

电解液组分对 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料微弧氧化膜耐蚀性及耐磨性影响

罗军明, 吴小红, 徐吉林

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 采用微弧氧化技术在 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料表面制备陶瓷膜。在 NaAlO_2 和 NaH_2PO_2 两种溶液体系中通过添加不同添加剂 NaOH 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SiO_3 , 研究电解液组分对陶瓷膜组织、耐蚀性和耐磨性的影响。结果表明: 在 NaH_2PO_2 电解液体系中生成的膜层由金红石型和锐钛矿型 TiO_2 相组成, 而在 NaAlO_2 体系中除了生成 TiO_2 外, 还生成了 Al_2TiO_5 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。添加 NaOH 可以加快微弧氧化反应速率, 添加 NaAlO_2 和 Na_2SiO_3 有利于提高膜层的硬度, NaH_2PO_2 溶液体系中形成的膜层厚度是 NaAlO_2 溶液体系的 2~3 倍。在 NaAlO_2 和 NaH_2PO_2 电解液体系中生成的膜层, 其耐腐蚀性能排序均为: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$ 。在 NaAlO_2 电解液体系中生成的膜层的耐磨性能排序为: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaOH} > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 而在 NaH_2PO_2 电解液体系中生成的膜层的耐磨性能排序为: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$ 。 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料经过微弧氧化处理后, 耐磨性和耐蚀性均优于基体, 在 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 电解液中生成的微弧氧化膜的耐蚀性最好, 耐磨性也较好, 其腐蚀电流密度较钛基复合材料基体降低约 2 个数量级, 因此综合性能最好。

关键词: 钛基复合材料; 微弧氧化; 电解液; 耐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Electrolytic Composition on Wear Resistance and Corrosion Resistance of the Micro-arc Oxidation Coatings on $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ Composites

LUO Jun-Ming, WU Xiao-Hong, XU Ji-Lin

(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The ceramic coatings were prepared by micro-arc oxidation (MAO) on the $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ composites. The effects of NaOH , $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Na_2SiO_3 additives in NaAlO_2 and NaH_2PO_2 solutions on the micro-structure, corrosion resistance and wear resistance of the ceramic coatings were investigated, respectively. The results showed that coatings prepared in NaH_2PO_2 solution were composed of rutile and anatase TiO_2 , while coatings prepared in NaAlO_2 solution consisted of Al_2TiO_5 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, rutile and anatase TiO_2 . The NaOH addition could increase reaction rate of the micro-arc oxidation, and the hardness of the MAO coatings could be enhanced by the addition of NaAlO_2 and Na_2SiO_3 . The thickness of the coatings formed in NaH_2PO_2 solution is 2–3 times thicker than that of the coating formed in NaAlO_2 solution. The corrosion resistance of the coatings formed both in NaAlO_2 and NaH_2PO_2 solutions, ranked from additives: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$. Wear resistance of the coatings formed in the NaAlO_2 solution ranked from the additives: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaOH} > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, while the wear resistance formed by NaH_2PO_2 solution ranked from additives: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$. After micro-arc oxidation, all of

the corrosion resistant and wear resistance of the MAO coatings were higher than those of the untreated TiC_p/Ti6Al4Vcomposites. The mciro-arc oxidation coatings formed in NaH₂PO₂+Na₂SiO₃ solution showed the best corrosion resistance (about two orders of magnitude higher than that of the substrate) and better wear resistance.

Key words: titanium matrix composites; microarc oxidation; electrolytes; corrosion resistance; wear resistance

钛基复合材料保持了钛及钛合金的优良性质, 并具有比钛及钛合金更高的比强度、比刚度和抗高温性能, 因此广泛应用于航空、航天及民用等领域^[1-2]。但是, 增强体的加入可能会导致复合材料内部组织结构不均匀, 在使用环境中容易构成腐蚀微电池而遭受腐蚀的破坏, 其耐蚀性比基体钛及钛合金更差, 因此需要对钛基复合材料进行表面改性研究。有研究采用激光熔覆和阳极氧化等表面处理方法来提高金属基复合材料的耐蚀性。但是传统的阳极氧化和化学转化膜技术, 增强体将阻碍膜的生长并破坏膜的连续性, 防腐效果不明显^[3-6]。

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)技术, 又称等离子体氧化技术, 它是从传统的阳极氧化发展而来, 在相应的电解液和电参数的条件下, 在 Al、Mg 和 Ti 等阀金属表面原位生长一层耐磨和耐蚀性的陶瓷膜^[7]。微弧氧化膜层的组织、结构和性能主要由电解液成分决定, 开发专利型电解液, 是当前微弧氧化技术研究重点。研究表明, 复合电解液比单一电解液成分制备陶瓷膜的性能更优良, 因此有必要研究复合电解液组分对膜层组织和性能的影响, 以便设计出最佳微弧氧化电解液成分^[8-10]。目前, 钛合金的微弧氧化已有较多研究^[11-12], 但对钛基复合材料表面微弧氧化技术的研究还很少。本工作采用微弧氧化技术在 TiC_p/Ti6Al4V 复合材料表面制备微弧氧化膜, 在 NaAlO₂ 体系和 NaH₂PO₂ 体系中研究电解液组分对膜层组织、耐蚀性及耐磨性的影响。

