

TC4 钛合金微弧氧化膜层高温氧化性能研究

郝国栋, 罗丽妍, 苏爽月, 邵长斌, 尹龙承, 贾相华, 郝春丽

(牡丹江师范学院, 黑龙江 牡丹江 157012)

摘要: 利用微弧氧化(MAO)技术在 TC4 钛合金表面原位制备陶瓷膜层, 并通过硅酸钠水溶液对膜层进行了封孔处理。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析了膜层相组成, 通过扫描电子显微镜(SEM)观察了膜层表面形貌。通过粘结拉伸测试, 比较了膜层在封孔前后与基体的结合强度。利用高温氧化实验, 考察了 TC4 基体及膜层试样封孔前后的抗高温氧化性能。结果表明: 微弧氧化膜层与基体间的结合强度较高, 经封孔处理及高温氧化 100 h 后, 膜基结合强度降低至 4.29 MPa。与 TC4 基体相比, 微弧氧化膜层的高温氧化增重量小, 抗高温氧化性能得到了显著的提高。封孔处理提高了微弧氧化膜层的致密性, 使其能更好地阻止氧透过膜层向基体内侵入, 进一步提高了膜层的抗高温氧化性能。

关键词: TC4 钛合金; 微弧氧化; 高温氧化; 封孔

中图分类号: TG174.4; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)06-007-05

Study on High Temperature Oxidation Property of TC4 Titanium Alloy by Micro-arc Oxidation

Hao Guodong, Luo Liyan, Su Shuangyue, Shao Changbing, Yin Longcheng, Jia Xianghua, Hao Chunli

(Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China)

Abstract: Ceramic coatings were prepared in situ on the surface of TC4 titanium alloy by means of micro-arc oxidation (MAO) technology, and the coatings were sealed with sodium silicate aqueous solution. The phase composition of the coatings was analyzed by X-ray diffractometer(XRD), and the surface morphology of the coatings were observed by scanning electron microscope(SEM). Through the bonding tensile test, the bonding strength between MAO coating and substrate before and after sealing was compared. Using high temperature oxidation experiments, the high temperature oxidation resistance of the TC4 substrate and coating samples before and after sealing was investigated. The results show that the bonding strength between MAO coating and substrate is high. After sealing and oxidation at high temperature for 100 h, the bonding strength of the coating decreases to 4.29 MPa. Compared with the TC4 substrate, the high temperature oxidation of the micro-arc oxidation coatings is lower, and the high temperature oxidation resistance is significantly improved. The sealing treatment improves the compactness of the micro-arc oxidation coating, so that it can better prevent oxygen from penetrating the coating into the substrate, and further improve the high temperature oxidation resistance of the coating.

Key words: TC4 titanium alloy; micro-arc oxidation; high temperature oxidation; post-sealed

钛合金以其质轻、耐蚀及比强度高优点, 被广泛地应用于航空航天、医疗、石油化工、武器装备等领域^[1-4]。由于钛金属易发生高温氧化反应, 限制了其在高温环境下的应用^[5,6]。通过微弧氧化

(MAO)技术可在钛合金表面原位生长一层陶瓷膜层^[7,8], 因膜层各种性能优良^[9,10], 与基体间的结合强度高, 在一定程度上提高了钛合金的抗氧化性, 延长了其在高温条件下的服役时间^[11,12]。微弧氧化技术工艺流程简单、高效、成本低且环保, 是一种提高钛合金抗氧化性能的较好方法^[13]。

国内外学者针对钛合金微弧氧化涂层的抗高温氧化性进行了大量研究。解念锁等^[14]采用直流稳压

收稿日期: 2020-08-22

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51672120); 牡丹江师范学院科研机构专项项目(1355JG014)

通信作者: 郝国栋(1971—), 男, 博士, 教授。

电源, 在 Na_2SiO_3 和 Na_3PO_4 电解液体系中对 TC4 钛合金进行了微弧氧化处理。研究发现, 经过微弧氧化处理后, TC4 钛合金的抗高温氧化性能明显提高; 随着微弧氧化电压的增加和时间的延长, 膜层试样在高温下的氧化增重量不断增加。Li 等^[15] 利用微弧氧化在 TC4 钛合金表面制备了 ZrO_2 复合陶瓷膜层, 并在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 高温氧化 20 h 后, 增重量仅为 0.0506 mg/cm^2 ; ZrO_2 复合陶瓷膜层的抗热震性能好, 抗氧化性能较基体合金明显改善。陈泉志等^[16] 研究了 TC4 钛合金表面制备的微弧氧化陶瓷膜层在高温氧化时所经历的 3 个过程, 分别是 Al_2TiO_5 分解、合金基体氧化和膜层表面形貌的变化。郝建民等^[17] 对钛合金微弧氧化试样进行了高温循环氧化研究。结果发现, 经过微弧氧化处理后钛合金的抗高温氧化性能提高, 这是由于膜层中的 SiO_2 能有效抑制钛合金表面形成的氧化膜层在高温下分解。李洪等^[18] 将微弧氧化处理后的钛合金试样在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行了 100 h 的高温氧化, 并利用极差分析法研究了电压、电解液浓度和氧化时间等因素对陶瓷膜层氧化增重的影响。研究发现, 微弧氧化参数对陶瓷膜层的孔隙率和微孔分布有很大影响。

