

# Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 微弧氧化复合膜层微观组织和高温性能

郭豫鹏, 蔚振国, 丁祺文, 陆晓峰, 朱晓磊

(南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816)

**摘要:** 为了研究 Ti6Al4V 钛合金微弧氧化膜层的抗高温氧化性能, 在硅酸钠电解液中添加纳米铌(Nb)颗粒制备了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)分析膜层的微观结构和相组成。结果表明: 随着纳米 Nb 浓度增加, 膜层表面微孔直径增大、数量减小, 膜层中 Nb 元素含量逐渐增加至 5at%, 膜层厚度由 42.28 μm 增加至 55.48 μm; 膜层由锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>、金红石型 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 Nb-Ti 化合物组成, 金红石型 TiO<sub>2</sub> 峰值和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 峰值逐渐上升; 试样增重由基体 10.25 mg/cm<sup>2</sup> 降低至 Nb 浓度为 6 g/L 制备膜层的 2.281 mg/cm<sup>2</sup>, 平均氧化速率由 2.8472×10<sup>-5</sup> mg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> 降低至 6.3361×10<sup>-6</sup> mg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; 膜层裂纹随 Nb 浓度增加而减少, 有效改善了膜层的抗高温氧化性能。

**关键词:** 微弧氧化; 纳米铌; 微观组织; 高温抗氧化性能

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)05-1835-07

钛及其合金凭借其高比强度、耐腐蚀性能被广泛应用于航空航天、船舶制造、生物医药等领域<sup>[1-2]</sup>。但钛合金抗高温氧化性能差, 导致其在高温环境服役过程中易氧化和失效, 从而严重制约了钛合金的进一步推广和应用。Zeng<sup>[3]</sup>等研究了 TC4 钛合金在 650、750、850 °C 的循环氧化行为。一旦超过临界值, 氧化膜将产生裂纹。在 650 °C 循环氧化和连续变温氧化后氧化膜保持完整, 但 750、850 °C 循环氧化后氧化膜开裂和剥落。为了提高钛合金抗高温氧化性, 利用微弧氧化技术对钛合金进行表面改性成为新的途径<sup>[4]</sup>。Cheng<sup>[5]</sup>通过 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 KOH 电解液体系制备微弧氧化膜层提高了 AlTiNbMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Zr 合金的高温抗氧化性能, 无膜层试样增重 12.91 mg/cm<sup>2</sup>, 微弧氧化膜层增重 8.67 mg/cm<sup>2</sup>, 其抗高温氧化性能得到提高。

铌(Nb)凭借其耐高温、抗腐蚀性能在航天领域得到青睐, 有望成为下一代航空领域的主导材料。然而, 铌及其合金的密度(约 8.57 g/cm<sup>3</sup>)远高于钛合金(约 4.5 g/cm<sup>3</sup>), 成为限制其应用的瓶颈。采用微弧氧化技术有效结合钛合金的比密度轻和铌合金的抗高温氧化性能, 改善钛合金构件高温抗氧化性能, 成为延长钛合金服役于高温环境的新途径。潘<sup>[6]</sup>等研究了高铌 γ-TiAl 合金表面微弧氧化陶瓷膜层的耐蚀性及高温氧化行为, 膜层主要由 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 组成, 腐蚀电流密度降低近 1 个数量级。Ge<sup>[7]</sup>研究了

铌合金表面制备 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜层, 提高了铌合金抗高温氧化性能。Ismael Adam<sup>[8]</sup>在 TC4 钛合金基体上采用激光选区熔化法制备了含 Nb 添加剂的 Ti-Al-Mn-Nb 合金, Nb 含量为 7.0% 的添加剂具有最佳性能, 硬度 HV 为 19600 MPa, 强度为 1390 MPa, 高温性能得到提高。然而, 通过纳米铌掺杂微弧氧化膜层, 将纳米铌颗粒制备至微弧氧化膜层的研究鲜见报道。

本实验通过微弧氧化技术制备 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜层, 探究纳米 Nb 浓度与膜层微观形貌、组织和高温性能之间的联系, 为推进钛/铌复合材料在高温环境的应用奠定基础。

## 1 实验

实验材料为 Ti6Al4V (TC4) 钛合金, 成分(质量分数)为 Al 5.5%~6.75%, V 3.5%~4.5%, 余量为 Ti。线切割加工成 20 mm×10 mm×2 mm 试样, 砂纸逐级打磨至表面光滑, 置于乙醇内超声清洗, 烘干后实验。微弧氧化设备由电源、冷却槽、电解槽组成。根据前期实验<sup>[9-10]</sup>, 工作液: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 为 4 g/L, KOH 为 4 g/L, NaAlO<sub>2</sub> 为 2 g/L, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 为 2 g/L。恒压模式 520 V, 频率 500 Hz, 占空比 50%, 处理时间 30 min, 利用循环泵维持电解液温度约 30 °C。纳米 Nb 粒径约 50 nm, Nb 浓度分别为 0, 1, 2, 4, 6, 8 g/L, 6 组实验进行对比, 利用搅拌泵在纳米 Nb 悬浊液中制备微弧氧化复合膜层。

