

阴极电压脉冲占空比对钛合金 微弧氧化膜特性的影响

唐元广¹⁾ 吴汉华^{1)†} 常 鸿¹⁾ 陈根余¹⁾ 桑 勇¹⁾ 白亦真²⁾

1) 吉林大学物理学院, 长春 130021)

2) 大连理工大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2008 年 7 月 22 日收到, 2008 年 12 月 3 日收到修改稿)

利用自制多功能微弧氧化电源, 在保持双极性电压脉冲幅度不变的条件下, 研究了阴极电压脉冲占空比(d_c)对钛合金微弧氧化膜特性的影响. 结果表明, 阴、阳极的峰值电流随处理时间的变化分为几个不同阶段, 各阶段的开始和结束时间与 d_c 密切相关. 氧化膜主要由金红石和锐钛矿相 TiO_2 组成, 金红石相 TiO_2 的相对含量在 $d_c = 50\%$ 附近随 d_c 的增加而迅速增加. 氧化膜的厚度、形貌及显微硬度也随 d_c 的增加变化较大, 当 $d_c = 50\%$ 时, 制备的氧化膜显微硬度最低(4.96 GPa), 而 $d_c = 70\%$ 制备的氧化膜显微硬度最高(6.1 GPa). 综合来看, 当 $65\% \leq d_c \leq 80\%$ 时制备的钛合金 MAO 膜的成膜速率和品质较高.

关键词: 微弧氧化, 钛合金, 占空比

PACC: 6150J, 8115N, 8160

1. 引 言

钛及其合金具有比强度高、抗断裂、耐疲劳等优良特性, 因此在航空、航天和现代医疗等尖端科学技术领域正发挥着越来越重要的作用. 但该材料耐磨损、耐腐蚀和耐高温的性能较差, 使其应用范围受到限制. 在目前多种改善该材料表面特性的处理技术中, 由于微弧氧化(MAO)技术工艺和操作较为简易, 且能够在被处理材料表面原位生长氧化膜, 膜层与基底结合紧密、牢固, 可以显著提高被处理材料的耐磨损、耐腐蚀和耐高温等性能, 因而受到国内外相关领域工作者的高度关注^[1-5]. 但 MAO 膜的特性受处理液成分、浓度、和温度以及处理过程中电学参数和作用时间等多种因素的影响, 因此, 只有合理配置 MAO 过程中的多种参数, 才能生成品质较高的氧化膜. 目前, 有关电学参数对钛合金 MAO 膜特性影响的研究已有报道, 但普遍是关于阳极脉冲电压、频率和占空比对 MAO 膜特性影响的研究^[2, 4-7], 而有关阴极电压脉冲参数对 MAO 膜特性影响的研究尚未见报道. 但从我们有关实验情况来看, 阴极电压脉

冲参数对钛合金的 MAO 膜特性起着十分重要的作用, 因此, 本文在保持其他参数不变的情况下, 仔细研究了阴极电压脉冲占空比(d_c)对钛合金 MAO 膜的生长速率、相组成、微观形貌及显微硬度的影响, 并分析了其特定的生长机理.

2. 实验方法

将 TC4 合金加工成 $20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的矩形薄片, 经打磨、除油、去离子水清洗、烘干处理. 试样作阳极浸在 10 g/L 硅酸钠和 10 g/L 磷酸钠的混合处理液中, 不锈钢容器作阴极, 采用水冷方式使处理液的温度保持在 $20\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间. 利用自制 30 kW 的多功能 MAO 电源进行恒压供电. 微机通过 USB 口对电源进行调控, MAO 过程中阴、阳极电压和电流的峰值由电源内部的数据采集系统进行实时采样, 采样率为 10 次/s . 其中阴、阳极电流的采样精度 $\pm 1 \text{ mA}$. 电源工作时输出波形示意图如图 1 所示.

