

文章编号: 1000-324X(2005)06-1493-07

钛表面阴极微弧电沉积制备氧化铝涂层

李新梅, 李银锁, 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: 采用阴极微弧电沉积在钛表面生成了厚度达 $100\mu\text{m}$ 的氧化铝涂层, 研究了不同电压下涂层的结构和组成, 分析了涂层的生长规律和形成过程. 结果表明: 阴极微弧电沉积过程包括火花前、微弧和局部弧光三个阶段, 期间伴随有 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的离解、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉积与高温烧结等反应, 微弧区产生的高温高压是形成 Al_2O_3 涂层的关键. 涂层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 随电压升高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量逐渐增加, 在 400V 时其含量达 76% .

关 键 词: 阴极微弧电沉积; 钛; 氧化铝涂层

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

钛及钛合金已广泛应用于人体硬组织植入材料(如骨、牙和关节等)^[1], 但其耐磨性较差. 当磨损的碎片进入体液, 可能引起毒性反应, 还会导致巨噬细胞炎症反应, 引起植入体周围骨溶解. 此外, 在长期的植入过程中在体液的作用下还易释放有害的金属离子, 导致硬组织周围的组织发炎和关节松动, 最终导致植入失败^[2]. 因而必须进行表面改性.

高密度氧化铝是最早被应用于临床的生物陶瓷^[2], 尤其是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 具有良好的生物相容性、高硬度、高耐磨耐蚀性、高强度, 而且陶瓷表面为离子型结构, 高负电荷, 有亲水性, 可自润滑^[3]. 同时, 与液体的接触角小, 体液可以在表面形成一层薄膜^[4], 使关节面得到良好的润滑, 降低了摩擦系数^[5]. 在钛表面采用一定的工艺方法制备氧化铝涂层, 可以充分发挥钛基体的高强度、高韧性和陶瓷材料的高硬度高耐磨性的优点, 无疑是解决上述问题的有效途径.

目前国内外用来制备氧化物涂层的方法主要有物理气相沉积、化学气相沉积和等离子喷涂法等. 这些方法的共同缺点是不易在形状复杂的工件上获得厚度均匀的涂层. 采用电化学沉积技术, 沉积不受工件形状的限制, 且涂层的成分、厚度和结构可以通过调节电参数来控制, 可在较低温度下沉积, 因而具有较大的优势. 在阳极氧化基础上发展起来的微弧氧化技术利用击穿放电所产生的能量可在金属表面原位生长一层高质量的氧化物涂层, 但它只适用于铝、镁、钛等阀金属, 而且只能获得该金属相对应的氧化物涂层^[6].

本研究采用一种新型的阴极微弧电沉积的方法对钛进行表面改性, 目的在于结合微弧放电技术和阴极电化学沉积技术的优点, 不受基体材料的限制, 在钛表面生成一层氧化铝涂层, 以提高钛及钛合金的耐磨性.

收稿日期: 2004-09-22, 收到修改稿日期: 2004-11-09

基金项目: 国家 863 计划 (2002AA326070)

作者简介: 李新梅 (1971-), 女, 博士研究生. E-mail: xutlxm@sohu.com

2 实验

以 $\phi 15\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的纯钛片为基片, 表面经 180、600、1000 号水砂纸磨光、去离子水和丙酮超声清洗后备用. 为了实现阴极放电, 电沉积前在试样表面预先沉积一层氧化铝薄膜, 其过程如下: (1) 将试样加热到 600°C 并保温 1min; (2) 迅速将试样放入 $0.2\text{mol/L Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中; (3) 取出试样并吹干; (4) 重复以上步骤若干次.

电解液由硝酸铝和无水乙醇配制而成. 以上述预处理过的钛片为阴极、石墨为阳极, 采用脉冲直流电源进行阴极微弧电沉积, 脉冲频率和占空比分别固定为 100Hz 、 26% , 沉积时间 2h. 试验过程中, 采用搅拌系统和冷却系统控制槽液温度在 40°C 以下. 实验完毕, 用去离子水冲洗试样并干燥.

用 JSM6460 型扫描电镜 (SEM) 观察涂层的表面和横截面形貌, 并分析元素沿涂层横截面的分布, 用 Rigaku D/max-3C X 射线衍射仪 (XRD) 和电子能谱 (EDS) 分析涂层成分和相组成, 用 TT230 数字式涡流测厚仪并结合扫描电镜测量陶瓷层的厚度.