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11772147)

作者简介: 郭豫鹏, 男, 1986 年生, 博士, 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816, 电话: 025-58139356, E-mail: 201810006423@njtech.edu.cn

利用 JSM-6360LV 场发射型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纳米 Nb 浓度对膜层表面和截面形貌的影响, 用其配备的能谱分析仪 (EDS) 分析膜层元素组成和分布; 用日本理学电机/max-rB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对各浓度制备试样膜层的晶相进行分析; 采用 PHI 5700 ESCA-X 射线光电子能谱 (XPS, 双阳极, X 射线源, Al-Ka  $\alpha/4$  1486.6 eV) 分析膜层的价态; 电加热炉 (SX2-12-12A) 中高温加热 100 h, 温度为 750 °C, 间隔 10 h 采用 BSM-220.4 精密天平称重 (感量 0.1 mg), 测量试样的高温增重量, SEM 观察高温后膜层表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

不同 Nb 浓度膜层表面形貌如图 1 所示。随着电解液纳米 Nb 浓度增加, 膜层表面微孔直径增大, 数量减小。Nb 浓度为 0 g/L (图 1 a) 制备的膜层为常规微弧氧化膜层。Nb 浓度 2 g/L (图 1 c) 膜层表面微孔数量增加, 在电场力和机械搅拌力作用下纳米 Nb 参与微弧氧化反应生成 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 相同处理电压, Nb 在电解液中受到电解液中正负离子包裹形成离子团促使电解液电导率增加, 电流密度增大, 使“火山口”喷射现象更显著, 促使微孔直径增加。至 4 g/L, 膜层表面微孔数量减小, 直径增大, Nb 浓度增加, 在反应过程中参与微弧氧化反应并沉积至“火山口”, 堵塞放电通道, 微孔数量减小。沉积过程促使微孔被堵塞, 使得等离

子放电过程的能量难以顺利产生单次火山口喷射, 集聚能量过多, 单次放电能量增加, 产生大直径的“火山口”形貌, 经电解液冷淬生成大直径的微孔, 伴随此过程膜层表面出现凸台平滑区域, 该区域边缘处存在“火山口”形貌, 经过多次熔融, Nb 生成 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 并沉积在该区域。浓度为 8 g/L, 膜层的微孔直径增加, 更多的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 沉积至膜层, 使膜层出现多孔形态且孔直径较大, 这可能会影响膜层的性能。

### 2.2 EDS 分析

不同制备条件膜层的元素组成如表 1 所示。膜层元素由 O、Na、Al、Si、K、Ti 和 Nb 组成, 膜层中 Na、K、Si 来自电解液中 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 KOH, Si 生成 SiO<sub>2</sub>, 以非晶相存在于膜层中。O 生成膜层中的氧化物, Ti 生成 TiO<sub>2</sub>, Nb 元素来自电解液中的纳米 Nb 颗粒, Al 来自电解液中的 NaAlO<sub>2</sub>。随着电解液中纳米 Nb 浓度增加, Nb 元素进入微弧氧化膜层, 并存在于膜层之中, 其元素含量随添加剂浓度增加而增加。Si、K、Na、Al 元素含量恒定, 因其电解液浓度恒定, 制备膜层中的元素含量恒定。EDS 实验结果表明, Nb 元素进入微弧氧化膜层, 且随添加剂浓度增加而增加。

### 2.3 膜层截面

不同 Nb 浓度制备膜层的截面形貌, 如图 2 所示。随着 Nb 浓度增加, 膜层的厚度从 Nb 浓度为 0 g/L 的 42.28  $\mu\text{m}$  增加至 Nb 浓度为 8 g/L, 即 Nb 含量 5at% 的 55.48  $\mu\text{m}$ 。Nb 浓度 2 g/L 时膜层厚度为 52.45  $\mu\text{m}$ , 此时 Nb 浓度较低, 纳米 Nb 粒子促进了 MAO 反应<sup>[1]</sup>, 相同处理电