影响微弧氧化膜层性能的因素很多^[19], 其中电压和电流密度的影响最大。在高温氧化过程中, 膜层的厚度、致密度及与基体的结合强度, 都会影响氧的渗透和扩散^[20]。为了探究微弧氧化膜层的最佳处理条件, 对经不同方法处理的钛合金试样的抗高温氧化性能进行了一系列研究。本研究分别在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 TC4 钛合金进行不同时间的高温氧化增重实验, 对经硅酸钠封孔与未封孔处理的微弧氧化膜进行高温氧化。通过 XRD 和 SEM 等表征手段对陶瓷膜的表面形貌和相组成进行了表征, 对膜层与基体的结合强度进行了测试, 分析膜层在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的高温氧化行为。

1 实验

1.1 膜层制备

TC4 钛合金试样经过 360# 水砂纸打磨后, 用预处理液清洗 2~3 min, 选取 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的长方形区域作为微弧氧化反应区。使用不锈钢制成的电解池作为微弧氧化阴极。微弧氧化电源为 WH-10 型双脉冲电源, 电流密度为 4 A/dm^2 , 频率为 2000 Hz, 反应时间为 10 min, 通过循环水冷却。微弧氧化电

解液由偏铝酸钠和次亚磷酸钠溶液组成。按表 1 所示, 调整微弧氧化电解液中偏铝酸钠和次亚磷酸钠的浓度, 以不同电解液浓度制备膜层试样。微弧氧化后的试样用去离子水清洗干净, 将一部分试样用不同浓度的硅酸钠溶液进行封孔处理, 在空气中晾干备用。

表 1 微弧氧化电解液组成

Number	$\text{NaAlO}_2/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
1#	2	0.25
2#	2	0.5
3#	4	0.25
4#	4	0.5
5#	4	1.0
6#	6	0.5
7#	6	1.0
8#	8	1.0

1.2 封孔处理

封孔装置分别由圆底烧瓶、抽滤瓶和真空泵组装而成, 如图 1 所示。封孔液和试样放入圆底烧瓶中, 密封减压处理 10 min, 取出试样, 在空气中风干备用。

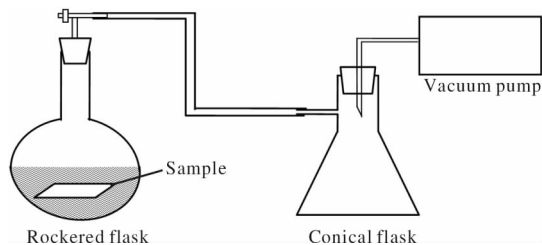


图 1 微弧氧化膜封孔装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the sealing equipment for micro-arc oxidation coating

1.3 高温氧化试验

将经封孔处理与未经封孔的微弧氧化试样分别放入预先灼烧恒重的坩埚中, 进行高温氧化测试。其中, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的氧化时间分别为 20、50、100、250、350 和 500 h, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下的氧化时间分别为 10、30、45 和 65 h。

1.4 测试分析

采用 S570 型扫描电子显微镜分析微弧氧化制备的陶瓷膜层在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温氧化前后的表面形貌及破

损情况。采用 X 射线衍射仪测试和分析微弧氧化膜层在高温氧化前后的相组成。采用粘结拉伸试验测量膜层与基体间的结合强度。采用 CP225D Sartorius 电子分析天平(测量精度为 10^{-5} g)称量试样在高温管式炉中经过高温氧化后的质量,绘制出氧化增重曲线。