1 实验方法

实验采用的 TiC_p/Ti6Al4V 复合材料由微波烧结制备。TiC_p/Ti6Al4V 复合材料中增强颗粒 TiC 的含量为 5wt%, 平均粒径为 43 μm。将原材料加工成 ϕ 10 mm×5 mm 试样, 对试样进行砂纸磨制及表面清洗。采用 WH-10 型微弧氧化脉冲电源设备进行氧化处理, 使用恒压模式, 正向电压 400 V, 频率 50 Hz, 占空比 45 %, 氧化时间 10 min, 实验所用的电解液成分及浓度如表 1 所示, 其中经过微弧氧化处理后, 对应试样分别编号为 Al-1、Al-2、Al-3、P-1、P-2、P-3。处理过程中对溶液进行循环搅拌并冷却, 电解

液温度保持在 20~30℃。

采用 QUANTA200 型和 JSM-6610 型环境扫描电子显微镜和 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分别对陶瓷膜进行表面、截面形貌和物相分析, 使用 CHI650D 型电化学工作站对钛基复合材料微弧氧化处理后试样进行极化曲线测试和分析, 实验溶液为 3.5wt%NaCl 溶液, 室温下采用动电位极化测量, 扫描速度为 1 mV/s。采用 HVS-1000 维氏硬度计测试微弧氧化膜层的硬度, 参数设定为 0.1 kg (0.98 N) 的试验力, 保压时间 20 s。采用 WTM-2E 型摩擦磨损试验机测试微弧氧化膜的摩擦行为, 摩擦直径 ϕ6 mm, 摩擦副为 GCr15 钢球, 尺寸为 ϕ4 mm, 室温下干态转动速度为 500 r/min, 载荷为 600 g, 试验时间为 30 min, 并且使用激光扫描共聚焦 Olympus -LEXT-4000 型 LEXT 测试试样磨损后的三维磨痕形貌。

2 结果和讨论

2.1 微弧氧化膜的表面形貌

图 1 为 NaAlO₂ 和 NaH₂PO₂ 体系下添加不同添加剂后的微弧氧化膜表面形貌图。由图(1)可见, 膜层上存在许多微孔, 且微孔的直径差异较大, 这与实验过程中样品表面出现大小不同的游动火花相对应, 这些微孔为微等离子体放电通道。不同电解液体系及添加剂对膜层的微观形貌有不同影响, aAlO₂ 体系中添加不同添加剂对微弧氧化膜形貌的影响比 NaH₂PO₂ 体系更大, NaH₂PO₂ 体系下生成的膜层相对更粗糙, 说明氧化膜形貌主要与电解液

表 1 电解液的成分及浓度

Table 1 Composition and concentration of electrolyte		
Coated samples	Electrolytes composition	Concentration
Al-1	NaAlO ₂ +NaOH	10 g/L+2 g/L
Al-2	NaAlO ₂ +C ₁₀ H ₁₂ CaNa ₂ N ₂ O ₈ ·4H ₂ O	10 g/L+2 g/L
Al-3	NaAlO ₂ +Na ₂ SiO ₃	10 g/L+2 g/L
P-1	NaH ₂ PO ₂ +NaOH	10 g/L+2 g/L
P-2	NaH ₂ PO ₂ +C ₁₀ H ₁₂ CaNa ₂ N ₂ O ₈ ·4H ₂ O	10 g/L+2 g/L
P-3	NaH ₂ PO ₂ +Na ₂ SiO ₃	10 g/L+2 g/L

N 体系的成分有关。

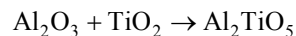
由图 1(a)、(b)可见, Al-1 和 P-1 微弧氧化膜的微孔直径比其他两种添加剂的更大, 其膜层平均厚度分别约为 $6.98\ \mu\text{m}$ 和 $16.07\ \mu\text{m}$ 。在相同含量的添加剂下, 含 NaOH 的电解液的溶液电阻更小, 导致分配在样品上的电压更大, 反应能量增加, 反应过程中容易出现较大的孔洞。同时 NaOH 中含有 OH^- , OH^- 在电场力作用下到达工件表面, 可以与失去电子的基体金属发生反应, 放出大量的热量, 促进微弧氧化膜的形成, 由于反应比较剧烈, 微孔直径也比较大, 尤其是在 NaH_2PO_2 体系下还出现了明显的裂纹, 裂纹是由热应力产生的。对比其他添加剂的截面形貌可以发现, 添加 NaOH 生成的膜层较厚。

