mm, 在显微镜扫描区域内的纵横坐标分别等距各取 3 处进行线扫描得到 6 组粗糙度数据, 对测得数据取平均值作为膜层粗糙度的最终测量值。

使用日本理学 D\max-2500PC 型 X 射线衍射仪对制得微弧氧化膜层的物相组成进行测量分析 (Cu 靶, 扫描角度 20°~80°, 扫描速率 2°/min)。使用 S-3400N II 型扫描电子显微镜对制得微弧氧化膜层表面和截面进行微观形貌观察; 用型号为 EMAX 能谱仪进行膜层的元素测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化膜厚度及粗糙度

图 1 为氧化石墨烯加入量对微弧氧化膜厚度和粗糙度的影响。由图可见, 随着氧化石墨烯加入量的增加, 氧化膜厚度从 102.3 μm 增加到 115.3 μm。同时, 粗糙度则从 56.7 μm 减小为 32.9 μm。微弧氧化反应过程中氧化石墨烯发挥了优异的导电性和吸附性, 提高了电子迁移率和离子扩散率, 增加了电火花放电几率, 改善了单脉冲火花放电通道能量分布, 促进了金属表面形核沉积效率, 使得膜层的厚度增加。而其填充在微孔和微裂纹结构内则改善了氧化膜的致密性, 使得粗糙度降低。从氧化膜的 3D 形貌也可以发现, 如图 2

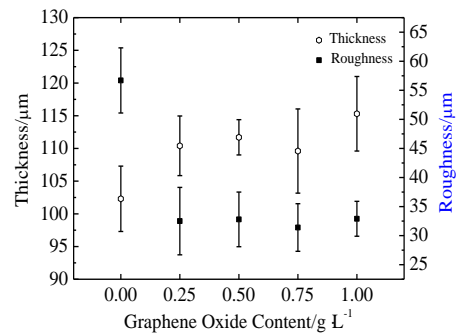


图 1 氧化石墨烯加入量对膜层厚度和粗糙度的影响  
Fig.1 Influence of the graphene oxide content on thickness and roughness of MAO coatings

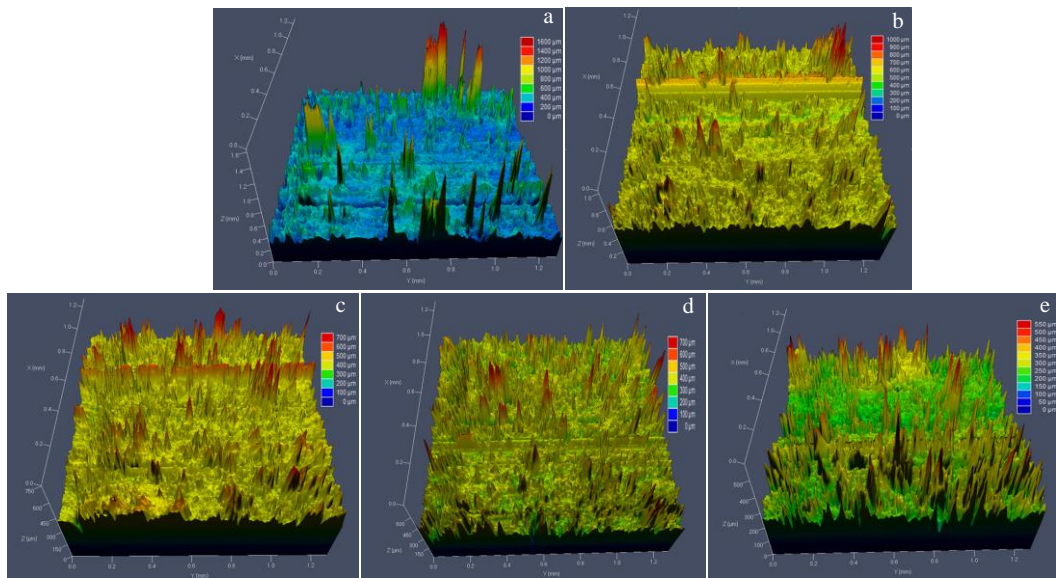


图 2 不同氧化石墨烯加入量微弧氧化膜的 3D 形貌

Fig.2 3D morphologies of MAO coatings with different graphene oxide contents: (a) 0 g/L, (b) 0.25 g/L, (c) 0.50 g/L, (d) 0.75 g/L, and (e) 1.00 g/L

