

添加 HfO_2 对钛合金微弧氧化膜层特性的影响

王香洁, 王平, 刘毅, 杨彪, 伍婷

(西南石油大学, 四川 成都 610500)

摘要: 在电解液中添加 HfO_2 对 Ti-6Al-4V 钛合金进行微弧氧化处理, 通过观察微弧氧化膜表、截面形貌, 分析膜层成分及电化学反应, 并测量膜层厚度、硬度、粗糙度等参数, 来研究添加 HfO_2 对钛合金微弧氧化膜层特性的影响。结果表明: 添加 HfO_2 后, 微弧氧化膜层相组成是 Al_2TiO_5 、 TiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。较合适浓度的 HfO_2 能促进成膜反应, 改善微弧氧化膜的微观结构, 提高膜层的厚度、硬度并降低表面粗糙度, 且膜层具有双层膜结构, 膜层试样的耐腐蚀性能优于原基体。 HfO_2 浓度为 3.0 g/L 时所获得的微弧氧化膜层综合性能最佳。

关键词: 钛合金; 微弧氧化; HfO_2 ; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3452-09

钛合金因比强度高、耐高温和耐腐蚀等优良性能而被广泛作为结构材料使用^[1-4]。随着石油天然气勘探开发不断向深井(4500~6000 m)、超深井(6000~9000 m)发展, 油气井中不断出现的 H_2S 、 CO_2 和 Cl^- 等腐蚀介质会对钢铁油井管材料造成严重腐蚀^[5-6]。钛合金因具有优良的抗 Cl^- 、 H_2S 和 CO_2 腐蚀能力, 使其成为深井和超深井耐蚀管材的首选材料。然而, 钛合金表面自然氧化生成的纳米氧化薄膜在服役过程中容易被冲蚀损伤剥落, 暴露在各种腐蚀介质中的钛合金基体会受到冲刷腐蚀, 严重时将会导致油管断落掉入井下, 造成油气井无法正常生产, 并给修井作业带来困难^[7]。

为了提高钛合金管材的耐蚀性, 需进行表面处理。传统的钛合金管材表面处理技术, 例如采用电镀、热处理等存在氢脆、残余应力等, 降低了钛合金的力学性能^[8-9]。而激光表面强化、气相沉积、离子注入等现代处理技术^[10-14]因成本较高而受到限制。微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)技术由于处理用时短、过程简单易操作且无环境污染, 获得的膜层性能优异, 因此常用于钛合金表面处理以提高其表面硬度和耐蚀性^[12]。

钛合金通过微弧氧化处理后具有一系列的优良特性等^[15-16]。齐玉明等^[17]采用铝酸盐溶液在 Ti-6Al-4V 基材上制备了维氏硬度最高可达 11 172 MPa 的微弧氧化膜, 稳定摩擦系数介于 0.55~0.65 之间。李康等^[18]研究了 Ti-6Al-4V 合金高硬度微弧氧化膜微动磨损性能, 发现膜层的致密层起到主要防护作用, 磨损初期阶段疏松层脱落, 稳定阶段致密层磨损轻微, 发生滑

动磨损。常海等^[19]在电解液中加入 SiC 纳米颗粒, 发现制备的微弧氧化膜增加了 Ti-6Al-4V 的开路电位及自腐蚀电位, 有效抑制了微弧氧化膜表面裂纹的产生, 增加陶瓷膜厚度从而提高了膜层耐蚀性。Chen 等^[20]研究表明电解液添加 Na_2WO_4 能够提高 Ti-6Al-4V 钻杆微弧氧化膜层硬度、耐蚀性等。Guo 等^[21]向 Na_2SiO_3 碱溶液中添加着色剂 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 在 TA2 纯钛上制备了黑色微弧氧化膜, 发现微弧氧化膜可以大幅度提高纯钛的耐蚀、耐磨性能。

二氧化铪 (HfO_2) 由于耐腐蚀、热稳定性和化学稳定性好, 是陶瓷行业的重要原料。Dauber 等^[22]用原子层沉积的方法在金属铜上沉积了 HfO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 等超薄膜, 发现 HfO_2 膜电化学孔隙率低、阻抗值高, HfO_2 膜提供了高水平的初始腐蚀保护, 在长时间暴露后也表现出极佳的膜层质量, 增强了金属铜在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。因此, 研究了电解液中 HfO_2 浓度对 Ti-6Al-4V 钛合金微弧氧化膜成膜过程中电压, 膜层形貌和相组成, 硬度、厚度及表面粗糙度等的影响, 测试了不同 HfO_2 浓度时微弧氧化膜层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为以及 90 °C 含 5% NaCl 油田模拟液中的腐蚀失重曲线, 探讨 HfO_2 浓度对 Ti-6Al-4V 钛合金微弧氧化膜层特性及耐蚀性的影响。

1 实验方法

实验材料采用目前钛合金油井管常用 Ti-6Al-4V 钛合金, 原材料为 3 mm 厚锻造板材, 制备 15 mm×

收稿日期: 2023-02-10

基金项目: 四川省科技计划(2022YFSY0018); 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放基金(2022P4FZG08A); 四川省页岩气高效开采先进材料制备技术工程研究中心开放基金(2022SCYYQKCCLO07)

作者简介: 王香洁, 女, 1999 年生, 硕士生, 西南石油大学, 四川 成都 610500, E-mail: 2585172446@qq.com

15 mm×3 mm 矩形试样。原材料化学成分为: V (3.5%~4.5%), Al (5.5%~6.75%), Fe ($\leq 0.3\%$), N ($\leq 0.05\%$), C ($\leq 0.1\%$), H ($\leq 0.015\%$), O ($\leq 0.2\%$), Ti 为余量。

