

文章编号: 1004-0609(2004)09-1564-05

不同电压下等离子体氧化法制备的 氧化钛膜组织和力学性能^①

黄 平, 徐可为, 憨 勇

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 利用等离子体氧化技术对钛进行了表面处理, 并对其组织形貌、晶体结构以及结合强度和弹性模量等力学行为进行了讨论。结果表明: 钛表面生成了一层多孔的二氧化钛膜, 该膜层与基体结合强度高, 均超过 30 MPa; 弹性模量随着电压的升高而升高, 这与薄膜的晶体结构发生变化有关。

关键词: 等离子体氧化; 结合强度; 弹性模量; 钛

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

Microstructures and mechanical properties of titania films by plasma electrolyte oxidation under different applied voltages

HUANG Ping, XU Ke-wei, HAN Yong

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an 710049, China)

Abstract: The surface modification of titanium was processed by plasma electrolyte oxidation. The microstructure, crystal structure bonding strength and elastic modulus of the film were discussed. The results show that a porous titania is formed on Ti substrate and its bonding strength with the substrate is higher than 30 MPa. The elastic modulus increases with the increase of applied voltage due to the change of crystal structure of titania layer.

Key words: plasma electrolyte oxidation; bonding stress; elastic modulus; titanium

等离子体氧化又称微弧氧化^[1-3], 是一种在 Al、Mg、Ti 等有色金属表面原位生长陶瓷膜的新技术。20 世纪 80 年代中后期成为国际材料科学研究热点^[4], 国内也于 20 世纪 90 年代开始对铝合金等离子体氧化技术进行研究, 其中主要研究了等离子体氧化膜的耐磨、防腐等性能^[5, 6], 而对于钛及其等离子体氧化膜的结合强度、弹性模量等研究较少。本文作者研究了不同电压下等离子体氧化法制备的氧化钛膜的组织, 探讨了该氧化膜的结合强度、弹性模量等力学行为。

1 实验

试样为 d 15 mm 纯钛, 其表面经砂纸磨光并除油清洗。电解液为由去离子水、磷酸盐和钙盐配置而成的弱碱性溶液($\text{pH} = 7.3$)。采用自制脉冲直流电源(功率 100 kW)进行等离子体氧化, 不锈钢为阴极, 试样为阳极。占空比为 20%, 频率为 100 Hz 恒定, 选择电压为 250、350、400、450 V, 氧化时间为 5 min。

采用扫描电镜(SJ-2700)观察试样表面形貌,

^① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50002008); 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA326070); 陕西省攻关计划重点资助项目(2000K-G1)

收稿日期: 2003-12-19; 修订日期: 2004-06-28

作者简介: 黄 平(1975-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 黄 平, 博士研究生; 电话: 029-82663126; E-mail: hping@mailst.xjtu.edu.cn

电子能谱(EDS)分析元素成分, X 射线衍射仪(XRD)(Rigaku D、max-3C)分析元素晶体结构, 涡流测厚仪测量膜厚。采用粘结拉伸法测定氧化膜的结合强度, 纳米压入(NanoIndenter XP)测定氧化膜的弹性模量。

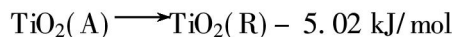
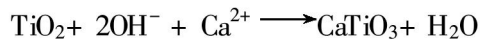
2 结果与讨论

2.1 等离子体氧化膜的组织形貌和晶体结构

采用等离子体氧化法制备的氧化钛膜的表面由众多大小不一的熔化凝固包状凸起和位于凸起中间的孔洞构成, 呈粗糙多孔形态。由于击穿形成的放电通道使氧化膜呈多孔状, 在随后的氧化过程中电解质粒子进入氧化膜, 形成杂质放电中心, 产生等离子放电, 使氧离子与基体金属强烈结合, 同时放出大量的热, 形成的氧化膜在基体表面熔融、烧结, 并在电解液中迅速冷却凝固, 使表面留下了凹凸不平的多孔形貌, 形成具有陶瓷结构的膜层^[7]。利用溶液的冷却作用保持样品处于常温, 而局部氧化区域又可产生瞬间高温, 形成氧化物陶瓷相, 这是微弧氧化的独特之处。该形态随着电压的变化如图 1 所示。随着电压的增高, 样品表面的微孔直径增大。这是因为微弧氧化闭环体系中, 在溶液和试样相同的情况下, 即电阻一定, 提高处理电压, 电流增大, 则试样表面的电流密度增大, 反应能量也

