

电解液中 Li_2SO_4 含量对 Ti6Al4V 微弧氧化膜特性的影响

张雅萍¹, 刘向东¹, 吕凯¹, 乌迪¹, 南海²

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 在硅酸盐电解液体系中加入 Li_2SO_4 , 对 Ti6Al4V 合金进行微弧氧化。采用 SEM、AFM 对试样表面所获得的氧化膜的微观形貌进行表征。结果表明: 随着电解液中 Li_2SO_4 加入量从 0 增加到 4.0 g/L, 试样表面氧化膜的厚度由 87 下降至 57 μm , 表面粗糙度降低; 氧化膜表面存在的蜂窝状孔洞直径由约 30 μm 逐渐减小到约 5 μm , 孔的外壁变得光滑; 氧化膜表面由于熔体喷射产生的陶瓷颗粒数目由 416 减少为 145, 但陶瓷颗粒平均直径由 350 增大至 597 nm。XRD 分析表明, 随着 Li_2SO_4 加入量的增加, 锐钛矿相 TiO_2 的含量逐渐减少, 金红石相 TiO_2 的含量增加。

关键词: Ti6Al4V; 微弧氧化; Li_2SO_4 ; 电解液; 氧化膜特性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)05-0809-05

钛合金是航天、海运、医疗等领域最为理想的结构材料之一^[1]。但因其摩擦系数大、耐磨损性能差, 限制其更广泛的应用。

钛合金微弧氧化技术(MAO, micro-arc oxidation) 是一项表面处理的新技术^[2-5], 该技术是在阳极氧化技术基础上发展起来的。采用该技术可以直接在钛合金基体表面原位生长形成结构致密、与基体结合牢固的氧化膜, 可提高钛合金表面的耐磨性和耐腐蚀性^[6-10], 相比于其它氧化物薄膜材料的制备技术^[11,12], 微弧氧化由于其无污染, 工艺简单等优点, 具备着更为广阔的应用前景。

影响钛合金表面微弧氧化过程及表面陶瓷层特性的重要因素之一是电解液。电解液中各组分的作用机制非常复杂, 至今尚未有统一的认识, 仍需进行不断的探索。前人的研究表明, 与其它碱金属氧化物相比, 由于 Li^+ 较小的离子半径和较高的场强, Li^+ 在碱金属离子中具有最小的离子半径和近似于二价碱土金属离子 Mg^{2+} 的场强。因此, Li_2O 在陶瓷中的结构作用不同于其它的碱金属氧化物而更接近于二价碱土金属离子, 与网络中的 O^{2-} 具有较强的吸引力, 可起到聚网作用。尽管 Li^+ 与 O^{2-} 有较强的吸引力, 但 Li^+ 可渗透进入阴离子的电子壳层从而有效地降低熔体的粘度, 从而促进陶瓷的熔化。同时, Li^+ 还可加速形成陶瓷的氧化

物熔融并降低其粘度。对于含有高 Al_2O_3 的铝酸盐陶瓷, Li_2O 同样具有很好的助熔作用。因此, 掺杂锂盐可改善陶瓷材料的性能。

微弧氧化过程中, 合金表面陶瓷层的烧结机制与普通陶瓷材料类似。在电解液中加入一定量锂盐是否也可改善 Ti6Al4V 合金表面陶瓷层的特性, 这是一个颇值研究和探索的问题。为此, 本研究在目前 Ti6Al4V 微弧氧化处理所广泛采用的 Na_2SiO_3 电解液体系的基础上, 加入一定量的 Li_2SO_4 , 对 Ti6Al4V 合金表面进行微弧氧化, 对所形成的微弧氧化陶瓷膜进行表征, 以此来研究 Li_2SO_4 加入量对 Ti6Al4V 合金表面微弧氧化膜形成过程及其特性的影响规律, 进而从本质上认识 Ti6Al4V 合金微弧氧化过程中电解液中各组分的作用机制, 为在钛合金表面获得高性能微弧氧化膜层奠定技术基础。

