

# 钛合金表面微弧氧化纳米防污涂层及性能研究

李兆峰, 蒋 鹏, 张建欣, 廖志谦, 李士凯

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 河南 洛阳 471023)

**摘要:** 利用微弧氧化技术, 在 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面成功制备出纳米防污陶瓷涂层。采用扫描电镜、透射电镜和光学显微镜分析了纳米防污涂层的表面形貌、微观形态和氧化层厚度, 采用 X 射线光电子能谱和 X 射线能谱仪对防污涂层的元素价态和化学组成进行了分析, 采用 WS-1 型划痕试验机和数字万用表研究了涂层的结合强度和绝缘性, 并采用 TE66 微磨损试验机和进行天然海水挂片试验考察了涂层的摩擦学性能和防污性能。结果表明: 防污涂层厚度可达到 20  $\mu\text{m}$  以上, 涂层有非晶和 20—50 nm 纳米晶  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Cu}_2\text{O}$  构成, 膜基结合强度达到 50 MPa, 涂层绝缘性和耐磨性良好, 防污性能得到明显改善, 挂片 6 个月后涂层表面仅有少量海生物附着, 而裸钛合金样品挂片 3 个月后则完全被海生物附着。

**关键词:** Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金; 微弧氧化; 纳米晶; 防污涂层; 结合强度; 磨损

中图分类号: TG 174 文献标识码: A

钛及钛合金具有优异的机械性能, 独特的物理性能, 较高的比强度和结构有效性, 优异的耐腐蚀性能, 特别是耐海水冲刷和海洋环境腐蚀, 优良的抗冲击性能, 可加工性和焊接性良好等特点, 在舰船领域得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。然而, 在海水和海洋大气腐蚀环境中当钛合金与异种金属接触使用时, 由于其表面自然形成的  $\text{TiO}_2$  膜电极电位高而产生电位差, 电位较低的异种金属表面将被氧化, 加速材料腐蚀破坏<sup>[2-3]</sup>。另外, 海洋生物污损会增加舰船航行阻力, 危害海水管路和冷却管道, 堵塞通海管路、泵、阀等部件, 使舰船的海中仪器及转动失灵、信号失真、性能降低, 直接影响舰船的战斗力<sup>[4]</sup>。当海生物在钛合金表面的堆积达到一定程度时, 还可形成缝隙而引起缝隙腐蚀, 加速材料腐蚀破坏, 影响舰船正常使用, 降低其安全可靠性。

纳米二氧化钛具有比表面积大、磁性强、光吸收性好、表面活性大、热导性好、分散性好等独特的性能, 具有净化、杀菌和自清洁效应等一系列特点, 能够起到长效抗污作用<sup>[5-6]</sup>。氧化亚铜是防污涂料中最为重要、应用最多的涂料, 可用于制造船底防污漆, 杀死低级海生动物, 含氧化亚铜涂料成为目前船舶最有效和应用最广泛的

方法<sup>[4-7]</sup>。微弧氧化( Micro-arc Oxidation) 是一种在有色金属( Al、Ti、Mg 等) 及其合金表面原位生长氧化物陶瓷层的新技术<sup>[8-9]</sup>, 可在钛及其合金表面生成一层陶瓷绝缘涂层, 在不影响基体材料性能的前提下改善钛及钛合金的耐蚀性和耐磨性<sup>[10-11]</sup>。

本文利用微弧氧化技术在船用钛合金表面制备出含氧化亚铜( 含铜量可达 30%) 且具有纳米晶和非晶结构的二氧化钛防污涂层, 研究了 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面微弧氧化纳米防污涂层的结构、形貌、氧化层厚度, 用划痕试验机、数字万用表和磨损试验机对涂层的结合强度、绝缘性和耐磨性进行了系统分析, 并在三亚海水环境试验站进行了天然海水挂片试验, 考察了涂层的防污性能, 以便为 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金在舰船海水系统钛合金阀门部件上的大规模应用奠定理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试验材料和设备