3 结果和讨论

3.1 钛阴极微弧电沉积涂层的相组成

钛表面所获涂层的相组成如图 1 所示. 对于只经过预处理的试样 (图 1(a)), 由于膜层很薄、XRD 分辨率有限, 数量极少的氧化铝结构未能在图谱中显示出来, 只出现了基体钛的衍射峰. 而经过预处理后阴极微弧电沉积的涂层则主要是由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 其相对含量随电压的不同而有很大的变化 (图 1(b)、(c)). 在 300V 时, 涂层主要包括

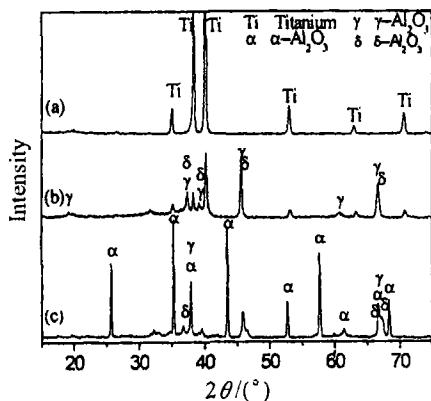


图 1 钛表面经不同处理所获涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of titanium surface treated with different conditions

(a) Pre-deposition treatment; (b) and (c) Cathodic micro-arc electrodeposition at 300V and 400V

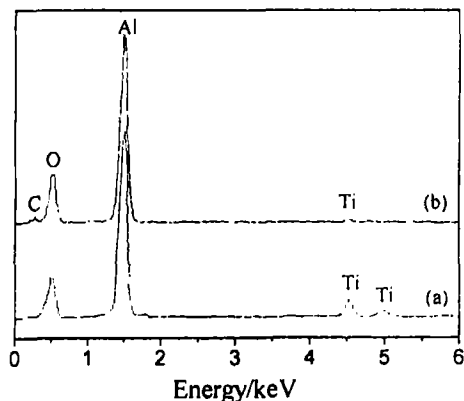


图 2 钛经不同电压阴极微弧电沉积所制备涂层的 EDS 图谱

Fig. 2 EDS spectra of titanium surface treated with cathodic micro-arc electrodeposition at different voltages

(a) 300V ; (b) 400V

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 随着电压的升高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量逐渐增大, 当电压达到 400V 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相已明显成为陶瓷层的主相, 其衍射峰异常尖锐, 表明所获涂层的结晶性很好. 由于生成

的陶瓷层较厚, X 射线无法击穿, 图中未出现明显的基体钛的衍射峰. 低温形态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为立方晶格, 是亚稳定相, 在 1200°C 以上转变为高温型 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属六方晶系, 熔点为 2050°C , 结晶形态最为稳定^[7]. 高熔点 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形成, 说明微弧放电区域瞬间温度的确很高. EDS(图 2) 表明涂层的组成元素是 Al、O 和 Ti. 随着电压升高, Al、O 的原子百分比和质量百分比相应增大, 电压为 400V 时, Al 和 O 的质量分数总和达到 97% 以上, 因此涂层主要是由氧化铝组成. 高电压时少量的 C 可能来源于乙醇的分解, 亦可能是样品蒸碳的缘故. 涂层中含有电解液元素且含量较高, 说明电解液所含组元强烈参与等离子体电解反应, 这使通过设计或改变溶液成分、浓度等参数来调整涂层的相组成成为可能, 从而有利于涂层的进一步改性.

对 400V 所获涂层进行计算机数学拟合半定量分析, 结果表明, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量约为 76%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别为 10% 和 12%. 高含量刚玉结构 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在, 使得涂层具有非常高的硬度, 少量的韧性相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则允许涂层有一定的变形量, 使其具有一定的抗剪切能力, 二者有机结合, 可能致使涂层具有优良的综合性能. 目前文献中所报道的铝合金微弧氧化工艺, 所获涂层中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非定形相含量高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量少, 一般未超过 50%. 有文献报道, 铝合金微弧氧化涂层的外表面无定形相的含量高于 70%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的含量分别约为 20% 和 5%; 涂层与基体界面附近无定形相含量接近 50%, 其余依次为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 约 30%、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 约 20%^[8]. 涂层的显微硬度值同涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量高低有密切关系, 随着 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量不断增加, 涂层的显微硬度也逐渐增加, 当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量达到 50% 时, 涂层的硬度可达到 $2000H_v$ 以上^[9]. 从涂层的相组成考虑, 阴极微弧电沉积具有明显的优势.