图中 t_c^{on} , t_a^{on} 分别为阴、阳极电压脉冲的高电平保持时间, t_c^{off} , t_a^{off} 分别为阴、阳极电压脉冲的低电平保持时间. 阴、阳极电压脉冲的占空比 $d_{c,a}$ 和频率

† 通讯联系人.

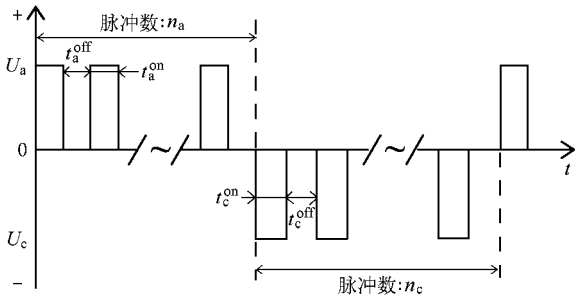


图1 MAO电源输出双极性脉冲波形

$f_{c,a}$ 分别由(1)式和(2)式确定:

$$d_{c,a} = \frac{t_{c,a}^{\text{on}}}{t_{c,a}^{\text{on}} + t_{c,a}^{\text{off}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$f_{c,a} = \frac{1}{t_{c,a}^{\text{on}} + t_{c,a}^{\text{off}}} \quad (2)$$

表1 d_c 与 t_c^{on} , t_c^{off} 的对应关系

$d_c / \%$	0	10	20	30	40	45	48	50	55	60	65	70	80	90	100
$t_c^{\text{on}} / \text{ms}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45	0.48	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7	0.8	0.9	1
$t_c^{\text{off}} / \text{ms}$	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.55	0.52	0.5	0.45	0.4	0.35	0.3	0.2	0.1	0

3. 实验结果及分析

3.1. 电流的变化规律

图2给出了MAO处理过程中阳极峰值电流 I_{ap} 随处理时间 t 的变化规律. 从图2中可以看出, 当 $d_c < 50\%$ 时, I_{ap} 的变化分为2个不同阶段; 当 $d_c \geq 50\%$ 时, I_{ap} 的变化分为6个不同阶段. 对于不同 d_c 的处理过程, 在第1阶段, I_{ap} 都随 t 的增加迅速减小, 而在第2阶段, I_{ap} 一直保持较低的数值. 当 $d_c \geq$

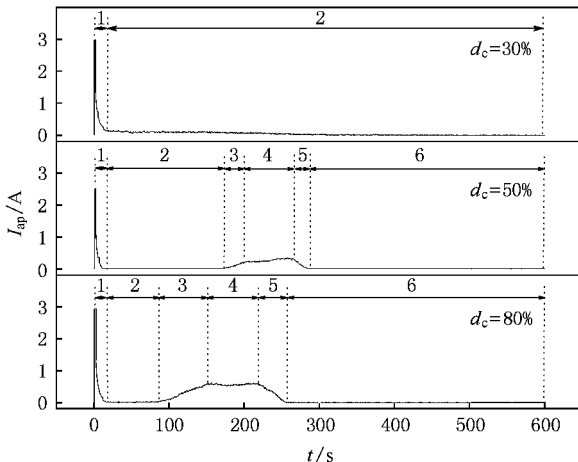


图2 阳极峰值电流随处理时间的变化

根据实验优化, 设定阴、阳极峰值电压为 $U_c = 150 \text{ V}$ 和 $U_a = 475 \text{ V}$, $f_{c,a} = 1000 \text{ Hz}$, $d_a = 100\%$ ($t_a^{\text{on}} = 1 \text{ ms}$, $t_a^{\text{off}} = 0 \text{ ms}$), 阴、阳极电压脉冲个数均为1, 处理时间 $t = 10 \text{ min}$. 制备表1所示的 $d_c = 0\% \sim 100\%$ 的样品共15块. 用TT240型数字式涂层测厚仪确定氧化膜的厚度(每个样品测定10个不同位置的膜厚取平均). 用德国BRUKER D8 DISCOVER型X射线衍射仪测定氧化膜相组成(XRD, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线, 电压为 40 kV , 电流 20 mA). 用日本电子JSM-6480LV型扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜的表面和截面形貌. 用安通帕MHT-4型微硬度测试仪测量氧化膜硬度(将样品氧化膜打薄至 $10 \mu\text{m}$, 每个样品测量10个不同位置取平均, 峰值载荷 100 g , 保持时间 10 s , 载荷速度 10 g/s).