所示, 未加入氧化石墨烯时, 膜层表面的高低起伏情况更加严重, 高度差达到 1600  $\mu\text{m}$ , 而加入 0.25~1.00 g/L 的氧化石墨烯后, 高度差从 1000  $\mu\text{m}$  降至 550  $\mu\text{m}$ , 这表明膜层的粗糙度显著降低。

### 2.2 氧化膜的微观形貌

图 3 为不同氧化石墨烯加入量所获膜层的表面形貌。由图可见, 膜层表面分布着大量熔融放电击穿遗留的微孔。其中, 未加入氧化石墨烯时, 膜层表面的微孔直径大小不一, 为 10~60  $\mu\text{m}$ , 分布有微裂纹。随着氧化石墨烯加入量增加, 微孔直径逐渐减小, 在加入量为 0.75 和 1.00 g/L 时, 微孔直径稳定于 10~20  $\mu\text{m}$ 。

这一点由氧化膜的截面形貌也可证明, 见图 4。由图可见, 随着氧化石墨烯含量的增加, 膜层内部的孔洞尺寸逐渐减小。在未加入氧化石墨烯的电解液中所制备的氧化膜中, 如图 4a 所示, 与孔洞相通的位置有贯穿膜层的放电通道。由于氧化石墨烯的亲水性, 其在电解液中可以均匀地分散, 氧化石墨烯分散在电解液体系中, 改变了溶液的粘度和电导率等物理化学性质<sup>[19]</sup>, 并在电场和搅拌作用下, 运动吸附到阳极合金基体试样表面, 以镶嵌包裹的方式进入到膜层中, 促进了基体合金熔融氧化后在膜层中的形核, 提高了膜层的生长沉积速率<sup>[12,13]</sup>。此外, 形核质点的增加,

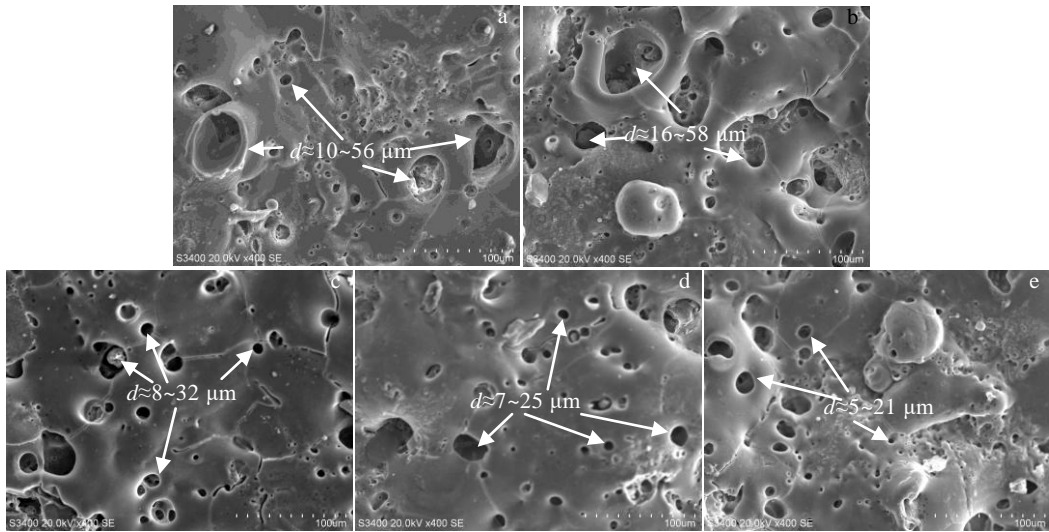


图 3 不同氧化石墨烯加入量微弧氧化膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of MAO coatings with different graphene oxide contents: (a) 0 g/L, (b) 0.25 g/L, (c) 0.50 g/L, (d) 0.75 g/L, and (e) 1.00 g/L

