

纯钛微弧氧化阳极工艺过程模型的建立及实验研究

Research on a Theoretical Model of Anode in
Pure Titanium Microarc Oxidation Process

王宏元^{1,2}, 朱瑞富^{1,2}, 王志刚³, 吕宇鹏^{1,2}, 肖桂勇^{1,2}, 朱先俊^{1,2}

(1 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061;

2 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061;

3 山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101)

WANG Hong-yuan^{1,2}, ZHU Rui-fu^{1,2}, WANG Zhi-gang³,

LU Yu-peng^{1,2}, XIAO Gui-yong^{1,2}, ZHU Xian-jun^{1,2}

(1 Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Jinan 250061, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 3 School of Materials Science and Engineering, Shandong Architecture University, Jinan 250101, China)

摘要: 对纯钛微弧氧化陶瓷膜在工艺过程中的生长规律进行了实验研究, 分析了陶瓷层表面形貌、厚度、相结构等不同生长阶段的特点。基于微弧氧化工艺过程阳极等效电路, 建立了电极电压、电流密度、频率、占空比、时间等工艺参数对陶瓷膜性能影响的理论模型。模型分析结果表明: 在陶瓷层成膜后, 随着膜层厚度的增加, 金红石相 TiO_2 相对含量增加; 膜层厚度不变时, 工艺过程趋于停止。模型分析与实验结果是吻合的, 为提高陶瓷膜层性能并改善微弧氧化工艺提供了理论基础。

关键词: 微弧氧化; 纯钛; 工艺过程; 阳极; 模型

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)07-0034-05

Abstract: Experiments on the ceramic coating with different growth stages were conducted in the process of pure titanium microarc oxidation (MAO). The surface morphology, thickness and phase component in different stages were also analysed. Based on the equivalent circuit of MAO anode, a theoretical model was established to investigate the influences of process parameters on the properties of coatings, which include electrical voltage, current density, frequency, duty ratio and time. The analysis results of the model show that the relative content of rutile TiO_2 increases with the increase of the thickness after the ceramic coatings are finished; it indicates the MAO process complete as the thickness does not change. All the analysis agrees with the experimental results, and the model can provide a theoretical base for improving the performance of coating as well as MAO technologies.

Key words: microarc oxidation; pure titanium; process; anode; theoretical model

微弧氧化(microarc oxidation)又称为等离子微弧氧化(plasma microarc oxidation)、微等离子体氧化(microplasma oxidation), 是一种在阳极氧化基础上发展起来的电化学表面改性新技术。它通过将普通阳极氧化工作区从法拉第区引入到高压放电区, 克服了一些阳极氧化的缺陷。Al, Ti, Mg 等金属及合金利用微弧氧化技术中化学氧化、电化学氧化、等离子体氧化共同作用而生成的氧化膜使材料表面得到了“改性”, 可以显著地增强材料耐磨、耐腐蚀、耐冲击、耐高温等

性能^[1-3]。因此微弧氧化作为一种新兴的材料表面处理技术在航空航天、机械电子、生物医用等领域都具有广阔的应用前景, 该技术还不会对环境造成污染, 具有绿色环保的特点^[4,5]。

微弧氧化陶瓷膜的形成是一个十分复杂的过程, 目前尚无一种理论模型能全面完整地解释其成因及实验现象^[6], 即使关于基本工艺参数对膜层性能影响的理论模型也罕见报道。Albella 在完善 S. Ikonopisov 的理论基础上提出了膜层厚度定量理论模型, 但其影

响参数仅限于电压关系^[7]。微弧氧化研究也因此多集中于电极电压、电流密度、电源频率、氧化时间、占空比等单一工艺参数对陶瓷膜性能的实验影响方面,研究缺乏系统性,更难以实现综合优化^[8]。本工作在纯钛微弧氧化实验基础上,模拟工艺过程的阳极反应,建立阳极等效电路及数学模型并加以分析,以期解释微弧氧化陶瓷膜的影响因素。

1 实验

实验装置采用 65kW 微弧氧化设备,包括脉冲电源、电解槽、搅拌系统、冷却系统等。不锈钢板为阴极,阳极为待处理试样,试样选用直径为 11mm 的圆柱形商业纯钛 TA2,并经过机械加工、砂纸磨光、除油清洗及干燥处理。实验以磷酸盐系为电解液,采用恒压微弧氧化工艺,固定电极电压 500V,电源频率 800Hz,占空比 10%,工艺过程为 2~20min,保持电解液温度低于 40℃。

