

氮掺杂钛合金表面微弧氧化性能及机制分析

Performance and Mechanism Analysis of Surface Micro Arc Oxidation of Nitrogen-Doped Titanium Alloy

首都航天机械公司 周世杰 万 李

[摘要] 通过离子束辅助沉积在钛合金表面制备 TiN 膜层,以 Na_3PO_4 为电解液,在不同浓度条件下,采用微弧氧化法对钛合金表面进行氧化,以提高钛合金表面的硬度。X 射线和元素成分分析表明当 Na_3PO_4 浓度增加至 0.03mol/L 时,钛合金表面所形成薄膜晶相为含氮元素的锐钛矿和金红石混合晶相。和已有的报道相比,有着较好的硬度。

关键词: 钛合金 微弧氧化 氮掺杂 硬度

[ABSTRACT] TiN film is deposited on the surface of titanium alloy by IBAD. Micro arc oxidation is used to improve the rigidity of the surface of titanium alloy in the different concentration of Na_3PO_4 . X-ray and element analysis indicates that the surface structure of titanium alloy is a mixture one contents anatase and rutile when the concentration of Na_3PO_4 increases to 0.03mol/L , which is better in rigidity compared with the reported research.

Keywords: Titanium alloy Micro arc oxidation Nitrogen-doped Rigidity

钛合金具有比强度高、温度范围宽、腐蚀抗力优异的性能,不仅在航空发动机上大量取代了铝合金和钢构件,而且在先进飞机上也得到了很多应用。然而,因钛合金的硬度较低、耐磨性差,与其他材料接触可能导致电偶腐蚀,零件间容易粘滞,使得其应用范围受到限制^[1]。特别是随着摩擦力的增加,钛合金和接触的材料或环境之间会发生相互作用,使得钛合金产生电腐蚀和裂缝腐蚀(也称腐蚀变脆)等。因此,对钛金属及其合金材料的表面处理就显得越来越重要。

钛合金微弧氧化工艺在国外已有几十年的应用历史,在航空航天、舰艇等国防尖端领域发挥着重要的作用,并得到积极研究^[2]。钛合金微弧阳极氧化膜具有硬度高、绝缘性好、膜层稳定无粉化,可提高钛合金零件的耐磨性、防止电偶腐蚀、防粘,不降低基体强度、塑性和疲劳极限等许多优点^[3]。而利用微弧氧化在所生成的表

面薄膜中进行非金属掺杂,从而达到改善表面硬度的研究鲜有报道。

本课题以 Na_3PO_4 为电解液,采用微弧氧化法,在钛合金表面形成非金属氮掺杂的氧化物薄膜,以提高钛合金的耐磨损性能。

1 试验部分

1.1 样品制备

将准备好的 Ti (Ti-6Al-4V) 片 ($30\text{mm} \times 20\text{mm}$) 放入 CH_3Cl 中清洗,约 10min 后取出,放入 HCl 和 HF 混合溶液中酸蚀 30s,然后在去离子水和丙酮中进行漂洗。将清洗后的 Ti 片放入离子束辅助沉积 (IBAD) 镀膜室,真空室本底真空为 $4.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。沉积前,用 2.75keV 的 Ar^+ 和 500eV 的 N_2^+ 对 Ti 片分别进行溅射清洗,时间各为 30min 和 15min 为宜,以防止表面污染而影响薄膜质量。控制 N_2 流量,使其在通入 N_2 进行沉积时真空室压强保持在 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 左右,沉积时间约 1h。以金属 Ti 基底上沉积的 TiN 薄膜作为阳极,金属 Pt 片作为对电极,氧化电压 300V。以 Na_3PO_4 为电解液,氧化时间 2~5min。微弧氧化试验装置在前述工作中已有描述^[4]。

