

钛表面阴极微弧沉积氧化铝涂层的 组织结构及其性能研究

金 乾, 薛文斌, 李夕金, 朱庆振, 吴晓玲

(北京师范大学 核科学与技术学院射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要: 以 $Al(NO_3)_3$ 乙醇溶液为电解液, 利用阴极微弧电沉积技术在纯钛表面制备了较厚的氧化铝涂层。分析了涂层的形貌、成分和相组成, 测试了涂层的抗高温氧化、电化学腐蚀及抗热震性能, 并探讨了阴极微弧沉积氧化铝涂层的机理。涂层由 $\gamma-Al_2O_3$ 和少量的 $\alpha-Al_2O_3$ 组成。涂层中含有少量的钛元素, 表明涂层/钛界面附近的钛基体在微弧放电作用下也参与氧化铝涂层的沉积和烧结过程。涂层经过 100 次 (700 °C 水淬) 热循环后仍与钛基体结合良好。700 °C 恒温氧化结果表明, 具有氧化铝涂层的钛氧化速率降低了 4 倍。

关键词: 阴极微弧沉积; 钛; 氧化铝涂层; 性能

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)03-0061-05

钛及其合金被广泛应用于造船、医药、航天航空等领域, 但在高温环境下较差的抗氧化能力以及还原性氛围下较低的抗腐蚀能力限制了它的应用^[1~4]。表面处理能提高钛的抗高温氧化以及抗腐蚀性能。常见的表面处理技术有物理气相沉积^[5,6]、离子注入^[7,8]等, 但处理效率低、使用条件苛刻等因素限制了这些技术的应用。

微弧氧化是一项在 Al、Mg、Ti 等金属表面原位生长氧化物陶瓷膜的新技术^[9,10], 氧化过程中金属基体为阳极。但是钛及其合金微弧氧化膜主要由 TiO_2 或 Al_2TiO_5 等相组成^[11], 而氧在 TiO_2 和 Al_2TiO_5 中的扩散速率相当大, TiO_2 或 Al_2TiO_5 相不能有效阻挡氧的高温扩散, 因此微弧氧化表面处理并不能大幅度提高钛的抗高温氧化能力。由于氧在 Al_2O_3 中扩散系数非常低, 如果钛及其合金表面有一层氧化铝保护膜就可以很好地阻止氧的扩散, 但利用微弧氧化技术并不能在钛表面生成纯的氧化铝膜。

阴极微弧沉积技术以金属基体作为阴极, 在一

定电压下金属基体表面的预制膜或气膜发生击穿放电产生微弧, 利用微弧的能量把阴极沉积物烧结成陶瓷层。该技术不受基体金属的限制, 沉积物质来源于电解液, 通过调节电参数和电解液成分即可改变陶瓷层的组成。何业东、杨晓战^[12,13]利用阴极微弧沉积技术在 Fe25Cr5Al 合金表面制备了 ZrO_2 - Y_2O_3 陶瓷层, 但需在基体表面预制一层阻挡膜, 存在工艺繁琐以及界面结合强度低等问题。憨勇、李新梅等^[14,15]研究了电参数及电解液组成对阴极微弧沉积氧化铝涂层的影响, 但对涂层的性能分析较少, 另外在涂层制备过程中也使用了预制膜。

本研究利用阴极微弧沉积技术, 不需制备预制阻挡层, 在钛表面成功制备出氧化铝涂层, 研究了涂层的形貌、相组成并重点分析了涂层的抗高温氧化、电化学腐蚀和热震性能, 探讨了阴极微弧沉积机理。

1 实验材料和方法

实验选用 30 mm × 15 mm × 1 mm 的 TA2 钛合金板材作为原料, 表面逐级打磨至 800# 水砂纸, 经去离子水清洗并吹干后备用。采用 30 kW 脉冲电源进行阴极微弧电沉积, 脉冲频率为 50 Hz, 钛片和不锈钢电解槽分别作为阴极和阳极, 电解液为 0.4 mol/L $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 乙醇溶液, 实验过程中电解液温度保持在 60 °C 以下。沉积时间为 1 h, 沉积电压 400V。沉积完成后, 样品表面经去离子水冲洗并吹干。

