



钛合金微弧氧化技术研究进展

杨荭培, 王平*, 杨绍兰, 王香洁

(西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

摘要: 目前国内已建成世界上规模最大的钛工业体系, 专注深化钛及钛合金的应用和使役行为探究, 大力开发表面处理新技术提高使用寿命, 其中, 微弧氧化是最具代表性的表面改性技术, 以其绿色环保的特点贯彻可持续发展战略。总结了国内外钛合金微弧氧化技术的研究成果, 阐述了微弧氧化原理, 综述了电解液、电参数和添加剂对钛合金微弧氧化的影响, 以及钛合金微弧氧化陶瓷膜的耐腐蚀性、耐磨性及结合强度的研究进展, 认为钛合金微弧氧化技术下一步研究重点需要加快研发节能电源装置, 实现工件批量化生产, 继续强化微弧氧化机理研究和工艺系统化设计, 构建一个完整的技术库。

关键词: 钛合金; 表面改性; 微弧氧化; 陶瓷膜; 性能

中图分类号: TF823, TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0040-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Research progress of micro-arc oxidation technology of titanium alloys

Yang Hongpei, Wang Ping*, Yang Shaolan, Wang Xiangjie

(School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

Abstract: China has developed the largest titanium industry system at present in the world, focusing on deepening the application and service behavior of titanium and titanium alloys, and vigorously developing new surface treatment technologies to improve the life of materials. Among them, micro-arc oxidation is the most representative surface modification technology, which is environmentally friendly and implements the sustainable development strategy. Therefore, the research achievement of titanium and titanium alloys micro-arc oxidation technology at home and abroad are summarized. The technological principle of micro-arc oxidation is described, and the influence of electrolyte, electrical parameters and additives on titanium and titanium alloys micro-arc oxidation is expounds. The investigate progress of corrosion resistance, wear resistance and bonding strength of titanium alloys micro-arc oxidation ceramic films is also reviewed. Finally, the next research focus of titanium alloy micro-arc oxidation technology is prospected. It is necessary to accelerate the research and development of energy-saving power supply devices to realize batch production of workpieces, continue to strengthen the research on micro-arc oxidation mechanism and systematic design of process, and build a complete technology library.

Key words: titanium alloys, surface modification, micro-arc oxidation, ceramic films, property

收稿日期: 2023-09-11

基金项目: 四川省科技计划项目(2022YFSY0018); 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放基金资助项目(2022P4FZG08A)。

作者简介: 杨荭培, 1999年出生, 男, 四川泸州人, 硕士研究生, 主要研究方向为钛合金表面腐蚀与防护, E-mail: 1165057341@qq.com; *通讯作者: 王平, 1981年出生, 男, 博士, 教授, 主要研究方向为能源材料表面工程, E-mail: 818wp@163.com。

0 引言

钛及钛合金作为我国新世纪高科技战略发展的重要材料, 具备高比强度, 高硬度, 使役温度范围宽, 生物相容性良好, 在多数酸、碱、盐介质中能保持稳定的耐腐蚀性等众多优异特性^[1]。国内拥有丰富的钛储量, 我国钛矿、海绵钛、钛材、钛白粉的产量在全球范围内名列前茅, 使其在石油、航空、海洋、生物等核心工业领域得到持续性发展^[2-6]。但钛合金导热系数低、耐磨性较差、抗缝隙腐蚀弱, 在运动部件、连接部件上的使用受到限制, 为了改善钛合金综合性能, 进一步拓展其应用, 中国科学院金属研究所、西北有色金属研究院以及国内相关企业以微弧氧化、新型钛合金、热处理、激光熔覆等多种强化手段为切入点^[7-10]进行了研究。其中, 微弧氧化作为新兴的表面改性技术之一, 可在阀金属及其合金原位上形成以基体氧化物为主的陶瓷膜, 不仅具有优异的结合强度、耐蚀性和耐磨性等性能, 而且拥有工艺简单、绿色环保和效率高的优点, 有望在航空和车辆发动机、石油领域结构件、纺织领域高速运行部件等工业生产场景获得广泛运用^[11-13]。从 20 世纪 90 年代开始, 微弧氧化技术除了在工业应用上成为研究热点, 在学术领域内也获得了国内外

科学学者的广泛关注, 《Surface & Coatings Technology》主编 Yerokhin 曾在 20 世纪末撰写了微弧氧化技术理论研究, 评价了微弧氧化在工业应用的发展潜力^[14]; 国内专家蒋百灵和王亚明总结了微弧氧化的发展和优势, 阐述了“铝与钛合金的微弧氧化”制备工艺与使役性能的设计进展^[15]。迄今为止, 国内微弧氧化工艺设计和性能开发已取得了良好成效, 但还处于实验室研究阶段, 要深入掌握该技术, 使其在更多的领域得到实际应用, 仍需通过进一步大量研究。笔者主要从微弧氧化工艺原理以及电解液、电参数、添加剂三种主要影响因素出发进行阐述, 评价了陶瓷膜的耐蚀性、耐磨性和结合强度, 最后对微弧氧化技术发展进行了展望。

1 微弧氧化原理

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)又被称为等离子体电解氧化(plasma electrolytic oxidation, PEO), 通常将金属或其合金作为阳极, 不锈钢作为阴极, 施以高电压使工作电压突破法拉第区域, 这是与阳极氧化最主要的区别。相比于阳极氧化, 微弧氧化成膜速率快, 氧化时间设置在 10 ~ 30 min 内, 陶瓷膜最大厚度可达 300 μm , 且陶瓷膜硬度(HV)最大可达 3 000, 盐雾试验中表现出良好的耐蚀性, 见表 1^[16]。

表 1 微弧氧化与阳极氧化性能指标对比^[16]
Table 1 Properties comparison of MAO and anodic oxidation