50%时, I_{ap} 在第3阶段随 t 的增加出现明显的上升趋势, 随后基本保持不变; 在第5阶段, I_{ap} 随 t 的增加出现明显的下降趋势, 随后基本保持不变. 从图中还可以看出, 随着 d_c 的增加, I_{ap} 在第3和第5阶段的持续时间及其在第4阶段的平均值逐渐增加, 且第3—5阶段变化趋势的起始时间也逐渐提前.

图3给出了MAO过程中阴极峰值电流 I_{cp} 随 t 的变化规律. 从图3中可以看出, I_{cp} 随 t 的变化也分为几个不同阶段, 并与 I_{ap} 的变化趋势基本相同. 比较图2和图3还可以看出, I_{cp} 的曲线上存在很多“毛刺”(这是由于MAO过程中 I_{cp} 一直处于小幅波动状

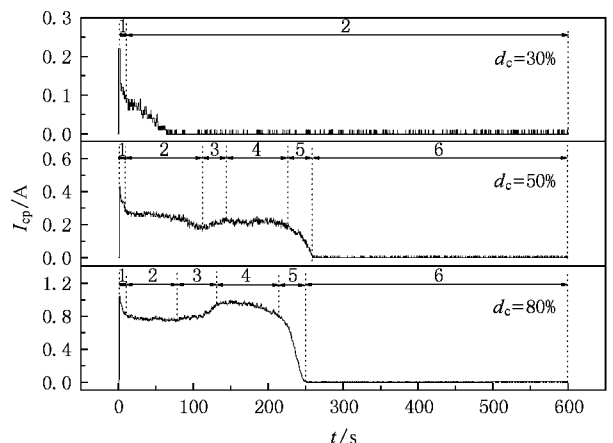


图3 阴极峰值电流随处理时间的变化

态所致^[4]). 这些“毛刺”在 I_{cp} 的第 5, 6 阶段逐渐变小.

3.2. 膜厚的变化规律

图 4 给出钛合金 MAO 膜厚度随 d_c 的变化规律. 从图 4 中可以看出, 当 $d_c < 45\%$ 时, 膜厚随 d_c 的增加而小幅增加; 当 $45\% \leq d_c \leq 50\%$ 时, 膜厚随 d_c 增加而快速增加, 存在明显的突变现象; 当 $d_c > 50\%$ 时, 膜厚随 d_c 的增加几乎线性增长, 但增长率比 $d_c < 45\%$ 时高.