1.2 分析与表征

样品的 XRD 物相结构采用日本 D/MAX-RB 型 X 光衍射仪进行分析,其辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$, X 光管电压为 45kV,电流 150mA,狭缝 $\text{DS}=1.0\text{mm}$, $\text{SS}=0.3\text{mm}$,连续扫描, CPS 方式计数,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$,测量范围 $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ 。用扫描 JSM-6460LV 电子显微镜观察表面形貌。元素成分的测定由紫外荧光光度计 (XRF) 测量。由于膜层较薄,用纳米压入仪测量膜层的硬度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

根据已完成的试验^[4],采用 Na_3PO_4 电解液可在金属 Ti 片上微弧氧化形成 TiO_2 防护层。在表面沉积一层 TiN 薄膜的钛合金,微弧氧化电解液依旧选择 Na_3PO_4

作为电解液,从低浓度的 Na_3PO_4 电解液开始,逐渐加大电解液浓度,同时调整氧化时间。图 1 为 Na_3PO_4 电解液的浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,氧化时间分别为 2min (生成样品 2-2)与 5min (生成样品 2-3)的 XRD 比较图。

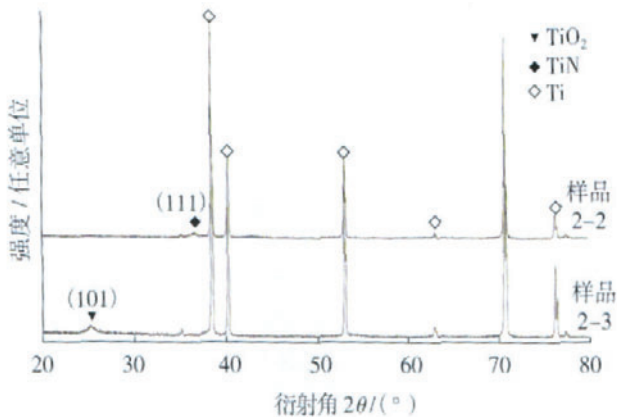


图 1 微弧氧化 TiN 薄膜的 XRD 衍射谱

Fig.1 XRD morphology of TiN films prepared by micro arc oxidation

当 Na_3PO_4 电解液的浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,氧化时间为 2min 时, Ti 金属表面的 TiN 薄膜并没有出现 TiO_2 的晶相,表明此时 TiN 薄膜没有被氧化或者没有被完全氧化。这与氧化的时间较短或电解液的浓度较低相关。

保持电解液浓度不变,调整氧化时间,延长氧化时间至 5min,可以看到微弧过后的 TiN 薄膜中有锐钛矿型的 TiO_2 晶相析出,并成为薄膜中的主要晶相,同时, TiN 晶相没有被检测到,如图 1 所示。说明此时 TiN 已经被氧化,薄膜中占主要成分的是锐钛矿型 TiO_2 ,因此, TiN 薄膜微弧氧化的时间应选择 5min。

在此基础上,保持氧化时间不变,逐渐增加电解液的浓度以考察电解液浓度对晶相的影响。随着电解液浓度的增加,锐钛矿相的 XRD 峰值也随之增强,基底 Ti 的衍射峰值逐渐减弱,当电解液浓度增加至 $3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,薄膜中开始出现金红石相($2\theta = 27.383^\circ$),薄膜此时由 TiO_2 混晶相组成。由于金红石相较锐钛矿相更稳定,金红石相的出现可能是由于电解液浓度的增高促使了晶相的转变,且金红石/锐钛矿型的 TiO_2 氧化膜具有良好的耐磨损和耐腐蚀能力^[5]。因此, TiN 薄膜的微弧氧化电解液的浓度选择为 $3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (见表 1)。

2.2 XRF

在 XRD 中,没有检测到薄膜中 N 元素的存在。为了证实薄膜中是否有 N 元素存在,我们采用了 XRF 对薄膜进行表征,表征结果如表 2 所示。当纯 Ti 在 Na_3PO_4 电解液中微弧时,薄膜中含有 O 元素和 P 元素,没有 N 元

