氧化时间对钛表面微弧氧化膜层的影响

闫凤英，石玉龙，莫伟言
（青岛科技大学 材料科学与工程学院，青岛 266042）

[摘 要] 采用恒电流微弧氧化技术，在钛表面制得含 HA 的 TiO_2 陶瓷膜，考察了氧化时间对氧化膜微观形貌、膜厚、相结构及耐体液腐蚀性能的影响。结果表明，随氧化时间增长，膜层表面多孔形貌变化明显，膜层厚度呈先增后降的趋势。氧化时间延长，膜层相组成由金红石、锐钛矿为主变为以羟基磷灰石为主。模拟体液极化曲线分析表明，微弧氧化膜的钝化行为随氧化时间延长而优异，但氧化时间超过 20 min 后，增大氧化时间对钝化效果的影响不再明显。

[关键词] 微弧氧化；氧化时间；钛
[中图分类号]TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)04-0042-03

Influence of Oxidation Time on Micro-arc Oxidation Coating on Titanium Substrate

YAN Feng-ying, *SHI Yu-long*, *MO Wei-yan*
(School of Materials Science and Technology,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

[**Abstract**] A micro-arc oxidation mode of invariable current density was used to form ceramic coating of hydroxyapatite-containing TiO_2 on titanium substrate. The influence of oxidation time on the micro-morphology, thickness and phase structure of coating as well as resistant humor corrosion was investigated. The results reveals that the morphologies of porous and rough coatings change with the protracting of oxidation time. The thickness of the coating increases along with oxidation time, but it will become thinner if the oxidation time is too long. The coating is composed of rutile and anatase when the oxidation time is shorter while it is composed of HA mainly when the oxidation time is longer. The passivation performance of the coating formed for longer time is better than that formed for shorter time. When the oxidation time excesses 20 min, it's effect on the passivation performance of the coating is no longer evidence.

[**Key words**] micro-arc oxidation; oxidation time; titanium

钛及钛合金作为硬组织修复和替换材料，具有良好的力学性能及生物相容性，临床应用广泛[1]。但其也存在耐磨性差、易发生腐蚀疲劳、与骨结合强度低，生物活性差等问题，限制了在医学领域的进一步应用[1-2]。因此，对钛表面进行生物改性成为必然[2]。微弧氧化是近年来出现的钛表面生物活化技术，可在钛表面制备 TiO_2 为主的生物陶瓷膜，该膜内层致密、外层粗糙多孔，通过电解液的调整可使陶瓷层中含人体硬组织中基本的钙、磷元素[3-4]。目前，该技术已引起国内外医用材料界的极大兴趣，众多学者从电解液组成[3]、工艺参数优化[5-7]、膜层性能分析[4-8]等方面进行了大量研究。

微弧氧化技术中，氧化时间一直是研究者不能忽视的工艺参数之一，它对膜层的结构、组成、性能等都具有很大的影响[9-10]。实验采用恒电流密度的微弧氧化方式，研究了氧化时间对钛表面微弧氧化膜层的表面形貌、膜层厚度、膜层相组成及耐体液腐蚀性等的影响。

1 实验

实验样品为商业纯钛，规格 30 mm×15 mm×2 mm，样品经 400#，800# 及 1000# 砂纸逐级打磨至表面光亮，再经丙酮、去离子水清洗，自然干燥。电源为自制微弧氧化双脉冲电源，于电解液中把样品作为阳极，以盛装电解液的不锈钢槽为阴极，对样品进行恒电

[收稿日期]2009-12-24；[修回日期]2010-05-05
[基金项目]山东省自然科学基金资助项目(Y2006F07)
[作者简介]闫凤英(1974－)，女，内蒙古赤峰人，硕士，讲师，主要研究方向为材料表面强化及改性。