试样均为 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金, 表面经砂纸磨光并除油清洗。电解液由磷酸盐、防污剂和去

收稿日期: 2012-06-18

作者简介: 李兆峰, 男, 硕士, E-mail: zhaofeng\_li@163.com

离子水混合配置, 均匀搅拌而成。采用自行研制的 WY50-I 型交直流脉冲微弧氧化电源进行表面处理, 不锈钢片为阴极, 工件为阳极, 氧化时间为 30 min。

### 1.2 涂层的制备

#### 1.2.1 纳米防污涂层制备

将试样浸入电解槽并固定到实验装置的阳极上, 确保电解槽中的阳极和阴极之间保持一定的距离, 通电后试样颜色变暗, 样品表面产生大量气泡, 很快生成一层很薄的金属氧化物绝缘膜, 随着氧化过程进行, 样品表面出现无数细小火花, 其位置不断变换, 接着样品表面出现大量游动的微小弧光, 发生了微区弧光放电现象。当金属氧化膜增厚时, 电阻增大, 可看到电源电流表盘上显示的电流有所减小并最终达到一个稳定值。

达到电解时间后, 将电源关闭, 待电源上的电压表盘指针恢复 0 后, 将钛片取出, 清洗干净, 可以看到样品表面形成了一层棕褐色的陶瓷涂层, 见图 1。

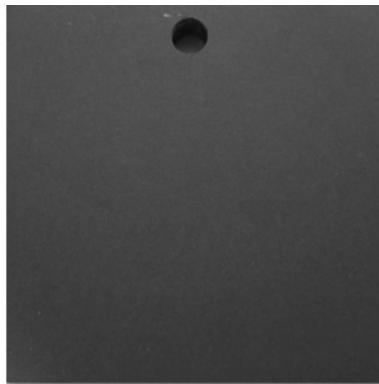


图 1 微弧氧化纳米涂层光学形貌照片

#### 1.2.2 涂层性能测试

采用 Quanta600 扫描电镜和 OLYMPUS GX71 光学显微镜观察试样的表面形貌和防污涂层厚度, Philips CM200 透射电镜分析涂层微观形态和电子衍射花样, PHI 558ESCA X 射线光电子能谱和 Genesis XM2 X 射线能谱仪分析涂层表面成分、元素价态和涂层中元素含量, WS-1 型划痕试验机和 VC9802A<sup>+</sup> 型数字万用表对涂层的结合强度和绝缘电阻进行测试。

涂层的摩擦学性能测试在 TE66 微磨损试验机上进行, 考察涂层在一定磨损时间内的失重量。防污性能研究则在三亚天然海水中进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微弧氧化纳米涂层的表面形貌

图 2 为微弧氧化后 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面 SEM 形貌照片。经微弧氧化处理后的试样表面粗糙不平, 存在尺寸约 1—10  $\mu\text{m}$  大小的放电气孔, 从放大的照片可以看出部分孔洞之间相互连通, 气孔的形貌类似火山口, 周围存在一些大小不一的颗粒, 部分颗粒熔化后连接在一起, 类似火山喷发后的残留形貌。

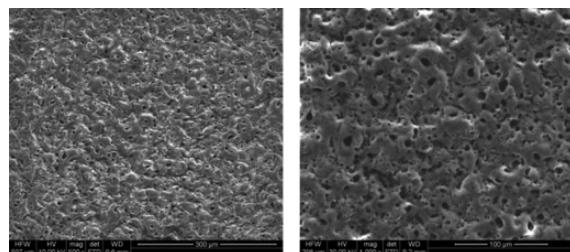


图 2 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化膜的 SEM 照片

形成此表面形貌的原因在于, 微弧氧化过程中, Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金表面会产生火花和微弧放电, 微弧放电将在钛合金表面形成大量的瞬间高温高压微区, 在这些微区内将瞬间完成绝缘膜击穿、氧化物烧结、电化学氧化和沉积、熔融体的凝固以及氧化物电绝缘性能恢复的循环<sup>[12]</sup>, 瞬间烧结作用将使无定形氧化物变成晶态  $\text{TiO}_2$  陶瓷相, 微弧消失后, 熔融体在电解液中快速凝固, 形成凹凸不平的形貌特征; 表面微孔是微弧氧化过程中的等离子放电通道, 熔融态基体和氧化膜沿该通道喷出, 从而形成微孔周围的火山丘状形貌。