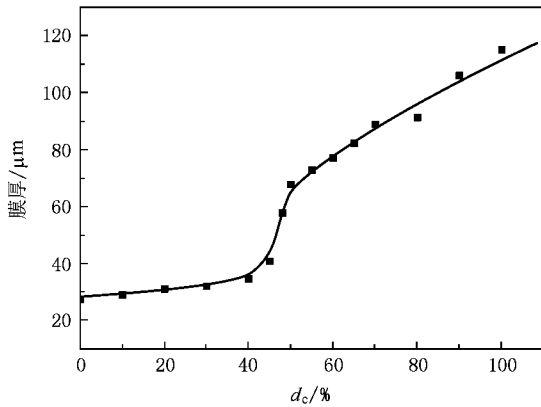


图 4 膜厚随 d_c 的变化

Yerokhin 等^[8]认为, 对于双极性脉冲电源, 在 U_c 作用周期内, 样品表面将析出氢气, 并在氧化膜和液体界面间形成气体层. 该气体层将在下一个 U_a 作用周期内对气体电离起到促进作用. 文献 [9, 10] 认为, 在 MAO 处理过程中, 处于 U_c 作用周期内的样品也可能发生放电现象. Hickling 等人^[11]的实验证实, 表面生成一定厚度氧化膜的样品在 $U_c = 100\text{--}300\text{ V}$ 时存在阴极微弧放电现象. 其放电类似 Wagner 等提出的介质势垒放电模型^[12]. 利用在 U_c 作用周期内的微弧放电效应, 可生成类 MAO 膜, 该技术已在阴极微弧沉积 (CMAED)^[13]中得到应用.

在 U_c 作用周期内, 当样品表面和处理液界面间 (介质层) 的电压降达到其临界电击穿电压时, 将产生阴极微弧放电. 由于 MAO 通电回路中存在电容和电阻效应, 因此, 当 U_c 较低且 $d_c < 45\%$ 时, U_c 作用周期内介质层上的电压降不易达到其临界电击穿电压. 这时, U_c 的主要作用是给 U_a 作用周期提供便于产生阳极微弧放电的气体介质层, 从而产生图 4 中氧化膜厚度随 d_c 缓慢增加的现象. 当 $d_c > 45\%$ 时, t_c^{on} 的增长容易在 U_c 作用周期内使介质层上的电压降达到其临界电击穿电压^[8], 产生阴极微弧放

电, 从而使氧化膜层中较薄弱的部位击穿. 由于强电场的作用, OH^- 离子远离氧化膜表面, 被击穿处无法得到有效修补而形成放电微孔, 使得该部位的耐压值降低^[14]. 当下一个 U_a 作用周期到来时, 阳极微弧放电将首先在这些部位产生, 形成更大的微弧放电. 由于放电微区的高温 (10^4 K) 作用^[15], 熔融的基底和氧化物进入放电微孔, 与处理液中的离子在热化学、电化学和等离子体化学的共同作用下更容易形成新的氧化膜. 此反应在不同部位不断交替进行, 因此, 当 $d_c > 45\%$ 时的 MAO 膜厚度迅速增加, 出现图 4 中的突变点. 当 d_c 继续增加时, U_c 作用周期内介质层上的电压降更大, 导致膜表面形成更大的阴极微弧放电微孔, 使得 U_a 作用周期内更易于形成氧化膜, 因此, $d_c > 50\%$ 时的成膜速率比 $d_c < 45\%$ 时的成膜速率高.