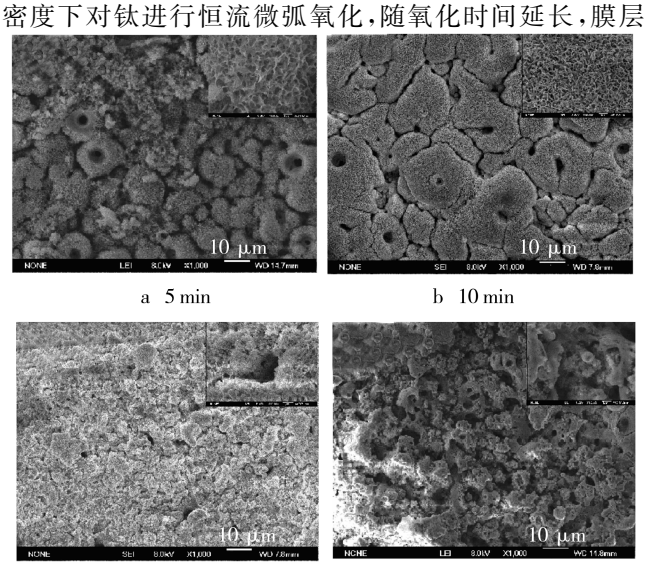
流微弧氧化处理。微弧氧化所用电解液由一定配比的磷酸二氢钠和乙酸钙组成，pH 值 5～6，选择电源频率为 400 Hz、占空系数 15%，控制恒定电流密度 23 A/dm^2，选择 4 个时间参数分别为 5，10，20，30 min，制得相应的微弧氧化样品。

应用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对所得样品进行表面及断面形貌观察、膜层相结构分析，并用恒电位仪(Potentiostat/Galvanostat 263，美国)测试样品在模拟体液[11]中的阳极极化曲线以衡量样品的耐腐蚀性能，测试时以氯化银电极为参比电极，电位扫描范围－0.6～0.8 V，扫描速度为 5 mV/s。

2　结果与讨论

2.1　氧化时间对表面形貌的影响

不同氧化时间样品的表面形貌见图 1，氧化 5 min 膜层表面分布许多大小不一的火山丘状凸起，较大的凸起顶部有明显的放电微孔，孔径约 4～5 μm。氧化 10 min 时，凸起由山丘状转为较大的扁平片状，中心仍为放电通道，孔径变化不大，扁平片周围分布大量蛇形裂纹。氧化 20 min 膜层表面由大量几微米的颗粒堆叠而成，大的放电微孔几乎不可见，蛇形裂纹消失。氧化 30 min 膜层表面出现大量烧结颗粒，颗粒中心的放电微孔孔径仅 1～2 μm，局部熔融现象明显。图 1 中的 4 个小图右上角为再放大至 10 000 倍的形貌，可见 20 min 之前，无论凸起、片状或颗粒表面均呈现网孔结构，孔径随氧化时间增加而减小。到 30 min 时网孔结构消失，只看到熔融烧结的痕迹。在选定的电流密度下对钛进行恒流微弧氧化，随氧化时间延长，膜层