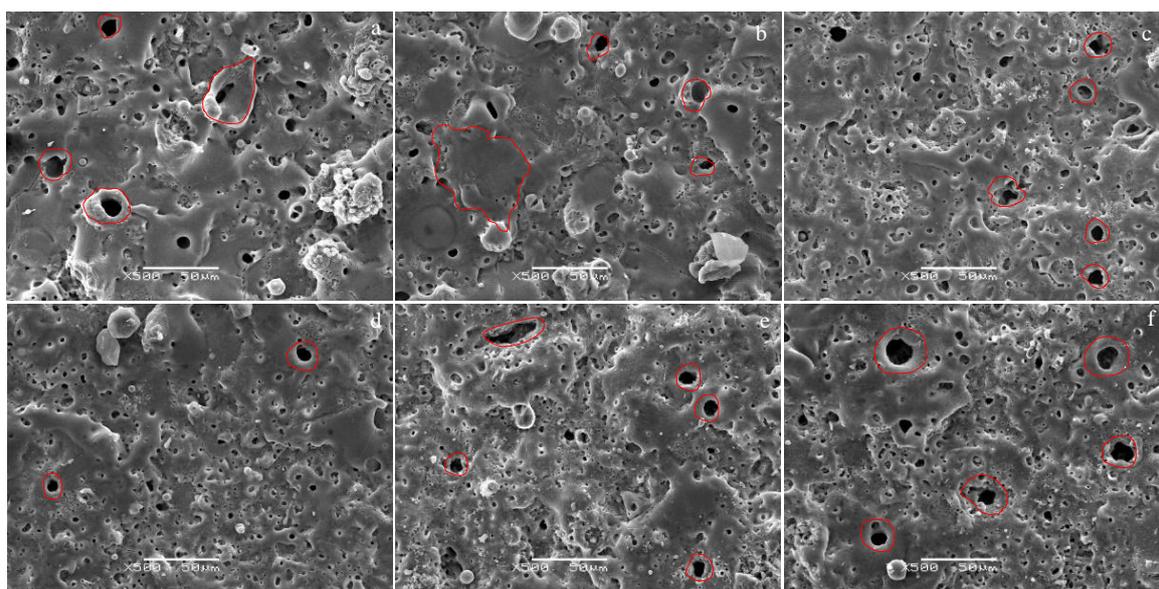


图 1 不同 Nb 浓度膜层表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of the coatings with different Nb concentrations: (a) 0 g/L, (b) 1 g/L, (c) 2 g/L, (d) 4 g/L, (e) 6 g/L, and (f) 8 g/L

压更多的能量用于膜层生长,使膜层厚度增加。随着Nb浓度逐渐增加,更多的Nb进入膜层,使膜层厚度增加。膜层由疏松层和致密层组成,致密层从2.59 μm增加至5.09 μm。微弧氧化处理初期,膜层容易破裂,随着氧化时间增加,膜层变厚,密度降低。因此,致密层靠近基体<sup>[12]</sup>,疏松层中有明显的孔洞和少量裂缝。然而,疏松层和致密层之间没有明显的分界线。

不同Nb浓度制备膜层截面EDS元素分布结果如图3所示。由于树脂的影响,测量不准确,C元素被去除。铝、氧和硅在膜层截面均匀分布,这与EDS测试结果一致。Nb含量明显增加,其色谱差异逐渐明显,这与表1中EDS测试结果Nb元素从2.40at%增加到5.00at%一致。EDS元素分布表明,纳米Nb颗粒进入膜层,参与了膜层的生长过程并在“火花”放电过程中均匀分布在膜层的截面中。

#### 2.4 XRD分析

不同Nb浓度制备膜层的XRD图谱如图4所示。膜层主要由锐钛矿型(anatase-TiO<sub>2</sub>)、金红石(rutile-TiO<sub>2</sub>)、Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及Nb-Ti化合物组成。0 g/L制备的膜层由金红石型TiO<sub>2</sub>、钛矿型TiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>组成,这与钛的微弧氧化膜层组织一致<sup>[13]</sup>。40.161°峰值为Ti基体,1 g/L该峰值较弱,随着Nb浓度增加,此峰值逐渐上升,由截面分析可知,膜层厚度逐渐增加。1 g/L膜层,XRD已难以穿透膜层衍射出基体Ti峰,2~8 g/L的膜层中,该峰值应为Ti-Al化合物组成的TiAl<sub>39</sub>,其衍射峰为40.269°。Nb在微弧氧化过程中进入膜层,同时存在TiNb<sub>39</sub>化合物,Nb参与微弧氧化反应并与Ti发生化合反应,同时与氧进行反应,

以化合物的形态存在于膜层中。至Nb浓度6 g/L,金红石型TiO<sub>2</sub>峰值上升,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>峰值上升,表明浓度增加,膜层内Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量增加,适当增加纳米Nb有助于微弧氧化反应的进行,这与添加CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等纳米颗粒的现象一致<sup>[14]</sup>。Nb浓度8 g/L时,膜层TiO<sub>2</sub>衍射峰下降,Ti含量下降,Nb含量增加,膜层的表面为Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及其氧化物为主,这与EDS分析结果一致。

#### 2.5 XPS分析

为进一步分析XRD图谱中存在弱衍射峰的组成和价态,对Nb浓度为6 g/L试样进行了XPS分析,结果如图5所示。以C结合能285.0 eV作为参考分析测试结果。膜层由O 1s、Ti 2p、Nb 3d、P 2p、Si 2p、Al 2p元素组成。O 1s如图5a所示,峰值A结合能为527.99 eV对应于Nb-O<sup>[15]</sup>,峰值B结合能为528.95 eV,对应TiO<sub>2</sub>的Ti-O键。Ti 2p结合能如图5b所示,峰值A结合能为455.58 eV对应Ti-Nb化合物<sup>[16]</sup>,峰值B结合能461.33 eV对应TiO<sub>2</sub>的Ti-O键<sup>[17]</sup>。Nb(3d)结合能如图5c所示,A峰204.20 eV为Nb-Ti化合物的Nb-O键。