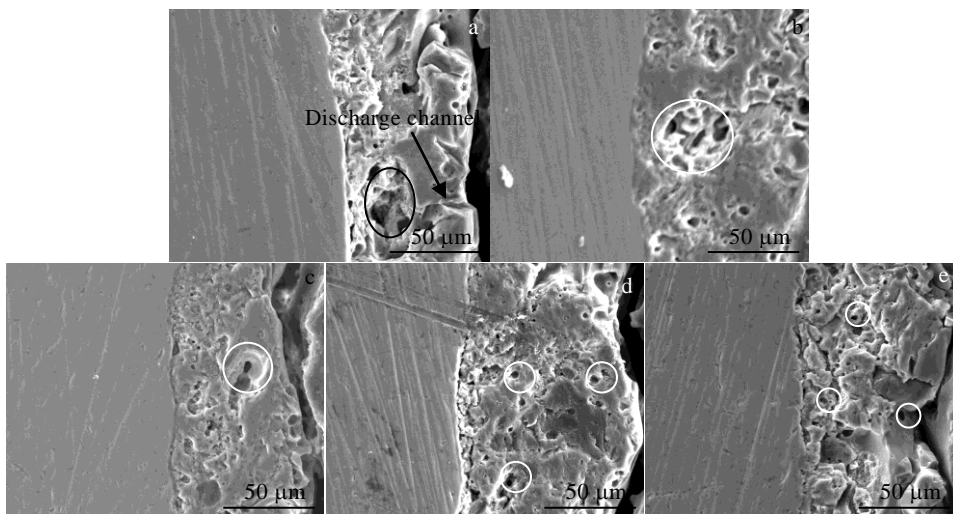


图 4 不同氧化石墨烯加入量微弧氧化膜的截面形貌

Fig.4 Section morphologies of MAO coatings with different graphene oxide contents: (a) 0 g/L, (b) 0.25 g/L, (c) 0.50 g/L, (d) 0.75 g/L, and (e) 1.00 g/L

导致单个放电火花的能量降低，进而在膜层生长的过程中，使得氧化膜内部及表面微孔尺寸减小，裂纹减少，提高了膜层的致密性。

### 2.3 氧化膜的组成

图 5 为不同氧化石墨烯含量所获膜层的 XRD 图谱。从图中可以看出，所有膜层中的主要相组成均为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  和金红石相  $\text{TiO}_2$  组成。通过对金红石相  $\text{TiO}_2$  的衍射峰强度对比发现，电解液中加入氧化石墨烯后，膜层中的金红石相  $\text{TiO}_2$  的衍射峰略有增加，其中加入量为 0.25 g/L 时增强最为显著。这是因为氧化石墨烯导致单个火花放电能量增加，膜层致密，微弧氧化反应更加均匀，有利于稳定态的金红石相  $\text{TiO}_2$  生成。

图 6 为电解液含 0.75 g/L 氧化石墨烯时所制备氧化膜的截面 EDS 线扫描。由图可见，膜层中的主要元素有 O、Si、C、Ti 及 Zr，其中 Ti 及 Zr 是基体合金的主要成分，而 O、Si 及 C 是电解液中添加的成分，因此在自左向右的扫描路径上，上述元素在膜层和基体合金上的分布也有明显的强度区别。此外，由于电解液中氧化石墨烯的加入，导致 C 元素在膜层中被检测到，表明氧化石墨烯参与了氧化膜的成膜过程。氧化石墨烯进入膜层的方式主要有两种：一是由于其吸附了电解液中的阴离子而带负电<sup>[20]</sup>，在电场作用下运动至阳极试样处，参与膜层的氧化反应过程；二是氧化石墨烯在溶液中有较好的分散性，在电解液搅拌作用下，其在微弧放电击穿时进入到了膜层中。

### 2.4 氧化膜的耐磨性

图 7 为加入氧化石墨烯前后所获膜层的划痕形貌。由图可见，膜层磨损时呈现出典型的犁削现象，表面无明显的塑形变形区域。对比氧化石墨烯加入前后发现，图 7a 中氧化膜划痕两边存在着数量更多的破损膜层堆积物，且划痕不规则，有剥落现象。电解液中加入 0.75 g/L 的氧化石墨烯后，划痕的宽度变小，

