

文章编号: 1004-0609(2004)04-0539-04

钛合金微弧氧化膜表面形貌对 膜/环氧树脂结合强度的影响^①

蒋百灵, 张菊梅, 时惠英

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 采用微弧氧化法于硅酸钠溶液体系中在钛合金表面制备了氧化物陶瓷膜, 用剪切法测试了氧化膜与环氧树脂之间的结合强度, 通过 SEM 研究了陶瓷膜剪切前后表面形貌的变化。结果表明: 陶瓷膜表面的微孔直径、粗糙度随微弧氧化频率的增大而减小; 陶瓷膜/环氧树脂的结合强度随频率的增加先是快速上升, 当频率增加至 400 Hz 时, 膜层的结合强度达到最高值 56.9 MPa, 随后结合强度逐渐下降并趋于平缓。

关键词: 钛合金; 微弧氧化; 膜层; 表面形貌; 结合强度

中图分类号: TG 174.45

文献标识码: A

Effect of surface morphology of micro arc oxidation coatings of titanium alloy on bonding strength of coating/epoxy resin

JIANG Bai ling, ZHANG Ju mei, SHI Hui ying

(School of Materials Science and Engineering,
Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The micro arc oxidation ceramic coatings were formed on the titanium alloy surface by micro arc oxidation in Na_2SiO_3 solution using an AC power. The shearing test was employed to determine the bonding strength of the coating/epoxy resin. The surface morphologies of the coatings before and after the shearing test were observed by SEM. The results show that during micro arc oxidation, as the frequency increases, the pores size decreases, so does the surface roughness. The bonding strength of coating/epoxy resin increases with increasing frequency, and reaches a maximum value of 56.9 MPa at 400 Hz, then decreases gradually down to a relative stable value.

Key words: titanium alloy; micro arc oxidation; coating; surface morphology; bonding strength

钛及钛合金因其良好的生物相容性而被作为人体植入材料大量应用于矫形外科、骨骼置换和各种关节的修复及口腔种植等外科手术中^[1-5]。在齿科修复中, 用钛-树脂固定修复体, 其硬度较自然牙稍低, 可以保护自然牙不受磨损, 而且操作简单, 较金、瓷修复体更易于口内修复, 同时可避免钛在高温下过氧化而导致的钛瓷结合强度降低的问题。但是, 钛-树脂的粘结强度、耐久性、以及能否在温度变化快、受力复杂的口腔环境中正常应用, 是需

要进一步解决的问题^[6]。目前, 大多采用机械固位+粘结剂的方法来提高钛与树脂的粘结强度, 如: 固位珠固位或喷砂。但采用宏观机械固位具有粘结性不可靠、易产生裂隙、耐久性差以及由于热膨胀系数不匹配导致的微裂纹等缺陷。

微弧氧化(MAO)陶瓷膜技术是对铝、镁、钛等轻合金进行表面改性的一项新技术^[7-13]。其原理为: 当电压值超过钛合金阳极表面的钝化氧化膜的击穿电压时, 就会在钛合金表面均匀产生许多快速

① 收稿日期: 2003-07-30; 修订日期: 2003-10-16

作者简介: 蒋百灵(1960-), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 张菊梅, 电话: 029-8086304; E-mail: feiyue-zjm@163.com

流动的放电微区, 由于放电瞬时的高温高压作用^[14-16], 而在钛合金表面生长出一层厚的、与基体冶金结合的陶瓷氧化膜。该膜层表面分布有火山状的微孔, 可以有利于树脂完全渗入。本文作者采用微弧氧化法在钛合金表面生成致密、多孔的膜层, 并研究该膜层与环氧树脂的结合强度, 以使钛与树脂能更好地粘结。

1 实验

采用自行研制的 65 kW 微弧氧化设备对钛合金进行处理, 处理时间为 10~15 min。样品为 $d\ 9\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ (2 根) 的 Ti-6Al-4V 棒材。电解液为用去离子水配制的以硅酸钠为主的硅酸盐溶液。处理过程中通过气泵的搅拌冷却使电解液温度保持在 20~40 °C。试样经微弧氧化后用超声波清洗、烘干备用。在陶瓷膜表面均匀地涂上环氧树脂并与 $d\ 9\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的 Ti-6Al-4V 棒进行粘接, 在自制的夹具上先加压紧固 20 min, 常温下固化 24 h。

剪切强度的测试在 WE-10 型万能材料试验机上进行。用 AMARY-1000B 型扫描电镜 (SEM) 观察陶瓷膜层与环氧树脂粘结前后的形貌。用 TR240 便携式表面粗糙度仪测试膜层的表面粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 膜层表面形貌