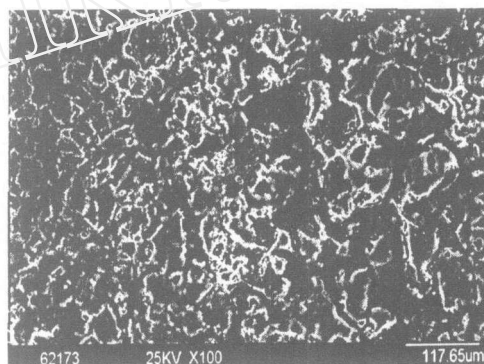


图 3 钛表面经预处理沉积膜的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photograph of titanium surface treated with pre-deposition

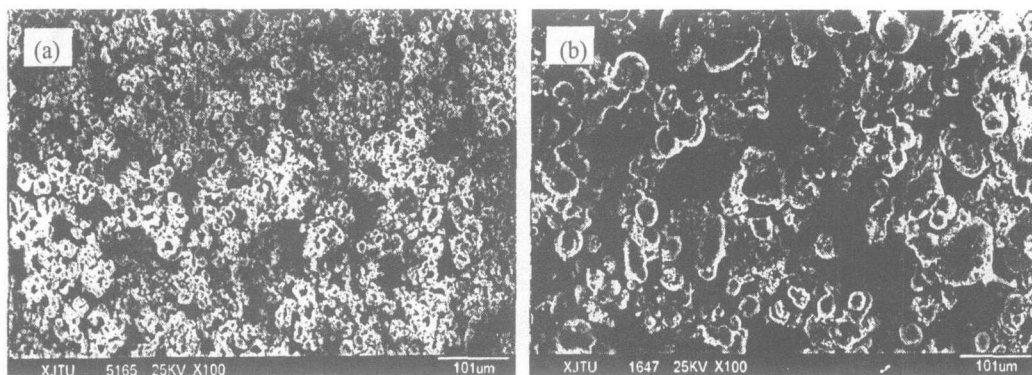


图 4 钛经阴极微弧电沉积所制备涂层的表面 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of titanium surface treated with cathodic micro-arc electrodeposition at different voltages

(a) 300V; (b) 400V

3.2 钛阴极微弧电沉积涂层的形貌

图 3 是样品经预处理沉积膜的表面形貌. 可见, 膜层很薄且多孔, 还有一些大尺寸的空洞, 类似于微弧氧化前的钝化膜. 该层绝缘膜为后续进行微弧放电奠定了基础. 因为等离子放电最大可能在膜层的薄弱环节 (如气孔或缺陷处) 产生^[10], 多孔的预制膜为等离子放电提供了便利的条件. 此外, 这种特殊的表面形貌也有助于钉扎随后沉积的陶瓷层.

钛阴极微弧电沉积涂层的表面形貌如图 4 所示. 与微弧氧化的形貌相似, 钛阴极微弧电沉积涂层的表面也是由众多大小不一的熔化凝固状包状凸起和位于凸起中间的孔洞构成, 呈粗糙多孔形态^[11]. 这些孔洞是局部氧化膜被击穿、微弧等离子体放电所形成的通道. 随电压升高, 涂层表面晶粒以搭桥形式团聚长大, 微孔数急剧减少 (图 4(b)).