收稿日期: 2008-09-22 修订日期: 2008-12-09

基金项目: 北京市教育委员会凝聚态物理共建项目 (No. XK100270454); 北京市科技新星计划 (9558102500); 教育部留学回国人员科研启动基金和北京市留学人员科技活动项目资助

作者简介: 金乾 (1983—), 男, 硕士研究生

通讯作者: 薛文斌 (1968—), 男, 博士, 教授, (E-mail) xuwb@bnu.edu.cn

用 DWH-A 型涡流无损测厚仪测得涂层平均厚度为 $80\ \mu\text{m}$, 采用 Hitachi S4800 扫描电镜 (SEM) 和电子能谱 (EDS) 观察样品的表面和截面形貌, 并分析膜层的成分。采用 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层相组成。进行 100 次的热震实验, 每次实验样品被加热到 $700\ ^\circ\text{C}$, 保温 5 min 后迅速抛入水中淬火, 利用光学显微镜观察样品表面可能产生的最长裂纹长度以及涂层剥落情况。对涂层样品和基体进行 $700\ ^\circ\text{C}$ 的高温氧化对比实验, 利用精度为 $10^{-4}\ \text{g}$ 的电子天平测出样品随时间变化的增重曲线。用动电位扫描方法测定样品和基体的极化曲线, 所用仪器为 CS300UA 电化学工作站。采用三电极测量体系, 以饱和甘汞电极 (SCE) 作参考电极, Pt 电极作辅助电极, 工作电极为基体及涂层试样, 腐蚀介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。样品

与溶液接触面积为 $1\ \text{cm}^2$, 扫描速率为 $1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 实验结果

2.1 涂层的表面形貌和截面组织

图 1 为阴极微弧沉积涂层的表面形貌。涂层表面呈粗糙多孔状, 表面有明显的熔融烧结痕迹, 残留的孔洞为阴极微弧放电通道, 孔洞周围有许多烧结颗粒, 阴极微弧沉积涂层的表面形貌类似于微弧氧化后的表面形貌^[4-11]。然而相对于微弧氧化, 阴极微弧沉积涂层的表面孔洞较少, 而且从图 1b 可以看出, 大量的表面烧结颗粒主要来源于沉积过程。因此阴极微弧沉积涂层与微弧氧化膜的制备具有不同的机理, 前者来自于溶液中沉积物的烧结, 而后者主要来源于基体本身的氧化。

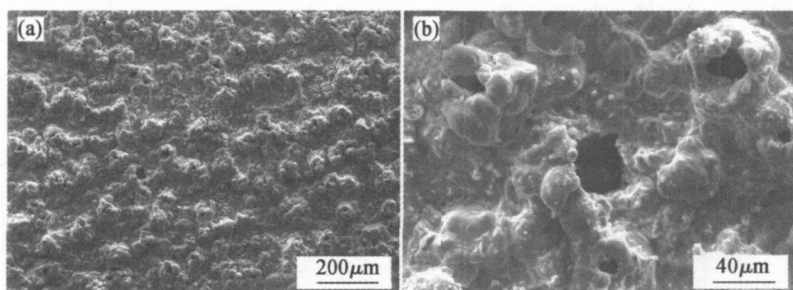


图 1 钛表面阴极微弧沉积涂层的表面形貌, 其中 (b) 为 (a) 的放大图

Fig. 1 Surface morphology of cathodic microarc coating on titanium, (b) is a magnified image of (a)