本次实验采用 JCL-WH20 型多功能微弧氧化电源设备, 主要技术参数设置为正、负向电流密度分别为 6 和 1.25 A/dm², 正、负向占空比分别为 60%和 10%, 频率为 500 Hz。基础电解液配方为: 13 g/L NaAlO₂, 4 g/L (NaPO₃)₆, 1 g/L NaF, 2 mL/L C₃H₈O₃, 0.4 g/L EDTA, 0.5 g/L NaOH, 其中 NaF 作为导电剂, C₃H₈O₃ 作为稳定剂。在基础电解液中加入 HfO_2 粉末, 浓度分别为 0, 1.5, 3, 4.5 和 6 g/L。实验过程中通过循环制冷设备将电解液温度控制在 20±5 °C, 氧化时间控制为 30 min。

采用扫描电子显微镜 (ZEISS EVO MA15 型) 观察不同浓度 HfO_2 条件下膜层表面及截面微观形貌; 通过光电子能谱仪 (XSAM-800) 研究膜层表面化合物中原子价态及化学形态; 通过 X 射线衍射仪 (DX-2700B 型) 测试分析膜层表面相组成, 具体技术参数为: 管压 40 kV、管流 30 mA 的 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射源, 扫描角度 2θ 为 10°~80°, 步进角度为 0.05°, 步进时间 0.2 s; 采用数字式显微硬度计 (HXD-1000TMB 型) 测量膜层表面硬度, 加载载荷为 100 g、持续 15 s; 采用时代涡流测厚仪 (TT-230) 测量膜层厚度; 采用高精度粗糙度仪 (HD350 型) 测膜层粗糙度; 采用电化学工作站 (Gamry Reference 3000 型) 测动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS), EIS 谱测试具体实验参数为: 扫描频率范围为 100 kHz~100 MHz, 扫描 60 个点, 扰动信号为 10 mV 的正弦波, 测试完成后将数据导入 ZSimDemo 软件对 EIS 进行拟合, 并采用 Origin 作图; 极化曲线具体实验参数为: 扫描电位范围为 -0.25~0.25 V vs.SEC, 扫描频率为 0.45 mV/s; 在 90 °C 下选用含 5% NaCl 的油田模拟液 (含 4 g/L MgCl₂、2 g/L Na₂SO₄、1.5 g/L CaCl₂、0.5 g/L NaHCO₃、1 g/L NaCO₃) 做腐蚀测试。

2 结果与讨论

2.1 HfO_2 浓度对微弧氧化电压的影响

图 1 为不同 HfO_2 浓度条件下微弧氧化过程电压-时间曲线。微弧氧化过程大致分为 3 个阶段, 第 1 阶段为普通阳极氧化阶段, 电压随着时间线性快速增大至 190 V 左右, HfO_2 浓度对此阶段微弧氧化电压影响较小。第 2 阶段称为火花阳极氧化阶段, 这一阶段氧化电压曲线继续上升, 在电压超过 200 V 时发生击穿, 但增长速率较普通阳极氧化阶段有所减缓, 这是由于

在普通阳极氧化阶段试样表面开始生成一层极薄的致密微弧氧化膜, 随电压升高致密微弧氧化膜的薄弱部位不断被电火花击穿, 试样表面出现大量细小游动的银白色电火花, 此阶段氧化电压随着 HfO_2 浓度增加先升高后降低。 HfO_2 浓度为 3 g/L 时火花氧化阶段时间最短, 为 2 min; 未添加时火花氧化阶段时间最长, 为 5 min。 HfO_2 的添加缩短了火花氧化阶段的时间, 使氧化快速进入微弧氧化阶段, 提高了微弧氧化膜的成膜效率。随着氧化时间延长, 此时电压持续增加到 400 V 左右, 氧化电压曲线的上升趋势急剧减弱并趋于平稳缓慢增长, 试样表面电火花变为稀疏、明亮的橙色电火花, 放电较上一阶段更为剧烈, 膜层进入稳定生长的第 3 阶段—微弧氧化阶段。

2.2 微弧氧化膜层表面/截面形貌及元素分布

图 2 为在不同 HfO_2 浓度时微弧氧化膜层表面的微观形貌及主要参与成膜元素分布情况。从图中可以看出, 微弧氧化膜层表面存在着许多放电微孔, 放电微孔四周则是火山口状的烧结盘 (图 2a)。当 HfO_2 浓度为 0~3.0 g/L 时, 随着 HfO_2 浓度的增加, 部分 HfO_2 微粒与微弧氧化膜层熔融结合在表面 (如图 2b 和 2c), 形成了致密膜层。由于添加 HfO_2 微粒后氧化电压的增加, 烧结盘反复熔融凝固, 部分放电微孔熔融在一起形成尺寸更大的烧结盘, 提高了微弧氧化膜层致密度。

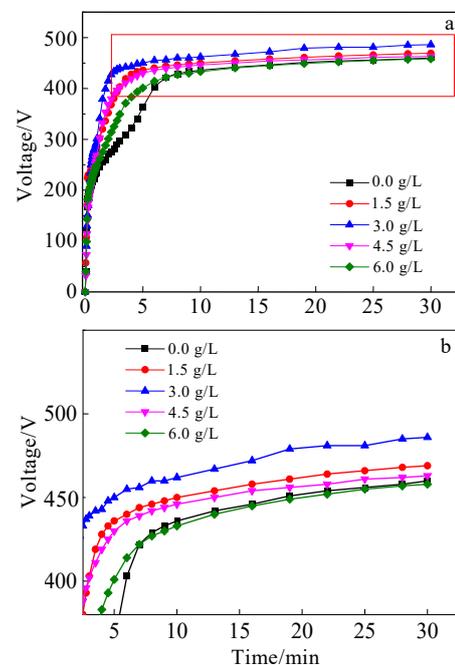


图 1 微弧氧化电压-时间曲线及其微弧氧化阶段放大图
Fig.1 Micro-arc oxidation voltage-time curves (a) and enlarged view of the micro-arc oxidation stage (b) in the electrolyte solution with different HfO_2 concentrations