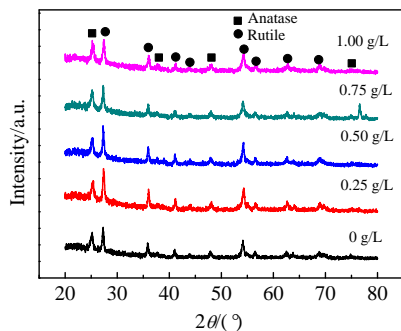


图 5 不同氧化石墨烯加入量微弧氧化膜的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD patterns of MAO coatings with different graphene oxide contents

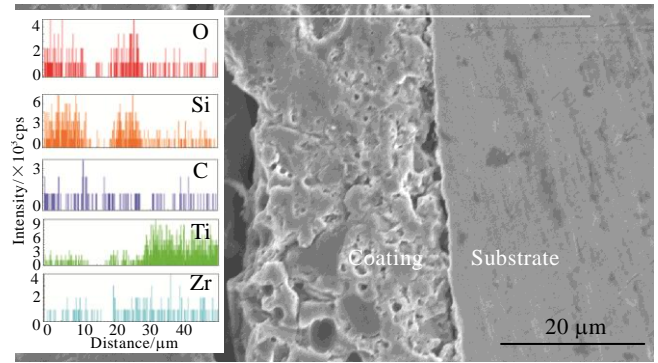


图 6 含 0.75 g/L 氧化石墨烯膜层截面的 EDS 分析  
Fig.6 EDS analysis of MAO coating section with graphene oxide content of 0.75 g/L

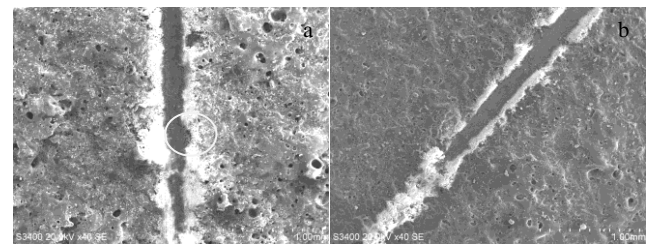


图 7 氧化膜表面的划痕形貌  
Fig.7 Scratch morphologies of MAO coating with graphene oxide content of 0 g/L (a) and 0.75 g/L (b)

堆积物减少，并且划痕更加光滑。结合膜层附着力测试结果，如图 8a 所示，氧化石墨烯加入到电解液中后，膜层与基体的结合力均有所提升，其中加入量为 0.75 g/L 时，结合力达到 53.3 N，较未加入氧化石墨烯的膜层增加了 6.2 N。而图 8b 中，加入氧化石墨烯后，经过同样条件的磨损后，膜层质量损失较未加入时有了显著的降低，表明膜层的耐磨性得到提升。

由于氧化膜是在激冷条件下形成的，其脆性大，且在膜层内部形成了很多裂纹和微孔，破坏了膜层的整体连续性。所以微弧氧化膜在经受磨损时，无论是滑动磨损，还是转动对磨，都易于剥落。氧化石墨烯的加入主要从 2 个方面提升了膜层的耐磨性：一是形成的孔洞直径更小，裂纹更少，在承受摩擦载荷时，能够体现出更好的耐磨性；二是氧化石墨烯在膜层放电烧结的过程中移动到了熔融物区域，并以镶嵌包裹的方式沉积进入到氧化膜中<sup>[12,13]</sup>，增加了膜层的韧性，膜层在承载时不宜剥落，从而磨损质量损失少，表现为更好的耐磨性。

### 2.5 氧化膜的耐蚀性

图 9 为微弧氧化膜经 120~480 h 盐雾腐蚀后的表面形貌。图 9a 中顶端悬挂试样位置由于基体表面未生成微弧氧化膜，在腐蚀 120 h 时即出现了明显的黑色腐