类型	电压/V	最大厚度/ μm	氧化时间/min	硬度(HV)	抗热震性/ $^{\circ}\text{C}$	孔隙率/%	盐雾试验/h	膜层电阻/ $\text{M}\Omega$	工作温度/ $^{\circ}\text{C}$
微弧氧化	≤ 750	300	10 ~ 30	$\leq 3\ 000$	2 500	0 ~ 40	$> 1\ 000$	≥ 100	< 50
阳极氧化	13 ~ 22	< 40	30 ~ 60			> 40	< 300		13 ~ 26

微弧氧化过程可分为四个阶段, 施加电流和电压后, 金属表面以不均匀生长方式立即生成一层纳米级的绝缘膜, 此阶段对应阳极氧化阶段, 氧化电压在数秒内快速上升, 为后续陶瓷膜的生长提供动力学条件。氧化电压达到某临界值时, 溶液里的电子接触阳极界面内阻产生焦耳热, 引起周围溶液汽化, 在电极表面形成气隙膜, 除此之外还伴随着气泡出现, 当溶液的电场强度逐渐提高, 氧化电压击穿气隙膜形成了由等离子体组成的电火花, 在试样表面局部区域游离并产生弧光, 绝缘膜相对薄弱部位被击穿, 造成放电通路, 孔内微区域产生瞬时超高温高压, 使基体被电离的离子与电解液中的带电粒子碰撞结合, 在电解液的淬冷作用下变成陶瓷膜, 此阶段被叫

做火花放电阶段, 陶瓷膜同时经历孕育和溶解过程。随着氧化电压稳步增长, 电火花在陶瓷膜表面离散分布, 出现团簇运动现象, 这种团簇集群被称为微弧, 此时到达微弧氧化阶段, 陶瓷膜在基体界面处呈冶金结合的方式向内向外生长, 微弧的强烈均匀放电产生击穿-通道-熔融效应, 使得陶瓷膜具有致密层和疏松层双层结构, 此阶段最有利于陶瓷膜的性能发展。最后为电弧放电阶段, 氧化电压增速趋于平缓, 弧光逐渐稀疏并集中在陶瓷膜某一区域放电, 如果高电压长时间在此阶段作用, 不仅造成粗糙度和孔隙率增加, 严重的还会导致陶瓷膜击穿失效。鉴于微弧氧化过程伴随着复杂的物理化学现象, 至今对其机理的确定仍有争议, 提出了各种微弧氧化模

型,如电子雪崩、电子隧道效应、热作用引起电击穿等^[17-21],但这些对于微弧氧化陶瓷膜形成过程的解释都不全面,还需进一步的探究。

2 微弧氧化影响因素

影响微弧氧化陶瓷膜的特性与相组成的主要因素包括电解液(铝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等)、电参数(电流密度、电压、频率、占空比等)、添加剂(如稀土及其化合物、聚合物、纳米颗粒等),其中起关键性作用的因素是电解液的成分与比例以及电参数各项数值的调控,通过以上因素交织设计,可以满足多种功能陶瓷膜的制备。

2.1 电解液的影响

微弧氧化陶瓷膜的物相成分是以基体及其氧化物为主,电解液中的离子为辅而组成,电解液中的阴离子通过电泳或机械搅拌作用参与陶瓷膜的形成,因此改变微弧氧化陶瓷膜的相组织需依赖于电解液的成分。随着研究人员对电解液的深入研究,发现酸性电解液虽然会使金属钝化,但酸性电解液导电率弱,成膜质量低劣,而且有些电解质,如硫酸的污染性对环境破坏力较强,从绿色环保的角度出发,不宜作为电解液的首选目标。当下微弧氧化技术绝大多数采用碱性电解液,如铝酸盐体系、磷酸盐体系、硅酸盐体系或复合盐体系等。与酸性电解液相比,碱性电解液导电性强,并且其体系较稳定。

齐玉明^[22]采用较高浓度的铝酸盐电解液在TC4表面制备陶瓷膜,陶瓷膜组织主要由 $TiAl_2O_5$ 相和 $\gamma-Al_2O_3$ 相以及少量的Rutile相构成。随着铝酸盐浓度的增大,陶瓷膜内部的孔隙和微裂纹减少,陶瓷膜硬度(HV)大幅提升,最高可达1140。陶瓷膜磨痕深度随着铝酸盐浓度的升高而减小,且磨损率降低,表现出优异的耐磨性。李学伟^[23]等研究不同磷酸钠浓度对TC4陶瓷膜的抗高温氧化性的影响,制备的陶瓷膜表面有融状物凸起并呈多孔结构,陶瓷膜厚度随着磷酸盐浓度的增加也逐渐增加。当磷酸钠浓度为15 g/L,陶瓷膜的抗高温氧化性最佳。Wu Ting^[24]系统研究了硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐三种电解液对TC4微弧氧化陶瓷膜的生长行为,发现铝酸盐初始阻挡层的电阻较高,根据相组成来看,PEO-Al含有非导电物质 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $Na_2Al_{2x}O_{3x+1}$,硅酸盐则与铝酸盐具有相似的电导率,陶瓷膜组成很大程度取决于电解质的沉积,PEO-Si主要含有无定形硅酸盐、锐钛矿和金红石,而磷酸盐的氧化过程