1 实验

将经喷砂-酸洗-热等静压处理的铸造 Ti6Al4V 合金切割成尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm 的试样, 采用 WHD-30 型微弧氧化电源进行微弧氧化。根据前期研究结果, 选择的基础电解液组成为 28.0 g/L Na_2SiO_3 +2.0 g/L Na_2EDTA +10.0 g/L Na_2HPO_4 。电源频率为 100 Hz, 电压为 380~80 V。在微弧氧化过程中, 电解液经

收稿日期: 2009-06-14

基金项目: 内蒙古科技攻关项目 (20040202)

作者简介: 张雅萍, 女, 1970 年生, 博士生, 副教授, 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: 0471-6577287, E-mail: zyp_nmg@yahoo.com.cn

循环水冷系统冷却，温度控制在 60 °C 以下；电解液的 pH 值控制在 10~11 之间。配制电解液所用试剂包括 Li₂SO₄ 均为分析纯级。

采用 X 射线衍射 (XRD) 仪对试样表面所形成的微弧氧化陶瓷膜的相组成进行分析 (APD-10 型, Cu 靶, 电流 35 mA, 电压 40 kV, 步进扫描 0.02°)。用 QUANTA400 型扫描电子显微镜 (SEM) 及 CSPM4000 型原子力显微镜 (AFM) 分析陶瓷膜的表面形貌及粗糙度。微弧氧化所用的电解液组成及试样编号列于表 1。

2 结果与讨论

2.1 Li₂SO₄ 加入量对微弧氧化膜厚度的影响

图 1 为电解液中 Li₂SO₄ 加入量对 Ti6Al4V 合金试样表面微弧氧化膜厚度的影响。可见，随着 Li₂SO₄ 加入量由 0 增加到 4.0 g/L 时，微弧氧化膜的厚度由 87 μm 下降至 57 μm，整体呈下降趋势。电解液的导电能力的强弱决定于电解液中能够自由移动离子的浓度，由于电解液中加入 Li₂SO₄ 后，电解液导电能力增加。若将整个微弧氧化系统视为一个回路，则电解液和试样均可看作是电路中的 2 个负载，随着电导率的增大，电解液的电阻减小，电路中的电流增加，进而使试样表面的电压增加^[13]。在微弧氧化初期，较高的电压更容易使试样表面在较短的时间内发生击穿放电，

表 1 试样编号及电解液组成

Table 1 Specimen codes and composition of electrolyte solution

Specimen code	Composition of Li ₂ SO ₄ in electrolyte solutions/g·L ⁻¹
S-1	0
S-2	1.0
S-3	2.0
S-4	3.0
S-5	4.0

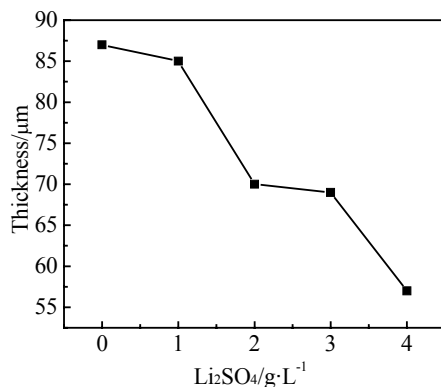


图 1 电解液中 Li₂SO₄ 加入量对氧化膜厚度的影响

Fig.1 Effects of content of Li₂SO₄ in the electrolyte on thickness of coatings

出现更多的击穿孔洞，且大电流放电时产生的热量多，使试样表面的氧化物容易熔融进而烧结形成致密陶瓷层。再者，由于电解液中的 Li⁺能降低氧化物熔体的粘度，因而在微弧氧化过程中，试样表面的氧化物熔体更容易流动和铺展，烧结后形成的陶瓷层表面孔洞尺寸小、数量增加，致密性增大。但放电电流过大时，则试样表面容易过早形成致密的氧化膜，进而使后续的击穿放电变得更加困难，试样表面产生的放电微弧数量逐渐减少，阻碍微弧氧化过程，导致最终获得的氧化膜厚度较小。