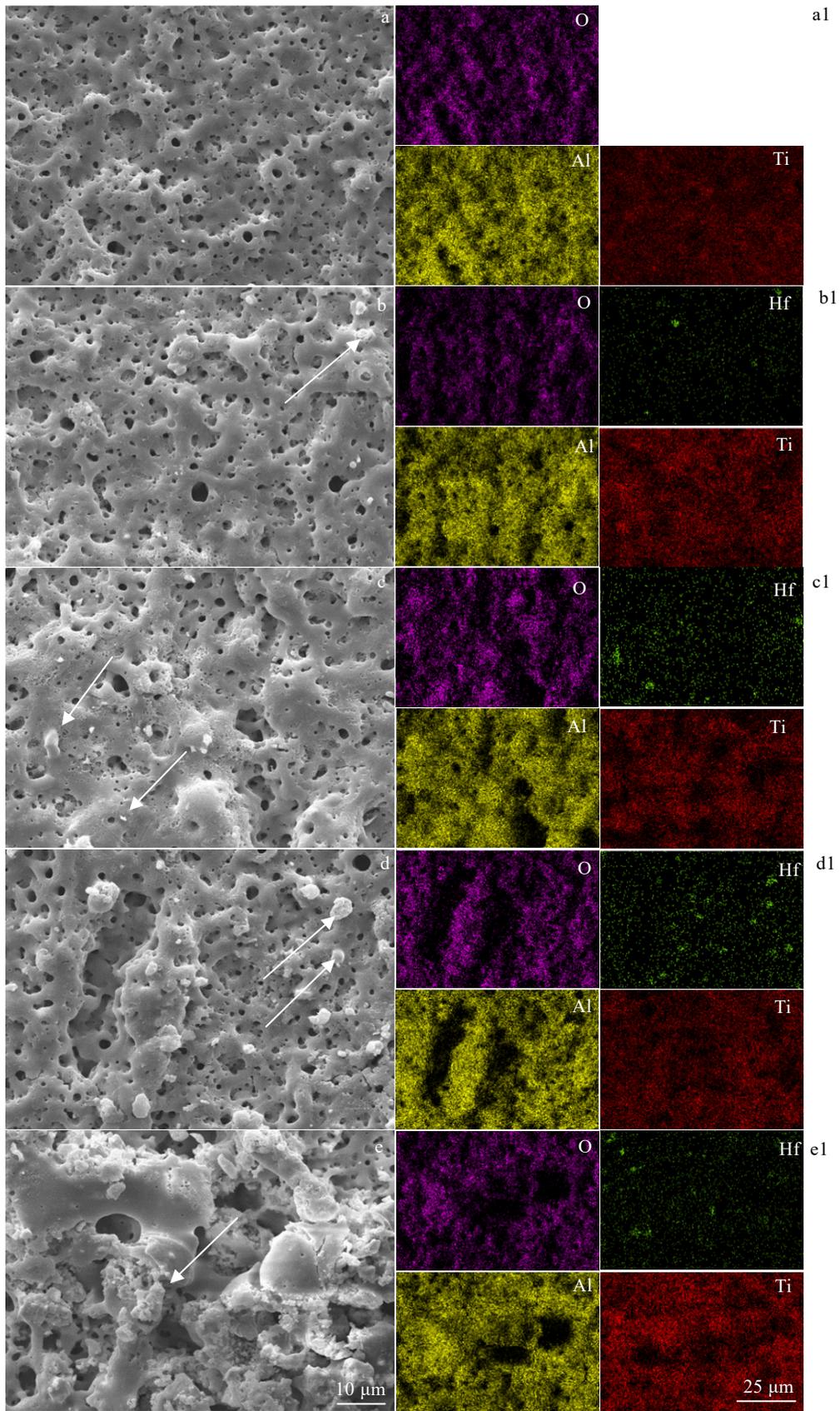


图 2 不同 HfO₂ 浓度下膜层表面形貌及主要元素分布情况

Fig.2 Surface morphologies and main element distributions of the MAO film with different HfO₂ concentrations: (a, a1) 0 g/L, (b, b1) 1.5 g/L, (c, c1) 3.0 g/L, (d, d1) 4.5g/L, and (e, e1) 6.0 g/L

氧化电压增加的同时使微孔与微孔之间相互熔合形成尺寸较大的放电微孔。当 HfO₂ 的浓度增加到 4.5 g/L 时, 由于 HfO₂ 浓度的增多和氧化电压的轻微下降, 微弧氧化膜层表面开始出现部分 HfO₂ 微粒与微弧氧化膜层熔融结合, 部分 HfO₂ 微粒附着在微弧氧化膜层表面 (图 2d), 膜层表面变得粗糙。当 HfO₂ 的浓度增加到 6.0 g/L 时, HfO₂ 在机械搅拌及工作电场的共同作用下, 由于浓度过高开始大量吸附在试样表面, 阻碍了在微弧氧化膜层表面形成放电中心, 导致局部形成尺寸较大的放电孔洞, 抑制了微弧氧化膜层的成膜, 导致局部放电剧烈, 破坏了膜层的致密性, 形成了粗糙、松散的微弧氧化膜层 (图 2e)。

表 1 为不同 HfO₂ 浓度下微弧氧化膜层中的各元素原子分数。结合图 2 所示的膜层表面元素分布可知, 膜层中主要含有 O、Al、Ti、Hf 等元素。膜层中 Hf 元素随着电解液中 HfO₂ 的浓度增加而持续增加, O 和 Ti 元素的原子分数表现为先减少后增加的趋势, 而 Al 元素的原子分数则表现为先增加后减少的趋势。