增大, 等离子体区热析出增大, 温度升高, 致使微弧区的钛和氧化膜熔融量增大, 在通过等离子放电通道喷射出来凝固后留下较大直径的孔洞^[8]。

电子能谱(图 2(a))显示: 薄膜中除含有 Ti、O 外还含有 Ca、P 和 C, 且 Ca、P 含量随着电压升高而明显增大。钙、磷元素的出现, 说明溶液中的离子参与了等离子体氧化反应, 这有助于改善等离子体氧化膜的成分和性能。XRD 结果(图 2(b))表明: 当电压为 250 V 时微弧氧化薄膜仅由锐钛矿型(anatase)TiO₂ 组成; 随着电压升高, 金红石(rutile)TiO₂ 的含量逐渐增多; 高电压下(400、450 V)还出现了新相 CaTiO₃, 且 450 V 电压下 CaTiO₃ 含量明显增高。TiO₂ 的 2 种相——锐钛矿和金红石都是四方结构, 金红石是稳定相, 而锐钛矿是亚稳定相, 加热时可转变为金红石^[9]。在高电压下, 电流密度增大, 反应能量增大, 试样表面的电场强度、磁场强度和热析出增大, 为物相的转变提供驱动力。因此, 随着电压的升高, 在碱性溶液中出现新相 CaTiO₃, 且其与金红石衍射峰强度愈来愈显著。可能发生如下反应:



2.2 等离子体氧化膜的结合强度

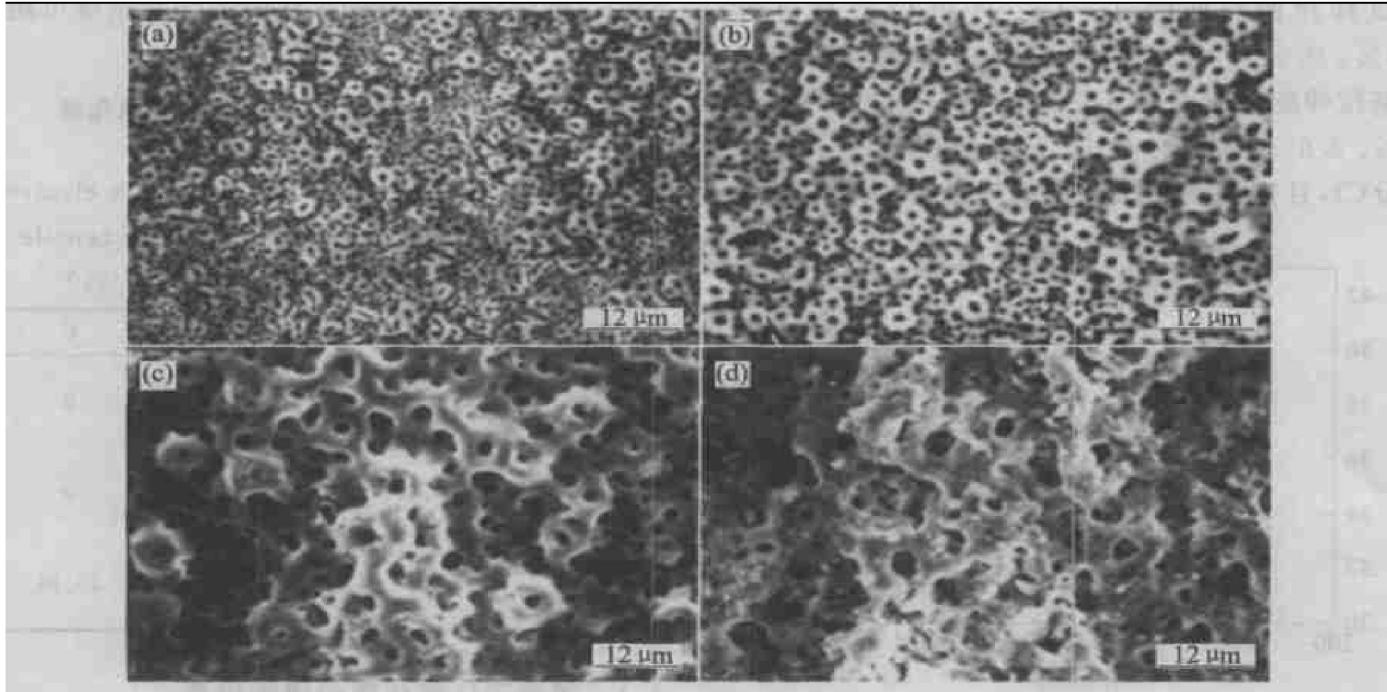


图 1 钛合金经不同电压等离子体氧化所制备薄膜的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of titanium alloy subjected to micro-arc oxidation at different voltages

(a) —250 V; (b) —350 V; (c) —400 V; (d) —450 V

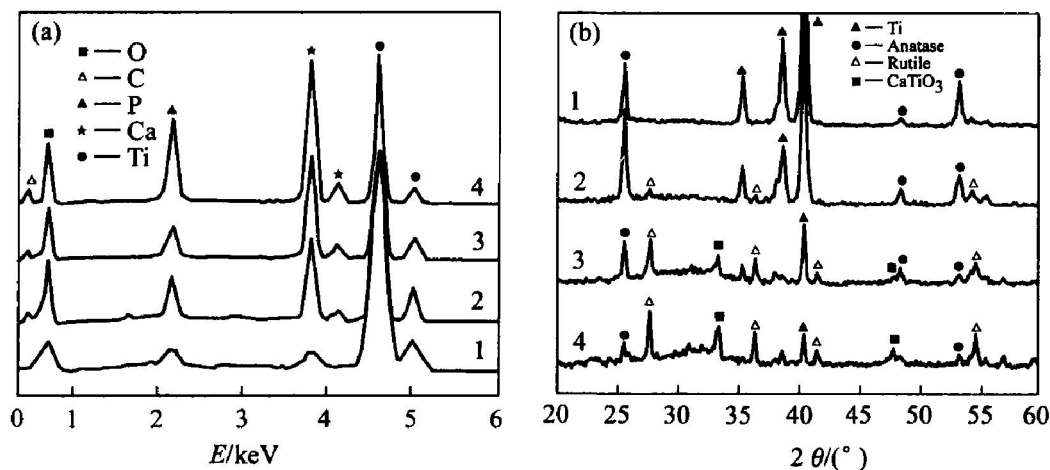


图 2 不同电压等离子体氧化薄膜的 EDS 谱和 XRD 谱

Fig. 2 EDX and XRD patterns of titanium alloy subjected to plasma electrolyte oxidation at different voltages
(1—250 V; 2—350 V; 3—400 V; 4—450 V)
(a)—EDS; (b)—XRD

将样品与钢基拉伸配付用 E7 胶粘结, 于 120 °C 加压固化后, 根据 ASTM C-633 用粘结拉伸法评价氧化膜的结合强度, 每个数据点测试 5 个样品, 取其平均值(涡流测厚仪测量膜厚为 50 μm), 其结果如图 3 所示。等离子体氧化膜的粘结拉伸强度随着电压升高总体呈降低趋势, 在 350 V 之前, 强度降低幅度较大, 而电压在 350~450 V 之间时, 强度变化很小。由拉伸断面 EDX 分析可知, 250 V 微弧氧化试样拉伸断面的 Ti、Ca、P 和 O 含量仅为 81.96%、0.91%、0.89% 和 16.24%, 而与之相对的钢基拉伸配付断面的 Ti、Ca、P 和 O 含量分别为 4.15%、2.6%、1.06% 和 12.19% (除此之外, 还含有部分 C), 且样品断面已不再呈现原有的多孔形态

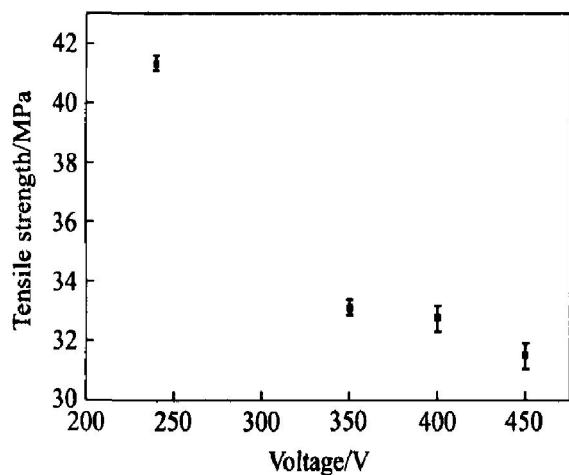


图 3 等离子体氧化膜拉伸强度和电压之间的关系

Fig. 3 Relationship between bond strength of titania-based films and applied voltage for preparation sample