2.2 Li₂SO₄ 加入量对微弧氧化膜表面微观形貌的影响

图 2a~2e 分别为电解液中 Li₂SO₄ 加入量 0~4.0 g/L 时的 Ti6Al4V 合金表面微弧氧化膜形貌。通过对比可知，随着电解液中 Li₂SO₄ 量的增加，表面微观孔洞的数量增加，但尺寸明显减小，而且孔的分布更为均匀，表面涂层的致密性增加，这与前述微弧氧化膜厚度随电解液中 Li₂SO₄ 加入量的变化结果相一致。氧化膜表面主要是由孔洞、裂纹以及一些附着颗粒所组成。孔洞呈蜂窝状，大小不一，直径 5~30 μm，孔壁光滑，孔的边缘向内凹陷，并弥散分布在涂层的表面。表面多微孔的形貌特征取决于微弧氧化机制中微弧放电作用的本质^[14]。从图 2 中还可以发现，在微弧氧化膜表面以及孔的内部存在有一些大小不一的白色小颗粒（见图 2a~2d），这是由于微弧氧化过程中，在微弧放电区瞬间高温及压力的作用下，少量氧化物熔体喷射，但由于熔体温度较低，未能参与氧化物成膜烧结反应，仅附着于氧化膜表面，冷却后而形成孤立的颗粒。但图 2e 中却未发现类似现象。这是由于随着电解液中 Li₂SO₄ 量的增加，导电离子数增加，放电电流大，放电区的温度高，微弧氧化前期熔融喷出的氧化物在后续产生的放电高温作用下熔融，颗粒尺寸逐渐减小；当电解液中 Li₂SO₄ 加入量为 4.0 g/L 时，放电电流更大，放电区的温度更高，微弧氧化前期由于熔体喷射形成的、粘附在膜层表面的小颗粒在高温下完全被熔化，与所粘附膜层烧结成为一体（见图 2e），得到相对平整的氧化物膜层。由此可见，电解液中导电离子数量增加以及 Li⁺降低熔体粘度的作用，均有利于表面光滑、致密性高的微弧氧化膜的形成。由此可见，电解液中 Li₂SO₄ 加入可使试样表面持续放电产生温度更高的高温区，促进 TiO₂ 熔融；同时，Li⁺降低 TiO₂ 粘度，二者共同作用使得 TiO₂ 熔体在试样表面容易流动和铺展，使得氧化膜中孔的尺寸减小。但熔体粘度降低时，在电解液的激冷作用下，其凝固收缩也增大，致使氧化膜始终存在裂纹。

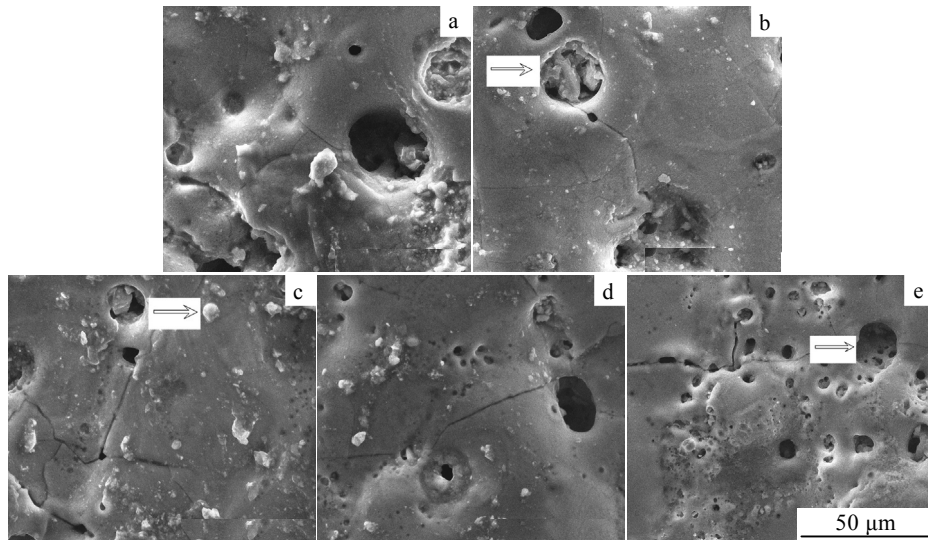


图 2 不同 Li_2SO_4 量的电解液中所获微弧氧化膜的 SEM 照片
 Fig.2 SEM images of coatings formed in different concentration of electrolyte Li_2SO_4 :
 (a) 0 g/L, (b) 1.0 g/L, (c) 2.0 g/L, (d) 3.0 g/L, and (e) 4.0 g/L