最稳定,PEO-P物相主要由金红石和锐钛矿组成。

单一的电解液体系有时优化陶瓷膜特性会遭受局限性,如硅酸盐具有优秀的吸附性,可是硅酸盐的煅烧现象无法提供良好的粗糙度,而铝酸盐能解决粗糙度问题,但表面含有众多裂纹,磷酸盐可以提高结合力,厚度提升却不明显,所以合理采用复合电解液体系可获得更优异的陶瓷膜。梁海成^[25]研究电解液体系对钛合金微弧氧化陶瓷膜的影响,结果表明采用偏铝酸钠、磷酸钠和硅酸钠组合体系使陶瓷膜的耐蚀性、耐磨性以及结合力得到全面提升。Qin Y K^[26]研究偏铝酸钠和磷酸钠两者溶液比例对TC4微弧氧化陶瓷膜的影响,在较高比例的偏铝酸钠/磷酸钠溶液下制备的氧化膜具有高致密性,存在硬质 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $\alpha-Al_2O_3$ 相,使其硬度提高且具有优异的耐磨性能,而低比例的混合溶液没有 $\alpha-Al_2O_3$ 相,陶瓷膜反而较薄且疏松。Zhai Dajun^[27]为微弧氧化工艺设计,采用不同量的磷酸钠和硅酸钠复合电解液,发现磷酸盐有利于在陶瓷膜内产生微弧和孔隙,形成厚而多孔的陶瓷膜;硅酸盐则限制膜外层的微弧和孔隙生长,从而形成薄而致密的陶瓷膜。

2.2 电参数的影响

在基础电解液体系确定的状况下,电源的参数设置也决定着微弧氧化陶瓷膜是否制备成功,电参数包括电流密度、电压、脉冲频率以及占空比等,各参数的设定控制着陶瓷膜整个过程的生长趋势,影响陶瓷膜的成型速率、陶瓷膜成分以及使役性能。

2.2.1 电流密度

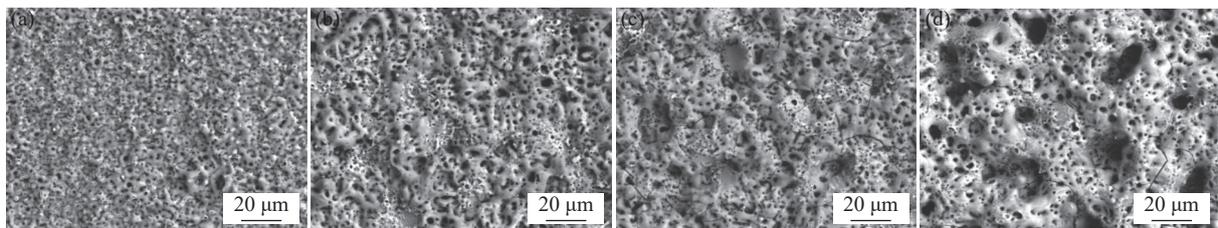
微弧氧化的电流密度通常为 $1 \sim 20 A/dm^2$,电流密度过低不利于陶瓷膜的致密性和成膜效率,过高容易导致试样表面出现肉眼可见的过度烧蚀现象。杨眉^[28]使用不同的电流密度制备TC11合金微弧氧化陶瓷膜,厚度和硬度随电流密度的上升而增加,而结合力则随电流密度的上升而降低,在30% H_2SO_4 溶液中进行电化学测试,发现电流密度为 $9 A/dm^2$ 的陶瓷膜自腐蚀电流比未处理试样降低3个数量级。康佳^[29]研究负向电流密度对TC4微弧氧化陶瓷膜的影响,在含钙和磷离子的电解液体系中,陶瓷膜由金红石、锐钛矿及少量的钙磷非晶态化合物组成,随着负向电流密度的增加,陶瓷膜中Ca和P含量提高,锐钛矿逐渐减少,负向电流的加入虽然会使陶瓷膜生长速率下降,但可以提高陶瓷膜的临界载荷和结合强度,减少陶瓷膜表面的微裂纹,有利于钛合金植入体与骨骼粘结。李明哲^[30]分别采用恒流模

式和 5 ~ 15 A、15 ~ 5 A 梯度电流密度两种模式制备 TC4 微弧氧化陶瓷膜, 恒流模式下, 陶瓷膜先增后减, 粗糙度与电流密度呈正相关, 自腐蚀电位先正移后负移; 而梯度电流模式陶瓷膜厚度和粗糙度均优于恒流模式, 其中耐蚀性 15 ~ 5 A 梯度电流密度模式最优。

2.2.2 电压

电压需达到某一击穿电压时才能进入微弧氧化阶段, 并且根据弧光放电的状态变化可分为 3 个阶段, 因此陶瓷膜的相变化和结构等特性与施加的电压有着密切联系。Tsao L C^[31] 施加不同的直流电压在 Ti7Cu5Sn 合金上制备活性 HA 陶瓷膜, 随着电压增加, Ca/P 的浓度比逐渐增加, 而 Ti 浓度反而开始下降, 电压在 250 V 时, 陶瓷膜由 Anatase、Rutile、DCPD($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 以及少量无定形的

CaCO_3 组成, 当增加到 300 V 时, DCPD 转变为 $\text{HA}(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$, 最后在 350 V 时出现 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaTiO_3 和 $\text{TCP}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ 新相。高广睿^[32] 研究不同电压对钛合金陶瓷膜的影响, 发现陶瓷膜的厚度、粗糙度及红外发射率随着电压的增加而增加, 不同电压下陶瓷膜的发射率数值相差较小, 在 540 V 电压下由于陶瓷膜厚度和粗糙度得到提升, 使得发射率增幅最大。崔崑^[33] 研究了 420 ~ 510 V 范围内不同电压对 TC4 微弧氧化的影响, 发现陶瓷膜的厚度、粗糙度及结合强度均随电压的上升而增大, 当氧化电压为 420 V 时, 膜层表面较光滑, 放电孔均匀分布且孔径较小, 随着电压的升高, 膜层表面放电孔的直径增大且产生裂纹, 当电压升高到 510 V 时, 膜层表面放电孔直径最大, 达到 10 μm 左右, 如图 1 所示。



(a) 420 V; (b) 450 V; (c) 480 V; (d) 510 V

图 1 钛合金微弧氧化后的表面形貌^[33]