(图 4(a))。而其它试样断面的 Ca、P 和 Ti 含量与相对应的钢基拉伸配付断面组分差别不大, 且呈多孔形态(图 4(b))。表 1 所示为拉伸前后 450 V 微弧氧化膜表面各种元素的含量, 结果表明, 250 V 微弧氧化试样拉伸时从膜/基界面处断裂, 而其它试样在膜层中间断裂, 因此 250 V 微弧氧化试样反映的是膜基结合强度, 而其它试样反映的为膜自身的强度。由此可知, 氧化膜与基体的结合强度大于 31 MPa, 低电压下制备的氧化膜的结合强度可超过 40 MPa。

表 1 拉伸前后 450 V 等离子体氧化膜表面各元素含量(EDS)

Table 1 Element contents of plasma electrolyte oxidation layer before and after tensile test by EDS(molar fraction, %)

Element	Ti	Ca	P	O	C	Fe
Sample surface before tensile test	30.24	22.81	8.90	38.05	0	0
Sample surface after tensile test	30.49	15.94	8.79	44.78	0	0
Matrix surface after tensile test	24.18	14.76	6.73	38.49	15.18	0.66

2.3 等离子体氧化膜的弹性模量

纳米压入法是被广泛用来测试薄膜力学性能的方法, 也是目前最为精确的方法^[10-13]。Gibson 等^[14]认为对于多孔材料, 有效测试的标准是压头可以同时覆盖较多孔洞。压痕形貌如图 5 所示, 由

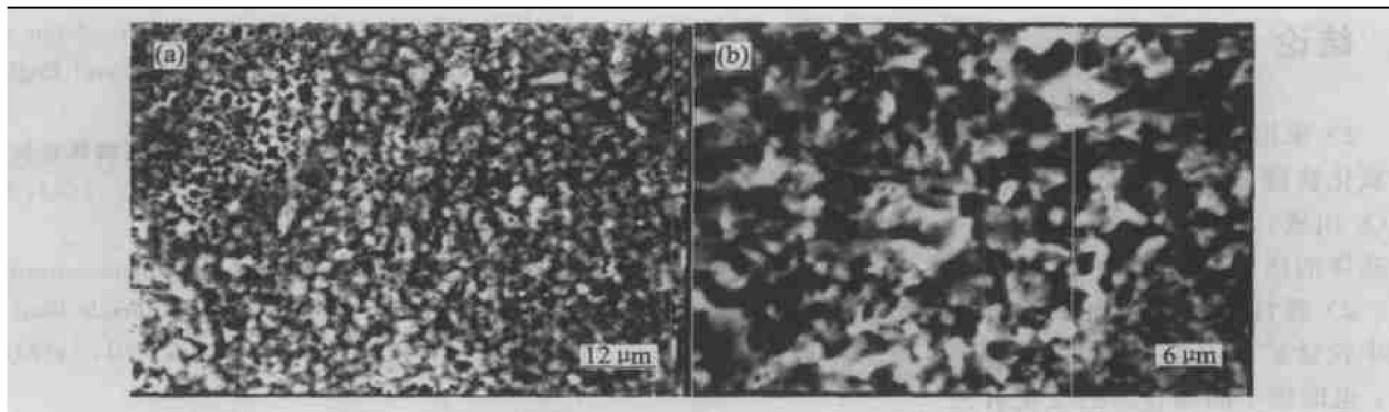


图 4 等离子体氧化样品粘结拉伸后的断面形貌

Fig. 4 SEM photographs of fracture faces of samples subjected to plasma electrolyte oxidation
(a) -250 V; (b) -450 V