图 3 为不同 HfO₂ 浓度时膜层的截面形貌及穿过膜层的 EDS 元素线扫描。可以看出微弧氧化膜层与基体的结合情况较好, 膜层内部也并无明显的致密层/疏松层的分界线。未添加 HfO₂ 时所制备的膜层厚度较小且膜层较为疏松, 当 HfO₂ 的浓度增加时, 膜层的平均厚度由 9.4 μm 逐渐增加到 13.3 μm (1.5 g/L), 当 HfO₂ 浓度为 3.0 g/L 时所获得的膜层平均厚度最大为 17.2 μm。从图 1 可以看出, 当 HfO₂ 浓度为 0~3.0 g/L 时, 逐渐升高的电压提供了更多的放电能量, 工作电压到达击穿电压所需的时间更短, 成膜反应在微弧氧化阶段所维持的处理时间更长, 膜层的沉积速率增大, 因此膜层的厚度逐渐增加。当 HfO₂ 浓度超过 3.0 g/L 时, 膜层的平均厚度逐渐减小到 12.5 μm (4.5 g/L)。当 HfO₂ 浓度为 6.0 g/L 时, 膜层平均厚度最薄, 为 9.9 μm, 膜层变得疏松, 截面可看到形状不规则的孔洞, 这与图 2e 所示的膜层表面形貌一致。O、Al、Hf 元素在膜层中富集, Hf 元素在膜层中的含量较低且分布比较均匀, 未表现出明显的集中。

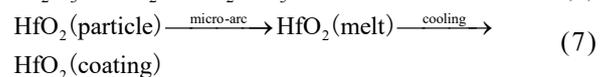
表 1 不同 HfO₂ 浓度下 MAO 膜层中的各元素含量

Table 1 Contents of main elements in MAO film with different concentrations of HfO₂ (at%)

Concentrations of HfO ₂ /g·L ⁻¹	O	Al	Ti	Hf
0	60.5	27.01	12.49	-
1.5	56.22	31.87	11.66	0.25
3.0	54.71	34.38	10.36	0.55
4.5	58.78	28.64	11.71	0.87
6.0	60.08	26.98	11.67	1.27

2.3 微弧氧化膜层表面相组成

图 4a 为不同 HfO₂ 浓度时微弧氧化膜的 XRD 图谱。从图中可以看出膜层主要由 γ-Al₂O₃、TiO₂ (锐钛矿型) 和 Al₂TiO₅ 等组成。Ti 特征峰的出现主要是因为微弧氧化膜层表面放电微孔较多, X 射线穿透膜层到达基体产生的。在微弧氧化过程中, NaAlO₂ 电解后产生的 AlO₂⁻ 发生水解生成 Al(OH)₃, Al(OH)₃ 又在微区电弧产生的瞬时高温高压下发生分解生成非晶 Al₂O₃。当电解液中添加 HfO₂ 后, 氧化电压升高促进非晶 Al₂O₃ 生成亚稳定相 γ-Al₂O₃, 因此膜层中出现了 γ-Al₂O₃ 相^[23]。在微弧氧化过程中, 等离子体放电导致放电通道中的局部高温和高压 (可达 2×10⁴ K 和 10² MPa)^[24-25], Ti-6Al-4V 基体在高温及电解液的作用下发生氧化反应生成无定形相的 TiO₂, 随着微弧氧化进程的持续进行, 无定形相 TiO₂ 在微弧放电产生的高温作用下开始形成亚稳相的锐钛矿 TiO₂^[26]。Wang 等^[27]发现, Al₂O₃ 在微弧氧化过程中的局部高温高压下会与 TiO₂ 反应生成 Al₂TiO₅。在 XRD 中未测得 HfO₂ 存在, 可能是由于 HfO₂ 的浓度较小, 低于 XRD 检测极限。图 4b 为 HfO₂ 浓度为 3.0 g/L 时膜层中 Hf 元素的 XPS 分析结果, 可以看到 Hf 4f 有 2 个峰, 结合能分别为 16.9 和 18.3 eV, Hf 元素在膜层中以 HfO₂ 形式存在。在氧化过程中可能发生了如下反应^[28]:



2.4 微弧氧化膜层的硬度和粗糙度

不同 HfO₂ 浓度时微弧氧化膜层的硬度和粗糙度变化如图 5 所示, 膜层的硬度随着 HfO₂ 浓度的增加呈现出先升高后降低趋势, 粗糙度呈现出先降低后升高的趋势, 当 HfO₂ 浓度为 3.0 g/L 时硬度达到最高 4635.4 MPa, 粗糙度为最低的 1.295 μm。膜层的硬度与膜层厚度、粗糙度和相组成密切相关。结合图 2 和图 3 可以看出, 当 HfO₂ 浓度 ≤ 3.0 g/L 时, 膜层厚度逐渐增加, 粗糙度逐渐下降。同时, HfO₂ 的添加提高了微弧氧化电压, 微弧放电产生的热量更高, 促进了膜层中 Al₂TiO₅、TiO₂ 及 Al₂O₃ 等硬质相生成, 从而提高了膜层硬度。在 HfO₂ 浓度超过 3.0 g/L 时, HfO₂ 由于浓度过高开始大量吸附在试样表面, 阻碍了在微弧氧化膜层表面形成放电中心, 导致膜层表面局部形成较大的