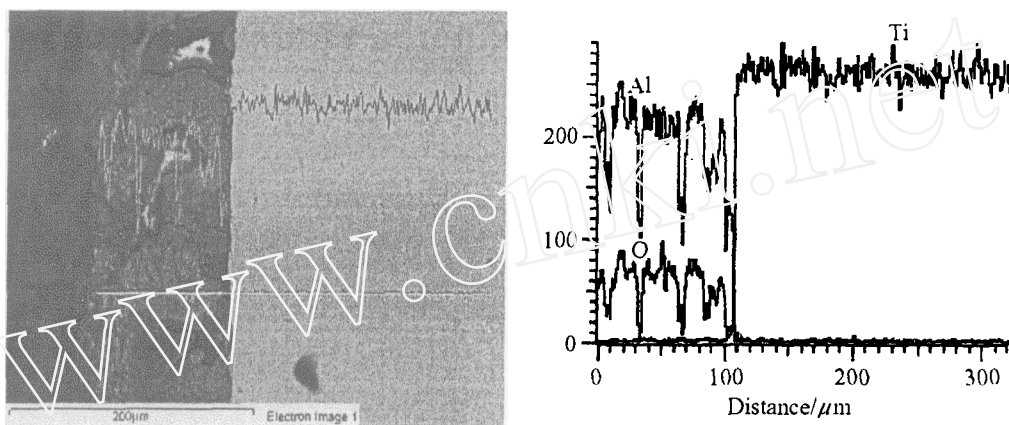


图 5 钛经阴极微弧电沉积所制备涂层的横截面 SEM 照片及 Ti、Al、O 元素线扫描

Fig. 5 SEM photograph and Ti, Al and O line scanning of cross-section of titanium surface treated with cathodic micro-arc electrodeposition

图 5 是钛阴极微弧电沉积涂层的横截面形貌. 借助于电子能谱可知, 右侧致密且较亮的为钛基体, 左侧多孔且色暗的为氧化铝涂层. 该涂层厚约 $100\mu\text{m}$, 与基体结合良好. EDS 线成分分析发现, Ti 元素扫描线在涂层内部分布比较均匀, 且含量极少, 而 Al、O 元素扫描线则略有起伏, 但基本维持一恒定值. 表明涂层结构较为均匀, 且主要由氧化铝组成, 这再次证实了图 2 的结果. 氧元素线分析显示, 钛基体中氧含量几乎为零, 表明微弧放电瞬间高温高压过程并没有促进氧原子扩散进入钛基体, 这有利于钛经过阴极微弧电沉积处理后仍保持其力学性能.

3.3 讨论

在钛阴极微弧电沉积过程中, 涂层生长速度及平均电流密度 J 与电沉积时间的关系见图 6. 电流密度的变化行为描述了涂层的生长特性, 涂层厚度与电流密度随沉积时间变化并与特定阶段相对应. 整个阴极微弧电沉积过程可分为三个阶段: I- 火花前阶段; II- 微弧阶段; III- 局部弧光阶段. 此过程中, 伴随有 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的离解、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉积和高温烧结等反应, 最终形成 Al_2O_3 涂层.

当接通电源后, 试样表面产生气泡. 随着外加电压的上升, 电解槽中阴、阳极间的电压也随之上升, 电流密度增大, 产生的气泡数增多, 并逐渐覆盖整个试样. 此时, 在电场的作用下, 预制膜在阴极上形成一层阻碍电子通过的阻挡层, 导致了阻挡层中高电场的形成. 此阶段为火花前阶段. 在该阶段, 阴极发生的反应主要是析氢反应, 并伴随 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的电

离:



在电场作用下 Al^{3+} 、 NO_3^- 分别向阴阳两极运动. 但是由于 NO_3^- 与 Al 存在弱的络合作用^[12,13], 因此, 部分 NO_3^- 可以被吸附在铝离子表面一同移向阴极^[14]. 由于预制膜存在缺陷, Al^{3+} 吸附于缺陷位置, 在随后的等离子化学、电化学及化学等共同作用下, 形成等离子放电中心.

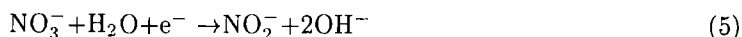
当处理电压超过某一临界值时, 电流密度迅速增加并达到最大值 $J_{\max}=32.82\text{A}/\text{dm}^2$, 试样表面的气泡首先被击穿放电, 继而引起表面预制膜某些薄弱部位的介电击穿, 试样表面可观察到大量明亮的白色火花且伴随有爆破声, 表明已发生火花放电. 随后电流密度开始呈台阶式下降, 先快后慢. 当稳定的放电火花在试样表面建立时, 电流密度下降速度明显减慢, 火花密度也逐渐减小, 均匀的白色火花逐渐变为分散的浅绿色火花在试样表面快速移动. 此为微弧阶段. 涂层在微弧阶段增长很快. 同时电流密度也下降很多. 在该阶段, 由于数百伏的电压降集中在厚度为几十微米的膜上, 因此绝缘击穿处的电场强度很大, 在微弧区产生很高的电流密度, 形成数千度的高温^[15], 产生大量的等离子体. 同时, 由于微区域的介质失稳而导致在膜层内形成大量分散的放电通道, 产生的电子雪崩使放电通道内的等离子在不足 10^{-6}s 的时间内达到高温和高压^[16]. 这种高温高压足以使放电通道内的等离子体组分与电解液发生反应, 从而导致氢氧化铝的沉积^[17]:



随后在微弧高温作用下氢氧化铝脱水烧结生成氧化铝:



氢氧化铝形成过程中所需的 OH^- 可能来源于溶解的 O_2 、 NO_3^- 以及 H_2O 的还原反应^[18~20]:



当试样表面局部开始出现比较大的弧斑且慢速移动时, 则进入局部弧光阶段, 此时电流密度变得更低, 且变化十分平缓, 涂层增长速度也明显变慢. 更低的电流密度对应更厚(更高阻值)涂层的形成. 有时强烈的电弧爆发导致电流波动, 涂层局部可能会发生烧损现象.

在微弧放电期间, 由于反应过程中的体积膨胀效应, 处于熔融态的等离子形成物在放电通道中被压缩并趋于喷射出放电通道. 微弧熄灭后, 熔融物在电解液的“冷淬”作用下迅速凝固, 便形成了粗糙多孔形貌. 由于击穿放电总是在膜层中相对薄弱的部位产生, 而涂层的增厚也正是依靠涂层的反复击穿才得以维持, 这种过程持续下去就会得到相对平整的

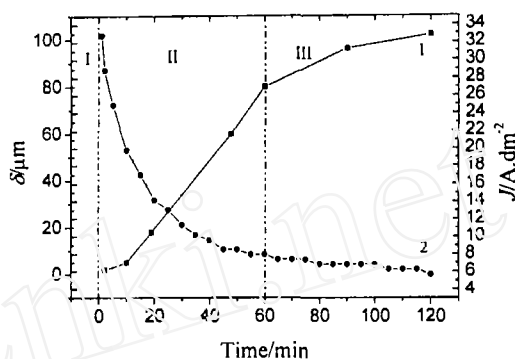


图 6 钛阴极微弧电沉积过程中涂层厚度 δ 的增长及电流密度 J 与电沉积时间的关系

Fig. 6 Variation of coating thickness and current density during cathodic micro-arc electrodeposition of Ti

1: Coating thickness; 2: Current density

氧化铝涂层。而且由于等离子体放电区发生的熔化、凝固过程时间极短,使得金属基体组织得以保持不变,这有利于钛表面经过阴极微弧电沉积后仍然保持金属基体的性能。

涂层的生长速率主要决定于作用在涂层上的能量密度。增大脉冲电压相应增大了涂层上的电场强度和磁场强度,使作用在涂层上的能量密度增大,放电能量增大,从而增大了微弧电沉积反应过程的驱动力,有利于涂层的快速连续增长。而且,电压升高伴随着热析出增大,等离子放电区温度升高,足够高的温度有利于低温相的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向高温相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变(图 1)。同时,等离子放电更加强烈,微弧区氧化铝熔融量增大,熔融物温度升高,有利于晶粒的烧结团聚,而部分微孔又被熔融物封闭,使微孔数大为减少(图 4(b))。此外,由于沉积的涂层是绝缘的陶瓷,涂层的增厚导致电阻的增大,因此,在恒压下,随电沉积时间的延长,涂层厚度不断增加,而电流密度逐渐降低(图 6)。可见,在合适的电解液中,涂层的结构与表面形貌可通过调节电参数进行设计或控制,以制备出致密均匀的涂层,这将有利于改善涂层的抗磨损性能。