表1 不同制备条件膜层的元素组成

Table 1 Element content of the coatings under different preparation conditions (at%)

Nb concentration/ g L <sup>-1</sup>	O	Na	Al	Si	K	Ti	Nb
0	34.00	2.20	24.90	21.90	4.60	11.80	0
1	34.66	1.83	24.51	19.43	2.40	12.85	2.40
2	34.82	2.12	24.36	17.92	4.19	13.46	3.13
4	32.08	1.80	24.61	14.26	4.01	18.94	4.30
6	33.36	2.01	25.28	15.55	4.44	14.42	4.94
8	35.35	1.71	24.48	14.18	4.05	15.23	5.00

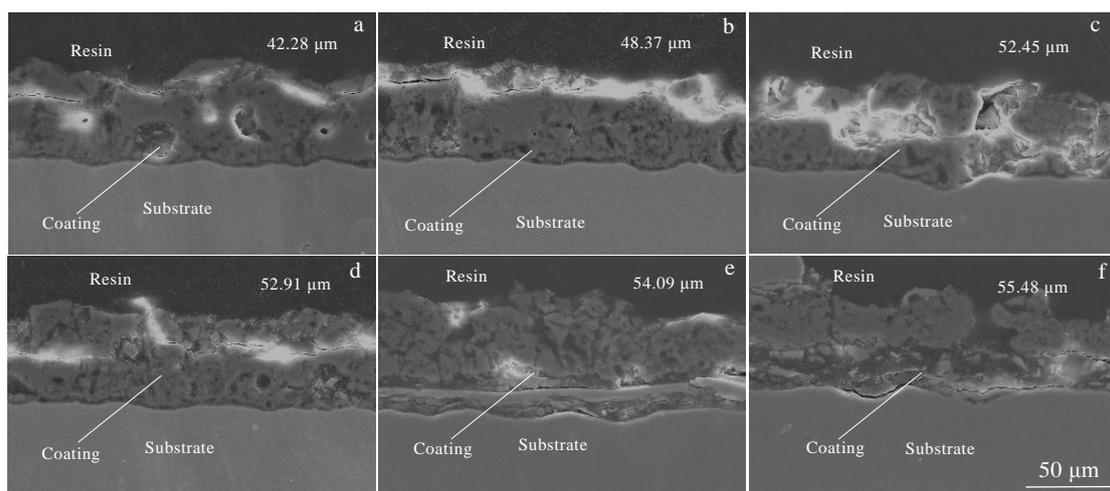


图2 不同Nb浓度下膜层截面形貌

Fig.2 Cross section morphologies of the coatings with different Nb concentrations: (a) 0 g/L, (b) 1 g/L, (c) 2 g/L, (d) 4 g/L, (e) 6 g/L, and (f) 8 g/L