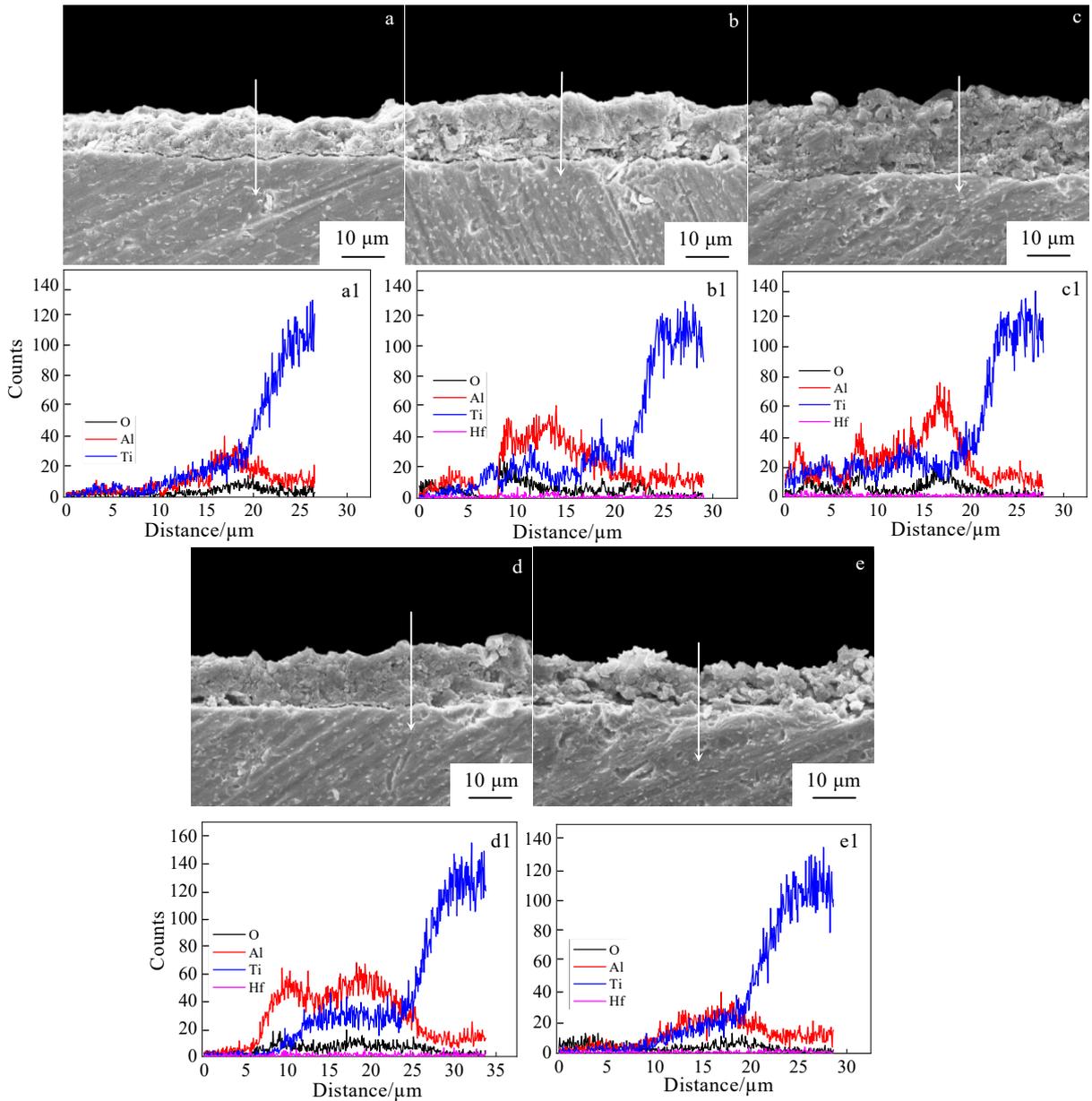


图 3 不同 HfO_2 浓度下膜层截面形貌及其穿过膜层的 EDS 元素线扫描

Fig.3 Sectional morphologies and EDS elements line scanning along white arrow of the MAO film with different HfO_2 concentrations: (a, a1) 0 g/L, (b, b1) 1.5 g/L, (c, c1) 3.0 g/L, (d, d1) 4.5 g/L, and (e, e1) 6.0 g/L

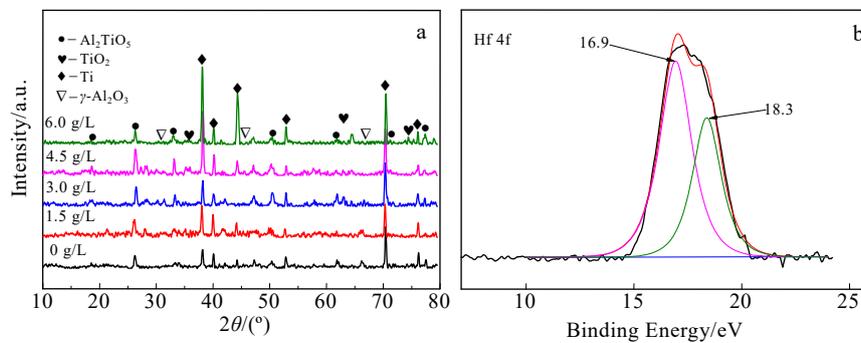


图 4 不同 HfO_2 浓度时 MAO 膜层的 XRD 图谱; HfO_2 浓度为 3.0 g/L 时膜层中 Hf 元素的 XPS 图谱

Fig.4 XRD patterns of MAO film with different concentrations of HfO_2 (a); XPS spectrum of Hf element in the film with HfO_2 concentration of 3.0 g/L (b)

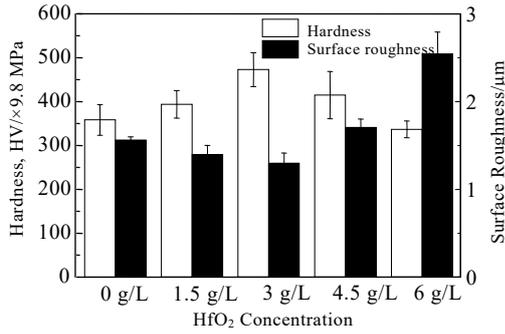


图 5 不同 HfO₂ 浓度时微弧氧化膜的硬度和粗糙度
Fig.5 Hardness and roughness of MAO film with different concentrations of HfO₂

放电孔洞, 膜层厚度和致密度下降, 粗糙度增大, 因此膜层硬度下降。

2.5 HfO₂ 浓度对微弧氧化膜层耐腐蚀性能的影响

2.5.1 不同 HfO₂ 浓度下膜层的极化曲线

图 6 为不同 HfO₂ 浓度下膜层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线, 随着 HfO₂ 浓度的增加, 试样膜层的腐蚀电流呈现出先减小后增加趋势 (表 2)。未添加 HfO₂ 时膜层自腐蚀电流密度为 $7.29 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀电位为 -0.33 V , 浓度达到 3.0 g/L 时自腐蚀电流密度为最小 ($2.01 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 腐蚀电位为最高 (-0.169 V)。由此可见, 添加 HfO₂ 使膜层的耐蚀性明显提高。这是因为添加 HfO₂ 后微弧氧化膜层表面的放电孔洞尺寸减小, 膜层厚度增大, 致密性提高, 有效抑制溶液中的 Cl⁻ 进入膜层^[15], 提高了膜层耐蚀性。