用 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪(XRD)分析氧化膜的相组成。用 Mini Test 600B FN2 型涂镀层测厚仪测量氧化膜的厚度。用 JSM-6380LA 型扫描电子显微镜(SEM)观察氧化膜的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 表面形貌特点

图 1 为试样在微弧氧化工艺过程的表面形貌。由图可见,在氧化 5min 时(图 1(a)),试样表面凹凸不平,被粗颗粒物质覆盖,并有大小不一、形状多样的少量微孔出现,显示出成膜的初始状态。氧化 10min 时(图 1(b)),试样表面微孔数目增加,形状多为较规则的圆形,粗颗粒覆盖物减少,陶瓷膜继续生长。氧化 15min 时(图 1(c)),试样表面平整光滑,最终形成了大量不同直径的圆形微孔均匀地覆盖在整个试样上,显示陶瓷膜已经生成。在处理 20min 时(图 1(d)),试样表面形貌没有明显变化^[9]。

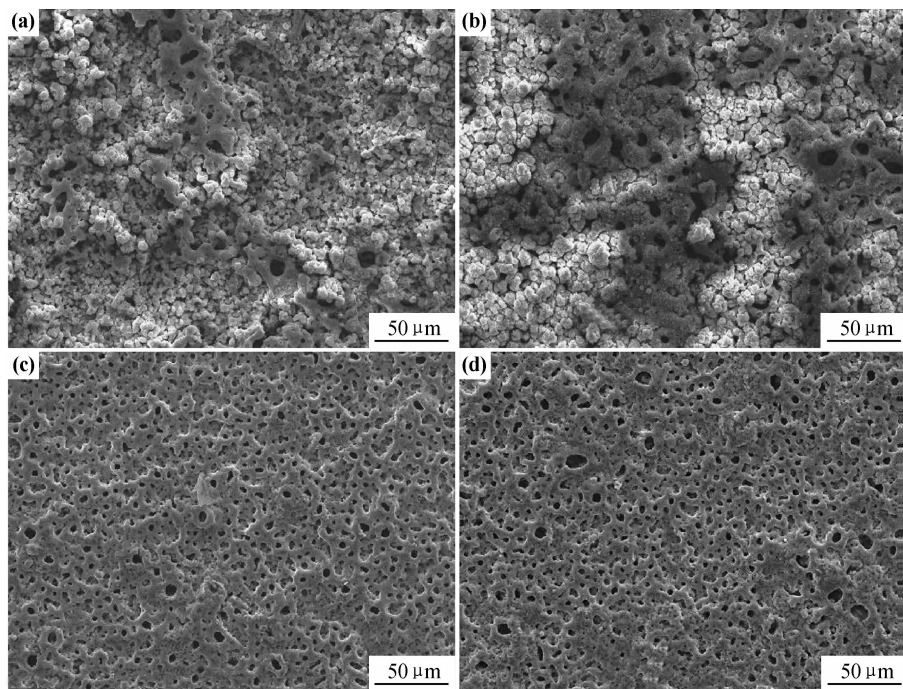


图 1 纯钛微弧氧化工艺过程陶瓷膜表面形貌生长特点

(a)5min;(b)10min;(c)15min;(d)20min

Fig. 1 Characteristic of the ceramic surface morphology during the time of 5min(a), 10min(b), 15min(c) and 20min(d) in pure titanium microarc oxidation process

2.2 膜层厚度变化

图 2 是试样微弧氧化工艺过程陶瓷膜的厚度规律曲线。可以发现氧化时间从 5min 增加到 20min 时,膜层平均厚度从 12.7 μm 增加到 21.6 μm ,说明时间与膜厚并非线性增长关系,而是遵循了初始时刻速率较