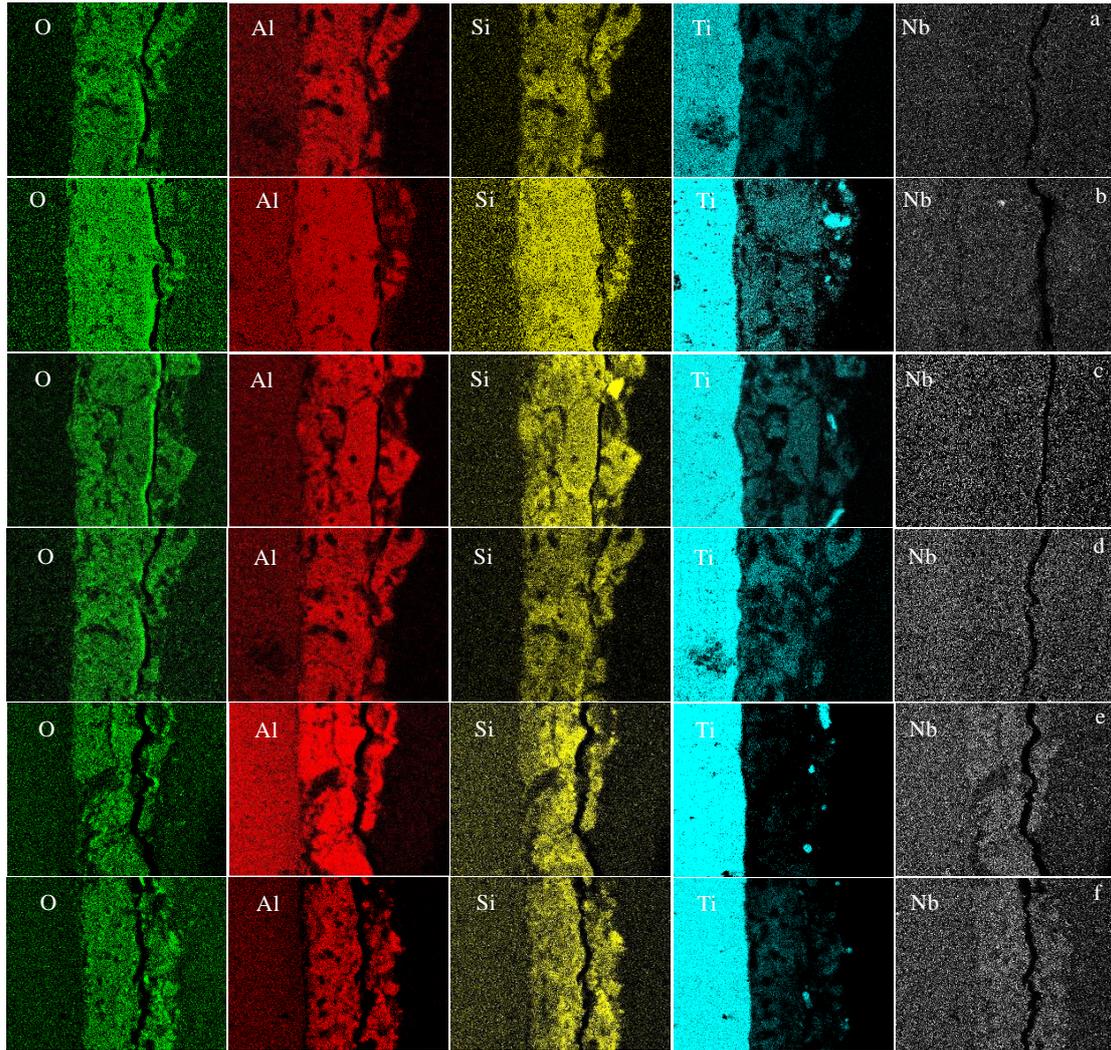


图 3 不同 Nb 浓度下膜层截面 EDS 面扫描

Fig.3 EDS element mappings of the coatings with different Nb concentrations: (a) 0 g/L, (b) 1 g/L, (c) 2 g/L, (d) 4 g/L, (e) 6 g/L, and (f) 8 g/L

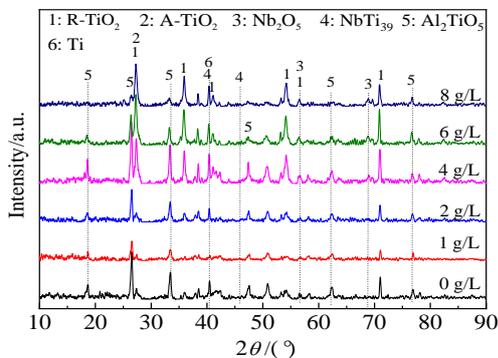


图 4 不同 Nb 浓度制备膜层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the coatings with different Nb concentrations

$Nb_2O_5$ <sup>[18-19]</sup>的 Nb-O 键中 Nb 的峰值结合能为 206.89 eV。图 5d 的 P 2p 结合能为 130.55 eV，为  $P_2O_5$  的 P-O 键。Si 2p 结合能如图 5e 所示，99.05 eV 的结合能对应于  $SiO_2$  的 Si-O 键<sup>[20]</sup>。XRD 分析未出现  $P_2O_5$  和  $SiO_2$ ，因其为非晶相存在于膜层中<sup>[21]</sup>。图 5f 为 Al 2p，结合能 71.3 eV 为  $Al_2TiO_5$  的 Al-Ti-O 键。XPS 结果表明，膜层表面和截面均形成了含有 Nb 元素的膜层，其中 Nb 存在的形态为  $Nb_2O_5$ ， $Nb_xO_y$ ，Nb-Ti 化合物。

### 2.6 高温氧化动力学

不同 Nb 浓度制备膜层的氧化动力学曲线如图 6 所示。经过微弧氧化处理的试样 100 h 高温增重明显降低，这表明 Nb 有效提高了膜层的抗高温氧化性能。750 °C, 100 h 高温氧化后，基体氧化增重为 10.25 mg/cm<sup>2</sup>，基体在高温作用下被氧化。Nb 浓度为 0 g/L，MAO 膜