2.5.2 不同 HfO₂ 浓度下膜层的电化学阻抗谱

图 7 为不同 HfO₂ 浓度下膜层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。由图 7a 和 7b 可以看出微弧氧化处理后阻抗弧半径变大, 图 7c Bode 图显示通过微弧

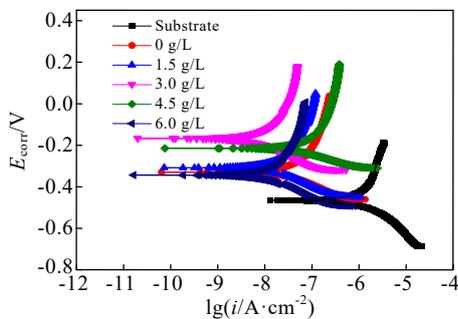


图 6 Ti-6Al-4V 基体及不同 HfO₂ 浓度时微弧氧化膜层的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of Ti-6Al-4V substrate and MAO film with different HfO₂ concentrations

表 2 基体及不同 HfO₂ 浓度下微弧氧化膜层的极化曲线拟合参数

Table 2 Fitted parameters of polarization curves of Ti-6Al-4V substrate and MAO film with different HfO₂ concentrations

Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/\times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
Substrate	-0.510	4400
0 g/L	-0.330	7.29
1.5 g/L	-0.309	2.27
3.0 g/L	-0.169	2.01
4.5 g/L	-0.215	12.9
6.0 g/L	-0.345	2.83

氧化处理的试样具有比基底更高的阻抗值, 表明微弧氧化处理使钛合金耐蚀性能提高。图 7d 显示微弧氧化膜层有 2 个波峰, 出现了 2 个时间常数特征, 这说明微弧氧化膜层具有双层结构。

对电化学阻抗谱按图 8 等效电路进行电路拟合, 拟合结果如表 3 所示。在等效电路中: R_s 为溶液的电阻, R_1 和 C_1 分别为外多孔层的电阻和电容, R_2 和 C_2 分别为内致密层的电阻和电容。所有试样的致密层电阻值 R_2 均大于多孔层 R_1 值, 这表明试样耐蚀性能很大程度取决于膜层致密层。随着 HfO₂ 浓度的增加, 微弧氧化膜层多孔层与致密层的电阻值 R_1 和 R_2 均表现为先增后减, 这表明其耐蚀性先提高后降低。HfO₂ 的加入改善了膜层致密性, 有效阻隔 Cl⁻ 的浸泡和腐蚀, 提高了微弧氧化膜层的耐蚀性, HfO₂ 浓度为 3.0 g/L 时膜层的耐蚀性最好。

2.5.3 不同 HfO₂ 浓度下膜层的浸泡腐蚀试验结果

图 9 为不同 HfO₂ 浓度下制备的 MAO 膜层在含 5% NaCl 的油田模拟液浸泡腐蚀试验后的 XRD 图谱, 经浸泡腐蚀处理后主要出现了 MgCO₃、CaCO₃ 和少量 MgCl₂ 相。主要是模拟液中 Ca²⁺、Mg²⁺ 与 HCO₃⁻、CO₃²⁻ 不断反应生成 MgCO₃、CaCO₃, 附着在膜层表面并进入放电微孔中 (如图 10 所示)。

图 10 为膜层在 90 °C 含 5% NaCl 的油田模拟液浸泡腐蚀 30 d 后的表面形貌。在未添加 HfO₂ 和 HfO₂ 浓度为 6.0 g/L 时, 试样腐蚀产物膜松散、不均匀; 当 HfO₂ 浓度为 3.0 g/L 时, 试样表面形成的腐蚀产物膜较为紧密、均匀。去除试样腐蚀产物后, 0 和 6.0 g/L 下制备的膜层表面出现了部分腐蚀脱落, 3.0 g/L 下制备的膜层表面较为平整, 未出现明显的脱落。这可能是由于膜层表面放电微孔数量较多, MgCO₃、CaCO₃ 等在膜层表面微孔处长大, 导致膜层裂纹及放电孔洞在应力作用下扩展, 加剧了膜层腐蚀脱落。