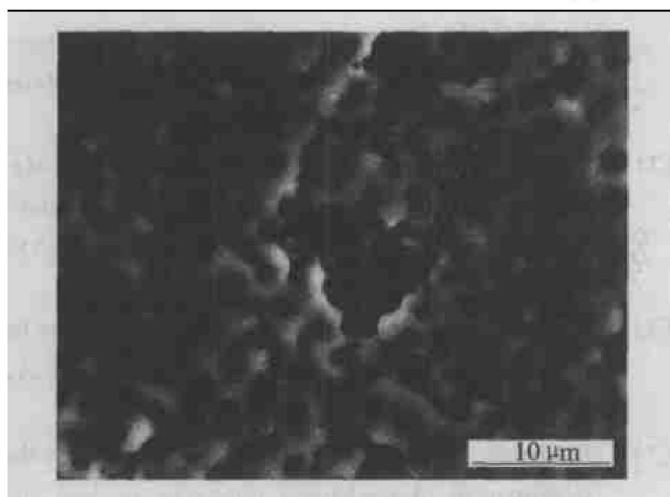


图 5 纳米压入压痕形貌

Fig. 5 Morphology of indenter
during nanoindentation

此可知用纳米压入测试有效。弹性模量随着电压的变化如图 6 所示。

弹性模量是两原子间距从 d_0 离开或靠近时所需要的外力, 即 d_0 处曲线的斜率 $\partial F / \partial r$ (图 7)。图中 F 为原子间作用力, r 为原子间距离, a , b 为系数。弹性模量对原子间的弹性变化很敏感, 即对原子间的结合力很敏感, 因此弹性模量对结构敏感^[15, 16]。一般来讲, 孔隙会降低材料的弹性模量^[15, 16], 但是本实验中随着电压升高, 孔隙直径增大, 而弹性模量增大, 这说明孔隙不是影响弹性模量的决定因素。由图 2(b) 可知, 当电压升高时, 金红石衍射强度增加, 相对含量增加, 晶体取向更加明显。金红石和锐钛矿虽然均为四方晶系, 但晶格常数相差很大 (金红石: $a = 4.594 \times 10^{-10}$ m, $c = 2.962 \times 10^{-10}$ m; 锐钛矿: $a = 3.785 \times 10^{-10}$ m, $c = 9.514 \times 10^{-10}$ m), 导致原子间结合力不一样, 因此金红石和锐钛矿的弹性模量不一样^[17], 分别

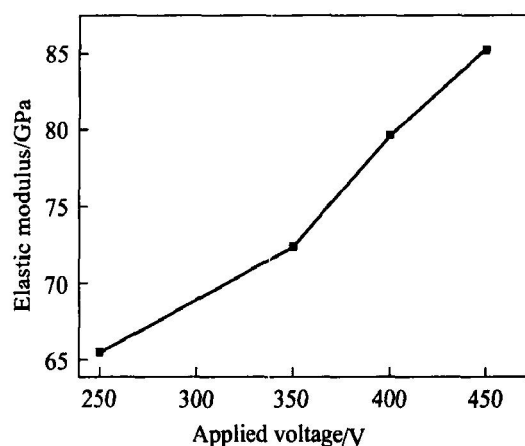


图 6 等离子体氧化膜的弹性模量与制备电压曲线

Fig. 6 Elastic modulus — preparation voltage plot
of plasma oxidation films

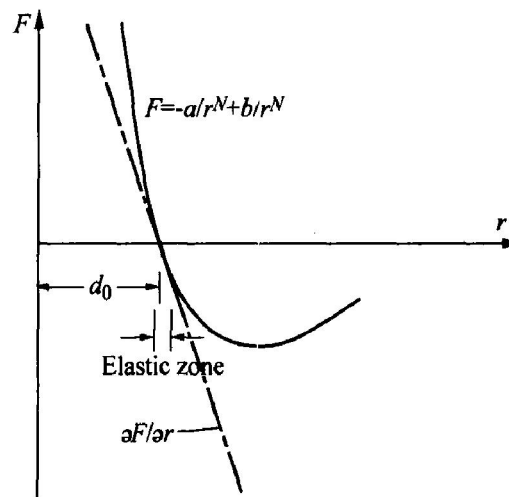


图 7 原子间结合力示意图

Fig. 7 Bonding stress between atoms

为 260 GPa 和 170 GPa。所以, 当金红石和锐钛矿的含量发生变化, 等离子体氧化膜的弹性模量也发生

变化。

3 结论

1) 采用等离子体氧化在钛表面得到一层多孔二氧化钛薄膜, 薄膜主要由锐钛矿型和金红石型 TiO_2 组成, 在高电压下还出现了 CaTiO_3 相, 薄膜与基体的结合强度大于 30 MPa。