图 1 所示为硅酸盐体系中经不同频率微弧氧化处理后所得试样表面的 SEM 形貌。可以看出, 在频率为 200 Hz 时 (图 1(a)), 氧化膜表面分布的微孔最大, 直径约 10 μm , 且微孔形状不规则, 膜层表面出现的微孔孔径偏差较大, 孔的数量较少。直径小的微孔多为熔融物冷却凝固过程中周围气体逸出所致。当频率增大到 400 Hz 时 (图 2(b)), 膜层表面的微孔直径减小至 4~5 μm , 且微孔间的孔径偏差变小, 孔的数量增多, 表面较平整, 致密性提高。当频率增加到 1 400 Hz (图 1(c)), 膜层表面分布的微孔直径大多只有 2~3 μm , 且微孔的形状比较规则, 孔径大小趋于一致, 孔数量明显增多, 且表面更加平整、致密。

图 2 中曲线 1 为微弧氧化频率与样品表面粗糙度的关系曲线。当频率为 200 Hz 时, 陶瓷膜表面的粗糙度为 1.821, 而频率为 400 Hz 时膜层表面的粗糙度为 1.635, 当频率增加到 1 400 Hz 时, 膜层表

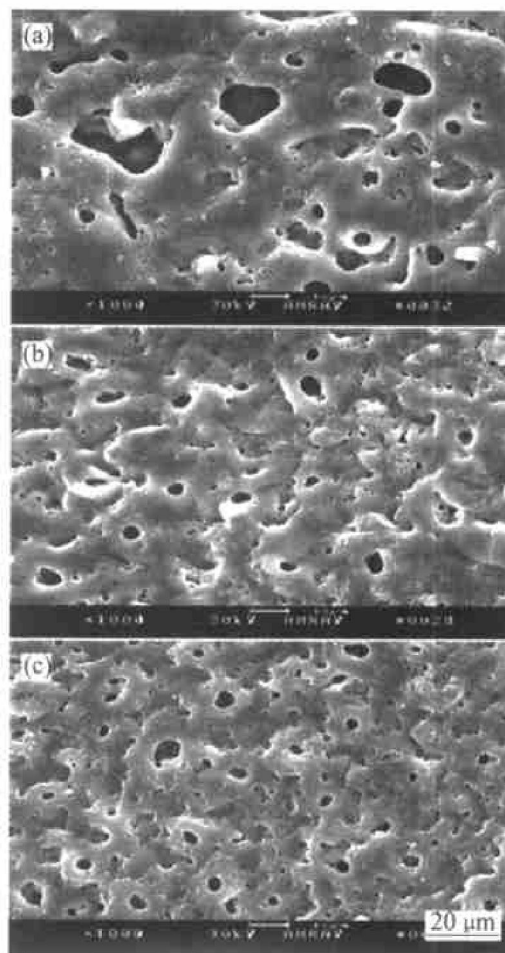


图 1 不同频率微弧氧化处理样品的表面形貌 (占空比 15%)

Fig. 1 Surface morphologies of MAO coatings oxidized at different frequencies on TiAl4V alloy (duty cycle 15%)

(a) —200 Hz; (b) —400 Hz; (c) —1 400 Hz

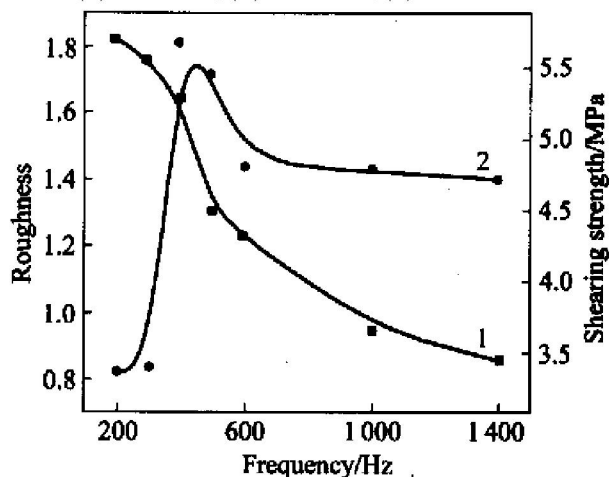


图 2 微弧氧化频率与表面粗糙度、剪切强度的关系曲线

Fig. 2 Dependence of surface roughness and shearing strength on frequency during micro-arc oxidation