图 2 为阴极微弧沉积涂层的截面组织以及涂层/钛界面处的元素分布。如图 2a 所示, 膜层厚度约为 $80\ \mu\text{m}$, 由致密层和疏松层组成, 其中致密层约为 $15\ \mu\text{m}$, 且与基体结合良好。图 2b 中, 涂层/钛界面附近的基体里显示 Al 元素的存在, 而在界面附近的涂层中也检测到 Ti 元素。表 1 为图 2a 中 A, B, C 三点的电子能谱分析结果, 其中 A, B, C 位置分别对应于钛基体、致密层和疏松层。表 1 中 A 点成分表

明, 在涂层/钛界面附近, 电解液中少量的 Al 和 O 进入了基体; 另一方面, 由表 1 中 B, C 点可知, 涂层主要由 Al 和 O 元素组成, 但涂层中也探测到少量 Ti 元素存在, 这表明在阴极微弧沉积的熔融烧结过程中, 界面附近的钛基体在微弧放电过程中通过放电通道进入涂层, 但是涂层中钛含量较少, 涂层主要由 Al_2O_3 组成。点分析与界面处线扫描 (图 2b) 的结果相吻合。

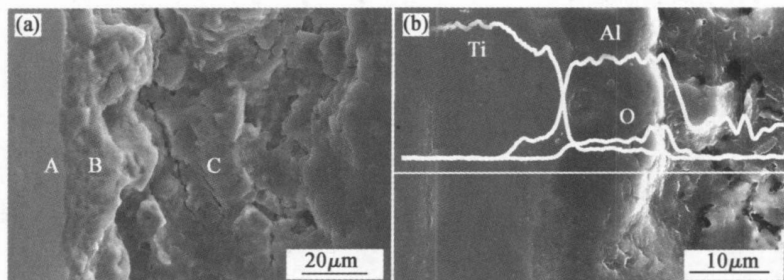


图 2 钛表面阴极微弧涂层的截面结构 (a) 及涂层/钛界面处的元素分布 (b)

Fig. 2 Cross-sectional microstructure (a) and coating/Ti interface composition profiles (b) of cathodic microarc coating on titanium

表 1 涂层中 EDS 点成分分析 (质量分数 %)

Table 1 EDS composition analyses of the coating (mass fraction %)

Element	A	B	C
Al	1.26	48.71	42.00
O	0.96	43.97	53.41
Ti	97.78	7.32	4.59

2.2 XRD 相组成分析

XRD 相分析 (见图 3) 结果表明 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液中钛表面阴极微弧沉积涂层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两相组成, 而钛的衍射峰来自于钛基体。对比图中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的主峰强度可知, 涂层中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量要比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 高, 其中后者的质量百分比不超过 15%。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相硬度比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 低, 这使涂层具有较好的韧性, 有利于涂层与钛基体的结合。表 1 中 EDS 成分分析表明涂层中含有少量的钛元素, 但 XRD 图谱却未发现涂层中有钛的氧化物出现, 这主要是因为它们的含量低, 受仪器分辨率限制未能探测出来。

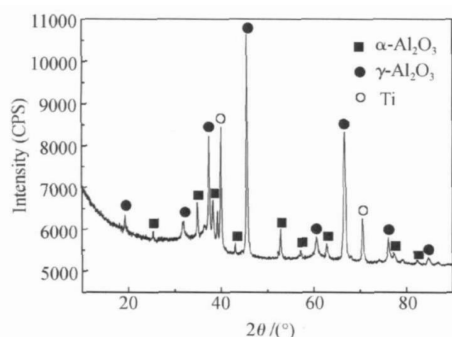


图 3 钛表面阴极微弧沉积涂层的 XRD 图谱

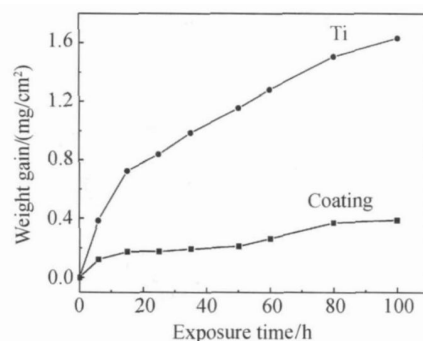
Fig 3 XRD pattern of cathodic microarc coating on titanium