### 2.2 TEM 微观形貌

对纳米防污涂层进行透射微观形貌和电子衍射分析, 发现试样表面存在纳米晶, 粒径约 20—50 nm, 见图 3(a), 其电子衍射花样见图 3(b); 并且涂层中有非晶结构存在, 见图 4, 其衍射图样为均匀连续的衍射环。

微弧氧化是靠微弧放电形成陶瓷  $\text{TiO}_2$  相, 一方面在正半波脉冲微弧放电过程中, 放电通道中的等离子体在不足  $10^{-6}$  s 的时间内瞬间温度可达到 20 000 °C, 压强达到 100 MPa<sup>[13]</sup>, 处理液中的微等离子体区瞬间高温可使周围的液体汽化, 样品表面氧化膜发生相变, 氧化产物从放电

通道中溢出并到达与电解液接触的涂层表面;在负半波脉冲时,熔融的放电通道排出物在电解液的快速“冷淬”(冷速可达  $10^8$  K/s)作用下迅速凝固。在正负半波脉冲的骤冷骤热作用下易于形成纳米晶颗粒。另一方面,采用恒电压控制方式制备微弧氧化涂层时,氧化后期放电电流较小,反应较为平稳,利于表面纳米晶的形成和生长,可使得传统工艺制备的晶态金红石和锐钛矿型  $TiO_2$  陶瓷相向非晶态和纳米晶转变,从而形成纳米晶和非晶结构。

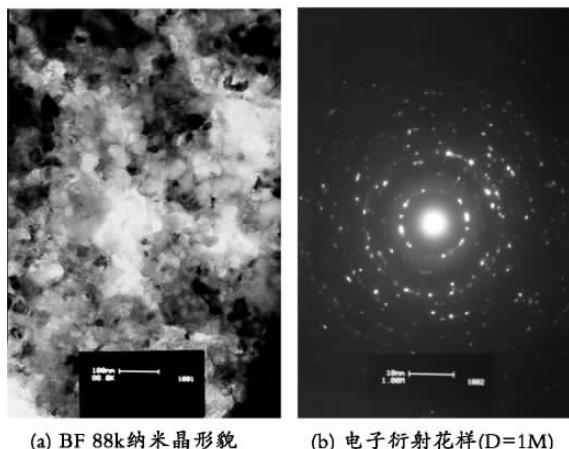


图3 纳米晶形貌和电子衍射花样

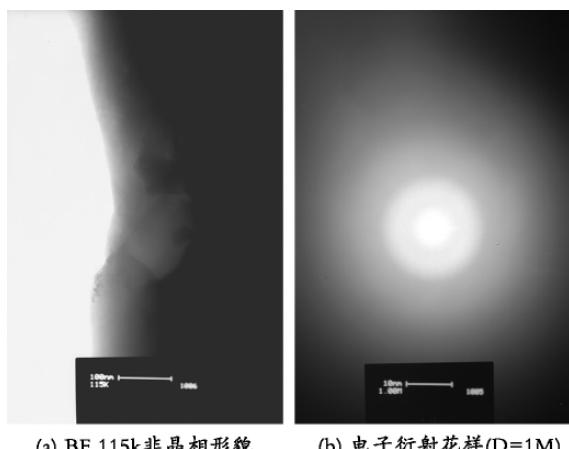


图4 非晶相形貌和电子衍射花样

### 2.3 涂层成分分析

图5为涂层表面成分分析结果,其表面成分为Na、Cu、Ti、O、C、P,对涂层中的元素价态进行分析,得出钛为正四价,铜为正一价,说明涂层中形成了  $TiO_2$  和  $Cu_2O$ 。能谱分析发现,涂层中铜含量高达31.89%(见表1),因  $Cu_2O$ 是防污涂层中常用的防污剂,故该涂层具备一定的防海生