Fig. 1 Surface morphology of titanium alloy after MAO treatment

2.2.3 脉冲频率

脉冲频率是指在单位时间内完成的有效放电次数, 频率越高响应越快, 进而提高陶瓷膜被弧光击穿的沉积速率, 改善陶瓷膜性能。于晶^[34] 采用 400 ~ 900 Hz 不同脉冲频率制备医用钛合金微弧氧化陶瓷膜, 陶瓷膜表面存在大量放电微孔, 随脉冲频率的升高, 孔隙率先增后减, 而孔径呈相反规律, 700 Hz 时孔隙率达到最大值 11.04%, 且锐钛矿相对含量最高, 获得良好的耐点蚀性, 有利于骨细胞沉积和骨组织生长。Sobolev A^[35] 研究 200 ~ 1 000 Hz 的脉冲频率对 TC4 陶瓷膜表面形貌、相组成以及耐腐蚀性的影响, 施加 1 000 Hz 高频率, 陶瓷膜更紧密且孔隙率低, Rutile 向陶瓷膜内层扩散, 而 Anatase 向陶瓷膜外层扩散, 经过 1 000 Hz 处理的陶瓷膜与未经处理的钛合金相比, 耐蚀性显著提升了 125 倍。李兴照^[36] 使用 450 ~ 750 Hz 分别制备钛合金陶瓷膜, 在频率 650 Hz 时锐钛矿相对含量开始减少, 陶瓷膜中 Ca/P 浓度比最大值为 1.7, 与 HA 所含的钙磷比 1.67 接近, 体系呈现良好的生物相容性, 同时陶瓷膜

的粗糙度达到最佳, 弧光均匀分布, 得到的陶瓷膜耐腐蚀性更卓越。

2.2.4 占空比

占空比指在一个脉冲循环内通电时长与总工作时长之比, 为了避免出现过度的弧光放电, 需要有冷却时间, 适当调节占空比也可达到优化陶瓷膜的效果。郝国栋^[37] 分别采用了 20%、30%、40% 的占空比去进行钛合金微弧氧化, 随着占空比增加, 孔隙数和粗糙度相应增加, 经高温氧化测试后, 试样的高温氧化增重加大, 试样的增重量与占空比相关, 在占空比为 20% 陶瓷膜的抗高温性更佳。Du Yong^[38] 研究占空比对钛合金微弧氧化陶瓷膜的影响, 发现占空比增加, 陶瓷膜厚度和微孔数量减少, 但孔径扩大且有裂纹生成, 占空比为 45% 时, 陶瓷膜的硬度和耐蚀性相比基体均提高, 继续增加占空比时, 硬度增强但耐蚀性减弱。郝鑫^[39] 探讨了占空比对钛铜合金陶瓷膜力学性能的影响, 发现陶瓷膜表面微孔孔径随着占空比的增加而变小, 陶瓷膜中锐钛矿向金红石转变, 一方面硬质相含量增多, 另一方面占空比

的增加,使陶瓷膜的硬度和弹性模量增大,如表2所示。

表2 试样的硬度和弹性模量^[39]
Table 2 Hardness and elastic modulus of samples

占空比/ %	硬度/ GPa	弹性模量/ GPa
50	5.08	259.2
40	4.82	185.4
30	3.91	119.2
Ti-Cu alloy	2.73	118.2

2.3 添加剂的影响

微弧氧化在较高的电压电流条件下制备的陶瓷膜多由致密层和疏松层两部分构成。为解决钛合金微弧氧化陶瓷膜的形貌问题,通常向基础电解液中掺杂多种类型添加剂(如稀土及其化合物、聚合物、纳米颗粒等)进行改性,因为耗能较低,能一步法改性陶瓷膜特性,近期仍然是研究微弧氧化技术的一个热点方向。

王卓^[40]利用稀土化合物 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 对 TC4 微弧氧化陶瓷膜进行改性,发现硝酸钕的添加能够促进锐钛矿和金红石的转化,钛氧键的增加有利于降低接触角,与未添加 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 试样相比,腐蚀电流负向移动了 1 至 2 个数量级,提高了耐蚀性。Khorasanian M^[41]在电解液中加入淀粉制备 TC4 微弧氧化陶瓷膜,发现陶瓷膜横截面具有非常致密的结构,没有明显的裂纹或孔隙,与未涂覆的基材相比,厚度提高至 48 μm 左右,陶瓷膜的摩擦系数和重量损失非常低,提升了陶瓷膜的耐磨性。Shin Kin Ryong^[42]用 Ag 纳米颗粒对纯钛进行微弧氧化,含有 0.1 g/L Ag 纳米颗粒的陶瓷膜可以对大肠杆菌进行消毒,基于体外 SBF 浸渍和细胞测试,含有 0.1 g/L Ag 纳米颗粒的陶瓷膜显示出更好的生物活性和抗菌活性。

3 微弧氧化陶瓷膜性能评价

3.1 耐腐蚀性能

钛合金由于具有较高的钝化倾向,自发生成的氧化膜阻隔了基体与环境中腐蚀介质的碰撞,呈现出良好的耐腐蚀性能,常被用于使役条件极为恶劣的环境,这对钛合金的抗蚀性是一项重大挑战,而微弧氧化因生成的陶瓷膜具有优异的耐蚀性,可使钛合金的耐腐蚀性能提升更高一层境界。周科^[43]对 TA15 合金采用不同氧化时间进行微弧氧化处理,随着氧化时间延长至 50 min,陶瓷膜的自腐蚀电位及阻抗模值达到最高(见表3),在与 30CrMnSiA 钢进行 15 天电偶腐蚀试验中,由于陶瓷膜的绝缘阻隔