由图 1(c)、(e)可知, Al-2 膜层的微孔直径较小, 且微孔分布均匀, 但是微孔与微孔之间结合不紧密, 其膜层平均厚度仅为 $3.95\ \mu\text{m}$ 。Al-3 膜层出现明显的微孔直径较大的片状放电产物, 以及微孔直径较小的致密层, 膜层厚度相对较薄且不均匀, 平均膜厚约为 $3.67\ \mu\text{m}$ 。但是由图 1(d)、(f)可见, P-2 和 P-3 膜层微观形貌相差不大, 由于磨样过程中, 涂层出现塌陷, 显得膜层厚度较厚, 而实际截面厚度分别约为 $12.33\ \mu\text{m}$ 和 $10.5\ \mu\text{m}$ 。对比不同电解液体系获得

的微弧氧化膜截面形貌可知, NaH_2PO_2 电解液体系中生成的膜层比 NaAlO_2 体系的更厚。除了电解液体系不同导致微弧氧化膜的微观形貌不同外, 外加添加剂也有很大影响。这是因为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是一种络合物, 在 NaAlO_2 溶液体系中可以络合 Al^{3+} , 阻止 Al^{3+} 和 OH^- 结合形成白色絮状沉淀物, 使得样品表面上有更多的 OH^- 参与微弧氧化膜的形成, 从而稳定电解液成分^[8], 使微弧氧化反应比较均匀, 但微孔与微孔之间结合不紧密, 这与添加剂浓度较低有关, 而 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 NaH_2PO_2 电解液中作用不明显。对于添加剂 Na_2SiO_3 , 由于 SiO_3^{2-} 具备缓蚀剂的作用, SiO_3^{2-} 吸附能力特别强, 有利于微弧氧化初期成膜, 对图 1(e)中微孔直径较大的片状放电产物进行能谱分析, 发现有 Si 元素出现, 这更说明是 SiO_3^{2-} 吸附在试样表面形成的放电产物, 而片状放电产物分布不连续与 Na_2SiO_3 的浓度有关。同样 Na_2SiO_3 在 NaH_2PO_2 电解液中的作用是一样的, SiO_3^{2-} 吸附在试样表面形成放电中心, 促进微弧氧化膜的形成, 但由于电解液体系占主导作用, 其微观形貌也变化不明显。因此, 从膜层的表面和截面形貌图可以看出, 不同电解液可以改变微弧氧化膜的微孔数量、微孔孔径大小、微孔之间的结合紧密程度以及膜层厚度等。

2.2 电解液对微弧氧化膜相组成的影响

图 2 是 NaAlO_2 和 NaH_2PO_2 体系下生成的微弧氧化膜的 XRD 图谱。由图 2 可知, NaH_2PO_2 体系中生成的微弧氧化膜均由锐钛矿型和金红石型 TiO_2 相组成, NaAlO_2 体系中添加各种添加剂生成的微弧氧化膜相组成有所区别, Al-1 和 Al-2 微弧氧化膜主要由 Al_2TiO_5 相组成, 而 Al-3 微弧氧化膜由锐钛矿型和金红石型 TiO_2 相组成, 但 Al_2TiO_5 的衍射峰不明显。 Al_2TiO_5 具有熔点高(1860°C), 热膨胀系数低, 耐蚀、耐碱和对多种金属及玻璃的不浸润性等特点。两种电解液体系生成的陶瓷膜主要成分有差别, 是由于发生了如下化学反应:



NaAlO_2 溶液中主要的阴离子是 AlO_2^- , 在电场力的作用下, AlO_2^- 向阳极(即工件)表面迁移, AlO_2^- 和 H_2O 反应形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而沉积在阳极的表面, 最后覆盖全表面。当电流强行流过阳极表面形成这种沉积层时会产生热量, 这个过程促进了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水转变为 Al_2O_3 , 形成的 Al_2O_3 与 TiO_2 反应生成 Al_2TiO_5 。在 NaAlO_2 溶液中添加 Na_2SiO_3 生成的膜的相组成有所区别, 是由于 SiO_3^{2-} 吸附能力比 AlO_2^- 强, 生成的 SiO_2 可能阻碍了 Al_2O_3 与 TiO_2 生成