物附着的功能。

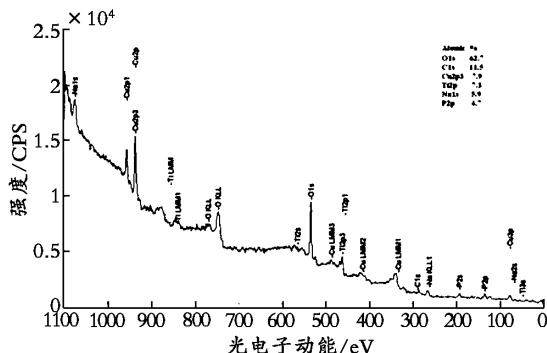


图5 涂层表面成分XPS分析结果

表1 Ti-6Al-3Nb-2Zr合金微弧氧化防污涂层EDX分析结果%

项目	O	Na	Al	P	Ti	Cu
质量分数	28.78	00.98	00.96	14.00	23.39	31.89
原子分数	54.38	00.95	01.07	13.67	14.76	15.17

### 2.4 涂层厚度、结合强度和绝缘性

试样截面经砂纸打磨抛光后,在金相显微镜下采用OLYCIA m3图像分析系统检测氧化处理30 min样品不同位置涂层厚度,测试5个点,取其平均值,结果见表2,微弧氧化防污涂层的厚度约为20  $\mu m$ 。

表2 纳米防污涂层厚度  $\mu m$

点1	点2	点3	点4	点5	平均值
20	21	20	20	20	20

微弧氧化纳米防污涂层的膜基结合强度测试在WS-1型划痕试验机上进行,加载方式采用以动态加载方式逐级加载至30 N,划痕速度为4 mm/min,使用120度、尖端半径  $R=0.2$  mm的加载压头,测试温度  $25 \pm 2$   $^{\circ}C$ ,相对湿度  $50 \pm 10$  %,每次测试前以Cu标准试样做摩擦力校验测试,实验测得涂层与基体的结合强度为50 MPa(3次测量平均值),说明涂层与基体结合良好。

微弧氧化涂层之所以具有高的膜基结合强度,取决于微弧氧化涂层的生长机理:在高场强作用下阳极氧化膜发生介质击穿从而产生微弧放电,每一次微弧放电对应一个贯穿于氧化膜的放电通道。放电通道中的物质由于高温处于等离子状态,能量很高,在放电通道内发生复杂的等离子化学、电化学和热化学等反应,同时部分钛基底和氧化钛膜被熔融并相互扩散和渗透,进

入放电通道并传输到基底处的组分(如氧离子等)与基底材料发生化学反应生成氧化钛,在膜基界面形成离子键结合。同时,处于熔融状态的形成产物在基底与电解液冷却作用下,沿基底半熔化微区域表面向外凝固结晶或沿放电通道内壁表面凝固结晶,形成冶金结合的膜基界面<sup>[14]</sup>。而冶金结合的实质就是金属键结合,具有很高的结合强度。因此,在具有强键能的金属键与离子键共同作用下,决定了微弧氧化陶瓷层具有高的膜基结合强度。

绝缘性测试在数字万用表上进行,实验时采用欧姆档最大  $200\text{ M}\Omega$  的 VC9802A<sup>+</sup>型数字万用表,测量 Ti-6Al-3Nb-2Zr 合金微弧氧化防污涂层表面任意两点的表面电阻,作为考察涂层绝缘性能的指标。测试结果表明,微弧氧化所制备的防污涂层表面电