快而逐渐减慢的规律^[9]。测量数据结合图 1(a)表明,在工艺开始时,膜层厚度不均匀,均差较大;而氧化 15min 后,膜层厚度均匀一致。

2.3 相结构组成

图 3 是纯钛表面陶瓷膜在微弧氧化工艺不同生长

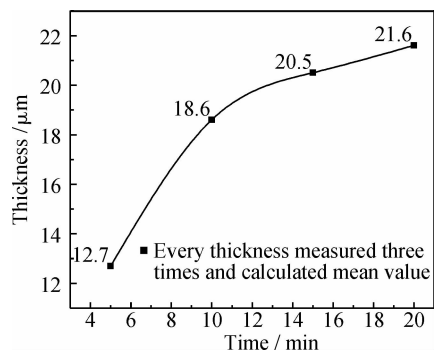


图 2 纯钛微弧氧化工艺过程膜层厚度变化规律曲线
Fig. 2 Relationship curve of processing time and coating thickness in pure titanium microarc oxidation

阶段对应的 X 射线衍射谱。在工艺开始的 5min 时, 试样出现了基体 Ti、锐钛矿相 TiO_2 及钙磷盐的衍射峰。随着工艺的进行, 钙磷盐消失, 锐钛矿相 TiO_2 和金红石相 TiO_2 衍射峰逐渐增强为主晶相^[9]。在 15min 时, 试样基体 Ti 的衍射峰减弱, 金红石相 TiO_2 大量出现表明锐钛矿相 TiO_2 不如金红石相稳定, 高温下向金红石相转化。由图 4 可以看出, 随微弧氧化

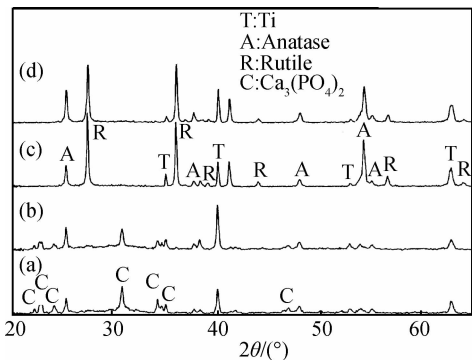


图 3 纯钛微弧氧化工艺过程陶瓷膜不同生长阶段 XRD 谱
Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of ceramic coating in different periods of pure titanium microarc oxidation

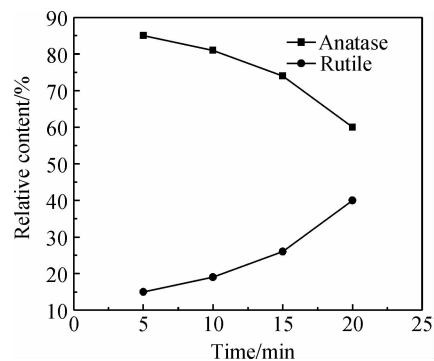


图 4 纯钛微弧氧化工艺过程陶瓷膜 TiO_2 相对含量变化曲线
Fig. 4 Change curve showing the TiO_2 relative contents of ceramic coating on pure titanium in the microarc oxidation process

工艺的进行, 试样中锐钛矿相 TiO_2 相对含量逐渐降低, 而金红石相 TiO_2 相对含量逐渐增加。

2.4 电流与时间关系

图 5 是微弧氧化工艺过程工艺电流随时间的变化关系。从图 5 中可以看出, 电流随时间的变化明显分为三个阶段。第一阶段是在电源开始供电后, 电流可以很快达到 1.82A; 第二阶段随即又迅速下降至 0.45A; 经历了前两个阶段的快速变化后, 随着时间 t 的增加, 电流呈整体缓慢下降趋势并最终稳定在 0.3A 附近。

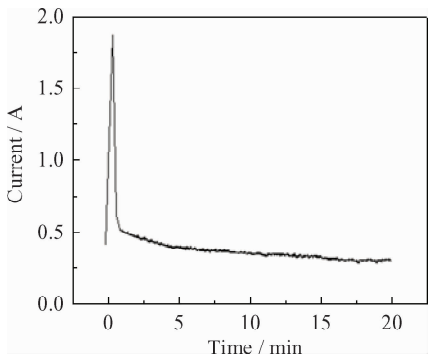


图 5 恒压纯钛微弧氧化工艺过程电流与时间变化关系
Fig. 5 Relationship between electric current and time in the constant voltage process of pure titanium microarc oxidation