3.3. 氧化膜的相组成

图 5 给出了不同 d_c 制备氧化膜表面的 XRD 谱. 从图 5 中可以看出, 氧化膜主要由锐钛矿和金

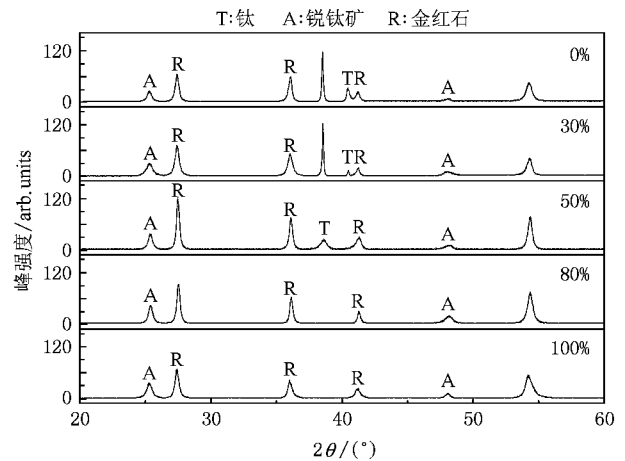


图 5 不同 d_c 制备氧化膜的 XRD 谱

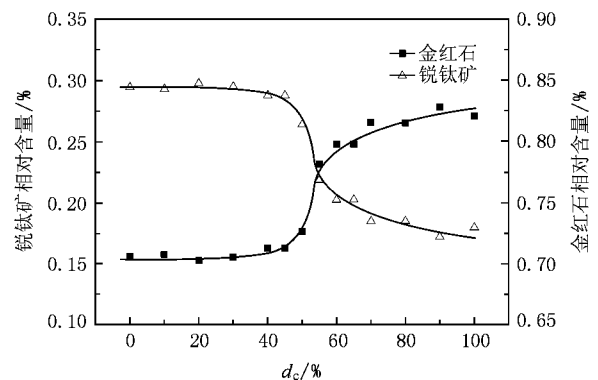


图 6 不同 d_c 制备氧化膜相组成的相对含量

红石相 TiO_2 组成,而钛的衍射峰来自基底并在 $d_c \geq 80\%$ 时消失.对不同衍射峰进行面积积分求和,可得氧化膜内层中金红石和锐钛矿相 TiO_2 的相对含量^[14](如图 6 所示).图 6 中可以看出,随着 d_c 的增加,金红石的相对含量由 73% 增加到 84.5%,锐钛矿的含量由 27% 减少到 15.5%,并在 $d_c = 50\%$ 附近产生突变.

金红石和锐钛矿相都属于 TiO_2 的同构异形体,锐钛矿相 TiO_2 向金红石相 TiO_2 转变的温度约为

$610\text{ }^\circ\text{C}$.当 $d_c > 45\%$ 时, U_c 作用周期内产生的阴极微弧放电有利于 U_a 作用周期内产生更大的微弧放电,导致放电微区产生的瞬间高温、高压作用更有利于金红石相 TiO_2 的形成^[16],从而在 $d_c = 50\%$ 附近产生了相含量的突变点.