作用,缓解了 TA15 合金与 30CrMnSiA 钢电偶腐蚀的敏感度。Zhang Ruifang^[44]为了提高钛合金上微弧氧化陶瓷膜的耐腐蚀性,在电解液中加入石墨烯,经含有氯离子的盐雾腐蚀 680 h 后,无掺杂的陶瓷膜表面拥有较大的点蚀孔,而掺杂石墨烯的陶瓷膜由于致密性优良,表面点蚀较少,具有更好的耐腐蚀性。

表3 不同氧化时间在 3.5% 氯化钠溶液中的腐蚀参数^[43]
Table 3 Corrosion parameters in 3.5% NaCl solution with different oxidation time

试样	氧化时间/min	$E_{\text{corr}}/ \text{V}$	$I_{\text{corr}} \times 10^{-9}/ (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p \times 10^6/ (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
钛合金	0	-0.497	52.8	1.07
MAO-10	10	-0.231	9.39	5.86
MAO-30	30	0.175	7.86	13.2
MAO-50	50	0.108	6.39	13.5

3.2 耐磨性能

钛合金的耐磨性较差,但通过微弧氧化可以得到硬度较高的陶瓷膜,通常高硬度与良好的耐磨性有着优越的利益性。张云龙^[45]在乙酸钙和六偏磷酸钠混合电解液体系中掺杂稀土盐 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$,在 TC4 合金上一步生成含有 HA 的 TiO_2 的陶瓷膜,当 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂量为 1.5 g/L 时,促使 HA 填充了放电微孔,陶瓷膜较平整,硬度 (HV) 达到最大值 279.3,摩擦因数在 0.25 ~ 0.35,陶瓷膜耐磨性最好。丁智松^[46]添加不同浓度 TaC 微粒对 TC4 进行微弧氧化(图2),较未掺杂 TaC 微粒的陶瓷膜,添加 5 g/L TaC 的陶瓷膜硬度提高了 78.7%,在模拟海水摩擦磨损试验中的摩擦系数由未掺杂 TaC 微粒的 0.2 降到了 0.148,磨粒磨损转变为粘着磨损。

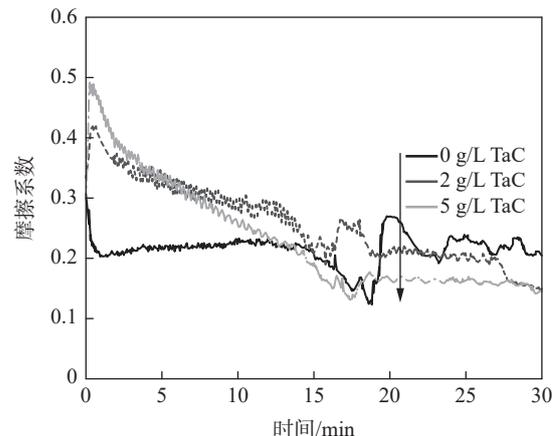


图2 微弧氧化陶瓷膜模拟海水中的摩擦曲线^[46]
Fig. 2 Friction curves of MAO ceramic coatings in simulated seawater

3.3 结合强度

陶瓷膜与基体之间的结合强度大小是体现陶瓷膜联结质量好坏的一项定性指标。何代华^[47]分别

以不同浓度的硅酸钙及硅酸钠制备钛合金陶瓷膜,探究两种陶瓷膜与基体的结合强度规律,发现随着硅酸钙浓度的增加,膜基结合强度降低,而硅酸钠浓度增加,膜基结合强度呈先降后升的规律。李德^[48]在电解液中添加 KOH 及 K_2ZrF_6 对 TC4 微弧氧化陶瓷膜结合强度(图 3)进行研究,发现 KOH 有利于结合强度的提高,在氧化时间为 15 min 时达到最高 38 MPa,氧化 30 min 后降至 29 MPa,比未添加的陶瓷膜高 8 MPa,然而 K_2ZrF_6 因生成 ZrO_2 相,氧化 30 min 后结合强度降低至 18 MPa,当同时添加两种试剂,在氧化 25 min 时结合强度由减变增,表明氧化 25 min 后 KOH 起了主导作用,改善了 K_2ZrF_6 对结合强度的负作用。

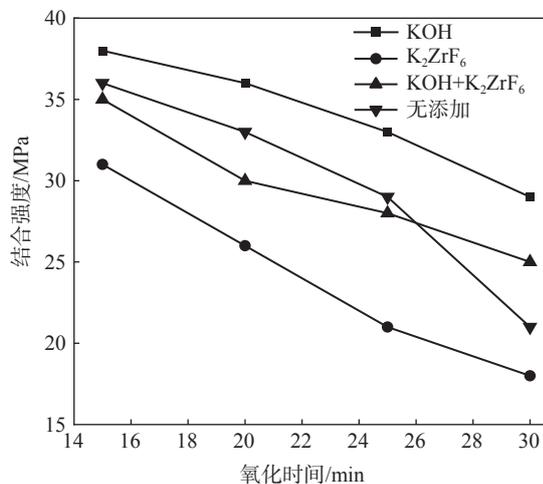


图 3 不同添加剂条件下结合强度对比^[48]

Fig. 3 Comparison of bonding strength with different additives

4 总结与展望

微弧氧化技术具有制备能力强,电解液可重复使用以及性能优化明显等多种优点,符合可持续发展要求,使其成为钛及钛合金表面改性技术首选之一,拓展了钛及钛合金在众多领域的应用潜力。但是微弧氧化仍存在一些不足地方,针对如今的微弧氧化技术进展,提出在以下几方面加大研究力度:

1) 研发新型的节能电源装置,降低能耗。在进行微弧氧化过程之前须要经历阳极氧化阶段,从而消耗一部分电源,而且微弧氧化过程的电场强度高,电能耗损巨大,限制了微弧氧化大批量生产工件。