a　5 min　　b　10 min

c　20 min　　d　30 min

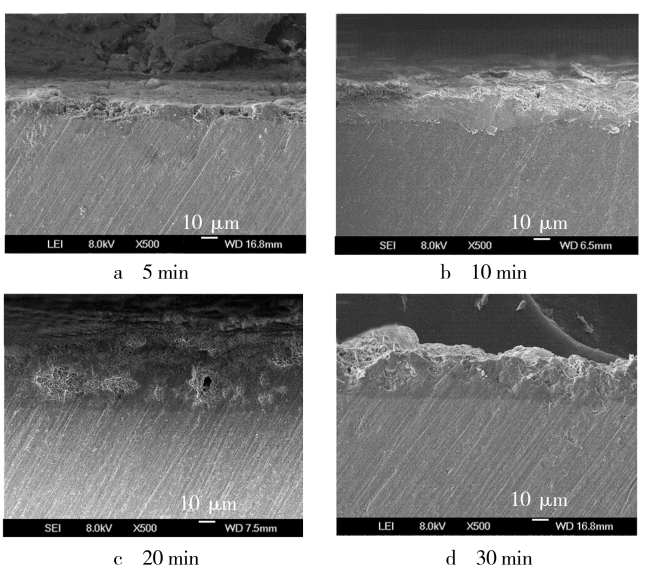
图 1　微弧氧化膜表面 SEM

Fig. 1 Surface SEM of micro-arc oxidation coatings

增厚或致密使其电阻增加，膜层击穿而产生弧斑变得困难，样品表面密布的细小弧斑逐渐变大、变稀疏，比较而言，大弧斑处电弧功率增加，从而局部释放高能量使熔融烧结越来越明显，到 20 min 时熔融导致大孔径几乎消失，且随涂层增厚，阳极电解产生气体不易排出而被熔融物封存在涂层中，从而形成鼓泡，导致 30 min 涂层外观的出现，此时若再继续增加氧化时间甚至会进入弧光放电阶段，较大的鼓泡可能引起膜层击破，出现局部脱落的现象。

2.2　氧化时间对膜层厚度的影响

图 2 为不同氧化时间样品的截面 SEM 照片，总体看，微弧氧化膜层与基体界面处没有明显界线，膜/基结合较好，膜层内部分布有不规则孔隙，即表面 SEM 观察到的放电微孔，这种孔隙结构对其作为植入体表面有很大优点，利于人体组织向孔内攀附生长，增强植入体与人体组织的嵌合。由图 2 可知，氧化时间由 5，10 min 到 20 min 时，膜层持续增厚，约为 8～9 μm，13～14 μm 和 36～37 μm，但氧化时间增至 30 min 时，膜厚反而降低为约 22～23 μm，膜厚下降的原因是：样品表面放电弧斑数量虽然减少，但少量较大弧斑的放电能量却很大，导致其周围膜层熔融非常充分，冷凝的液态膜层物质填充进入之前的放电通道，使膜层致密并使厚度减薄。可见在一定电流密度下，钛微弧氧化生物化处理的时间应合理控制，以期得到多孔结构的陶瓷膜层。



a　5 min　　b　10 min

c　20 min　　d　30 min

图 2　膜层截面 SEM

Fig. 2 SEM of cross-sectiona of micro-arc oxidation coatings

2.3　氧化时间对膜层相结构的影响

不同氧化时间样品的 XRD 分析见图 3，氧化时间较低时，膜层主要相为锐钛矿、金红石，因膜层薄且多孔而出现有明显的钛衍射峰，而羟基磷灰石的衍射峰

在 5 min 时几乎不可见，在 10 min 时强度很小，但当氧化时间升高为 20 min 和 30 min 时，羟基磷灰石衍射峰的强度增大，数量也增多，此时锐钛矿、金红石和钛的衍射峰强度则变得很弱，以至于几乎观察不到。在该实验条件下，氧化时间增大时，大弧斑产生的火花能量增大，电解质与基体和氧气可在更高的温度和压强下反应和烧结，电解质中 Ca，P 元素在烧结过程中发生一系列复杂的反应而生成羟基磷灰石。

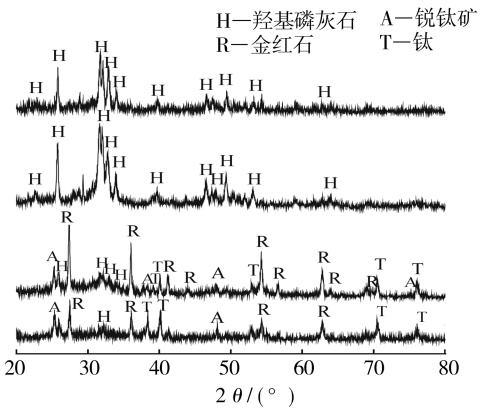


图 3　微弧氧化膜层 X 射线衍射分析

Fig. 3 XRD analysis of the MAO samples

2.4　氧化时间对膜层耐体液腐蚀性的影响

图 4 为不同氧化时间的试样及纯钛在模拟体液中的极化曲线，可知所测试样均出现明显的阳极钝化行为，微弧氧化试样的阳极支曲线较纯钛试样明显左移，其钝化行为明显优于钛基体。结合表 1 数据可知，在模拟体液中，随膜层制备时间的增加，J_p 值逐渐变小，