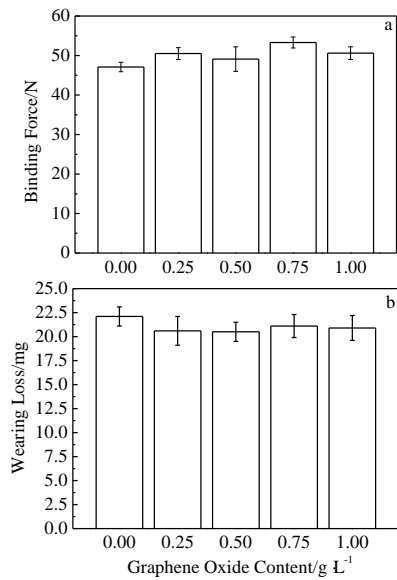


图 8 氧化石墨烯加入量对膜层结合力与磨损量的影响

Fig.8 Influence of the graphene oxide content on binding force (a) and wearing loss (b) of MAO coatings



图 9 盐雾腐蚀不同时间后的氧化膜

Fig.9 MAO coating after time salt spray corrosion for different: (a) 120 h, (b) 240 h, (c) 360 h, and (d) 480 h

蚀区域, 表明微弧氧化膜可以提升基体合金的耐蚀性能。经过 360 h 腐蚀后, 氧化石墨烯加入量为 0~0.50 g/L 的 3 组试样的膜层表面出现了直径为 1.2~3.8 mm 的点腐蚀区域, 而氧化石墨烯加入量为 0.75 和 1.00 g/L 的膜层表面则未发生明显的腐蚀, 表明该加入量下, 所获膜

层的耐蚀性较好, 如图 9c 所示。继续延长腐蚀时间, 在经过 480 h 腐蚀后, 见图 9d, 试样表面膜层均出现了不同程度的点腐蚀, 其中氧化石墨烯加入量为 0~0.50 g/L 的 3 组试样的膜层腐蚀区域扩大。膜层表面出现黑点是因为盐雾腐蚀液中 Cl<sup>-</sup> 透过膜层渗透到基体合金表面形成微电池效应, 使膜层发生点腐蚀。此类腐蚀一般容易发生在试样的边角位置以及膜层裂纹较多或者较为疏松的区域。

金属表面耐蚀性决定于氧化膜厚度和致密度等结构特征, 氧化石墨烯可有效改善膜层结构和质量, 通过表面形貌显示的结果看, 氧化石墨烯加入后膜层表面的孔洞直径减小, 裂纹减少。表明氧化石墨烯的加入延长了腐蚀介质侵入膜层的通道, 抑制了腐蚀介质的与基体的接触, 阻碍腐蚀介质发生扩散和渗透, 产生物理阻隔的作用; 此外, 氧化石墨烯所含的含氧官能团显负电性, 可以排斥并阻碍同样显负电的腐蚀阴离子 Cl<sup>-</sup> 在膜层中的扩散和渗透, 也在一定程度上抑制了基体腐蚀的发生<sup>[20,21]</sup>。

### 3 结 论

1) 随着氧化石墨烯加入量从 0~1.00 g/L 增加, 氧化膜厚度从 102.3 μm 增加为 115.3 μm; 粗糙度从 56.7 μm 减小为 32.9 μm。

2) 未加入氧化石墨烯时, 膜层表面的微孔直径为 10~60 μm, 且有大量微裂纹; 随着氧化石墨烯加入量的增加, 微孔直径减小, 在加入量为 0.75 和 1.00 g/L 时, 微孔直径稳定于 10~20 μm。

3) 膜层中的主要相组成均为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和金红石相 TiO<sub>2</sub>, 加入氧化石墨烯后, 膜层中的金红石相 TiO<sub>2</sub> 含量略有增加。

4) 加入氧化石墨烯后, 磨损过程中膜层质量损失较未加入时有了显著的降低; 加入 0.75 g/L 的氧化石墨烯后, 划痕的宽度变小, 堆积物减少, 并且划痕更加光滑。膜层与基体合金的结合力达到 53.3 N, 较未加入氧化石墨烯的膜层增加了 6.2 N。

5) 经盐雾腐蚀 480 h 后, 氧化石墨烯加入量为 0.75 和 1.00 g/L 的膜层具有更好的耐腐蚀性能。

### 参考文献 References

[1] Li Yi(李 毅), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(S1): 280

[2] Cao Jingxia(曹京霞), Huang Xu(黄 旭), Mi Guangbao(弭光宝) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2014, 34(4): 92