2) 加强对微弧氧化陶瓷膜的机理研究。陶瓷膜在高电场和由带电粒子产生的微区焦耳热的环境中生长,具有复杂的物理化学作用,特别是电解质和陶瓷膜的吸收融合过程,当下区分机理的四个阶段主要通过电压变化,阶段之间的界限尚未明确,需要大量的试验数据和一个完整的数学模型来阐述机理。

3) 调整主要工艺参数以及复合化处理寻找出最佳制备陶瓷膜的设计方式。微弧氧化陶瓷膜为致密层和疏松层结构,通常发挥陶瓷膜的作用主要取决于致密层,疏松层会存在多孔、裂纹等缺陷,使陶瓷膜性能提升幅度受到一定限制,需要更深一步地开展微弧氧化技术或与其它表面改性技术相辅相成进行克服。

参考文献

- [1] Lei Ting. Titanium and titanium alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018. (雷霆. 钛及钛合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018.)
- [2] Yang Biao, Wang Ping, Gong Yunbai, *et al.* Progress in manufacturing and application research of titanium alloy oil country tubular goods for petroleum and natural gas industry[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2021, 42(9): 12-21. (杨彪, 王平, 龚云柏, 等. 油气行业用钛合金油井管生产与研究应用进展 [J]. 材料热处理学报, 2021, 42(9): 12-21.)
- [3] Zhao Qinyang, Sun Qiaoyan, Xin Shewei, *et al.* High-strength titanium alloys for aerospace engineering applications: A review on melting-forging process[J]. Materials Science and Engineering:A, 2022, 845: 143260.
- [4] Li Yonghua, Zhang Wenxu, Chen Xiaolong, *et al.* Research and application status of titanium alloys for marine engineering[J]. Titanium Industry Progress, 2022, 39(1): 43-48. (李永华, 张文旭, 陈小龙, 等. 海洋工程用钛合金研究与应用现状 [J]. 钛工业进展, 2022, 39(1): 43-48.)
- [5] Héctor Guerra-Yáñez, Néstor Rubén Florido-Suárez, Ionelia Voiculescu, *et al.* Corrosion behavior of new titanium alloys for medical applications[J]. Materials Today:Proceedings, 2022, 72(2): 533-537.
- [6] An Zhongsheng, Chen Yan, Zhao Wei. Report on China titanium industry in 2022[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(3): 1-8. (安仲生, 陈岩, 赵巍. 2022 年中国钛工业发展报告 [J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(3): 1-8.)
- [7] Xin Shewei, Zhou Wei, Li Qian, *et al.* A new type extra-high strength and medium toughness titanium alloy of Ti-1500[J].

- Materials China, 2021, 40(6): 441-445.
(辛社伟, 周伟, 李倩, 等. 1500 MPa 级新型超高强中钒钛合金 [J]. 中国材料进展, 2021, 40(6): 441-445.)
- [8] Xakimov Anvarjon, Xakimov K A. Effect of heat treatment process on mechanical properties of titanium alloy[J]. Journal of Pharmaceutical Negative Results, 2022, 13: 282-290.
- [9] Di Jing , Yao Jiani , Li Meng, *et al.* Research status of laser cladding material system on titanium alloy[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2256: 012021.
- [10] Jiang Dongxue, Fu Ying, Zhang Junwei, *et al.* Preparation and properties of alumina ceramic film on Ti-alloy surface[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(6): 469-476.
(姜冬雪, 付颖, 张峻巍, 等. 钛合金表面 Al₂O₃ 陶瓷膜制备及性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(6): 469-476.)
- [11] Trevor William Clyne, Samuel Christopher Troughton. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals[J]. International Materials Reviews, 2019, 64(3): 127-162.
- [12] Wang Yaming, Zou Yongchun, Wang Shuqi, *et al.* Design, fabrication and performance of multifunctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals: a critical review[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 20-45.
(王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与使役性能研究进展 [J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 20-45.)
- [13] Mosab Kaseem, Siti Fatimah, Nisa Nashrah, *et al.* Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance[J]. Progress in Materials Science, 2021, 117: 100735.
- [14] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, *et al.* Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(2-3): 73-93.
- [15] Jiang Bailing, Wang Yaming. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010: 110-154.
- [16] Song Renguo. Development and applications of micro-arc oxidation technology[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(3): 50-62.
(宋仁国. 微弧氧化技术的发展及其应用 [J]. 材料工程, 2019, 47(3): 50-62.)
- [17] Ikonopisov S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films[J]. Electrochimica Acta, 1977, 22(10): 1077-1082.
- [18] Yahalom J, Zahavi J. Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti[J]. Electrochimica Acta, 1970, 15(9): 1429.
- [19] Ashok K Vijn. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunnelling[J]. Corrosion Science, 1971, 11(6): 411-417.
- [20] O'Dwyer J J. The theory of avalanche breakdown in solid dielectrics[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1967, 28(7): 1137-1144.
- [21] Yerokhin A L, Snizhko L O, Gurevina N L, *et al.* Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, 36(17): 2110.
- [22] Qi Yuming, Peng Zhenjun, Liu Baixing, *et al.* Fabrication and wear resistance of hard micro arc oxidation coatings on Ti alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 81-88.
(齐玉明, 彭振军, 刘百幸, 等. 钛合金表面高硬度微弧氧化膜的制备和耐磨性研究 [J]. 表面技术, 2019, 48(7): 81-88.)
- [23] Li Xuewei, Zhu Zhizhong, Tian Hong, *et al.* Effect of phosphate concentration on high temperature oxidation resistance of titanium alloy MAO ceramic coatings[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2019, 29(2): 205-209.
(李学伟, 朱志众, 田宏, 等. 磷酸盐对钛合金 MAO 陶瓷涂层抗高温氧化性能的影响 [J]. 黑龙江科技大学学报, 2019, 29(2): 205-209.)
- [24] Wu Ting, Blawert C, Serdechnova M, *et al.* Role of phosphate, silicate and aluminate in the electrolytes on PEO coating formation and properties of coated Ti6Al4V alloy[J]. Applied Surface Science, 2022, 595: 153523.
- [25] Liang Haicheng, Tian Zhiyu, Wang Jinchuan, *et al.* Effect of electrolyte system on microstructure and properties of titanium alloy micro-arc oxidation coating[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2019, 38(3): 16-20.
(梁海成, 田志宇, 王金川, 等. 电解液体系对钛合金微弧氧化陶瓷膜层组织及性能的影响 [J]. 沈阳理工大学学报, 2019, 38(3): 16-20.)
- [26] Qin Y K, Xiong D S, Li J L, *et al.* Compositions and tribological properties of PEO coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Surface Engineering, 2017, 33(12): 895-902.
- [27] Zhai Dajun, Tao Qiu, Jun Shen, *et al.* Growth kinetics and mechanism of microarc oxidation coating on Ti-6Al-4V alloy in