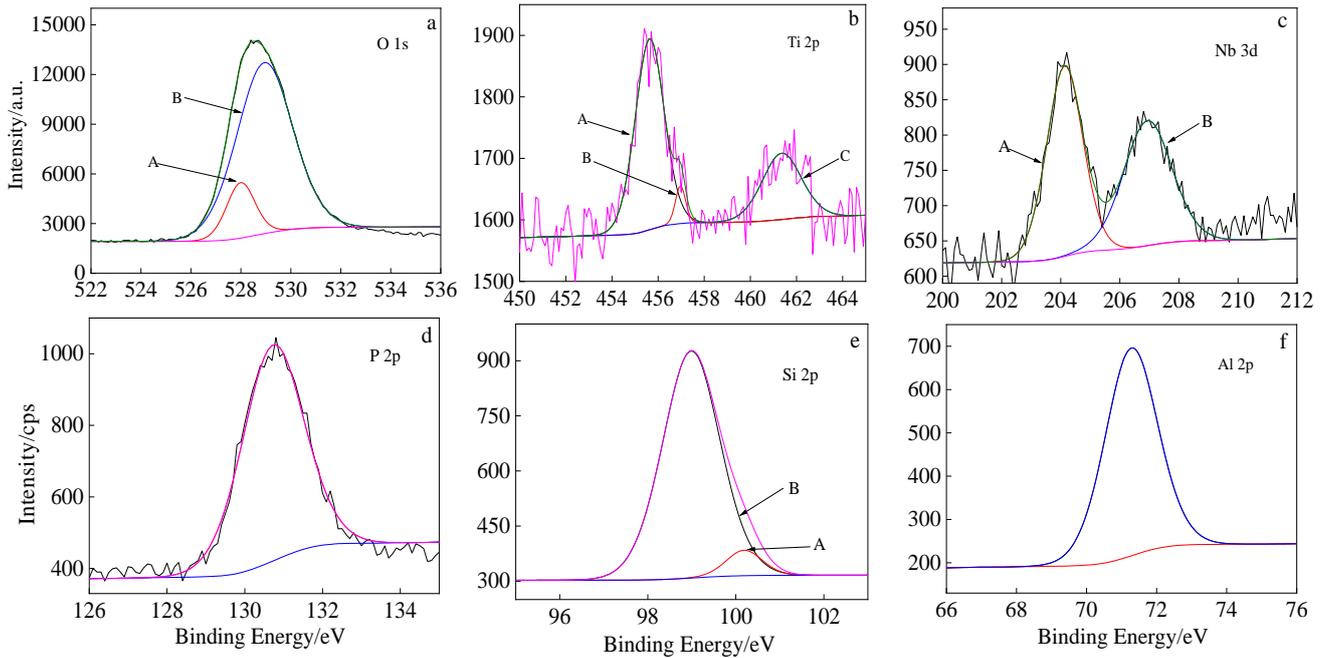


图 5 Nb 浓度为 6 g/L 试样的 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectra of the sample with Nb concentration of 6 g/L: (a) O 1s, (b) Ti 2p, (c) Nb 3d, (d) P 2p, (e) Si 2p, and (f) Al 2p

层有效提高了 TC4 基体高温抗氧化性, 100 h 增重量降低至 2.609 mg/cm<sup>2</sup>。随着 Nb 浓度增加, 膜层增重量逐渐降低。至 6 g/L 膜层高温抗氧化性开始明显提高至 2.281 mg/cm<sup>2</sup>, 纳米 Nb 提高了膜层高温性能, 这是因为 Nb 熔点为 1520 °C, 其自身的抗高温性能优异, 进入膜层有效改善了膜层的高温性能。由 XRD 结果可知金红石型 TiO<sub>2</sub> 峰值增加, 其高温性能高于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>。与此同时, EDS 结果中膜层所含 P 元素提高了膜层附着力, SiO<sub>2</sub> 抑制了高温下钛合金表面氧化物膜层的分解。因此, 所制备的膜层在高温氧化过程具有良好的高温抗氧化性能。8 g/L 膜层的高温增重较 6 g/L 有所增大, 为 2.401 mg/cm<sup>2</sup>, 电解液中过高的 Nb 浓度并未大幅度提高膜层的高温性能, 微弧氧化的“火花”放电在高浓度 Nb 悬浊液中, Nb 并未完全进入膜层, 部分附着在膜层表面, 使膜层的性能未得到进一步提升。

根据 Pieraggi<sup>[22]</sup>的研究, 高温氧化规律可分为线性规律、指数规律和对数规律。通过与实验结果比较, 用线性氧化动力学模型分析实验结果, 公式为:

$$\Delta m = k_p t \tag{1}$$

式中,  $\Delta m$  为单位面积氧化增重,  $t$  为高温时间;  $k_p$  是平均氧化速率。计算结果如表 2 所示, 膜层平均氧化速率从基体的  $2.8472 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  降低到 Nb 浓度为 6 g/L 的  $6.3361 \times 10^{-6} \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 表明 Nb 进入