可见,阴极微弧电沉积制备氧化铝涂层与传统的阴极电沉积法制备涂层有很大的不同。采用后者获得的是一层凝胶状、非晶态物质,需通过高温烧结将其转变为结晶态的氧化物层^[15]。而阴极微弧电沉积则结合了微弧放电技术和阴极电化学沉积技术的特点,一方面利用等离子体弧光放电增强了电化学反应和电极表面的扩散过程,另一方面利用溶液的冷却作用使样品处于常温,而局部微区又可产生瞬间高温,有利于氧化物陶瓷相的形成。因而,采用阴极微弧电沉积技术可直接获得与基体结合良好的晶态氧化铝涂层(图 5),而不必经过后续的高温烧结,从而避免了由于烧结产生的收缩而导致的涂层开裂等缺陷。

4 结论

1. 采用阴极微弧电沉积在钛表面生成了厚度达 $100\mu\text{m}$ 的氧化铝涂层。
2. 阴极微弧电沉积过程包括火花前、微弧和局部弧光三个阶段,期间伴随有 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的离解、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉积与高温烧结等反应。微弧区产生的高温高压是形成 Al_2O_3 涂层的关键。恒压下,电流密度的变化反应了涂层的生长特性。
3. 涂层主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。随电压升高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量逐渐增加,在 400V 时其含量达 76%。

参考文献

- [1] 张玉梅, 郭天文, 李佐臣. 生物医学工程学杂志, 2000, 17 (2): 206-208.
- [2] 程宇航. 功能材料, 1999, 30 (5): 467-469.
- [3] White S E. Clin Orthop, 1994, 309: 176-180.
- [4] Friedman R J. J Bone Joint Surg, 1993, 75-A: 1086-1091.
- [5] 王文良, 吴岳嵩, 张铁良. 生物医学工程与临床, 2000, 4 (1): 6-10.
- [6] 何业东, 杨晓战, 王德仁. 一种制备氧化物陶瓷涂层的阴极微弧电沉积方法. CN Patent, 01118541, 2001-12-19.
- [7] 谢希文, 过梅丽. 材料工程基础, 第 1 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999. 125-126.
- [8] 李均明. 铝合金微弧氧化陶瓷层生长过程及绝缘性能的研究. 西安理工大学硕士学位论文. 2002. 25-29.
- [9] 薛文斌, 来永春, 邓志威, 等. 材料科学与工艺, 1999, 7 (2): 18-20.
- [10] 王亚明, 雷廷权, 蒋百灵, 等. 稀有金属材料与工程, 2003, 32 (12): 1041-1044.
- [11] 慈 勇, 徐可为 (HAN Yong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, 16 (5): 951-956.
- [12] ZHANG W, GLASSER F P. J. Mater. Sci., 1993, 28 (4): 1129-1135.

- [13] Livage J, Chatry M, Henry M, *et al.* *Proc. MRS Symp*, 1992, **271**: 201–206.
- [14] Chaim R, Zhitomirsky I, Gal-or L, *et al.* *J. Mater Sci.*, 1997, **32**: 389–400.
- [15] 杨晓战, 何业东, 王德仁, 等. 科学通报, 2002, **47** (7): 525–528.
- [16] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, *et al.* *Surface and Coating Technology*, 1999, **122**: 73–93.
- [17] Yang X Z, HE Y D, WANG D R, *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, **5** (3): C33–C34.
- [18] Yen S K, Huang T Y. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, **56**: 214–221.
- [19] Chaim R, Stark G, Gal-or L, *et al.* *J. Mater Sci.*, 1994, **29**: 6241–6248.
- [20] Aries L. *J. Applied Electrochemistry*, 1994, **24**: 554–558.

Preparation of Alumina Coatings on Titanium by Cathodic Micro-arc Electrodeposition

LI Xin-Mei, LI Yin-Suo, HAN Yong

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

Abstract: An alumina coating with a thickness of $100\mu\text{m}$ on a titanium substrate was prepared by cathodic micro-arc electrodeposition. The microstructures and phase compositions of the coating at different voltages were studied, and the growth mechanism of the coating was analyzed. The results show that the coating grows by the following steps: the stage of no electric spark, micro-arc discharge and local arc light. In these courses $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ is dissociated and $\text{Al}(\text{OH})_3$ is deposited and dehydrated. The high temperature and pressure produced in micro-arc area are keys to the formation of the alumina coating. The coating is mainly composed of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The content of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is increased with increasing voltage, which amounts to 76% at 400V.

Key words cathodic micro-arc electrodeposition; titanium; alumina coating