2.3 热震实验

实验过程中把样品加热到 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 5min 后迅速置入水中淬火。经过 100 次热循环实验, 发现涂层没有出现剥落, 而且在金相显微镜下观察涂层表面也没有裂纹出现, 这说明钛表面阴极微弧沉积的氧化铝涂层与钛基体结合良好, 涂层具有较好的抗热震性。图 3 显示涂层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量相对较少。相对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相具有较好的韧性, 这使涂层与基体结合良好。另一方面, 涂层的外层多孔结构也在很大程度上减缓了热震冲击, 并抑制了裂纹的生成和扩展。此外, 界面附近的钛基体也参与氧化铝涂层的微弧烧结和沉积过程, 从而提高涂层/钛基体界面的结合力。

2.4 高温氧化实验

图 4 为钛基体和涂层样品在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温氧化 100h 的氧化增重曲线。图中两条曲线均可分为两个阶段。对于基体, 在最开始的 10h 迅速氧化增重, 10h 后其增重的速率有所降低, 并以接近线性的速率增重; 而对于涂层样品, 在前 5h 有一个快速的增重, 但是相对于基体样品其增重速率明显要低很多, 5h 后涂层样品的增重速率已经相当低。经过 100h 的高温氧化实验后, 涂层样品的增重比钛基体减少了 4 倍多, 因此利用阴极微弧技术在钛表面沉积氧化铝层可以明显提高钛基体的抗高温氧化性能。

图 4 钛基体与阴极微弧沉积涂层的 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温氧化动力学曲线Fig 4 Isothermal oxidation dynamics of Ti substrate and cathodic microarc coating samples at $700\text{ }^\circ\text{C}$ in air

2.5 电化学极化实验

图 5 为钛基体和阴极微弧沉积氧化铝涂层样品的动电位扫描极化曲线。涂层样品的腐蚀电流密度为 $6.83 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$, 比钛基体样品的腐蚀电流密度 $4.7875 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 降低了将近一个数量级, 同时涂层样品的腐蚀电位比基体提高了约 300 mV。因此, 图 5 中极化曲线变化表明, 阴极微弧沉积氧化铝涂层后可以提高钛的电化学腐蚀性能。尽管氧化铝涂层为多孔状 (见图 1 和图 2), 但在涂层和钛基

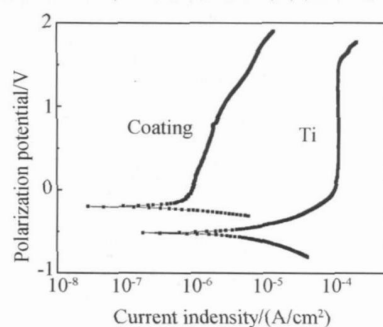


图 5 涂层和钛基体的极化曲线

Fig 5 Polarization curves of the coating and Ti substrate

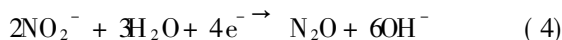
体界面处有一个比较薄的致密层,能阻止电解液中氯离子向钛基体扩散,从而提高钛的耐蚀性。

3 讨论

当钛基体作为阴极置于电解液中并施加高电压时,阴极表面开始析出大量气泡,这一阶段主要为析氢反应,同时伴随着 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的解离。在最初的这一阶段并无火花出现,阴极析出的氢气为微弧放电击穿提供了阻挡膜,该阻挡膜的作用类似文献^[12-15]中的预制膜。当电压继续升高到一定值时,钛阴极表面的氢气膜被击穿,阴极表面开始出现一些小的火花,几分钟后钛表面完全被火花或微弧覆盖。微弧放电区的温度足够高,并产生大量的等离子体,在等离子体的作用下钛基体表面发生热化学、电化学以及高温相变等一系列物理化学反应,使阴极区不断碱化。此时阴极表面开始有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉积,在微弧高温的作用下迅速熔融,又被电解液急速冷淬,从而形成晶态的氧化铝涂层。相比于微弧氧化膜主要来自金属基体氧化,阴极微弧沉积物则主要来自于电解液。这一阶段可能发生的反应如下:



其中的 OH^- 可能来自于 O_2 , NO_3^- 以及 H_2O 的还原反应^[9,16]:



当阴极表面沉积了一层薄的 Al_2O_3 层后, Al_2O_3 便成为新的阻挡层。在阴极电压的作用下,火花击穿发生在 Al_2O_3 层的相对薄弱处,并不断沉积出 Al_2O_3 ,使局部电阻增大,微弧放电便转移到其它薄弱区域,伴随着阻挡层的不断击穿和新的 Al_2O_3 不断沉积,火花在阴极表面游动并使阴极表面最终形成一层均匀完整的沉积膜。

由于微弧放电发生在金属基体表面,因此在微弧高温的作用下,界面附近金属基体与沉积物被一起熔融急冷。这一方面使涂层与基体结合紧密,这可由图 2b 的致密层以及热震实验结果得到验证;另一方面,在基体与涂层的界面附近,会产生钛基体与涂层元素的互扩散。在图 2b 和表 2 中可见,涂层/基体界面附近的钛基体里有少量的 Al 和 O 元素,涂层内也有少量的 Ti 元素出现。钛基体和沉积层

的熔融冷淬都是在瞬间完成,而基体的熔融仅限于它的表层,因此这种互扩散是有限和极少量的。因此阴极微弧沉积的方法不但保留了金属基体的各种优异性能,而且涂层组成成分基本上不受金属基体的影响,这样就获得较纯的 Al_2O_3 涂层,使涂层样品具有较高的抗高温氧化性能。

与铝微弧氧化膜相组成不同,钛表面阴极微弧沉积的氧化铝涂层主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。在早期已报道的文章^[17,18]中曾提出,微弧氧化膜层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都来自于微弧放电区熔融物在电解液中的急速冷却,而且冷却速率越高越易形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,这同样适用于阴极微弧沉积反应。相比于微弧氧化层,阴极微弧沉积层的孔隙率要更高些,这使涂层内部更容易与电解液接触,从而形成很高的冷却速率。因此阴极微弧沉积反应更易于形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,这也与图 3 中 XRD 图谱结果一致。

由以上分析可知,利用阴极微弧电沉积技术可以在钛表面沉积一层均匀的 Al_2O_3 涂层,它与基体结合牢固,具有较高的抗高温氧化和耐腐蚀能力。这种技术不受基体金属的限制,只要改变电解液成分以及控制电参数就可以在各种金属上获得性能优异的氧化物陶瓷涂层,相比于其它表面处理技术具有设备简单、涂层成分可控、快速环保等优点,因此这是一项很有发展前景的表面处理技术。

4 结论

(1)以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的乙醇溶液为电解液,采用阴极微弧沉积方法可以在钛表面制备氧化铝涂层。

(2)涂层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成,并且 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量高得多。涂层中含有少量的钛元素,表明钛基体在微弧放电作用下也参与氧化铝涂层的沉积和烧结过程。

(3)热震实验表明涂层与基体结合良好。

(4)700 °C 的恒温氧化实验表明,经过阴极微弧沉积氧化铝涂层处理,钛的抗高温氧化性能提高了约 4 倍。

(5)经过阴极微弧沉积处理,钛的腐蚀电流密度降低了一个数量级。

参考文献:

- [1] KURANISHI T, HABAZAKI H, KONNO H. Oxidation-resistant multilayer coatings using an anodic alumina layer as a diffusion barrier on $\gamma\text{-TiAl}$ substrate[J]. Surf Coat Technol