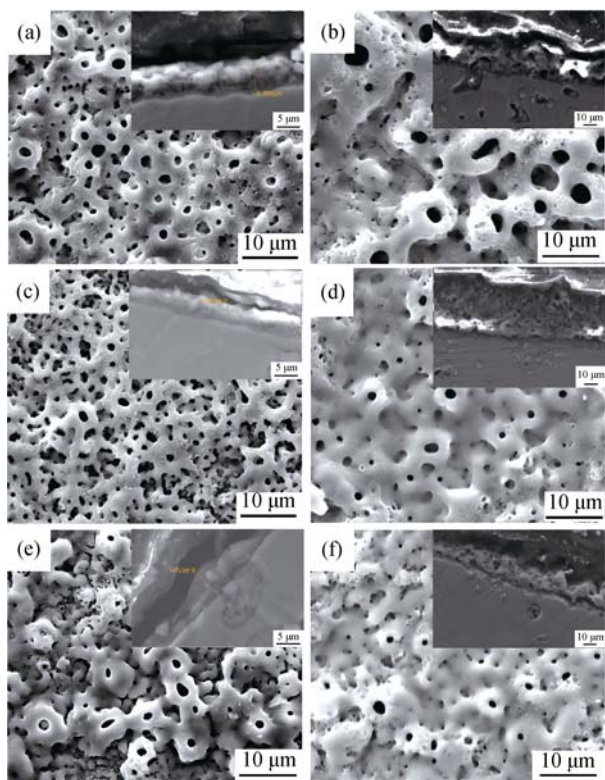


图 1 不同电解液中生成的微弧氧化膜的表面和截面形貌
Fig. 1 Surface and cross-sectional morphologies of the MAO coatings formed in different electrolytes
(a) Al-1; (b) P-1; (c) Al-2; (d) P-2; (e) Al-3; (f) P-3

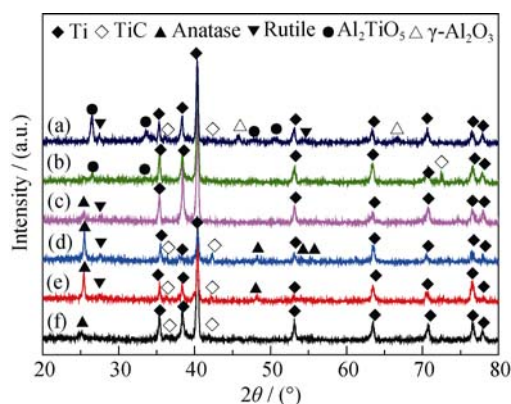


图2 不同电解质中生成的微弧氧化膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the MAO coatings formed in different electrolytes

(a) Al-1; (b) Al-2; (c) Al-3; (d) P-1; (e) P-2; (f) P-3

Al_2TiO_5 , 也可能与添加 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的一样, 生成的陶瓷膜比较薄, 所以 Al_2TiO_5 衍射峰不明显。而对于 NaH_2PO_2 溶液体系来说, 只有基体含铝, 没有外界的 Al^{3+} 来源, 所以生成的 Al_2O_3 有限, 与 TiO_2 反应生成的产物也很少, 因此陶瓷层的物相主要还是 TiO_2 。另外, 从图 2(a) 中还发现, 添加 NaOH 生成的微弧氧化膜的相衍射峰更明显, 这进一步说明添加 NaOH 可以加快微弧氧化速率, 促进陶瓷膜的形成, 这与陶瓷膜的厚度是相对应的。所以电解质组分的改变会对所得膜层的组织、结构、厚度和致密性产生一定的影响, 从而影响膜层的耐蚀性和耐磨性。

2.3 电解质对微弧氧化膜耐蚀性的影响

图 3 为不同电解质中生成的微弧氧化膜层的极化曲线图, 其计算结果如表 2 所示。由图表可知, TiCp/Ti6Al4V 复合材料经过微弧氧化处理后, 腐蚀电位均增大, 腐蚀电流密度减小, 同时阳极极化曲线和阴极极化曲线均向低电流密度方向移动, 这

说明由于微弧氧化膜层的存在, 阳极和阴极反应过程都得到抑制, 从而 TiCp/Ti6Al4V 复合材料的耐蚀性得到提高。在 NaAlO_2 和 NaH_2PO_2 电解质体系中生成的膜层, 其耐腐蚀性能排序均为: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$ 。在 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 电解质中生成的微弧氧化膜的耐蚀性最好, 其腐蚀电流密度比钛基复合材料基体低 2 个数量级 (从 $5.19 \times 10^{-7} \sim 5.04 \times 10^{-9}$), 而在 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{NaOH}$ 电解质中生成的微弧氧化膜的腐蚀电流密度最高, 即耐蚀性最差, 但仍高于钛基复合材料基体的耐蚀性。通常腐蚀电位越高, 腐蚀电流密度越小, 材料的耐蚀性越好。而图 3 中得到的极化曲线不符合这个规律, 这可能是由于各涂层的表面粗糙度有所不同, 当膜层粗糙度较大时, 与腐蚀液的实际接触面积较大, 从而造成腐蚀电位较低, 也就是腐蚀倾向较大, 但是腐蚀电位是热力学概念, 说明材料的腐蚀倾向, 而腐蚀电流密度是动力学概念, 说明材料的腐蚀速率, 因此常以腐蚀电流密度来评价材料的耐蚀性。