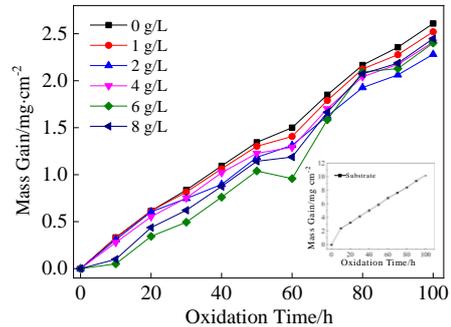


图 6 不同 Nb 浓度膜层的氧化动力学

Fig.6 Oxidation kinetics of the coatings with different Nb concentrations

膜层有效改善了膜层的高温抗氧化性。

### 2.7 高温抗氧化

高温氧化 100 h 膜层的微观结构如图 7 所示。随着纳米 Nb 浓度增加, 膜层表面微裂纹逐渐减小, 抗高温氧化性能逐渐提高。0 g/L 浓度 Nb 制备的膜层裂纹呈蜘蛛网状分布, 宽度约为 2 μm, 氧气在高温作用下通过“火山口”进入膜层内层, 从而形成裂纹。2 g/L 的膜层裂纹减小, 至 Nb 浓度 6 g/L 制备的膜层在 100 h 高温作用下表面微裂纹最小。微弧氧化过程中连续“火山口”喷射生成的膜层, 实质由不同熔融微区互相叠加, 重复的冷淬作用使膜层自身存在内应力。因膜层和 TC4 基体热膨胀系数

不一致, 高温作用导致膜层表面产生裂纹, 而裂纹的出现加速了外部氧气向内部扩散, 加剧膜层的氧化速度, 导致膜层产生裂纹。由 SEM 分析结果可知, 膜层表面的微孔数量逐渐减少, 有效抑制了空气中的氧向膜层内扩散, 提高了膜层的高温抗氧化性能。与此同时, 纳米 Nb 添加至电解液, 生成的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 Nb-Ti 化合物降低了膜层的平均氧化速率, 这表明耐高温的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 Nb-Ti 化合物有效改善了膜层的组织, 提高了膜层的高温抗氧化性能。

表 2 不同制备条件试样的氧化速率

Table 2 Oxidation rate of the samples with different preparation conditions

Nb concentration /g L <sup>-1</sup>	Max mass gain /mg cm <sup>-2</sup>	k <sub>p</sub> /mg cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Correction factor
Substrate	10.25	2.8472×10 <sup>-5</sup>	1.55
0	2.609	7.2472×10 <sup>-6</sup>	0.0781
1	2.521	7.0028×10 <sup>-6</sup>	0.0833
2	2.448	6.6694×10 <sup>-6</sup>	0.161
4	2.411	6.6972×10 <sup>-6</sup>	0.0417
6	2.281	6.3361×10 <sup>-6</sup>	0.0885
8	2.401	6.8×10 <sup>-6</sup>	0.323

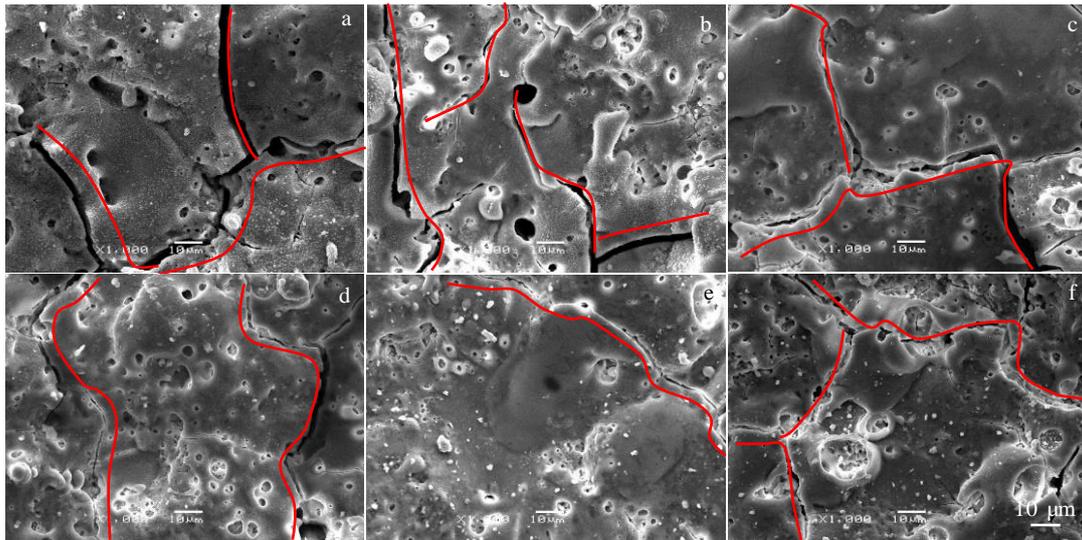


图 7 不同 Nb 浓度高温处理后膜层的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the coatings with different Nb concentrations after high temperature treatment: (a) 0 g/L, (b) 1 g/L, (c) 2 g/L, and (d) 4 g/L, (e) 6 g/L, (f) 8 g/L

### 3 结 论

1) 微弧氧化制备的膜层中疏松层的孔隙和裂纹较多。在高温作用下膜层表面受高温作用产生裂纹。

2) 膜层由锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>、金红石型 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 Nb-Ti 化合物组成, 金红石型 TiO<sub>2</sub> 峰值逐渐上升, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 峰值逐渐上升, 同时生成 Nb-Ti 化合物。