表 1 微弧氧化 TiN 薄膜电解液成分、氧化时间及薄膜相组成

样品	阳极 表面膜	电解液成分: $\text{Na}_3\text{PO}_4 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	氧化时间 /min	薄膜相组成
2-1	Ti	5×10^{-2}	5	锐钛矿
2-2	TiN	1×10^{-4}	2	TiN
2-3	TiN	1×10^{-4}	5	锐钛矿
2-4	TiN	1×10^{-2}	5	锐钛矿
2-5	TiN	3×10^{-2}	5	锐钛矿,金红石
2-6	TiN	5×10^{-2}	5	锐钛矿,金红石

表 2 未掺杂 TiO_2 与 N 掺杂 TiO_2 薄膜成分比较

样品	薄膜组成(原子比)		
	O	P	N
2-1	52.338 1	3.531 5	0
2-5	41.646 8	0.064 7	6.499 1

素;当 TiN 在 Na_3PO_4 电解液中微弧时,此时有少量的 N 元素存在,同时 P 元素和 O 元素的比例下降。

XRF 对于轻元素的检测不是很准确,但是定性的证据是可以提供的。据此可以判断, TiN 薄膜经过微弧以后,薄膜中是含有 N 元素的,表明通过离子束辅助沉积,后经微弧氧化使得 N 元素掺杂进入钛合金表面膜层。

2.3 SEM

将 2 种薄膜样品的形貌进行了比较,图 2 (a)是 2-1 样品的表面 SEM 照片,图 2(b)是 2-5 样品的 SEM 照片。

从形貌上看, Na_3PO_4 电解液中 Ti 片直接微弧氧化所得到的 TiO_2 表面呈现明显的多孔特征,孔径范围从几百纳米到几微米不等,且成不均匀的离散分布;而 Ti 片表面沉积的 TiN 薄膜经过微弧氧化后表面凹凸不平。由于在微弧开始时,当电压施加于阳极时,阳极表面会形成一层钝化膜,随着电压的升高,在缺陷处,电场将首

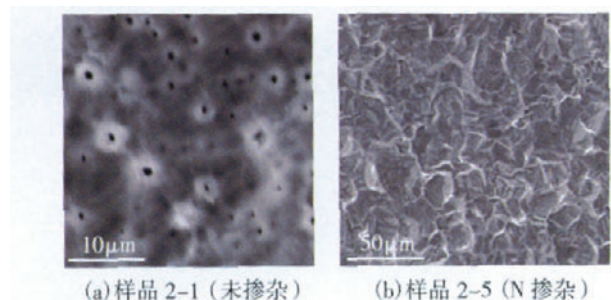


图 2 未掺杂 TiO_2 和 N 掺杂 TiO_2 薄膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of TiO_2 film with and without N-doped

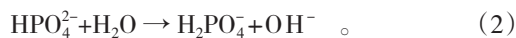
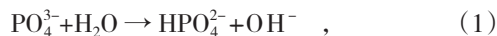
先击穿钝化膜层进行氧化,形成表面微孔;但在表面沉积有 TiN 薄膜时,电解液中的阴离子直接和阳极表面的 TiN 进行反应;同时,微弧过程中产生的瞬间高温对表面起着熔融的作用,导致 Ti 片表面沉积的 TiN 薄膜经微弧后呈凹凸不平的形状。

2.4 膜层硬度

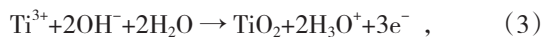
离子束辅助沉积 1h 形成的 TiN 膜层,由于设备参数的固定,其膜厚值约为 500nm。因此,采用纳米压入仪对微弧氧化后的膜层进行硬度的测量,其测量值为 1.437GPa,和直接采用微弧氧化所制得的膜层硬度 0.78GPa^[6] 相比,膜层的硬度提高了约 1 倍。

2.5 讨论

在微弧氧化过程中,由于电解液本身的水解作用,使得溶液呈微弱的碱性:



经 PH 剂检测,溶液 PH 值为 9.4。当施加电压时,溶液中的阴离子 OH⁻ 和 PO₄³⁻ 向阳极方向迁移,和阳极表面的 TiN 薄膜发生如下反应^[7]:



产生大量气泡可以看到阳极和阴极表面,随着电压的升高,阳极表面的气泡被击穿,形成高能低温的等离子体。这些等离子体加速了阳极表面的反应。高浓度的电解液中由于含有大量的阴离子,使得微弧时电流相应增大,促使了微弧氧化过程中晶格相的转变。由于 TiN 在溶液中难以电解,因此,在氧化过程中,部分 TiN 参与了式(3)的反应,但晶格中仍残存少量 N³⁻ 离子。

3 结论

(1) 离子束辅助沉积在钛合金表面形成的 TiN,在以 Na₃PO₄ 为电解液的溶液体系中,通过微弧氧化在钛合金表面形成含 N 的 TiO₂ 膜保护层,膜层厚度约为 500nm。

(2) 当电解液浓度较低或氧化时间较短时,在钛合金表面所形成的膜层晶格结构为锐钛矿型,当电解液浓度升高时,膜层的结构为锐钛矿型和金红石型的混晶。

(3) 含 N 的氧化物膜层硬度和已报道的、通过直接微弧氧化所形成的膜层硬度相比,硬度值提高约一倍。

参 考 文 献

[1] Young R P, Kwang J K. Optical and electrical properties of Ti: doped ZnO films: observation of semiconductor — metal transition. *Solid State Communications*, 2002 (123) : 147-150.
[2] Jun Y K, Kim H S, Lee J H, et al. CO sensing performance

in micro-arc oxidized TiO₂ films for air quality control. *Sens Actuators B*, 2006 (120) : 69-73.

[3] 葛黔峰. 钛合金脉冲阳极氧化. *电镀与环保*, 2003, 132(6) : 37.

[4] Li J F, Wan L, Feng J Y. Study on the preparation of titania films for photocatalytic application by micro-arc oxidation. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2006 (90) : 2 449-2 455.

[5] Bloyce A, Qi P-Y, Dong H, et al. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. *Surf. Coat. Technol*, 1998 (107) : 125-132.

[6] 黄平, 徐可为, 憨勇. 钛合金表面微弧氧化膜的特点及成膜分析. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32 (4) : 273-275.

[7] Yerokhin A L, Leyland A, Matthews A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Appl Surf Sci*, 2002 (200) : 172-184.

(责编 淡蓝)

(上接第 91 页)

HV1723, YBG302 的基体硬度约为 HV1394。从图 2 中可以发现, 196m/min 是一个分界点, 铣削速度小于 196m/min 时 YBG202 切削性能要优于 YBG302; 铣削速度大于 196m/min 时 YBG302 切削 AerMet100 钢的切削性能要优于 YBG202。这主要是由于 YBG202 基体材料耐磨性要好于 YBG302, 在相对较低的切削速度下, 耐磨性好的刀具显示出较高的刀具寿命; 但随着切削速度的上升, 机械冲击和热冲击越来越强烈, 韧性较高的 YBG302 刀具表现出了较高的刀具寿命。从图 4 中也可以发现, 随着每齿进给量的增加, YBG302 的耐用度要高于 YBG202, 可见 YBG302 的抗冲击性能要高于 YBG202。

3 结论

(1) 通过试验研究获得了纳米 TiAlN 涂层钨钴硬质合金刀具铣削 AerMet100 钢时切削速度和每齿进给量对刀具耐用度的影响规律及其耐用度公式。

(2) 在铣削 AerMet100 钢时, 铣削速度小于 196m/min 应采用耐磨性更好超细晶粒钨钴硬质合金作为刀具基体材料; 在铣削速度大于 196m/min 时应采用耐冲击的韧性较高的细晶粒硬质合金作为基体材料。

参 考 文 献

[1] 万如. AerMet100——极好综合性能的超高强度钢. *北京航空航天大学学报*, 1996.
[2] 艾兴, 刘战强, 邓建新, 等. *高速切削加工技术*. 北京: 国防工业出版社, 2003.
[3] 于启勋, 张京英. 刀具涂层技术的进展和应用. *航空制造技术*, 2007: 36-39. (责编 依然)