膜层厚度和致密性对微弧氧化膜层的耐蚀性具有重要影响。虽然添加 NaOH 生成的膜层较厚, 但是其微孔孔径较大, 腐蚀液通过较大孔径的微孔和缺陷接触基体, 其腐蚀速率较大。而其他两种添加剂生成的膜层相对较致密, 因此耐蚀性较好。在膜层的致密性相差不大的情况下, 膜层越厚, 材料的耐蚀性越高, 更能阻止腐蚀液对基体的腐蚀, 因此综合膜层的致密性和膜层厚度可以发现, P-2 和 P-3 膜层的耐蚀性比 Al-2 和 Al-3 膜层的更好。

2.4 电解质对微弧氧化膜耐磨性的影响

图 4 为不同电解质中生成的微弧氧化膜层的摩擦系数-时间曲线, 由图可知, 微弧氧化膜层的摩擦系数逐渐增大并稳定。摩擦初始阶段, 由于微弧氧化膜表层比较粗糙, 摩擦系数迅速增大, 随着摩擦

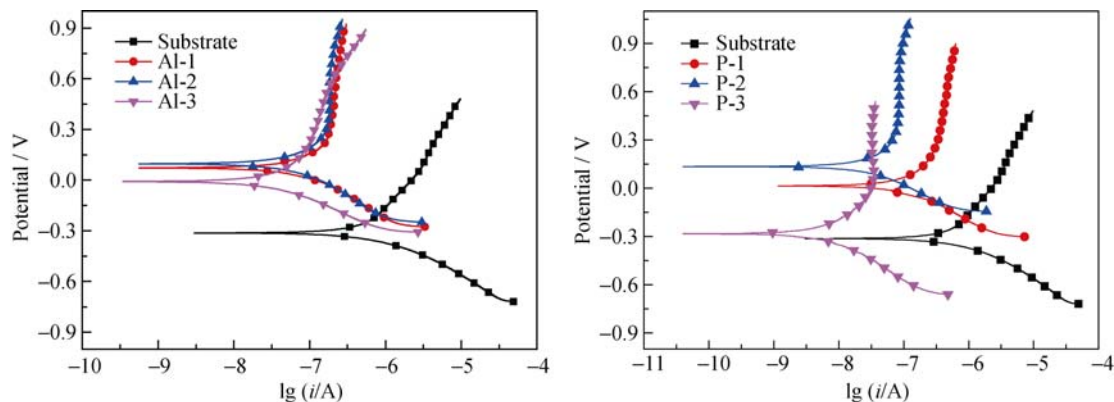


图3 不同电解质中生成的微弧氧化膜层的极化曲线图

Fig. 3 Polarization curves of the MAO coatings formed in different electrolytes

表 2 不同电解液中生成的微弧氧化膜层的极化曲线计算结果

Table 2 Polarization results of the MAO coatings formed in different electrolytes

Samples	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Substrate	-0.313	5.19×10^{-7}
Al-1	0.072	5.53×10^{-8}
Al-2	0.096	5.34×10^{-8}
Al-3	-0.008	2.75×10^{-8}
P-1	0.014	8.48×10^{-8}
P-2	0.135	2.62×10^{-8}
P-3	-0.284	5.04×10^{-9}

的进行,对磨面粗糙度不再变化,摩擦系数趋于稳定。 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料经过微弧氧化处理后,摩擦系数较基体高,波动性也较大,这是因为微弧氧化膜层呈现多孔结构,相对于 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料表面比较粗糙。另外,对微弧氧化膜层表面维氏硬度测试发现,在 NaAlO_2 体系中,Al-1、Al-2 和 Al-3 膜层的表面平均硬度分别为 $714\text{HV}_{0.1}$ 、 $645\text{HV}_{0.1}$ 和 $781\text{HV}_{0.1}$,而在 NaH_2PO_2 体系中,P-1、P-2 和 P-3 膜层硬度分别为 $593\text{HV}_{0.1}$ 、 $638\text{HV}_{0.1}$ 和

$676\text{HV}_{0.1}$,它们均高于 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料硬度 $542\text{HV}_{0.1}$ 。由于膜层硬度比基体高,摩擦副经过凸出的多孔结构时,受到的摩擦力较大,导致微弧氧化膜层的摩擦系数较高,波动性也较大。

图 5(a)为 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料基体磨损形貌。由图 5(a)可知, $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料基体主要分布着由磨粒磨损造成的深浅不一的犁沟,插图为其三维轮廓形貌,可以大致看出磨痕宽度和深度。图 5(b)为基体及不同电解液中生成的微弧氧化膜层磨损量图。由图 5(b)可知,在 NaAlO_2 电解液体系中生成的膜层的耐磨性能排序为: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaOH} > \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,而在 NaH_2PO_2 电解液体系中生成的膜层的耐磨性能排序为: $\text{NaOH} < \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CaNa}_2\text{N}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{SiO}_3$,这与膜层的硬度是相对应的。