3.4. 氧化膜的微观形貌

图 7 给出了不同 d_c 制备氧化膜的表面和截面形貌.从图 7(a)~(d) 的表面形貌可以看出,当 $d_c <$

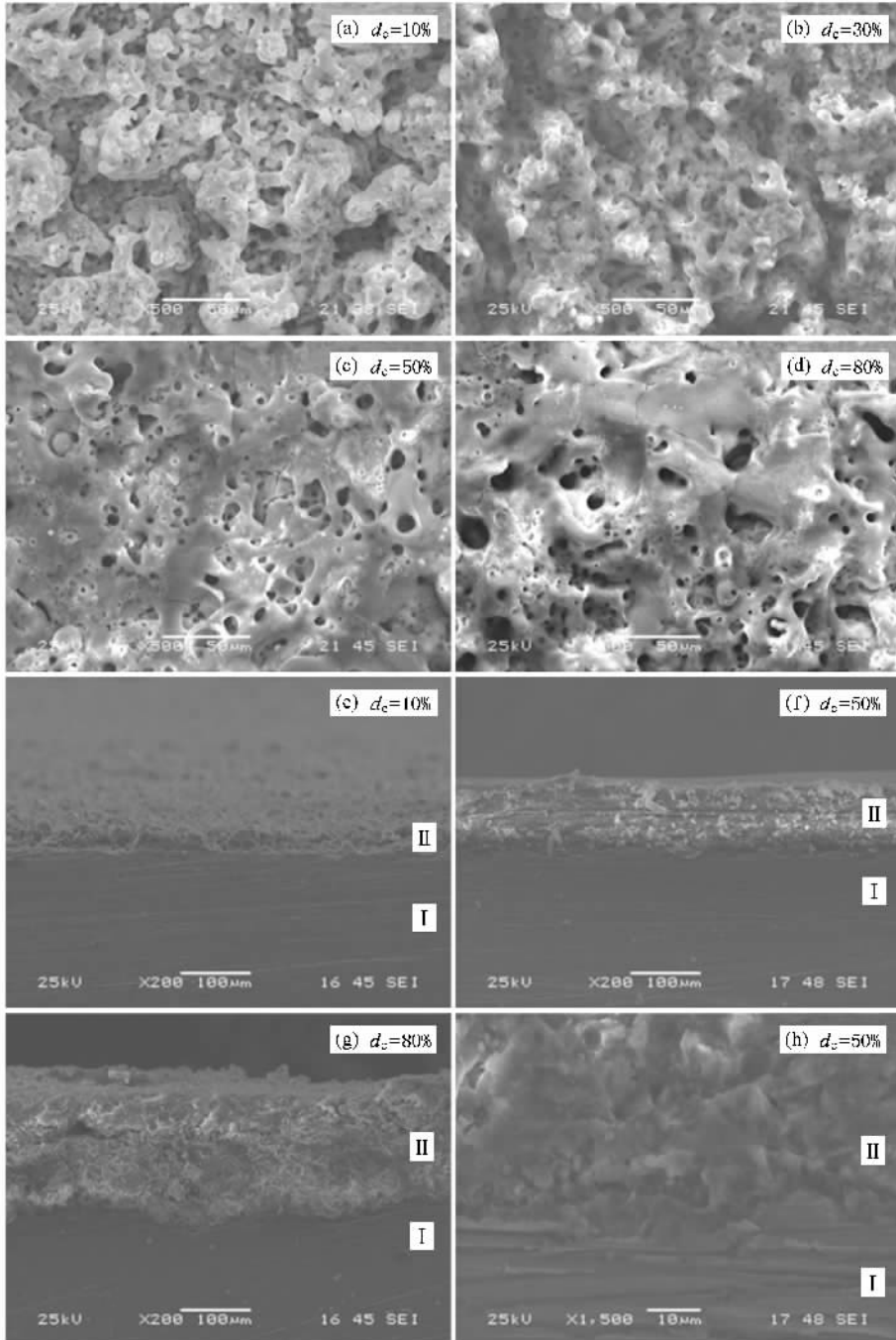


图 7 不同 d_c 制备氧化膜的表面和截面形貌 I 基底 ;II 氧化膜

50%时,膜表面由大量孔径小于 $5\ \mu\text{m}$ 的微孔组成,膜面粗糙且疏松.当 $d_c \geq 50\%$ 时,氧化膜的粗糙度及微孔数量降低,平均微孔孔径为 $10\ \mu\text{m}$,表面相对平整.从图7(e)–(h)的截面形貌可以看出,当 $d_c < 50\%$ 时,氧化膜内部存在大量孔隙,与基底的结合程度不高;当 $d_c \geq 50\%$ 时,膜厚度增加且与基底相互交错,交错程度随 d_c 的增加而增加.从图7(f)的局部放大照片(图7(h))中还可以看出,高 d_c 制备的氧化膜与基底结合度较高,但存在较多的孔隙.

当 $d_c \geq 50\%$ 时, U_c 作用周期内产生的放电微孔有利于 U_a 作用周期内产生更大的微弧放电,它一方面导致微孔及其周围的氧化物在高温、高压作用下熔融、喷出,并在样品表面遇处理液急冷而沉积在放电微孔周围,不同部位交替进行,从而出现比较平整的样品表面.另一方面导致处理液中的 OH^- 离子在强电场作用下进入放电通道与熔融的基底反应,生成新的氧化膜,由于这部分氧化膜是向基底方向生长的,并在不同部位反复进行^[31],因此,当 $d_c > 50\%$ 时,膜层与基底之间交错程度较高.

3.5. 氧化膜的显微硬度

图8给出了不同 d_c 制备氧化膜的显微硬度.从图8中可以看出,氧化膜的显微硬度随 d_c 的变化分四个不同的阶段.当 $d_c < 40\%$ 时,氧化膜的显微硬度基本不变;当 $40\% \leq d_c \leq 50\%$ 时,显微硬度随 d_c 的增加迅速下降并在 $d_c = 50\%$ 达到最低值(4.96 GPa);当 $50\% < d_c \leq 70\%$ 时,显微硬度随 d_c 的增加又快速增加并在 $d_c = 70\%$ 达到最大值(6.1 GPa);当 $d_c > 70\%$ 时,显微硬度随 d_c 的增加又缓慢下降.