- no1 2005, 200 2438–2444.
- [2] GNEDENKOV S V, KHRISANFOVA O A, ZAVIDNAYA A G, *et al* Production of hard and heat resistant coatings on aluminum using a plasma microdischarge [J]. Surf Coat Technol 2000, 123 24–28
- [3] GNEDENKOV S V, CORDENKO P S, SNEBRUKHOV S L, *et al* Titanium alloys by microarc oxidation method and used in seawater [J]. Corrosion, 2000, 56 24–31.
- [4] YEROKHINA A L, LEYLAND A, MATTHEWS A. Kinetic aspects of aluminum titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation [J]. Appl Surf Sci, 2002, 200 172–184
- [5] WILSON A D, LEYLAND A, MATTHEWS A. A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti6Al4V [J]. Surf Coat Technol 1999 114 70–80
- [6] LIMA M S F, FOLIO F, MISCHLER S. Microstructure and surface properties of laser remelted titanium nitride coatings on titanium [J]. Surf Coat Technol 2005, 199 83–91.
- [7] ASAMI K, OHTSU N, SAITO K, *et al* CaF₂ films sputter deposited under simultaneous Ti ion implantation on Ti substrate [J]. Surf Coat Technol 2005, 200 1005–1008
- [8] HUBER P, MANOVA D, MANDL S, *et al* Formation of TiN, TiC and TiCN by metal plasma immersion ion implantation and deposition [J]. Surf Coat Technol 2003, 174–175 1243–1247.
- [9] YEROKHINA A L, NEX, LEYLAND A, *et al* Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surf Coat Technol 1999 122 73–93
- [10] 薛文斌, 邓志威, 张通和, 等. 铸造镁合金微弧氧化机理 [J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(6): 353–356
- [11] 薛文斌, 邓志威, 李永良, 等. Ti6Al4V 在 Na₂D₂ 溶液中微弧氧化陶瓷膜的组织结构研究 [J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(3): 41–45.
- [12] 何业东, 杨晓战, 王德仁. 一种制备氧化物陶瓷涂层的阴极微弧电沉积方法. CN Patent 01118541, 2001-12-19.
- [13] 杨晓战, 何业东, 王德仁, 等. 阴极微弧电沉积钒稳定氧化锆涂层 [J]. 科学通报, 2002, 47(7): 525–529.
- [14] 李新梅, 李银锁, 憨勇. 钛表面阴极微弧电沉积制备氧化铝涂层 [J]. 无机材料学报, 2005 20(6): 1493–1499
- [15] 李新梅, 李银锁, 憨勇. 溶液配比及电参数对钛阴极微弧电沉积氧化铝涂层的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 799–805
- [16] YEN S K, HUANG T Y. Characterization of the electrolytic ZrO₂ coating on Ti6Al4V [J]. Mater Chem Phys 1998 56 214–221
- [17] XUE W, DENG Z, LAI Y, *et al* Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(5): 1365–1368
- [18] XUE W, WANG C, DENG Z, *et al* Mechanical properties evaluation of the microarc oxidation coatings and 2024 aluminum alloy substrate [J]. J Phys Condensed matter 2002 14 10947–10952

Microstructure and Properties of Alumina Coating Deposited on Titanium by Cathodic Microarc Method

JIN Qian, XUE Wen-bin, LIX jin, ZHU Qing-zhen, WU Xiao-ling

(Key Laboratory for Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract An alumina coating was prepared on titanium by cathodic microarc deposition in Al(NO₃)₃ ethanol solution. The morphology, composition and phase constituent of the alumina coating were analyzed, and the oxidation behavior, thermal shock resistance and corrosion resistance were determined. Moreover, the mechanism of cathodic microarc deposition was also discussed. The coating is composed of γ-Al₂O₃ and little α-Al₂O₃ phases. The coating contains a little titanium element, which confirms that titanium substrate near the coating/titanium also takes part in the deposition and sintering process of coating under cathodic microarc discharge. After 100 times thermal cycling of 700 °C, coated sample quenching into water, the coating still remains a good adhesion to titanium substrate. In addition, the oxidation rate of the coated titanium is reduced about 4 times under 700 °C isothermal oxidation test.

Key words cathodic microarc deposition; titanium; alumina coating; properties