3) 100 h 高温实验增重由基体的 10.25 mg/cm<sup>2</sup> 降低至 Nb 浓度 6 g/L 制备膜层的 2.281 mg/cm<sup>2</sup>, 平均氧化速率由基体的 2.8472×10<sup>-5</sup> 降低至 6 g/L 的 6.3361×10<sup>-6</sup> mg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, 电解液中增加纳米 Nb 有效阻止了膜层的高温抗氧化性能。

4) 高温作用下膜层的氧化始于膜层“火山口”生成的微孔。随着 Nb 浓度增加, 膜层的裂纹尺寸逐渐减小, Nb 有效改善了高温作用下膜层的微观形貌。

### 参考文献 References

[1] Babaei K, Fattah-Alhosseini A, Chaharmahali R. *Surfaces and Interfaces*[J], 2020, 21: 100 719

[2] Popov O, Chornobuk S, Lutsak E *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46: 20 587

[3] Zeng Shangwu(曾尚武), Jiang Haitao(江海涛), Zhao Aimin(赵爱民). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2812

[4] Fattah-Alhosseini A, Molaei M, Attarzadeh N *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(13): 20 587

[5] Cheng Zhaohui, Yang Wei, Xu Dapeng *et al. Materials Letters*[J], 2020, 262: 127 192

[6] Pan Meng(潘 萌), Xu Jilin(徐吉林), Luo Mingjun(罗军明). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2019, 32(5): 78

[7] Ge Yulin, Wang Yaming, Chen Junchen *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 767: 7

[8] Adam Ismaeel, Wang Chunshan. *Transactions of Nonferrous*

- Metals Society of China*[J], 2019, 29: 1007
- [9] Di Shichun, Guo Yupeng, Lv Hongwei *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(5): 6178
- [10] Guo Yupeng, Xue Zhu, Li Gang *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2020, 15(8): 7682
- [11] Li Hong, Song Zhihui, Tang Peng. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(3): 0755
- [12] Jin Jie, Li Huan, Li Xiaohan. *Rare Metal Material and Engineering*[J], 2017, 46(5): 1202
- [13] Wei Dongbo, Zhang Pingze, Yao Zhengjun *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 66: 43
- [14] Feng Chenjie, Hu Shuilian, Jiang Yuanfei *et al. Rare Metal Material and Engineering*[J], 2013, 42(12): 2427
- [15] Alexander Sobolev, Alexey Kossenko, Konstantin Borodianskiy. *Materials*[J], 2019, 12(23): 3983
- [16] Yang Xiaokang(杨晓康), Luo Binli(罗斌莉), Cai Jun(蔡军) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2875
- [17] Yu Sirong(于思荣), Wang Xian(王先), Zhao Yan(赵严) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3664
- [18] Zhang Youcai, Zhang Kang, Lei Shengyuan *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 433: 128 081
- [19] Abreu E, Fidelis M Z, Fuziki M E *et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2021, 419: 113 484
- [20] Sumie K, Toyoda N, Yamada I. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2013, 307: 290
- [21] Fábio José Caixeta, Felipe Thomaz Aquino, Rafael Ramiro Pereira *et al. Journal of Luminescence*[J], 2016, 171: 63
- [22] Pieraggi B, Dabosi F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1973, 46(2): 183

## Microstructure and High Temperature Properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Coatings by Micro-arc Oxidation

Guo Yupeng, Wei Zhenguo, Ding Qiwen, Lu Xiaofeng, Zhu Xiaolei

(School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** To study the high temperature oxidation resistance of micro-arc oxidation coatings of Ti6Al4V titanium alloy, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> composite coatings were prepared by adding nano-Nb particles into sodium silicate electrolyte. The microstructure and phase composition of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The results show that with the increase in nano-Nb concentration, the micropores on the surface of the coatings increase in diameter and decrease in number. The content of Nb increases to 5at%, the thickness of the coatings increases from 42.28 μm to 55.48 μm. The coatings are composed of anatase TiO<sub>2</sub>, rutile TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb-Ti compounds while the peak value of rutile TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gradually increase. The mass gain of the sample decreases from 10.25 mg/cm<sup>2</sup> to 2.281 mg/cm<sup>2</sup> of the coatings with 6 g/L Nb concentration, the average oxidation rate decreases from 2.8472×10<sup>-5</sup> mg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> to 6.3361×10<sup>-6</sup> mg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. The crack number of the coatings decrease with increasing the Nb concentration, which effectively improve the high temperature oxidation resistance of the coatings.

**Key words:** micro-arc oxidation; nano-niobium; microstructure; high temperature oxidation resistance

---

Corresponding author: Lu Xiaofeng, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, P. R. China, Tel: 0086-25-58139356, E-mail: xflu@njut.edu.cn