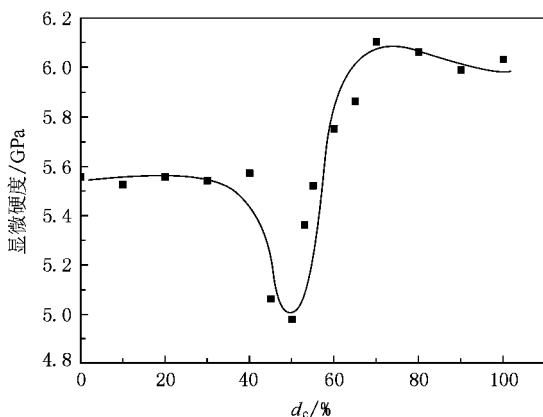


图8 氧化膜的显微硬度随 d_c 的变化规律

影响钛合金 MAO 膜显微硬度的主要因素为膜层中的孔隙度和金红石相 TiO_2 的相对含量^[7].从图6和图7中可以看出,当 $d_c < 40\%$ 时,膜层中的孔隙度和金红石相 TiO_2 的相对含量均未发生明显变化,因此,氧化膜的显微硬度基本不变;当 $40\% \leq d_c \leq 50\%$ 时,膜层中虽然金红石相 TiO_2 的相对含量变化较小,但孔隙度却有所增加,因此,出现膜层的显微硬度随 d_c 的增加迅速下降现象;当 $50\% < d_c \leq 70\%$ 时,膜层中金红石相 TiO_2 的相对含量随 d_c 增加较快,并在 $d_c = 70\%$ 时达到最大值,而此时膜层的孔隙度变化较小,因此 $d_c = 70\%$ 制备的氧化膜显微硬度最高;当 $d_c > 70\%$ 时,膜层中金红石相 TiO_2 的相对含量随 d_c 增长较慢,但孔隙度增加较快,因此氧化膜的显微硬度随 d_c 的增长缓慢下降.

4. 结 论

本文利用自制的多功能 MAO 电源,在保持双极性电压脉冲幅度不变的条件下,研究了阴极电压脉冲占空比 d_c 对钛合金 MAO 膜特性的影响,通过实验可以得出如下结论:

1. 阴、阳极的峰值电流随处理时间的变化分为几个不同阶段,各阶段的开始、结束时间随 d_c 的增加而逐渐提前.
2. 膜厚随 d_c 的变化分为3个不同阶段,并在 $d_c = 50\%$ 附近随 d_c 的增加迅速增加.
3. 氧化膜主要由金红石和锐钛矿相 TiO_2 组成,金红石相 TiO_2 的相对含量在 $d_c = 50\%$ 附近随 d_c 的增加而迅速增加.
4. 氧化膜的表面和截面形貌随 d_c 的变化较大.高 d_c 制备的氧化膜表面比较平整,与基底结合程度较高;反之,低 d_c 制备的氧化膜表面比较粗糙,与基底结合程度较低.
5. 氧化膜的显微硬度随 d_c 的变化分为4个不同阶段. $d_c = 50\%$ 制备的氧化膜显微硬度最低(4.96 GPa),而 $d_c = 70\%$ 制备的氧化膜显微硬度最高(6.1 GPa).
6. 通过合理配置 d_c 可以更快制备品质较高的钛合金 MAO 膜.在本文其他条件不变的情况下,当 $65\% \leq d_c \leq 80\%$ 时制备的钛合金 MAO 膜的成膜速率和品质较高(制备时间 $\leq 6\ \text{min}$,膜厚 $\geq 81.2\ \mu\text{m}$,金红石相 TiO_2 的相对含量 $\geq 83.7\%$,显微硬度 $\geq 5.9\ \text{GPa}$).