2 结果与讨论

2.1 膜层表面形貌

图 2 是膜层试样(用 5# 电解液制备,以下未说明的均为该条件)在 500 °C 下经不同时间高温氧化后的

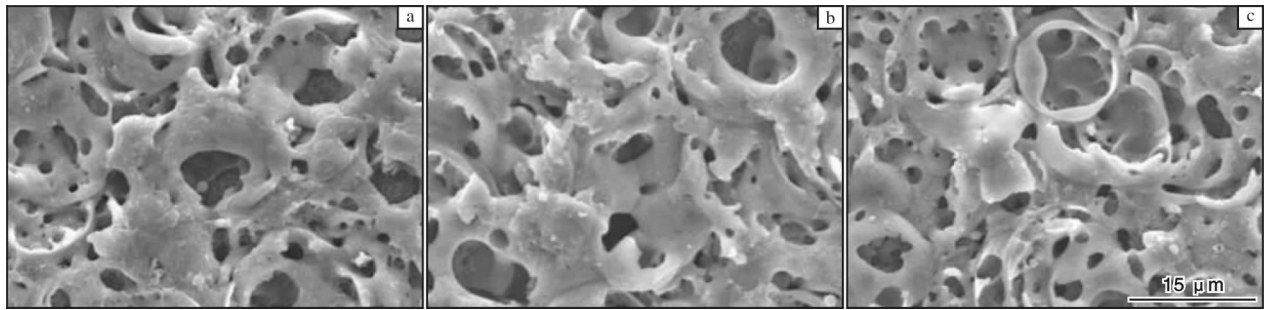


图 2 膜层试样在 500 °C 下经不同时间氧化后的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the coating samples oxidized at 500 °C for different time: (a) 0 h; (b) 100 h; (c) 500 h

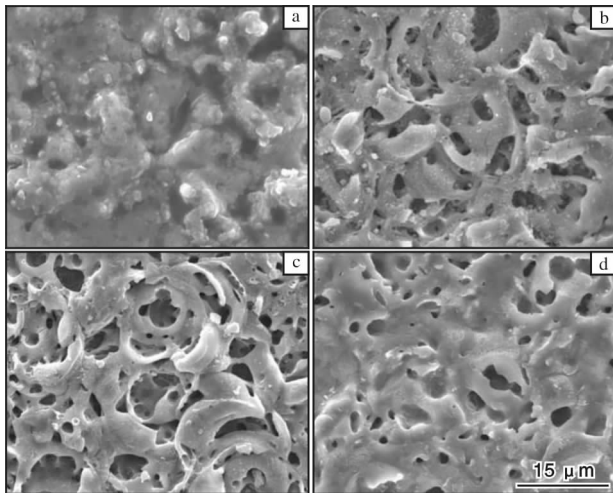


图 3 硅酸盐封孔试样在 500 °C 下氧化不同时间后的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of the coating samples post-sealed with silicate after oxidized at 500 °C for different time: (a) 0 h; (b) 100 h; (c) 350 h; (d) 500 h

2.2 膜层相组成

图 4 为膜层试样用 0.4 g/mL 硅酸钠溶液封孔前后的 XRD 谱图。从图 4 可以看出,膜层的主晶相是 Al_2TiO_5 , 衍射峰的峰位、峰强和峰形变化不大,表明封孔处理后没有形成新相。图 5 是封孔试样在空

表面形貌。从图 2 可以看出,膜层试样在 500 °C 高温氧化 100 和 500 h 后,表面形貌与未经高温氧化的膜层试样相比变化不大,只是高温氧化后的陶瓷膜层更致密一些。

图 3 是微弧氧化膜层用 0.4 g/mL 硅酸钠溶液封孔后,在 500 °C 下经过不同时间高温氧化后的表面形貌。从图 3 可以看到,经过封孔后,微弧氧化膜层的孔隙很小,并且很紧密。经高温氧化后,膜层孔隙变大,并且随着高温氧化时间的增加,膜层孔隙增大。这一变化与高温下膜层内封孔物质中的水分及其他微量挥发物质的减少有关。

气中高温氧化不同时间后的 XRD 图谱。由图 5 可以看出,随高温氧化时间的延长,衍射峰强度增大,表明膜层结晶度增高。

2.3 膜层结合强度测试

表 2 是封孔及未封孔膜层试样在 500 °C 高温氧化前后的膜层结合强度测试结果。由表 2 可以看出,封孔试样和未封孔试样没有进行高温氧化处理时,粘结拉伸试验中膜层都没有脱落。在 500 °C 下高温氧化 100 h 后,未封孔试样在粘结拉伸试验中膜层

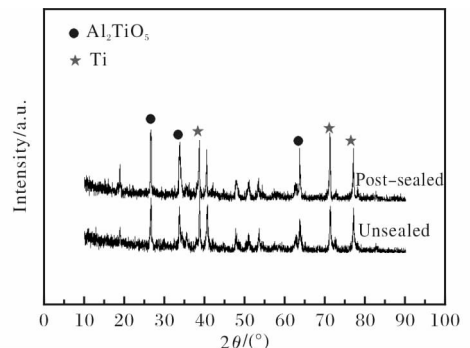


图 4 膜层试样封孔前后的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the coating samples post-sealed and unsealed