图 3 为 Li_2SO_4 加入量分别为 1.0, 4.0 g/L 时的 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜表面 AFM 形貌。由图 3 可以看出, 试样 S-2 表面测试选区中凹陷区面积接近测试选区面积的 1/2; 而试样 S-5 表面测试选区中凹陷区面积接近测试选区面积的 1/6。这一结果说明, 试样 S-2 表面膜层的凹陷区面积远大于试样 S-5 表面, 也就是说, 试样 S-5 表面膜层的平整度要优于试样 S-2 表面。为进一步定量分析试样 S-2 表面的形貌及粗糙程度, 采用原子力显微镜对其进行线扫描分析。

对该微区进行粗糙度分析, 结果列于表 2。由表 2 可知, Li_2SO_4 加入量分别为 1.0, 4.0 g/L 时, 微弧氧化试样表面粗糙度由 402 降至 238 nm, 氧化膜表面的颗粒减少, 颗粒尺寸增大。这是由于在微弧氧化后期, 试样 S-2、S-5 表面的放电火花相比较, S-5 明显大于 S-2, 数量少于 S-2, 而放电结束后所遗留的放电通道

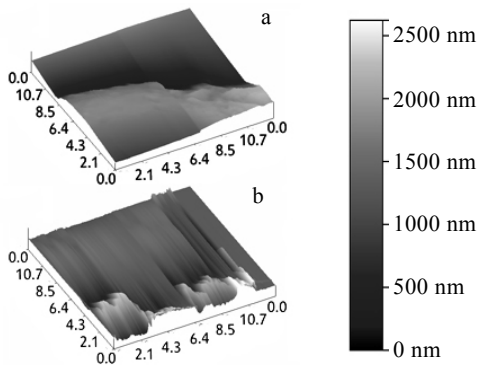


图 3 微弧氧化层的 AFM 形貌

Fig.3 AFM images of the MAO coatings: (a) S-2 and (b) S-5

表 2 微弧氧化层微区粗糙度结果

Table 2 Roughness analysis of MAO coatings by AFM			
Compositions of Li_2SO_4 in electrolyte solutions/g·L ⁻¹	Particles numbers	Diameter/ nm	Roughness/ nm
1.0	416	350	402
4.0	145	597	238

是微弧氧化膜生长的主要位置, S-5 反应过程中熔融物在较大孔洞中由于熔体涌出所形成的颗粒要大于 S-2 所形成的颗粒, 这是由于熔体粘度降低, 喷射出的尺寸较大, 熔体液滴与所依附微弧氧化膜逐步熔合形成外凸、光滑的表面。因此, 测试时其外部轮廓尺寸较大。而尺寸较小熔体液滴则与所依附微弧氧化膜逐步熔合并铺展, 熔体液滴消失, 形成平整、光滑的表面。因此, 微弧氧化膜层表面孤立的氧化陶瓷颗粒数量减少, 即在相同表面积的放电区域内, 试样 S-5 表面所形成的孤立的氧化陶瓷颗粒数目减少。

图 4 为电解液中 Li_2SO_4 加入量为 1.0 g/L 时所获得试样表面微弧氧化膜 AFM 形貌及线扫描分析。由图可见, 试样表面存在明显的裂纹, 其宽约 7 μm , 深约 1.7 μm , 这与扫描电镜所观察到的结果相一致。本试验中, 试样表面的所形成的氧化膜厚度为 57~87 μm , 而裂纹深度很小, 仅 1.7 μm , 说明氧化前期所形成的裂纹由于后续氧化过程产生的氧化物熔体充填进入裂纹中并与裂纹表面熔合, 导致早期产生的裂纹消失, 最终形成的裂纹深度很小。观察所发现的试样表面裂纹实质上是在微弧氧化的最后阶段由于氧化物熔体凝固收缩, 内应力增大所导致。