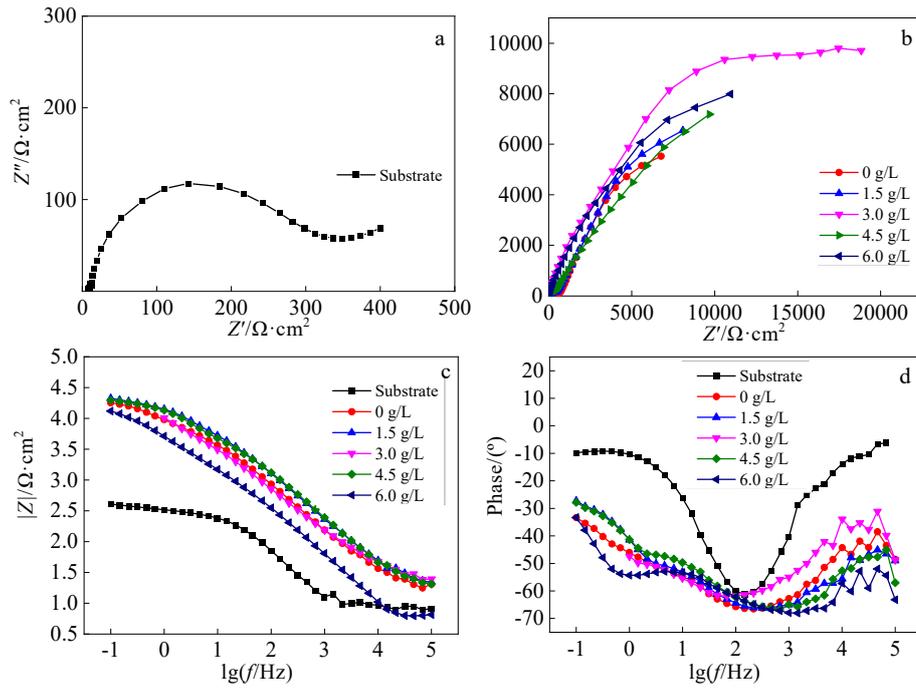


图 7 不同 HfO₂ 浓度下微弧氧化膜层的电化学阻抗谱

Fig.7 Nyquist plots (a, b) and Bode impedance plots (c, d) of Ti-6Al-4V substrate and MAO film with different HfO₂ concentrations

表 3 基体及不同 HfO₂ 浓度下微弧氧化膜层的 EIS 拟合参数

Table 3 EIS fitting parameters of Ti-6Al-4V substrate and MAO film with different HfO₂ concentrations

Sample	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_1/\times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	n_1	$R_1/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_2/\times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	n_2	$R_2/\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Substrate	9.63	-	-	-	21.46	0.8276	0.03135
0 g/L	29.64	1.031	0.5743	2159	7.554	0.9762	1.62
1.5 g/L	30.34	0.5725	0.607	2474	3.162	0.9863	1.82
3.0 g/L	34.97	0.8026	0.6076	5176	3.058	0.6755	9.17
4.5 g/L	28.91	8.824	0.697	2611	4.624	0.4402	1.74
6.0 g/L	26.47	2.295	1	2035	1.945	1	1.25

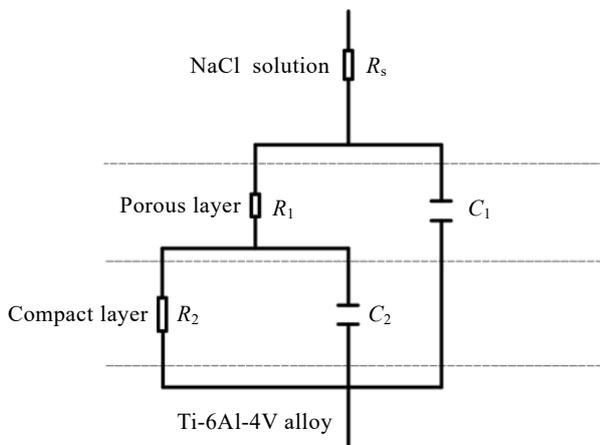


图 8 等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit diagram

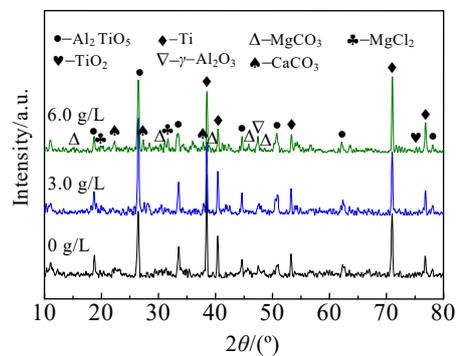


图 9 微弧氧化膜层在含 5% NaCl 的油田模拟液下浸泡腐蚀后的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of MAO films after immersion corrosion test in simulated oilfield solution contained 5% NaCl

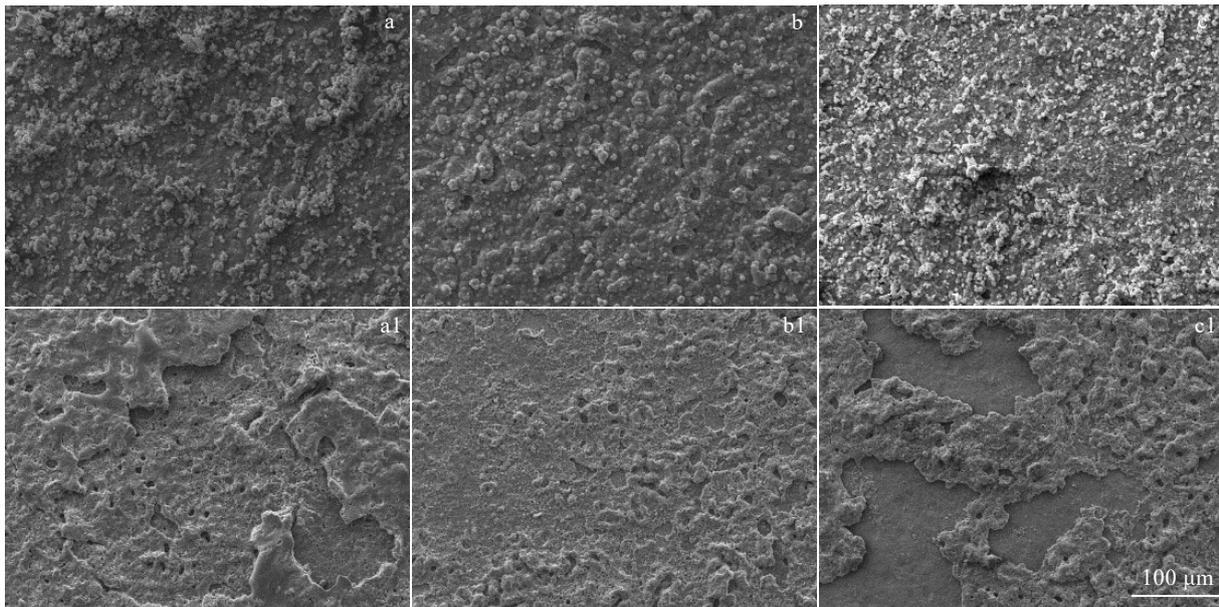


图 10 不同 HfO₂ 浓度下微弧氧化膜层浸泡腐蚀试验后和去除腐蚀产物后的 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphologies of MAO film with different HfO₂ concentrations after immersion corrosion test in simulated oilfield solution (a-c) and removal of corrosion products (a1-c1): (a, a1) 0 g/L, (b, b1) 3.0 g/L, and (c, c1) 6.0 g/L