3 模型建立与分析

3.1 工艺过程阳极模型

为了研究的方便, 微弧氧化工艺过程可以将阴极考虑为理想电极, 不考虑其影响。图 6 是纯钛微弧氧化工艺过程阳极界面模型, 可以看出阳极界面的组成形式主要有 Ti 金属基层、陶瓷致密层、陶瓷疏松层。不同的层面形式有不同的反应机制, 因此阳极界面不能用简单的数学公式描述。

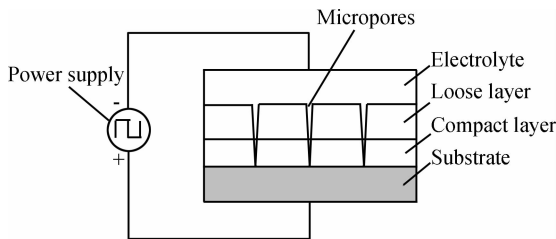


图 6 纯钛微弧氧化工艺过程阳极界面模型
Fig. 6 Model of anode interface in the process of pure titanium microarc oxidation

Mansfeld^[10]等提出了膜层金属体系在溶液中普

遍适用的等效电路模型。微弧氧化过程是在外电场作用下的电子迁移过程,其工艺过程阳极界面形式也可用等效电路模型进行分析^[11],因此将微弧氧化工艺过程简化成图 7 所示的等效电路模型。其中 V 为电源, R_1 为电解液电阻, R_2 为金属 Ti 基体电阻, R 为氧化陶瓷膜电阻, C 为氧化陶瓷膜形成的虚拟电容。

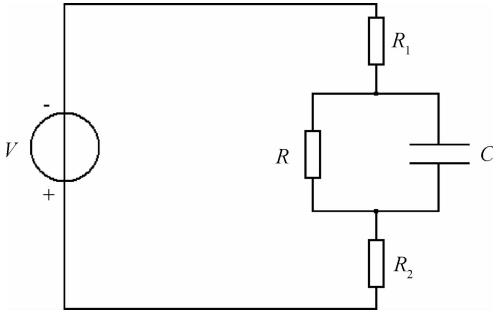


图 7 阳极界面模型等效电路图

Fig. 7 Equivalent circuit schematic diagram of anode interface model

电解液电阻 R_1 与金属 Ti 基体电阻 R_2 很小,可以忽略不计。氧化陶瓷膜电阻 R 与虚拟电容 C 的并联电路阻抗为

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (1)$$

$$R = \frac{\rho(t)d}{A} \quad (2)$$

$$C = \frac{\epsilon(t)\epsilon_0 A}{d} \quad (3)$$

其中 j 是虚数单位($j^2 = -1$), ω 是角速度, $\rho(t)$ 和 $\epsilon(t)$ 分别是陶瓷膜层的等效电阻率和等效介电常数, ϵ_0 是绝对介电常数, A 和 d 分别是陶瓷膜层的外表面积和厚度。

3.2 等效介电常数

两相混合而成的非均匀电介质,若两相的相对介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 ,相应的体积百分比分别为 g_1 和 g_2 ,则该复合电介质的等效介电常数 ϵ 一般可表示为

$$\epsilon^n = \sum_i g_i \epsilon_i^n \quad (4)$$

若两相是层状交替或平行随机排列,而且电极也平行于层面,即相当于两相串联混合,则 $n=1$;若两相并联混合,则 $n=-1$;若两相既是串联混合又是并联混合,则 $n \approx 0$,有 Lichtenecker 公式^[12]

$$\ln \epsilon = g_1 \ln \epsilon_1 + g_2 \ln \epsilon_2 \quad (5)$$

陶瓷膜层孔隙率为 p ,则有

$$\epsilon(t) = (1-p)\epsilon \quad (6)$$

根据实验结果分析,纯钛微弧氧化陶瓷膜主要由

金红石相与锐钛矿相 TiO_2 组成。若锐钛矿相 TiO_2 的介电常数为 ϵ_1 ,相对含量为 g_1 ;金红石相介电常数为 ϵ_2 ,相对含量为 g_2 ,由式(5)和式(6)得

$$\ln \epsilon(t) = \ln(1-p) + g_1 \ln \epsilon_1 + g_2 \ln \epsilon_2 \quad (7)$$