1—Surface roughness; 2—Shearing strength

面粗糙度降到 0.850。即随着频率的增加微弧氧化陶瓷膜的表面粗糙度值呈下降趋势, 氧化膜表面的平整性、光滑性提高。

2.2 表面形貌对膜层与树脂结合强度的影响

图 2 中曲线 2 为微弧氧化频率与膜层剪切强度的关系曲线。可以看出, 随着频率的增加, 膜层/树脂的结合强度先是快速上升, 当频率增加至 400 Hz 时膜层的结合强度达到最大值 56.9 MPa, 400 Hz 之后随频率的增加结合强度逐渐下降并趋于平缓。经不同频率微弧氧化处理的陶瓷膜/环氧树脂粘结剪切实验后膜层的表面形貌如图 3 所示。图 3(a)、(b)、(c) 中的陶瓷膜层与树脂间的剪切强度值分别为 33.8, 56.9, 47.2 MPa。由形貌像可看出, 频率为 200 Hz 处理的氧化物膜层在剪切实验中, 膜层表面疏松层 80% 以上被树脂粘掉, 露出致密层。频率为 400 Hz 时陶瓷膜层经剪切实验后, 只有极少

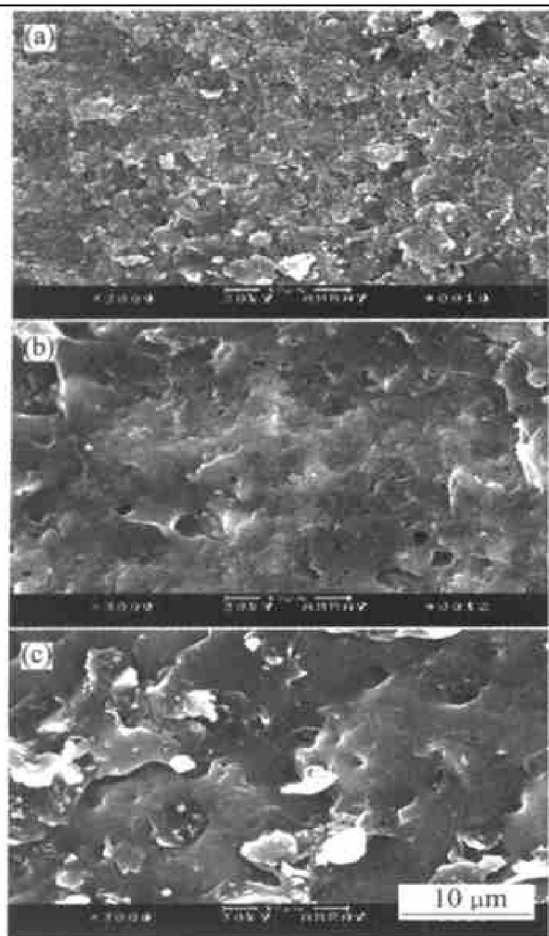


图 3 经不同频率处理的微弧氧化膜层膜/树脂剪切后形貌(占空比 15%)

Fig. 3 Surface shearing morphologies of MAO coatings treated at different frequencies on TiAl4V alloy (duty cycle 15%)
(a) —200 Hz; (b) —400 Hz; (c) —1 400 Hz

部分疏松层被树脂粘掉, 可看到个别微孔被撕裂, 大面积膜层被树脂覆盖, 树脂与陶瓷膜犬牙交错, 呈机械结合。频率为 1 400 Hz 时氧化膜层经树脂粘结、剪切后, 膜层没出现被剪切掉的痕迹, 只有少部分树脂残余在膜层表面的微孔内。

2.3 分析与讨论

在微弧氧化处理过程中, 随着脉冲频率的减小, 单个脉冲的能量越大, 氧化膜层被击穿时的能量也就越大, 熔融态氧化物在高能量作用下瞬时向击穿孔的周围喷射铺展开, 使形成的微孔直径变得粗大, 孔形状不规则, 表面粗糙。所以, 经频率 200 Hz 微弧氧化处理的陶瓷膜层表面孔洞大且不规则, 表面粗糙度值过高(为 1.821), 陶瓷膜表面疏松层与膜层内部致密层的结合面积小, 层内孔隙大、缺陷多, 使得膜层本身结合不紧密。在与树脂粘结时, 树脂完全渗入膜层内, 在剪切实验中, 表层的疏松层由于自身的结合强度低首先被拉开, 导致最终膜层/树脂结合强度只有 33.8 MPa。此时陶瓷膜层内部的结合强度小于膜层与树脂之间的结合强度, 不利于粘结的进行。经 400 Hz 微弧氧化处理的氧化膜层, 首先由于膜表层与下层结合面积增加, 层内孔隙、缺陷减少, 致密性提高, 使该陶瓷膜内部结合强度较高。同时膜层表面孔大小与树脂渗入所需的尺寸相当, 在粘结过程中树脂能完全渗入到膜层内部, 与膜层呈犬牙交错结合, 故剪切测试中膜层/树脂的结合强度值最高, 可达 56.9 MPa。此时膜层与树脂结合完全, 且陶瓷膜层本身的结合强度高于树脂的固有强度, 因而多数树脂被拉开, 有少数微孔被撕裂, 这对于膜层/树脂的粘结是有利的。而在 1 400 Hz 微弧氧化处理时, 由于单个脉冲作用的能量较小, 陶瓷膜层单次被击穿的强度弱, 击穿孔周围的熔融物向周围喷射、铺展的范围小, 因而经反复击穿孔后所得试样表面微孔孔径偏小、表面较平整, 粗糙度值小, 与之粘结的树脂不能完全渗入到膜层的微孔内, 导致两者只是“叠加式”机械结合, 剪切时断裂发生在树脂与膜层的界面处, 剪切强度值不高(为 47.2 MPa)。说明此频率下的氧化物膜层虽然本身具有高的结合强度, 但由于膜层表面微孔偏小、粗糙度值低, 使与之进行粘接的树脂不能完全渗入和吸附, 因而未能表现出高的结合强度, 不利于提高膜层/树脂的结合强度。