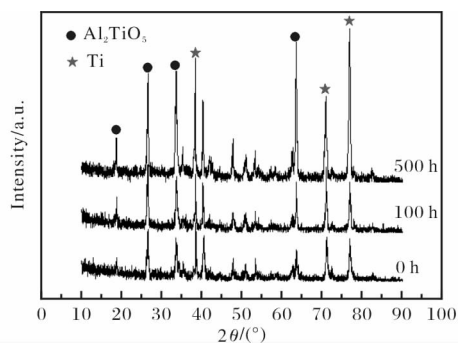


图5 封孔膜层试样经不同时间高温氧化后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of post-sealed coating sample after oxidized at 500 °C for different time

表2 膜层试样结合强度测试结果

Table 2 Test results of adhesion strength of the coating samples

Sample	Oxidized time/h	Fracture location	Adhesion strength/MPa
Unsealed	0	Breaks inside the glue	> 19.25
	100	Breaks inside the glue	> 27.47
Post-sealed	0	Breaks inside the glue	> 20.67
	100	Between coating and substrate	4.29

没有脱落；封孔试样在粘结抗拉伸强度达到 4.29 MPa 时，膜层与基体分离。虽然封孔处理在一定程度上会导致膜层与基体结合强度下降，但其结合强度仍较高。

2.4 抗高温氧化性能

图6为不同电解液浓度条件下制备的膜层试样在700 °C下的高温氧化增重曲线。由图6可知，未进行微弧氧化的 TC4 基体，其高温氧化增重量最大，相比涂层试样高出 1 个数量级；涂层试样氧化增重

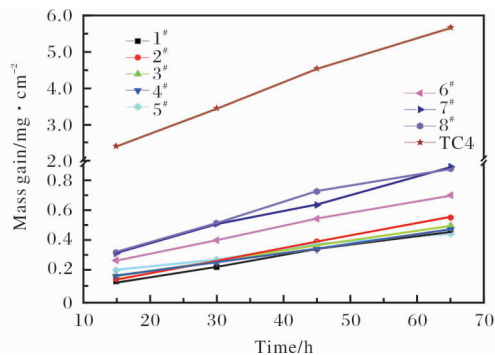


图6 以不同浓度电解液制备的膜层试样在700 °C下的氧化增重曲线

Fig. 6 Oxidation mass gain curves of the coating samples at 700 °C which prepared with different concentrations of electrolyte

量随着电解质浓度的降低大致呈先减少后增大的趋势。电解液中偏铝酸钠和次亚磷酸钠浓度分别为 4 和 0.5 g/L(4#电解液)时，所制备的微弧氧化膜层在高温氧化过程的各个阶段增重量较少且曲线平稳。这是由于该膜层经高温烧结后表面致密，可以更好地起到隔绝氧气与基体接触的作用。

图7是 TC4 钛合金和膜层试样在 500 °C 下的高温氧化增重曲线。由图7可以看出，采用浓度为 0.4 g/mL 硅酸钠水溶液封孔的膜层试样，增重量相对较低。其次是浓度依次为 0.3、0.2 g/mL 硅酸钠水溶液封孔的膜层试样。未封孔的膜层试样高温氧化增重量最大。与 TC4 基体相比，高温氧化后封孔试样的高温氧化增重量明显降低，试样的抗高温氧化性能显著提高。

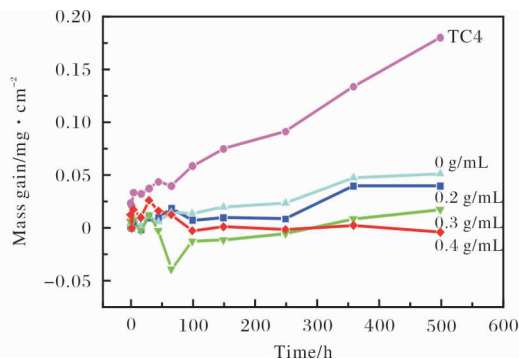


图7 用不同浓度硅酸钠溶液封孔处理后的膜层试样在 500 °C 下的氧化增重曲线

Fig. 7 Oxidation mass gain curves of the coating samples at 500 °C after post-sealed with different concentrations of sodium silicate solution