- [1] Yerokhin A L , Nie X , Leyland A *et al* 1999 *Surf. Coat. Tech.* **122** 73
- [2] Wu H H , Wang J B , Long B Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5743 (in Chinese) [吴汉华、汪剑波、龙北玉等 2005 物理学报 **54** 5743]
- [3] Xue W B , Deng Z W , Zhang T H *et al* 1999 *Rare. Metal. Mat. Eng.* **28** 353 (in Chinese) [薛文斌、邓志威、张通和等 1999 稀有金属材料与工程 **28** 353]
- [4] Wu H H , Long B H , Long B Y *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6537 (in Chinese) [吴汉华、龙北红、龙北玉等 2007 物理学报 **56** 6537]
- [5] Wang J B , Wu H H , Li Q J *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 2598
- [6] Wang Y M , Jia D C , Guo L X *et al* 2005 *Mater. Chem. Phys.* **90** 128
- [7] Wu H H , Long B H , Lu X Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1697 (in Chinese) [吴汉华、龙北红、吕宪义等 2005 物理学报 **54** 1697]
- [8] Yerokhin L , Snizhko L O , Gurevina N L *et al* 2003 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** 2110
- [9] Apelfeld A V , Lyudin V B , Dun O N *et al* 2000 *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **64** 759
- [10] Markov G A , Belevantsev V I , Terleeva O P *et al* 1992 *Vestnik MGTU. Ser. Mashinostroenie* 34
- [11] Hickling A , Ingram M D 1964 *Trans. Faraday Soc.* **60** (496 , part 4) 783
- [12] Wagner H E , Brandenburg R , Kozlov K V *et al* 2003 *Vacuum* **71** 417
- [13] Pang X , Zhitomirsky I , Niewczas M 2005 *Surf. Coat. Tech.* **195** 138
- [14] Wu H H , Lu X Y , Long B H *et al* 2005 *Materials Letters* **59** 370
- [15] Wang L S , Pan C X , Cai Q Z *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5341 (in Chinese) [王立世、潘春旭、蔡启舟等 2007 物理学报 **56** 5341]
- [16] Wang J B , Wu H H , Jin Z S *et al* 2006 *J. Inorg. Mater.* **21** 731 (in Chinese) [汪剑波、吴汉华、金曾孙等 2006 无机材料学报 **21** 731]

Effects of cathodic voltage pulse duty cycle on characteristics of microarc oxidation coatings of titanium alloy

Tang Yuan-Guang¹⁾ Wu Han-Hua^{1)†} Chang Hong¹⁾ Chen Gen-Yu¹⁾ Sang Yong¹⁾ Bai Yi-Zhen²⁾

¹ *College of Physics , Jilin University , Changchun 130021 , China*

² *State Key Laboratory of Materials Modification by laser , Ion and Electron Beams , Department of Physics , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China*

(Received 22 July 2008 ; revised manuscript received 3 December 2008)

Abstract

Under the condition of keeping the bipolar pulse voltage constant , the effect of cathodic pulse voltage duty cycle (d_c) on characteristics of microarc oxidation coatings of titanium alloy have been studied by using a multifunction microarc oxidation power supply . Experimental results show that the variations of cathodic and anodic currents with treatment time show obviously several stages , and the beginning and ending time of various stages are closely related to d_c . The coating consists mainly of rutile and anatase phases , and there is a sudden change in the rutile phase content at $d_c = 50\%$. The thickness , morphology and microhardness of the coating strongly depend on d_c change . The microhardness values of the coatings prepared at $d_c = 50\%$ and $d_c = 70\%$ are the minimum (4.96 GPa) and the highest (6.1 GPa) , respectively . In general , the MAO coatings prepared in the range of $65\% \leq d_c \leq 80\%$ have higher growth rate and quality .

Keywords : microarc oxidation , titanium alloy , duty cycle

PACC : 6150J , 8115N , 8160

† Corresponding author.