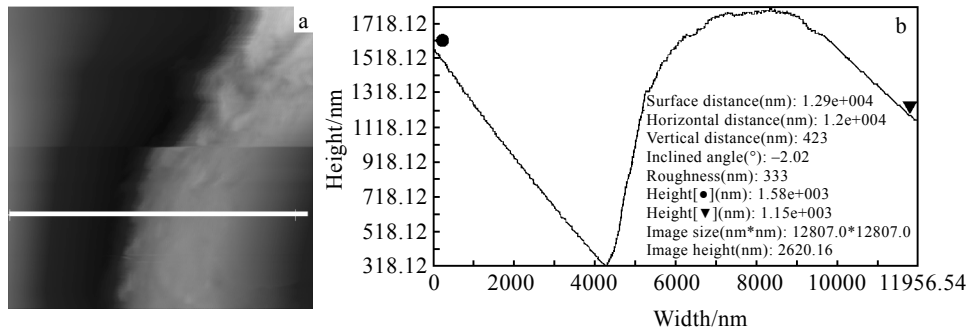


图 4 试样 S2 表面微弧氧化膜 AFM 形貌及线扫描分析

Fig.4 AFM images (a) and line scanning analysis (b) of coating on specimen S-2

2.3 Li₂SO₄ 加入量对微弧氧化膜相组成的影响

图 5 为不同 Li₂SO₄ 加入量的微弧氧化试样的 XRD 图谱。由图可见，所有试样表面的陶瓷膜主要由 Ti、锐钛矿相 TiO₂ 以及金红石相 TiO₂ 组成，其中 Ti 的衍射峰来自于基体，是由于 X 射线通过表面裂纹或通透的孔洞到达金属基体表面所致。对比可知，随着 Li₂SO₄ 加入量的增加，Ti 和锐钛矿相 TiO₂ 的含量逐渐减少，而金红石相 TiO₂ 的含量增加。XRD 图谱中来自基体的 Ti 峰的强度逐渐降低，结合 SEM 观察及厚度测量结果可知，这是由于试样表面陶瓷膜中裂纹或通透孔洞数量减少甚至消失，陶瓷膜致密性提高所致。

氧化膜的化学成分取决于电解液及基体材料的成分。TiO₂、锐钛矿相的生成与向金红石相的转变并非孤立，随微弧氧化反应的进行，两种行为同时发生。金红石相具有四方结构，熔点为 1870 °C，在各种温度和压力下稳定。高熔点金红石相的形成，为放电通道内瞬间的温度很高提供一个有力证据。电解液中加入 Li₂SO₄ 后，加入量越大，电解液温度越高，反应越剧烈，这说明在相同的冷却条件下，反应放出更多的热量，即试样表面的温度更高，有利于锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相 TiO₂ 的转变。因此，较多的 Li₂SO₄ 加入

到电解液中后，在膜层中得到更多的金红石相 TiO₂。

3 结 论

1) Ti6Al4V 合金微弧氧化过程中，电解液中 Li₂SO₄ 的加入对氧化膜厚度及致密性有较大影响，当加入量由 0 增加至 4.0 g/L 时，氧化膜的厚度由 87 下降至 57 μm，但致密性增加。

2) 在含 Li₂SO₄ 电解液中形成的氧化膜表面仍存在有蜂窝状孔洞，直径 5~30 μm 不等，孔的外壁光滑。

3) 随着电解液中 Li₂SO₄ 含量由 1.0 增加至 4.0 g/L，氧化膜表面陶瓷颗粒数目由 416 减少为 145，平均直径由 350 增大至 597 nm；氧化膜表面存在尺寸很小的裂纹，其宽约 7 μm，深约 1.7 μm。

4) 随着 Li₂SO₄ 加入量的增加，锐钛矿相 TiO₂ 的含量逐渐减少，金红石相 TiO₂ 的含量增加。

参考文献 References

[1] Wang Qingliang(王庆良), Ge Shirong(葛世荣). *Journal of China University of Mining & Technology*(中国矿业大学学报)[J], 2008, 37(4): 463