即

$$\epsilon(t) = (1-p)\epsilon_1^{g_1} \epsilon_2^{g_2} \quad (8)$$

其中 $\epsilon_2 > \epsilon_1$, $g_1 + g_2 = 1$ 。从式(8)可以看出陶瓷膜层等效介电常数与膜层相组成及孔隙结构有关。

3.3 等效电路模型

由式(1)可以得到陶瓷膜层等效电路阻抗的模值

$$|Z| = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R^2} + (\omega C)^2}} \quad (9)$$

式(9)中代入式(2)和式(3),得

$$|Z| = \frac{1}{\frac{A}{d} \sqrt{\frac{1}{\rho^2(t)} + [\epsilon(t)\epsilon_0 \omega]^2}} \quad (10)$$

式中 $\omega = 2\pi f$, $f(\text{Hz})$ 是电源频率。

因为

$$|Z| = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (11)$$

式中 $U(t)$ 是电源电压的有效值, $I(t)$ 是回路电流有效值,对于脉冲电源有

$$U(t) = \sqrt{\eta} U_m \quad (12)$$

式中 η 是占空比, U_m 是电压幅值。

由式(10)、式(11)和式(12)得

$$\frac{d}{\sqrt{\frac{1}{\rho^2(t)} + [\epsilon(t)\epsilon_0 \omega]^2}} = \frac{\sqrt{\eta} U_m}{J(t)} \quad (13)$$

式中 $J(t)$ 为电流密度, $J(t) = \frac{I(t)}{A}$ 。再由式(8)

得

$$\frac{d}{\sqrt{\frac{1}{\rho^2(t)} + [2\pi f(1-p)\epsilon_1^{g_1} \epsilon_2^{g_2} \epsilon_0]^2}} = \frac{\sqrt{\eta} U_m}{J(t)} \quad (14)$$

式(14)即由纯钛微弧氧化等效电路得到的数学模型。模型包含了氧化陶瓷膜的结构参数如膜厚 d 和孔隙率 p ,也包含了陶瓷膜层相组成参数如等效介电常数 ϵ_1, ϵ_2 ,相含量 g_1, g_2 及等效电阻率 $\rho(t)$,还包含了微弧氧化工艺参数如电源电压 U_m 、电流密度 $J(t)$ 、电源频率 f 、氧化时间 t 与占空比 η 。模型是基于等效电路原理建立的,因此其中的陶瓷膜层相组成参数是以等效介电常数与等效电阻率的形式出现的。由此可以看出,微弧氧化工艺参数与陶瓷膜层的结构与相组成参数之间有着必然的联系。模型中没有显示出电解液的影响因子,事实上电解液在工艺过程中是通过氧化陶

瓷膜的等效介电常数和等效电阻率而产生影响的。

3.4 模型分析

实验工艺达到 15min 以上时,回路电流趋于恒定,表明等效电路的陶瓷膜层等效电阻率 $\rho(t)$ 基本不变,则式(13)对时间 t 求导数得

$$\frac{\partial d}{\partial t} = 2\pi\epsilon_0 f \sqrt{\eta} U_m \frac{\frac{\partial \epsilon}{\partial t} J(t) - \epsilon(t) \frac{\partial J}{\partial t}}{J^2(t)} \quad (15)$$

若 $\frac{\partial d}{\partial t} > 0$, 则有

$$\frac{1}{\epsilon(t)} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial t} > \frac{1}{J(t)} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (16)$$

当 $t > 15\text{min}$ 时,电流密度 $J(t)$ 趋于恒定,则

$$\frac{1}{\epsilon(t)} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial t} > 0 \quad (17)$$

设 $t = t_1, \epsilon(t) = \epsilon; t = t_2, \epsilon(t) = \epsilon'; t_2 > t_1$, 得

$$\int_{\epsilon}^{\epsilon'} \frac{1}{\epsilon(t)} \partial \epsilon > 0 \quad (18)$$

即

$$\ln \epsilon' - \ln \epsilon > 0 \quad (19)$$

当 $t > 15\text{min}$ 时,陶瓷膜层孔隙率 p 也趋于不变,由式(7)、式(19)得 g_2 增加。即工艺时间在 15min 以上时,随氧化膜厚度 d 的增加,金红石相 TiO_2 含量则必然增加,这与图 4 的实验结论一致。