2.5 500 °C 下高温氧化行为分析

TC4 钛合金的安全使用温度一般不超过 350 °C，因此在 500 °C 下对 TC4 钛合金进行氧化测试，已属于高温氧化。从图2可知，未封孔的膜层试样在 500 °C 下经不同时间氧化后，表面形貌没有明显变化。从图3可知，硅酸盐封孔的膜层试样，经不同时间高温氧化后表面几乎没有裂痕，这说明基体金属元素由内向外扩散的程度较小，导致基体和膜层试样高温氧化的主要因素是空气中的氧由外向内侵蚀。

封孔后的膜层试样随高温氧化时间的延长，XRD 衍射峰的强度在不断升高，当氧化时间达到 500 h 时，膜层的结晶化程度已有较大提高，进而提高了膜层的致密性，使其能更好地阻止氧透过膜层向基体内侵入，从而起到了很好的阻隔作用。当持

续高温氧化时, 基体金属元素也向外扩散, 将会破坏基体与膜层间的结合强度和膜层的致密性。封孔物质与基体和膜层多为机械结合, 温度过高时基体金属元素向外扩散, 将容易导致封孔物质脱落从而失去防护意义。硅酸盐的封孔效果较佳, 但膜层中的 Si 元素没有被检测出来, 这可能与其含量太少有关。

3 结 论

(1) TC4 钛合金微弧氧化膜层试样经过硅酸钠溶液封孔后, 表面的孔洞减少, 孔隙变小, 在高温氧化过程中膜层结晶化程度提高。

(2) 封孔处理提高了微弧氧化膜层的致密性, 使其能更好地阻止氧透过膜层向基体内侵入, 从而对高温下氧的渗入起到了很好的阻隔作用。

(3) 在 TC4 钛合金表面制备微弧氧化膜层并经封孔处理后, 其抗高温氧化性能得到显著提高。

参考文献

- [1] Zhang L C, Liu Y J, Li S J, et al. Additive manufacturing of titanium alloys by electron beam melting: A review [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(5): 1-16.
- [2] Muneshwar P, Singh S K, Pant B, et al. Advanced processing techniques for titanium base alloys and its aluminides for space applications[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2008, 61(2/3): 77-85.
- [3] Gepreel M A-H, Niinomi M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, 20: 407-415.
- [4] Zhang L C, Chen L Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(4): 1-29.
- [5] 李争显, 王少鹏, 慕伟意, 等. 钛表面处理技术的研究现状[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(8): 54-60.
- [6] 李争显, 杜继红, 高广睿, 等. 用双层辉光等离子法在钛表面制备的 Ti-Pd 合金层性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(8): 1239-1242.
- [7] Lu X P, Mohedano M, Blawert C, et al. Influence of particle additions on corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 352: 1-14.
- [8] 田宏, 丁勇, 王亚明, 等. 钛合金微弧氧化/有机硅转化复合涂层的制备与高温性能[J]. *材料热处理学报* 2016, 37(6): 177-181.
- [9] Lv G H, Gu W C, Chen H, et al. Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(5): 2947-2952.
- [10] Shokouhfar M, Dehghanian C, Montazeri M, et al. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2416-2423.
- [11] dias Corpa Tardelli J, da Costa Valente M L, de Oliveira T T, et al. Influence of chemical composition on cell viability on titanium surfaces: A systematic review [J]. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2020, doi.org/10.1016/j.prosdent.2020.02.001.
- [12] Tsai D, Chou C. Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation [J]. *Metals*, 2018, 8(2): 1-22.
- [13] 周慧, 刘正堂, 李争显, 等. 钛合金表面微弧氧化膜及抗氧化性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(11): 1835-1838.
- [14] 解念锁, 武立志. 微弧氧化对 TC4 钛合金高温抗氧化性能的影响[J]. *铸造技术*, 2012, 33(4): 416-418.
- [15] Li H, Sun Y Z, Zhang J. Effect of ZrO₂ particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on Ti6Al4V [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 342: 183-190.
- [16] 陈泉志, 唐仕光, 李少波, 等. TC4 钛合金微弧氧化膜的高温曝露行为 [J]. *材料保护*, 2016, 49(8): 24-27.
- [17] 郝建民, 王超, 陈宏. Ti-6Al-4V 表面 ZrO₂/TiO₂ 微弧氧化复合陶瓷层的生长特性 [J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(3): 165-170.
- [18] 李洪, 张津, 彭力, 等. TC4 合金表面微弧氧化制备抗高温氧化涂层 [J]. *表面技术*, 2015, 44(10): 52-57.
- [19] Rafieerad A. R, Ashra M. R, Mahmoodian R, et al. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2015, 57: 397-413.
- [20] Niazi H, Yari S, Golestani-Fard F, et al. How deposition parameters affect corrosion behavior of TiO₂-Al₂O₃ nanocomposite coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 1242-1252.