3 结 论

1) 微弧氧化电压随 HfO₂ 浓度先增加后降低, 在 3.0 g/L 时氧化电压最高, 促进了微弧氧化反应, 使膜层厚度增加, 因此膜层厚度也呈现出先增加后降低的趋势。

2) Ti-6Al-4V 微弧氧化膜层的主要组成相为 γ -Al₂O₃、TiO₂(锐钛矿型)和 Al₂TiO₅, HfO₂ 掺杂后进入了膜层, 膜层的硬度增加, 粗糙度降低。

3) 电解液中添加 HfO₂ 制备 MAO 膜层提高了 Ti-6Al-4V 钛合金在 3.5% NaCl 溶液和含 5% NaCl 的油田模拟液中的耐蚀性能。HfO₂ 浓度为 3.0 g/L 时, MAO 膜层的综合性能最好。

参考文献 References

- [1] Nicoletto G, Maisano S, Antolotti M *et al. Procedia Structural Integrity*[J], 2017, 7: 133
- [2] Li H S, Gao C P, Wang G Q *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6(1): 35 013
- [3] Xu Z Z, Dong Z Q, Yu Z H *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(5): 1277
- [4] Guo K K, Liu C S, Chen S Y *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(1): 147
- [5] Craig B. *Advanced Materials & Processes*[J], 2008, 166(5): 33
- [6] Ma Wenhai(马文海), Duan Yonggang(段永刚), Wang Zhiguo(王治国) *et al. Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报)*[J], 2015, 27(8): 38
- [7] Liu Qiang(刘 强), Song Shengyin(宋生印), Li Dejun(李德君) *et al. Oil Field Equipment(石油矿场机械)*[J], 2014, 43(12): 88
- [8] Lu Yanping(卢燕平), Yu Fuzhou(于福州). *Diffusion Coating(渗镀)*[M]. Beijing: China Machine Press, 1985: 6
- [9] Tang Zhihui(汤智慧), Wang Changliang(王长亮), Gong Xingjia(贡兴嘉) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2012, 32(4): 49
- [10] He Lijian(何利舰), Zhang Xiaonong(张小农). *Shanghai Metals(上海金属)*[J], 2005(3): 39
- [11] Jiang Haitao(姜海涛), Shao Zhongcai(邵忠财), Wei Shouqiang(魏守强). *Plating & Finishing(电镀与精饰)*[J], 2010, 32(10): 15
- [12] Song Shengyin(宋生印), Liu Qiang(刘 强), Guo Shujun(郭淑君). *Shipbuilding of China(中国造船)*[J], 2017, 58(S1): 475
- [13] Liu Qiang(刘 强), Hui Songxiao(惠松晓), Song Shengyin(宋生印) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2019, 33(5): 841
- [14] Huang Da(黄 达), He Weifeng(何卫锋), Lv Changle(吕长乐) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J], 2020, 49(7): 184
- [15] Wang P, Wu T, Peng H *et al. Materials Letters*[J], 2016, 170: 171

- [16] Wang P, Pu J, Zhou J H *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2018, 13(9): 8995
- [17] Qi Yuming(齐玉明), Peng Zhenjun(彭振军), Liu Baixing(刘百幸) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(7): 81
- [18] Li Kang(李康), Fu Xuesong(付雪松), Hu Jianjun(胡建军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 765
- [19] Chang Hai(常海), Guo Xuegang(郭雪刚), Wen Lei(文磊) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(3): 109
- [20] Chen X, Liao D, Jiang X *et al.* *Surface Innovations*[J], 2020, 8(5): 279
- [21] Guo Q Q, Xu D P, Yang W *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 386: 125 454
- [22] Dauber J S, Hill G T, Gotsch H N *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(4): 4192
- [23] Wu Yucheng(吴玉程), Song Zhenya(宋振亚), Yang Ye(杨晔) *et al.* *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(6): 1043
- [24] Yerokhin A L, Snizhko L O, Gurevina N L *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2003, 36(17): 2110
- [25] Dunleavy C S, Golosnoy I O, Curran J A *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(22): 3410
- [26] Cai Wenlan(才文兰), Shi Hailan(史海兰), Wang Zhenxia(王振霞) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(7): 9
- [27] Wang S, Zhao Q, Liu D X *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 272: 343
- [28] Wang Y M, Lei T Q, Guo L X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2006, 252(23): 8113

Effect of Adding HfO₂ on the Properties of Micro-arc Oxidation Film on Titanium Alloy

Wang Xiangjie, Wang Ping, Liu Yi, Yang Biao, Wu Ting
(Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Ti-6Al-4V titanium alloy was treated with micro-arc oxidation (MAO) by adding HfO₂ into the electrolyte. The effect of adding HfO₂ on the characteristics of the MAO film on titanium alloy was studied by characterizing the surface and cross-section morphologies, the composition of the film and the electrochemical behavior, and measuring the thickness, hardness, roughness and other parameters of the film. The results show that after adding HfO₂, the main components of the MAO film are Al₂TiO₅, TiO₂ and γ -Al₂O₃. The appropriate concentration of HfO₂ can promote the film-forming reaction, improve the microstructure of the MAO film, improve the thickness and hardness of the film and reduce the surface roughness. The MAO film sample has a double-layer structure, and the corrosion resistance of the film sample is better than that of the original substrate. When the concentration of HfO₂ is 3.0 g/L, the comprehensive performance of the MAO film is the best.

Key words: titanium alloy; micro-arc oxidation; HfO₂; corrosion resistance

Corresponding author: Wang Ping, Ph. D., Professor, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China, E-mail: 200731010041@swpu.edu.cn