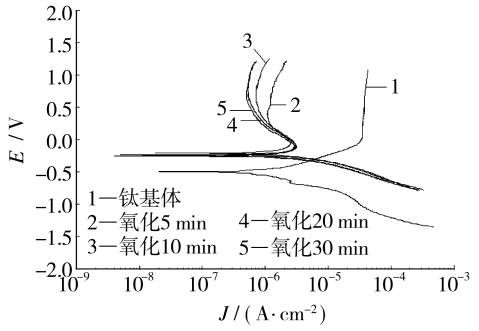


图 4　微弧氧化试样和纯钛的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of the micro-arc oxidated samples and the pure titanium

表 1　极化曲线电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters calculated from polarization curves

试样	J_p/(A·cm^{-2})
纯钛	5.75×10^{-5}
氧化 5 min	1.21×10^{-6}
氧化 10 min	8.68×10^{-7}
氧化 20 min	7.19×10^{-7}
氧化 30 min	7.18×10^{-7}

耐腐蚀性相应增加，但 20 min 以后的 J_p 值基本不变，此时氧化时间对膜层耐体液腐蚀性能的提高作用不再明显。这种结果应该与微弧氧化膜层的微观结构有关。

3　结 论

1）氧化时间延长导致膜层表面形貌发生明显改变，且使膜层厚度增加。但恒定电流下氧化时间过长，则膜层易出现过度烧结、厚度减薄，甚至局部剥落。

2）氧化时间延长有利于膜层中羟基磷灰石相的生成。

3）微弧氧化样品在模拟体液中的耐腐蚀能力比钛更强，其钝化行为随氧化时间的延长而优异，但氧化时间超过 20 min 时，钝化行为的改善不再明显。

[参 考 文 献]

[1] Christoph Leyens, Manfred Peters. 钛与钛合金[M]. 陈振华，等译. 北京：化学工业出版社，2005：369－376.

[2] 屠振密，朱永明，李宁，等. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术，2009，38(6)：76－79.

[3] 刘亮，郭锋，李鹏飞，等. 钛生物种植体表面微弧氧化膜制备的电解液研究[J]. 表面技术，2009，38(3)：37－40.

[4] Song W H, Jun Y K, Han Y, et al. Biomimetic Apatite Coatings on Micro-arc Oxidized Titania[J]. Biomaterials, 2004, 25(17): 3341－3349.

[5] 邓姝皓，易丹青，刘瑶琼，等. 钛合金生物活性陶瓷膜的电化学制备和性能研究[J]. 表面技术，2008，37(6)：5－9.

[6] Akin F A, Zreiqat H, Jordan S, et al. Preparation and Analysis of Macroporous TiO_2 Films on Ti Surfaces for Bone-tissue Implants[J]. J Biomed Mater Res, 2001, 57(4): 588－596.

[7] Wang Ya-ming, Jiang Bai-ling, Lei Ting-quan, et al. Dependence of Growth Features of Microarc Oxidation Coatings of Titanium Alloy on Control Modes of Alternate Pulse[J]. Mater Lett, 2004, 58(12/13): 1907－1911.

[8] Yong Han, Hong Seong-hyeon, Xu Ke-wei. Synthesis of Nanocrystalline Titania Films by Micro-arc Oxidation[J]. Mater Lett, 2002, 56(5): 744－747.

[9] 李红霞，宋仁国，赵坚，等. 微弧氧化时间对铝合金陶瓷涂层结构和耐磨性的影响[J]. 材料保护，2008，41(12)：65－67.

[10] 吴汉华，于松楠，龙北玉，等. 处理时间对铝合金微弧氧化陶瓷膜特性的影响[J]. 材料科学与工艺，2008，16(5)：605－608.

[11] Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, et al. Solutions Able to Reproduce in Vivo Surface-structure Changes in Bioactive Glass-ceramic A-W[J]. J Biomed Mater Res, 1990, 24(6): 721－734.