若 $\frac{\partial d}{\partial t} = 0$, 则 $\ln \epsilon' - \ln \epsilon = 0$, 金红石相 TiO_2 含量 g_2 不再增加。即陶瓷膜厚度 d 不再增加时,膜层相结构也不再变化,说明此时微弧氧化工艺趋于停止,这与文献^[13,14]的结论是吻合的。

4 结论

(1)对纯钛微弧氧化工艺过程进行了实验研究。结果表明试样的表面形貌、厚度、相结构组成等性质随工艺过程发生变化。试样微弧氧化 15min 时陶瓷层成膜,随着氧化时间的继续增加,试样表面形貌变化很小,膜厚增加也减少,而金红石相 TiO_2 相对含量则增加。

(2)基于纯钛微弧氧化工艺过程的等效电路,建立了微弧氧化理论模型。模型表明陶瓷膜层的膜厚 d 、孔隙率 p 、等效介电常数 ϵ_1, ϵ_2 、相含量 g_1, g_2 、等效电阻率 $\rho(t)$ 等结构及相参数与电源电压 U_m 、电流密度 $J(t)$ 、电源频率 f 、氧化时间 t 、占空比 η 等微弧氧化工艺参数之间存在着必然联系。

(3)纯钛微弧氧化理论模型的分析结果表明,膜层厚度随工艺时间而增加,金红石相 TiO_2 相对含量也必定增加;如果膜层厚度不再变化,则工艺过程趋于停

止。模型分析与实验结果是吻合的。

参考文献

- [1] LEBEDEVA I L, PRESNYAKOVA G N. Adhesion wear mechanisms under dry friction of titanium alloys in vacuum[J]. Wear, 1991, 148(2): 203—210.
- [2] 王亚明, 蒋百灵, 雷廷权, 等. 电参数对 Ti6Al4V 合金微弧氧化陶瓷膜结构特性的影响[J]. 无机材料学报, 2003, 18(6): 1325—1330.
- [3] XUE W, WANG C, LI Y, et al. Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy[J]. Materials Letters, 2002, 56(5): 737—743.
- [4] LIU X Y, CHU P K, DING C X. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 47(3—4): 49—121.
- [5] 马楚凡, 李冬梅, 蒋百灵, 等. 钛种植体表面微弧氧化生物改性的研究[J]. 第四军医大学学报, 2004, 25(1): 4—7.
- [6] 陈宏, 郝建民, 冯忠绪. 微弧氧化机理及电击穿模型[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2008, 28(5): 116—119.
- [7] BUTYAGIN P I, KHOKHRYAKOV Y V, MAMAEV A I. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys[J]. Materials Letters, 2003, 57(11): 1748—1751.
- [8] VANGOLU Y, ARSLAN E, TOTIK Y, et al. Optimization of the coating parameters for micro-arc oxidation of Cp-Ti[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(6): 1764—1773.
- [9] 朱瑞富, 王志刚, 王宏元, 等. 氧化时间对纯钛表面微弧氧化膜结构特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1825—1829.
- [10] ALBELLA J M, MONTERO I, MARTINEZ-DUART J M. Electron injection sand avalanche during the anodic oxidation of tantalum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 131(5): 1101—1108.
- [11] MAMAEV A I, CHEKANOVA Y Y, RAMAZANOVA Z M. Parameters of pulsating microplasma processes on aluminum and its alloys[J]. Protection of Metals, 2000, 36(6): 605—608.
- [12] 李翰如. 电介质物理导论[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1990. 323—327.
- [13] 王志刚. 纯钛表面多孔化及生物活化的研究[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2006.
- [14] JANG Z H, SUN X T, LI Y P, et al. Effect of the oxidation time on properties of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V by micro-arc oxidation[J]. J Mater Sci Technol, 2005, 21(2): 281—284.

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2009FM019)

收稿日期: 2011-11-07; 修订日期: 2012-03-03

作者简介: 王宏元(1975—), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事金属材料、生物材料及表面工程领域研究, 联系地址: 山东大学材料科学与工程学院金属材料研究所(250061), E-mail: hongyuan700@163.com

通讯作者: 朱瑞富(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事生物材料、耐磨材料和表面工程的研究, 曾获国家和部级等近 20 项科技奖和 20 余项教学奖, 发表论文 130 余篇, 获发明和实用新型专利 15 项, E-mail: ruifuzh@sdu.edu.cn