膜层的致密性与组织成分对膜层的耐磨性能具有较大的影响。当膜层中含有高硬度化合物时,膜层的硬度较高,耐磨性较好,但是膜层致密性较差时,如表层疏松层或者有裂纹、微孔结合不紧密等,都有可能降低膜层的耐磨性。

图 6 为不同电解液中生成的微弧氧化膜层的磨

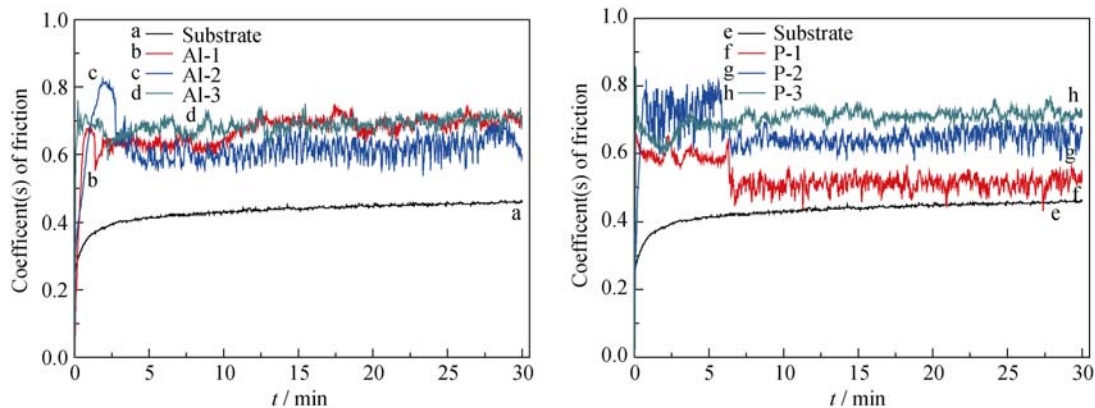


图 4 不同电解液中生成的微弧氧化膜层的摩擦系数-时间曲线
Fig. 4 Friction coefficient-time curves of the MAO coatings formed in different electrolytes

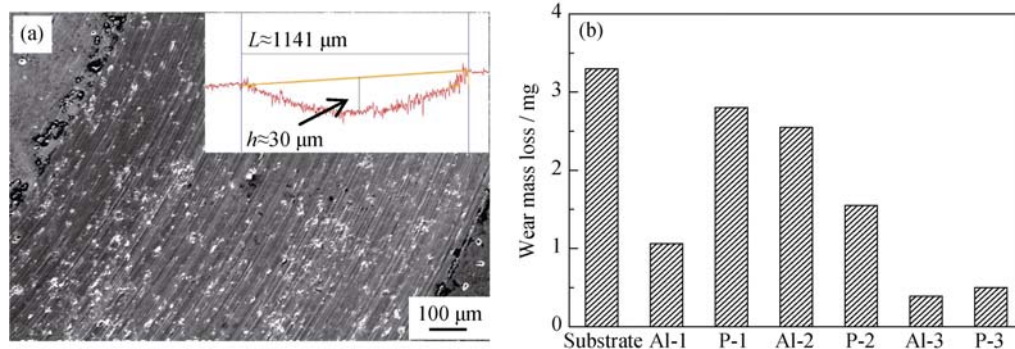


图 5 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料基体磨损形貌(a)及不同电解液中生成的微弧氧化膜层磨损量(b)
Fig. 5 Wear morphology of $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ composite substrate (a) and the wear mass loss of the MAO coatings formed in different electrolytes (b)

损形貌图, 插图是其相应的三维轮廓形貌, 便于粗略比较膜层的耐磨性, 图 7 是 Al-1 膜层磨损后的 EDS 分析。由图 6 和图 7 可知, 除了 P-1 膜层磨损后出现较浅的犁沟和轻微的剥落外, 其他电解液中生成的微弧氧化膜经过摩擦磨损试验后, 均出现比较严重的粘着磨损现象, 未见明显犁沟。通过相应的三维磨痕形貌图可知, Al-3 和 P-3 膜层几乎没有磨痕深度, 表现出较优异的耐磨性, 这与其硬度是相对应的, 这可能是由于膜层表面存在高硬度的硅氧化合物。通过图 7 的能谱图可以发现, 粘着区域含有大量的 Fe 元素, Fe 元素来自于摩擦副 GCr15 中, 说明 $\text{TiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料经过微弧氧化处理后耐磨性有所提高。由于 P-1 膜层中存在较多的裂纹, 在磨损阶段中, 裂纹的存在将加速微弧氧化膜