阻均大于  $200\text{ M}\Omega$ ,具有良好的绝缘性能。

## 2.5 摩擦学性能

采用英国 TE66 微磨损试验机和 Nano-Map500LS 表面三维形貌分析仪对裸钛合金及其微弧氧化纳米防污涂层样品在干摩擦条件下的摩擦系数、磨损量进行了测试,摩擦副为  $\phi 25.4\text{ mm}$  的 GCr15 钢球(硬度: 58-62 HRC),法向载荷分别为 1 N、2 N 和 5 N,转速 50 r/min,磨损时间为 10 min,滑动摩擦。图 6 为不同载荷下裸钛合金和微弧氧化防污涂层摩擦系数和磨损体积变化曲线,表 3 为摩擦系数和磨损量测试结果,由图表可以看出,经微弧氧化处理后样品的耐磨性得到明显改善,摩擦系数均低于基体,磨损量远小于未涂层样品,5 N 载荷下涂层的磨损量仅为基体的 1.73%。

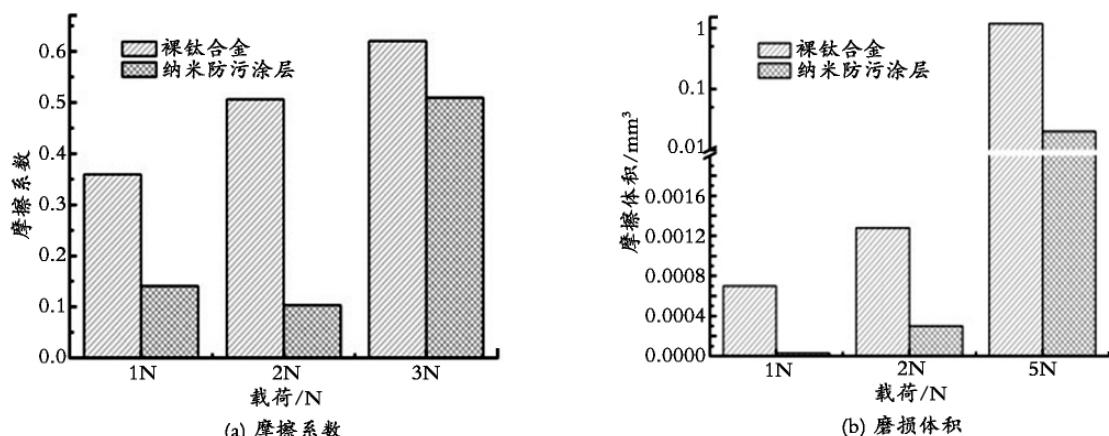


图 6 摩擦系数、磨损体积变化曲线

表 3 摩擦系数和磨损量

载荷/N	裸钛合金		纳米防污涂层	
	摩擦系数	磨损体积/ $\text{mm}^3$	摩擦系数	磨损体积/ $\text{mm}^3$
1	0.3594	$7.0 \times 10^{-4}$	0.1409	$3.0 \times 10^{-5}$
2	0.5060	$1.28 \times 10^{-3}$	0.1030	$3.0 \times 10^{-4}$
5	0.6207	1.1707	0.5096	0.0202

## 2.6 涂层的防污性能

图 7 为裸钛合金和微弧氧化防污涂层样品在三亚天然海水中挂片 3 个月和 6 个月后海生物附着形貌照片。由图可以看出,与裸钛合金相比,微弧氧化处理样品的防海生物附着能力明显提高,挂片 3 个月后涂层表面基本没有海生物附着,6 个月后海生物附着量较少,仅有一些石灰藻的幼虫,而未涂层样品挂片 3 个月后样品表面则完全被海生物附着。