2) 弹性模量随着电压的升高而升高, 这与薄膜中锐钛矿和金红石含量变化引起的晶体取向变化, 也即原子间结合力的变化有关。

REFERENCES

- [1] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coatings for magnesium alloys[J]. *Met Finish*, 1994, 92(3): 39 - 44.
- [2] Van T N, Brown S D, Wirta G P. Mechanism of anodic spark deposition[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1977, 56(6): 563 - 566.
- [3] Mashyshev V, Microarc O. A new method for strengthening aluminum surfaces[J]. *Mateloberfkarche*, 1995, 49(8): 606 - 608.
- [4] Voevodin A, Yerokhin A L, Lyubinov V, et al. Characterization of wear protective Al-Sr-O coatings formed on Al -based alloys by microarc discharge treatment[J]. *Surface and Coating Technology*, 1996, 68 - 87: 516 - 521.
- [5] 薛文彬, 邓志威, 来永春, 等. 铝合金微弧氧化膜的相分布及其组成[J]. *材料研究学报*, 1997, 11(2): 169 - 172.
XUE Wenbin, DENG Zhiwei, LAI Yongchun, et al. Phase distribution and formation mechanism of ceramic coatings formed by microarc oxidation(MAO) on Al alloy[J]. *Chinese Journal of Material Research*, 1997, 11(2): 169 - 172.
- [6] 熊仁章, 盛磊, 郭洪光, 等. 铝合金微弧氧化膜的耐磨性能[J]. *兵器材料科学与工程*, 2000, 23(3): 23 - 26.
XIONG Renzhang, SHENG Lei, GUO Hongguang, et al. Wear resistant properties of ceramic layer on Al based alloy by microarc oxidation[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2000, 23(2): 23 - 26.
- [7] 黄平, 徐可为, 憨勇. 钛表面微弧氧化膜的特点及成膜分析[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(4): 272 - 275.
- [8] HUANG Ping, XU Ke-wei, HAN Yong. Character and mechanism of the film by microarc oxidation on titanium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(4): 272 - 275.
- [8] 憨勇, 徐可为. 微弧氧化膜生成含钙磷氧化钛生物薄膜的结构[J]. *无机材料学报*, 2001, 16(3): 951 - 956.
- [9] HAN Yong, XU Ke-wei. Structure characterization of microarc oxidation formed titanium dioxide films containing Ca and P [J]. *J Inorg Mater*, 2001, 16(3): 951 - 956.
- [9] Murray J L, Wriedt H A. Titanium and oxide phase diagram[J]. *Alloy Phase Diagrams*, 1987, 8(2): 148 - 165.
- [10] Oliver W C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *J Mater Res*, 1992, 7(6): 1564 - 1583.
- [11] Mayo M J, Siegel R W, Narayanasamy A, et al. Mechanical properties of nanophase TiO_2 as determined by nanoindentation[J]. *J Mater Res*, 1990, 5(5): 1073 - 1082.
- [12] Pharr G M. Measurement of mechanical properties by ultralow load indentation[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 253(1 - 2): 151 - 159.
- [13] Bolshakov A, Pharr G M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(4): 1049 - 1058.
- [14] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular Solids: Structure and Properties*[M]. New York: Cambridge University Press, 1997.
- [15] Fougere G E, Riester L, Ferber M, et al. Young's modulus of nanocrystalline Fe measured by nanoindentation[J]. *Mater Sci Eng A*, 1995, A204: 1 - 6.
- [16] 周玉. *陶瓷材料学*[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995. 319 - 321.
ZHOU Yu. *Study of Ceramics*[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1995. 319 - 321.
- [17] Zywitzki O, Modes T, Sahm H, et al. Structure and properties of crystalline TiO_2 layers deposited by reactive pulsed magnetron sputtering without substrate heating[A]. *E-MRS Spring Meeting*[C]. San Francisco: Materials Research Society, 2003. 10 - 13.

(编辑 李向群)