层的磨损, 因此该微弧氧化膜层难以有效的保护基体, 其摩擦系数波动也较大, 剧烈的磨损很容易破坏膜层, 导致摩擦副开始与基体接触, 使得摩擦系数与基体相同, 这与图 4 中 P-1 膜层的摩擦系数是相对应的。对比磨痕宽度、深度和磨损机制可以发现, 在添加 NaOH 和 Na_2SiO_3 的情况下, NaAlO_2 体系中形成的微弧氧化膜的耐磨性优于 NaH_2PO_2 体系的。这是由于 NaAlO_2 在微弧氧化过程中可以在膜层引入 Al_2O_3 , 从而提高微弧氧化膜层的耐磨性。通过对比微弧氧化膜的形貌、耐蚀性及耐磨性可以发现, 在 $\text{NaH}_2\text{PO}_2+\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 电解液中形成的微弧氧化膜, 其微孔直径小, 微孔分布均匀, 微孔与微孔之间结合紧密, 耐蚀性最优, 耐磨性也较好, 因此综合性能好。

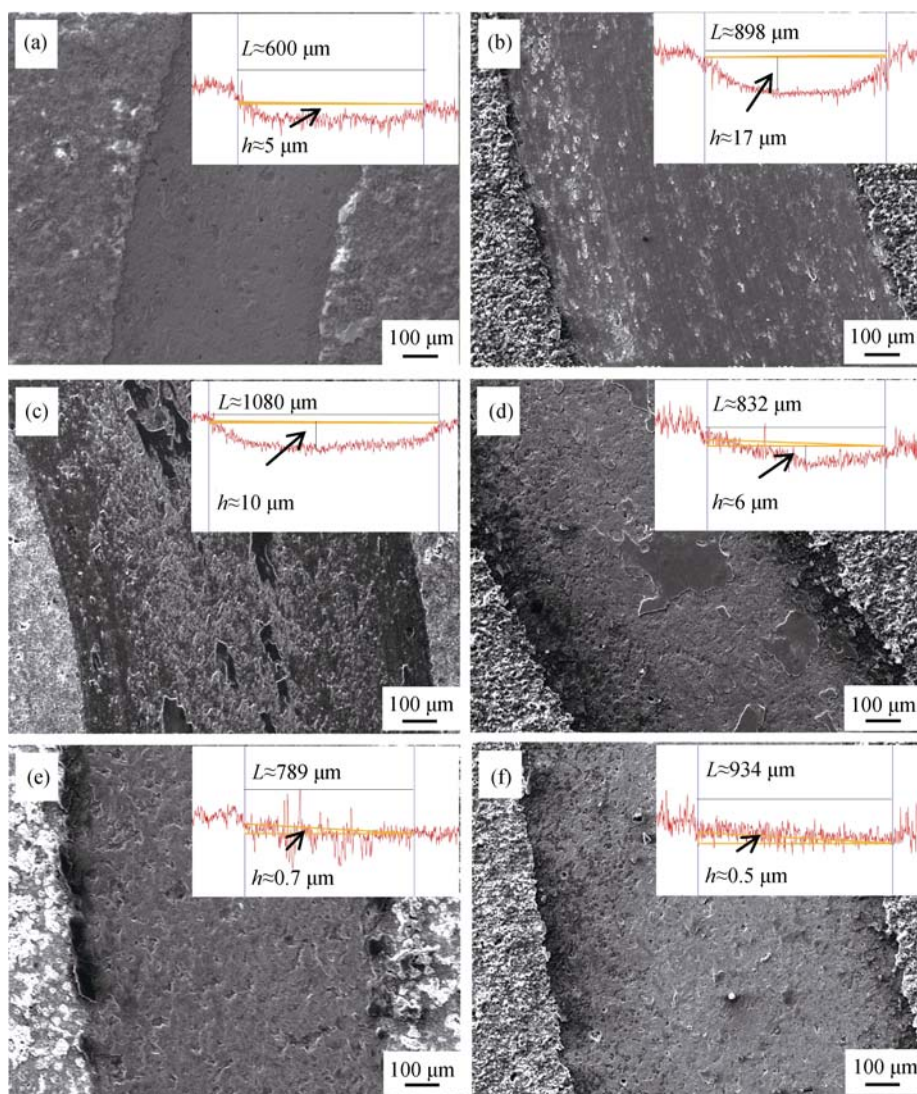


图 6 不同电解液中生成的微弧氧化膜层的磨损形貌图

Fig. 6 Surface worn morphologies of the MAO coatings formed in different electrolytes
(a) Al-1; (b) P-1; (c) Al-2; (d) P-2; (e) Al-3; (f) P-3