- phosphate/silicate electrolyte[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2022, 29(11): 1991–1999.
- [28] Yang Mei, Tang Ning, Chen Jin, *et al.* Effect of current density on micro-arc oxidation properties of TC11 titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(2): 404–411.
(杨眉, 唐宁, 陈劲, 等. 电流密度对 TC11 钛合金微弧氧化性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2): 404–411.)
- [29] Kang Jia, Wang Shuaixing, Shao Zhisong, *et al.* Influence of negative current on bioactivity coating prepared by micro-arc oxidation on TC4 alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 64–70.
(康佳, 王帅星, 邵志松, 等. 负向电流对钛合金微弧氧化形成生物陶瓷膜的影响 [J]. 表面技术, 2018, 47(8): 64–70.)
- [30] Li Mingzhe, Niu Zongwei. Electrochemical corrosion behavior of TC4 titanium alloy micro-arc oxidation film prepared at different current density[J]. Electroplating and Pollution Control, 2015, 35(2): 31–34.
(李明哲, 牛宗伟. 不同电流密度下 TC4 钛合金微弧氧化膜的电化学腐蚀行为 [J]. 电镀与环保, 2015, 35(2): 31–34.)
- [31] Tsao L C. Effects of applied voltage on the microstructure and properties of hydroxyapatite bioceramic coatings formed on Ti7Cu5Sn titanium alloy by micro-arc oxidation[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2018, 53(8): 582–590.
- [32] Gao Guangrui, Li Ying, Hu Dan, *et al.* Effect of voltage on infrared emissivity of MAO coatings on TC4 titanium alloys[J]. Titanium Industry Progress, 2018, 35(1): 32–37.
(高广睿, 厉英, 呼丹, 等. 电压对 TC4 钛合金表面微弧氧化陶瓷膜层红外发射率的影响 [J]. 钛工业进展, 2018, 35(1): 32–37.)
- [33] Cui Wei, Hu Dan, Gao Guangrui, *et al.* Effect of voltage on properties of micro-arc oxidation film on TC4 alloy prepared in $K_2ZrF_6-Na_2SiO_3-(NaPO_3)_6$ [J]. Electroplating and Finishing, 2019, 38(1): 23–28.
(崔崑, 呼丹, 高广睿, 等. 电压对 TC4 合金 $K_2ZrF_6-Na_2SiO_3-(NaPO_3)_6$ 体系微弧氧化膜性能的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(1): 23–28.)
- [34] Yu Jing, Wu Lianbo, Ma Weihong. Effect of impulse frequency on microstructure and properties of MAO coatings of biomedical titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(3): 692–696.
(于晶, 吴连波, 马维红. 脉冲频率对医用钛合金微弧氧化膜微观结构和性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(3): 692–696.)
- [35] Alexander Sobolev, Alexey Kossenko, Konstantin Borodianskiy. Study of the effect of current pulse frequency on Ti-6Al-4V alloy coating formation by micro arc oxidation[J]. Materials, 2019, 12(23): 3983.
- [36] Li Xingzhao, Wu Lianbo. Effect of pulse frequency on the properties of microarc oxidation coating formed on titanium alloy[J]. Journal of Changchun University of Technology, 2016, 37(5): 449–453.
(李兴照, 吴连波. 脉冲频率对钛合金微弧氧化陶瓷膜层性能的影响 [J]. 长春工业大学学报, 2016, 37(5): 449–453.)
- [37] Hao Guodong, Luo Liyan, Su Shuangyue, *et al.* Research on preparation and properties of micro-arc bipolar oxide coating of titanium alloy[J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, 49(11): 2383–2387.
(郝国栋, 罗丽妍, 苏爽月, 等. 钛合金双极微弧氧化陶瓷膜层抗高温氧化性能 [J]. 当代化工, 2020, 49(11): 2383–2387.)
- [38] Du Yong, Lin Xiuzhou, Cui Xuejun, *et al.* Effect of negative duty cycle on micro-arc oxidation coating of titanium alloy[J]. Materials Science Forum, 2016, 852(1): 1050–1054.
- [39] Hao Xin, Wang Hefeng, Yu Feifei, *et al.* Effect of duty cycle on microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings of Ti-Cu alloys[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(20): 92–95,101.
(郝鑫, 王鹤峰, 于菲菲, 等. 占空比对 Ti-Cu 合金的微弧氧化陶瓷膜层组织及其力学性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2020, 49(20): 92–95,101.)
- [40] Wang Zhuo, Zhang Weiyi, Zhang Yunlong, *et al.* Effect of $Nd(NO_3)_3$ on wettability and corrosion resistance of TC4 MAO coating[J]. Chinese Rare Earths, 2021, 42(2): 48–55.
(王卓, 张唯一, 张云龙, 等. $Nd(NO_3)_3$ 的添加对 TC4 MAO 涂层润湿性和耐蚀性的影响 [J]. 稀土, 2021, 42(2): 48–55.)
- [41] Khorasanian M, Dehghan A, Shariat M H, *et al.* Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1495–1502.
- [42] Shin Kin Ryong, Kim Yeon Sung, Kim Gye Won, *et al.* Effects of concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Surface Science, 2015, 347: 574–582.
- [43] Zhou Ke, Wang Shuqi, Lou Xia, *et al.* Preparation and galvanic corrosion resistance of microarc oxidation ceramic coatings on TA15 alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 72–80.