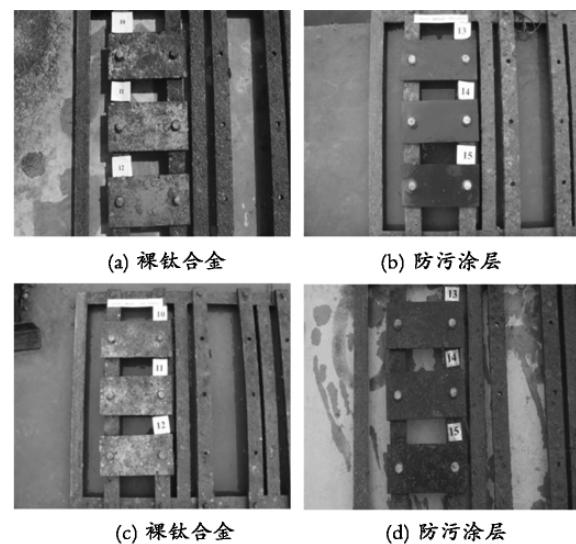


图 7 裸钛合金与防污涂层样品挂片 3 个月(a、b)和 6 个月(c、d)海生物附着形貌照片

微弧氧化防污涂层之所以具有一定的防海生物附着能力,其原因在于纳米  $TiO_2$  具有接触型抗菌作用,当带正电荷的抗菌成分接触到带负电荷的微生物细胞后,可相互吸附,并有效地击穿细胞核,使细胞蛋白质变性,无法呼吸、代谢和繁殖,直至死亡<sup>[4]</sup>。另外,纳米二氧化钛在光催化作用下,能够产生电子-空穴对,在有氧和水分子存在的环境中生成化学性质极为活泼的羟基自由基( $\cdot OH$ )、超氧离子自由基( $\cdot O_2^-$ )和过羟基( $\cdot OOH$ )基团, $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OOH$ 都是氧化性很强的活泼自由基,能够将附着在其表面的各种有机物直接氧化为  $CO_2$ 、 $H_2O$  等无机分子,而且因为它们的氧化能力强,使氧化反应一般不停留在中间步骤,不会产生中间产物。

除纳米级  $TiO_2$  防污作用外,涂层中含有的  $Cu_2O$  也具有众所周知的抗污性能,在海水作用下  $Cu_2O$  缓慢释放出金属铜离子,当微量的铜到达微生物细胞膜表面时,因细胞膜带有负电荷,依靠库仑力使二者牢固吸附,同位于微生物细胞膜上的生理活动必需的酶的巯基起作用,从而破坏膜的通透性,导致微生物死亡。另外,铜离子还能进一步穿透细胞壁,与生物体内的蛋白质、核酸中存在的某些官能团反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性,造成细胞丧失分裂增殖能力而死亡。

### 3 结论

(1) 利用微弧氧化技术在  $Ti-6Al-3Nb-2Zr$  合金表面成功制备出含  $Cu_2O$  并具有纳米晶和非晶结构的防污涂层,晶粒大小约 20—50 nm。

(2) 涂层中铜含量高达 31.89 %,氧化层厚度达到 20  $\mu m$ 。

(3) 涂层与基体的结合强度达到 50 MPa,膜基结合强度优良;防污涂层的绝缘电阻明显大于基体。

(4) 涂层样的耐磨性良好,摩擦系数和磨损失重量均小于未涂层样品;5 N 载荷下涂层的磨损量仅为基体的 1.73 %。

(5) 与裸钛合金相比,纳米防污涂层挂片 3

个月后表面基本没有海生物附着,6 个月后海生物附着量也较少,仅有一些石灰藻的幼虫;而未涂层样品挂片 3 个月后样品表面则完全被海生物附着,该涂层具备一定的防海生物附着的能力。