[3] Song Dejun(宋德军), Niu Long(牛 龙), Yang Shengli(杨胜

- 利). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 1100
- [4] Pecherskaya Ekaterina A, Golubkov Pavel E, Artamonov V Dmitriy *et al. IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 2021, 49(9): 2613
- [5] Dai Weibing, Zhang Ce, Wang Ziyi *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 420: 127 328
- [6] Zhang Xinxin, Zhang Tong, Lv You *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 569: 150 932
- [7] Shi Xiaoqian, Yang Wei, Cheng Zhaohui *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 98: 105 562
- [8] Lin Zhensheng, Wang Tianlin, Yu Xiaoming *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 879: 160 453
- [9] Liu Lin, Yu Sirong, Liu Enyang *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 271: 124 935
- [10] Luo Junming(罗军明), Wu Xiaohong(吴小红), Xu Jilin(徐吉林). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2017, 32(4): 418
- [11] Cheng Fasong(程法嵩), Zhao Qing(赵 晴), Du Nan(杜 楠) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2016, 49(6): 1
- [12] Vatan H N, Adabi M. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2018, 71(7): 1643
- [13] Rudnev V S, Vasilyeva M S, Kondrikov N B *et al. Applied Surface Science*[J], 2005, 252(5): 1211
- [14] Zong Yu, Song Renguo, Hua Tianshun *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2020, 111(11): 923
- [15] Li Xueke(李雪珂), Wu Hua(吴 华). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2021, 41(5): 495
- [16] Xu Bo, He Yafeng, Wang Xianzhi *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2020, 111(6): 463
- [17] Shang Wei, Wu Fang, Wang Yuanyuan *et al. ACS Omega*[J], 2020, 5(13): 7262
- [18] Wang S Y, Si N C, Xia Y P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(6): 1926
- [19] Ma K J, Bostam M S A, Wu W T. *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 259: 318
- [20] Fu Xiaoxiao(付肖肖), Sun Ruixue(孙瑞雪). *Journal of Qingdao University of Science and Technology, Natural Science Edition*(青岛科技大学学报, 自然科学版)[J], 2019, 40(1): 48
- [21] Prabakar S J R, Hwang Y H, Bae E G *et al. Carbon*[J], 2013, 52: 128

## Effect of Graphene Oxide on Wear and Corrosion Characteristics of Micro Arc Oxidation Coating on Titanium Alloy

Lü Kai<sup>1,2,3</sup>, Zhang Ruifang<sup>1</sup>, Chen Weidong<sup>1</sup>, Ji Pengfei<sup>1</sup>, Wang Mingli<sup>1</sup>, Du Zhaoxin<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Engineering Research Center of Development and Processing Protection of Advanced Light Metals, Ministry of Education, Hohhot 010051, China)

(3. The Inner Mongolia Advanced Materials Engineering Technology Research Center, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** In order to improve the wear and corrosion resistance of micro arc oxidation (MAO) coating on Ti-5Al-1V-1Sn-1Zr-0.8Mo alloy, 0-1.00 g/L graphene oxide (GO) was added to the electrolyte to prepare micro arc oxidation coating. The thickness, roughness, micro morphology and composition of MAO coating were characterized, and the wear and corrosion resistance of the coating were tested and analyzed. The results show that with the increase of GO content, the thickness of coating increases from 102.3  $\mu\text{m}$  to 115.3  $\mu\text{m}$ . The roughness reduces from 56.7  $\mu\text{m}$  to 32.9  $\mu\text{m}$ . The diameter of micropore on the surface of the coating is about 10-60  $\mu\text{m}$  without GO in electrolyte, and it decreases with the addition of GO. With 0.75 and 1.00 g/L GO, the diameter of micropore is stable at 10-20  $\mu\text{m}$ . XRD results show that the content of rutile  $\text{TiO}_2$  in the coating increases slightly with GO in electrolyte, and the mass loss of the coating during wearing is significantly lower than that without GO. With 0.75 g/L GO, the binding force between coatings and substrate alloy is the largest, reaching to 53.3 N, which is 6.2 N higher than that without GO. After salt spray corrosion for 480 h, the coatings with GO content of 0.75 and 1.00 g/L have better corrosion resistance.

**Key words:** micro arc oxidation; graphene oxide; wear resistance; corrosion resistance