- (周科, 王树棋, 娄霞, 等. TA15 合金微弧氧化陶瓷涂层制备与电偶腐蚀性能 [J]. 表面技术, 2019, 48(7): 72–80.)
- [44] Zhang Ruifang, Kai Lv, Du Zhaoxin, *et al.* Effects of graphene on the wear and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on a titanium alloy[J]. *Metals*, 2022, 12(70): 70.
- [45] Zhang Yunlong, Li Qirong, Niu Guangjin, *et al.* Effect of $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ doping on wear resistance of TC4 MAO coating in calcium acetate-sodium hexametaphosphate system[J]. *Chinese Journal of Stereology and Image Analysis*, 2022, 27(1): 9–17.
(张云龙, 李启荣, 牛广津, 等. $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂对乙酸钙-六偏磷酸钠体系下 TC4 MAO 涂层耐磨性能的影响 [J]. 中国体视学与图像分析, 2022, 27(1): 9–17.)
- [46] Ding Zhisong, Gao Wei, Wei Jingpeng, *et al.* Effects of TaC microparticles on structure and properties of micro-arc oxidation coating on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(2): 324–332.
(丁智松, 高巍, 魏敬鹏, 等. TaC 微粒对 Ti6Al4V 合金微弧氧化层结构和性能的影响 [J]. 物理学报, 2022, 71(2): 324–332.)
- [47] He Daihua, Zhu Wei, Liu Xiang, *et al.* Effects of calcium silicate and sodium silicate concentrations on bioactive coating on titanium alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(10): 148–156.
(何代华, 朱威, 刘翔, 等. 硅酸钙及硅酸钠浓度对钛合金表面生物活性涂层的影响 [J]. 材料工程, 2020, 48(10): 148–156.)
- [48] Li De, Zhang Lihua, Wen Kang, *et al.* Effect of $\text{KOH}/\text{K}_2\text{ZrF}_6$ on the structure and bonding strength of micro-arc oxide film of TC4 titanium alloy[J]. *Materials Science and Technology*, 2021, 29(1): 30–37.
(李德, 张立华, 文康, 等. $\text{KOH}/\text{K}_2\text{ZrF}_6$ 对 TC4 钛合金微弧氧化陶瓷膜形貌和结合强度的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2021, 29(1): 30–37.)

编辑 杨冬梅

(上接第 11 页)

- [13] Lahiri A, Das R. Spectroscopic studies of the ionic liquid during the electrodeposition of Al-Ti alloy in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 132(1): 34–38.
- [14] He Hualin, Qiu Kehui, Sun Zhaohui, *et al.* Heat balance calculation for preparation of vanadium removal slurry[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(2): 61–65.
(何华林, 邱克辉, 孙朝晖, 等. 除钒浆液制备过程的热平衡计算 [J]. 稀有金属, 2016, 40(2): 61–65.)
- [15] Li Liang, Li Kaihua, Miao Qingdong, *et al.* Preparation and application of vanadium removing reagent in refining crude TiCl_4 [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(7): 666–672.
(李亮, 李开华, 苗庆东, 等. 四氯化钛精制除钒试剂的制备及应用研究 [J]. 稀有金属, 2015, 39(7): 666–672.)
- [16] Miao Qingdong, Li Kaihua, He Anxi, *et al.* Preparation and application of TiCl_3 slurry used in Al-powder vanadium removal of crude TiCl_4 [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017(41): 1369–1373.
(苗庆东, 李开华, 何安西, 等. 粗四氯化钛铝粉除钒用 TiCl_3 浆液制备及应用 [J]. 稀有金属, 2017(41): 1369–1373.)
- [17] Zhu F X, Li L, Cheng X Z, *et al.* Direct electrochemical reduction of low titanium chlorides into titanium aluminide alloy powders from molten eutectic KCl-LiCl-MgCl_2 [J]. *Electrochimical Acta*, 2020, 357: 1–10.
- [18] Zhu F, Li K, Song W, *et al.* Composition and structure of Ti-Al alloy powders formed by electrochemical co-deposition in $\text{KCl-LiCl-MgCl}_2\text{-TiCl}_3\text{-AlCl}_3$ molten salt[J]. *Intermetallics*, 2021, 139: 107341.
- [19] Kim S, Matsunaga N, Kuroda K, *et al.* Effect of $[\text{Al}(\text{DMSO}_2)_3]^{3+}$ concentration on Al electrodeposition from AlCl_3 /dimethylsulfone baths[J]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2018, 9(1): 69–77.
- [20] Zhu F, Li L, Song W, *et al.* Electrochemical synthesis of Ti-Al-V alloy by chlorination of Ti_2O_3 and V_2O_3 in AlCl_3 -containing molten chloride salt[J]. *Journal Materials Research and Technology*, 2021, 13: 1243–1253.
- [21] Song J, Mukherjee A. Influence of F⁻ on the electrochemical properties of titanium ions and Al-Ti alloy electrodeposition in molten $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ [J]. *RSC Advances*, 2020, 6: 82049–82056.

编辑 唐肖