[2] Guo Baogang(郭宝刚), Liang Jun(梁 军), Tian Jun(田 军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 1897

[3] Yao Zhongping(姚忠平), Jiang Zhaohua(姜兆华), Hao Guodong(郝国栋) et al. *Materials Science & Technology*(材料科学与工艺)[J], 2008, 16(1): 23

[4] Li Jianxue(李健学), Zhang Yumei(张玉梅), Wu Guofeng(吴国锋) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 495

[5] Liu Yuangang(刘元刚), Zhang Wei(张 巍), Gao Jin(高 瑾) et al. *Journal of University of Science and Technology Beijing* (北京科技大学学报)[J], 2005, 27(2): 213

[6] Zhang Yu(张 宇), Yan Sanping(闫康平), Wang Wei(王 伟)

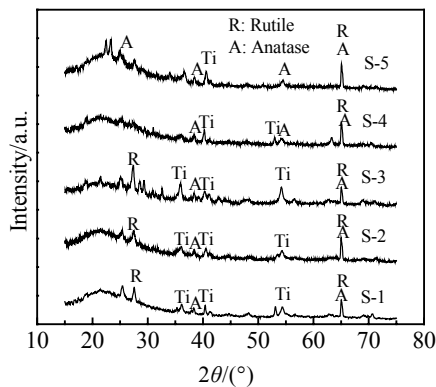


图 5 Ti6Al4V 合金表面微弧氧化膜的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of MAO coatings formed on the surface

- et al. Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2008, 30(2): 1
- [7] Wang Y M, Jiang B L, Guo L X *et al. Applied Surface Science* [J], 2006, (252): 2989
- [8] Wang Y M, Jiang B L, Lei T Q *et al. Applied Surface Science* [J], 2005, (246): 214
- [9] Wang Yamin(王亚明), Jiang Bailing(蒋百灵), Lei Tingquan(雷廷权) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2003, 18(6): 1325
- [10] Xue Wenbin, Wang Chao, Chen Ruyi *et al. Materials Letters* [J], 2002(52): 435
- [11] Yang Chen(杨 陈), Fan Huiqing(樊慧庆), Jiao Gangcheng(焦岗成) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S1): 928
- [12] ShenJianian(沈嘉年), Song Jiangjiang(宋江江), Ma Hanbin(马寒冰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(10): 1076
- [13] LuoHaihe(骆海贺), Cai Qizhou(蔡启舟), Wei Bokang(魏伯康) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(6): 1082
- [14] Wang Yamim(王亚明), Lei Tingquan(雷廷权), Jiang Bailing(蒋百灵) *et al. Materials Science & Technology*(材料科学与工程)[J], 2003, 11(3): 244

Effects of Li_2SO_4 Content in the Electrolyte on Characteristics of Coating on Ti6Al4V by Micro-Arc Oxidation

Zhang Yaping¹, Liu Xiangdong¹, Lü Kai¹, Wu Di¹, Nan Hai²

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The oxide coatings were obtained on Ti6Al4V alloy in Na_2SiO_3 electrolyte system containing Li_2SO_4 by micro-arc oxidation (MAO). The thickness of coatings was measured and their surface micromorphology and roughness were analyzed by SEM and AFM, respectively. The results show that the thickness of coatings decreases from 87 μm to 57 μm and the roughness also decrease with the increasing of Li_2SO_4 content from 0 to 4.0 g/L in the electrolyte. Meantime, the diameter of cellular microholes on the surface of coatings decreases from 30 μm to 5 μm and the wall of microholes becomes smoother. The number of individual particles by melt spraying reduces from 416 to 145 but the average particle diameter increases from 350 nm to 597 nm. It is found by X-ray diffraction that the amount of rutile TiO_2 in the coatings is increased and that of anatase TiO_2 is reduced gradually with increasing of Li_2SO_4 content in the electrolyte.

Key words: Ti6Al4V; micro-arc oxidation; Li_2SO_4 ; electrolyte; oxide coating characteristic

Corresponding author: Zhang Yaping, Candidate for Ph. D., Associate Professor, College of Material Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6577287, E-mail: zyp_nmg@yahoo.com.cn