3 结论

1) 随着微弧氧化频率的增加, 膜层表面的微

孔直径减小,微孔间的孔径偏差减小,孔的数量增加,粗糙度值降低。

2) 微弧氧化膜层/环氧树脂的结合强度随着频率的增加先是快速上升,当频率增加至 400 Hz 时膜层的结合强度达到最高值 56.9 MPa,随后结合强度逐渐下降并趋于平缓。

3) 微弧氧化膜层/环氧树脂的结合强度与膜层表面形貌有关。在本实验条件下,微孔孔径为 5~6 μm ,膜层表面粗糙度为 1.6 左右时,膜层与树脂结合强度最高。

REFERENCES

- [1] Farthing T W. Application of titanium and titanium alloys[A]. Ti and Ti Alloys Science and Technology Fifth Conference[C]. New York, 1984: 39 - 54.
- [2] 王桂生,戴经一,董 辉. 钛人工牙根种植体和临床应用[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 147 - 149.
WANG Gui-sheng, DAI Jing-yi, DONG Hui. Application of titanium artificial implants of dental root[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 147 - 149.
- [3] 郭天文. 口腔科铸钛理论和技术[M]. 西安: 世界图书出版公司, 1997. 1 - 10.
GUO Tian-wen. Theory and Technique of Casting Titanium in Dental[M]. Xi'an: World Publishing Co Ltd, 1997. 1 - 10.
- [4] Hench L L, Wilson J. An Introduction to Bioceramics [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1993. 181.
- [5] Wang R R, Fenton A. Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature[J]. Quintessence Int, 1996, 27: 401 - 408.
- [6] Molitor P, Barron V, Young T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2001, 21: 129 - 136.
- [7] 刘兆晶,左洪波,束术军,等. 铝合金表面陶瓷膜层形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 859 - 863.
LIU Zhao-jing, ZUO Hong-bo, SHU Shu-jun, et al. Formation mechanism of surface ceramic coating on aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 859 - 863.
- [8] 姜兆华,辛世刚,王福平,等. 铝合金在水玻璃-KOH- NaAlO_2 体系中微等离子体氧化[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 519 - 524.
- JIANG Zhao-hua, XIN Shi-gang, WANG Fu-ping, et al. Microplasma oxidation of aluminum alloy in sodium silicate-KOH- NaAlO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 519 - 524.
- [9] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454 - 457.
JIANG Bai-ling, ZHANG Shu-fen, WU Guo-jian, et al. Microflaw and phases constitution of ceramic formed by microarc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 454 - 457.
- [10] 郝建民,陈 宏,张荣军,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 988 - 991.
HAO Jian-min, CHEN Hong, ZHANG Rong-jun, et al. Corrosion resistance of magnesium alloy microarc oxidation ceramic coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 988 - 991.
- [11] 吴晓宏,姜兆华,王福平,等. 重铬酸钾对钛合金表面微等离子体氧化陶瓷膜结构和耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 806 - 809.
WU Xiao-hong, JIANG Zhao-hua, WANG Fu-ping, et al. Effect of potassium dichromate on structure and anti-corrosive properties of ceramic film grown on Ti alloy by microplasma oxidation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 806 - 809.
- [12] Gnedenkov S V, Gordienko P S, Sinebryukhov S L, et al. Antiscuff coatings obtained by microarc oxidation of titanium alloys[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2000, 73(1): 6 - 9.
- [13] Xue W B, Wang C, Chen R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution[J]. Mater Lett, 2002, 52(6): 435 - 441.
- [14] Kurze P, Krysmann W, Schreckenbach J, et al. Coloured ANOD layers on aluminium[J]. Cryst Res Technol, 1987, 22(1): 53 - 58.
- [15] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition[J]. Am Ceram Soc Bull, 1977, 56(6): 563 - 566.
- [16] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H, et al. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge(ANOD)[J]. Cryst Res Technol, 1984, 19(7): 973 - 979.

(编辑 袁赛前)