### 参考文献:

- [1] 张喜燕,赵永庆,白晨光.钛合金及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 姜晓霞,李诗卓,李曙.金属的腐蚀磨损[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [3] 赵树萍,吕双坤,郝文杰.钛合金及其表面处理[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.
- [4] 冯万亮,桂赤斌,周建奇.生物污损对舰船的危害及防污新技术[J].四川兵工学报,2009,30(11):129-132,143.
- [5] 马艳菊,郁昂.纳米二氧化钛的毒性研究进展[J].环境科学与管理,2009,34(8):33-37.
- [6] 姜雪芹,李东红,景茂祥.纳米  $TiO_2$  制备技术及其在光催化领域中的应用[J].材料导报,2009,23(X III):79-82.
- [7] 陈书兵,宋相珠,王旭东,等.防污涂料进入“无锡”时代[J].化学教育,2009(4):2-3.
- [8] 马臣,王颖慧,曲立杰,等.钛合金微弧氧化技术的研究现状及展望[J].中国陶瓷工业,2007,14(1):46-49.
- [9] 吕维玲,马颖,陈体军,等.氧化时间对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜微观组织和性能的影响[J].中国有色金属学报,2009,19(8):1385-1391.
- [10] 金凡亚,童洪辉,沈丽如,等.钛合金微弧氧化陶瓷膜微观特性的分析[J].材料保护,2005,38(8):42-44.
- [11] 幸泽宽,唐恩军,段睿.TC4 钛合金微弧阳极氧化膜层结构与性能的研究[J].材料保护,2005,38(12):54-57.
- [12] 王庆良,徐伶俐,葛世荣.钛合金微弧氧化陶瓷层的结构研究[J].中国表面工程,2007,20(5):11-15,18.
- [13] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al*. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coating Technology,1999,122: 73-93.
- [14] 王亚明.Ti6Al4V 合金微弧氧化涂层的形成机制与摩擦学行为[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006: 92.

## Preparation and Performance of Nano Anti-fouling Coatings by Microarc Oxidation

LI Zhao-feng, JIANG Peng, ZHANG Jian-xin, LIAO Zhi-qian, LI Shi-kai

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

**Abstract:** Nano anti-fouling ceramic coatings were formed at the surface of marine Ti-6Al-3Nb-2Zr alloys by a single-step micro-arc oxidation (MAO). Surface morphology, microstructure, oxide layer thickness, element valence, chemical composition were characterized by means of SEM, TEM, optical microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, EDX. Bonding strength, insulating performance, the tribological properties and anti-fouling properties of the coatings were also investigated in this article. Results indicated that the oxide film reaches about 20  $\mu\text{m}$  thickness. Transmission electron microscopy (TEM) showed that the films were composed of noncrystal and 20-50 nm nanocrystal  $\text{TiO}_2$  including  $\text{Cu}_2\text{O}$ . The bonding strength between the Ti-6Al-3Nb-2Zr substrate and the film was about 50 MPa. The ceramic coating exhibited good insulation, abrasion and anti-fouling character. A small amount of marine organisms were clinged on the surface of nano anti-fouling coating after hanging six month in shallow seawater, but naked titanium alloys were completely attached.

**Keywords:** Ti-6Al-3Nb-2Zr alloy; Micro-arc oxidation; nanocrystals; Anti-fouling coatings; Bonding strength; Abrasion

(编辑: 段玉琴)

(上接第 47 页)

## Research on Microstructure and Deposition Mechanism of Aluminium Coatings Prepared by Low Pressure Cold Spray

Qiu Shan-guang<sup>1,2</sup>, LI Xiang-bo<sup>1</sup>, WANG Jia<sup>2</sup>, Cheng Xu-dong<sup>3</sup>, Liu Min-zhi<sup>1,3</sup>

(1. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266101, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

3. Wuhan University of Technology, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The low pressure cold spray is a new spray technology, which is different from the high pressure cold spray in aspects of temperature, spraying distance, powder feeding rate and traverse speed as the main technology parameter. With the mixture of aluminium powder and the alumina powder as raw material and compressed air as the working gas, aluminium coating was prepared on Q235 steel substrate by low-pressure cold spray equipment. The effect of technology parameter on deposition efficiency of aluminium coating was studied and the microscopic structure and depositional mechanism of aluminium coating were investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscope and X-ray diffraction. The results show that at 400 °C, in spraying distance 25 mm, feeding rate 30.6 g/min and traverse speed 4.0 m/min, the depositing efficiency reaches the highest provided the pressure of working gas keeps under 0.6 MPa and alumina as the ceramic phase may contribute to coating deposition.

**Keywords:** Low pressure cold spray; Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating; Deposition efficiency

(编辑: 段玉琴)