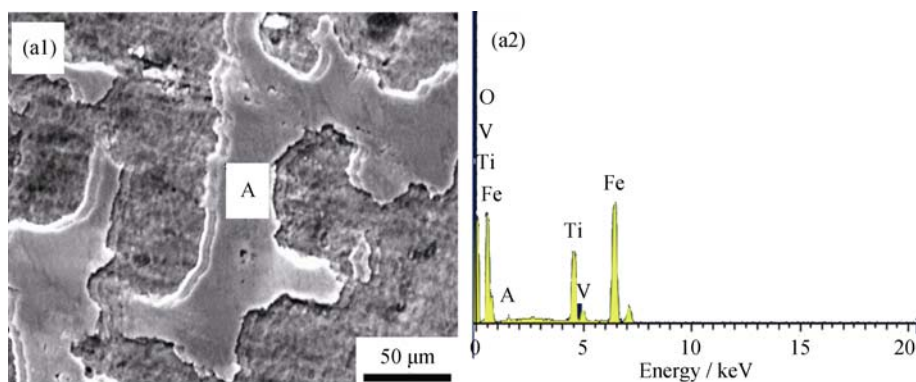


图 7 NaAlO₂-NaOH 电解液中生成的膜层磨损后的 EDS 分析结果
Fig. 7 EDS analyses of the worn surface formed in NaAlO₂-NaOH solution

3 结论

1) 在 NaH₂PO₂ 电解液体系中生成的膜层由金红石型和锐钛矿型 TiO₂ 相组成, 而在 NaAlO₂ 体系中除了生成 TiO₂ 外, 还生成 Al₂TiO₅ 和 γ-Al₂O₃。添加 NaOH 可以加快微弧氧化反应速率, 添加 NaAlO₂ 和 Na₂SiO₃ 有利于提高膜层的硬度, NaH₂PO₂ 溶液体系中生成的膜层厚度是 NaAlO₂ 溶液体系的 2~3 倍。

2) 在 NaAlO₂ 和 NaH₂PO₂ 电解液体系中生成的膜层, 其耐腐蚀性能排序均为: Na₂SiO₃>C₁₀H₁₂CaNa₂N₂O₈·4H₂O>NaOH, 但仍高于未处理基体。

3) 在 NaAlO₂ 电解液体系中生成的膜层的耐磨性能排序为: Na₂SiO₃>NaOH>C₁₀H₁₂CaNa₂N₂O₈·4H₂O, 而在 NaH₂PO₂ 电解液体系中生成的膜层的耐磨性能排序为: Na₂SiO₃>C₁₀H₁₂CaNa₂N₂O₈·4H₂O>NaOH, 微弧氧化处理后耐磨性较未处理基体有不同程度的提高。

4) 在 NaH₂PO₂+Na₂SiO₃ 电解液中生成的微弧氧化膜的耐蚀性最好, 耐磨性也较好, 其腐蚀电流密度较钛基复合材料基体降低约 2 个数量级, 因此综合性能最好。

参考文献:

- [1] TJONG S C, MAI Y W. Processing-structure-property aspects of particulate-and whisker-reinforced titanium matrix composites. *Composites Science and Technology*, 2008, **68**(3/4): 1-4.
- [2] 彭德林, 赵璐华, 杜立明. 陶瓷颗粒增强钛基复合材料的研究进展. *钛工业进展*, 2010, **27**(2): 1-2.
- [3] XUE W B, WU X L, LI X J, *et al.* Anti-corrosion film on 2024/SiC aluminum matrix composite fabricated by microarc oxidation in silicate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **425**: 302-306.
- [4] XUE W B, JIN Q, ZHU Q Z, *et al.* Anti-corrosion microarc oxidation coatings on SiCP/AZ31 magnesium matrix composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **482**: 208-212.
- [5] XIN SHI-GANG, SONG LI-XIN, ZHAO RONG-GEN, *et al.* Phase composition and properties of the micro-arc oxidation coating on aluminium matrix composite. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(1): 223-229.
- [6] YANG Y, ZHOU L L. Improving corrosion resistance of friction stir welding joint of 7075 aluminum alloy by micro-arc oxidation. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, **30**(12): 1251-1256.
- [7] 李克杰, 李全安. 合金微弧氧化技术研究及应用进展. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**(3): 199-202.
- [8] 陈静, 徐晋勇, 高成, 等. 铝合金微弧氧化溶液体系的研究进展. *材料导报*, 2011, **25**(8): 107-122.
- [9] KORKNAZ K. The effect of Micro-arc Oxidation treatment on the microstructure and properties of open cell Ti6Al4V alloy foams. *Surface and Coatings Technology*, 2015, **272**(25): 72-75.
- [10] JIANG H T, SHAO Z C, JING B Q. Effect of electrolyte composition on photocatalytic activity and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure titanium. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2011, **2**: 156-159.
- [11] LI H, SUN Y Z, ZHANG J. Effect of ZrO₂ particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on Ti6Al4V. *Applied Surface Science*, 2015, **342**(1): 183-187.
- [12] WANG Y, H J, CHEN C Z, *et al.* Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials & Design*, 2015, **85**(15): 640-643.