

文章编号: 1005—8893 (2005) 02—0023—04

电流密度对 TA2 纯钛微弧氧化多孔陶瓷膜的影响^{*}

王秀琴¹, 金曾孙²

(1. 江苏工业学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213016; 2. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 310012)

摘要: 采用恒定电流密度控制方法, 在碳酸钠—硅酸钠溶液体系中制备 TA2 纯钛微弧氧化多孔陶瓷膜, 研究了阳极电流密度 j_a 和阴/阳极电流密度比 j_c/j_a 对陶瓷膜的厚度和相结构的影响。实验发现, 陶瓷膜的厚度随 j_a 和 j_c/j_a 的增加都存在一个峰值; 提高阳极电流密度, 陶瓷膜中的金红石相 TiO_2 的含量增加, 而增加阴/阳极电流密度比, 陶瓷膜中金红石相 TiO_2 的含量减少, 但有利于锐钛矿相 TiO_2 含量的增加。

关键词: 微弧氧化; 阳极电流密度; 阴/阳极电流密度比; 陶瓷膜层的组织结构

中图分类号: TB 483; O 484. 1

文献标识码: A

微弧氧化 (MAO) 又称为等离子体氧化 (MPO)、阳极火花沉淀 (ASD) 和等离子体增强电化学表面陶瓷化 (PECC), 是一种直接在阀金属 (Al、Ti、Mg 等) 或其合金表面原位生长陶瓷膜的新技术。该技术利用电化学方法, 将要处理的材料置于电解液中, 使该材料表面产生微小的火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学共同作用下, 生成陶瓷膜^[1]。该技术可在钛合金或纯钛表面形成具有较高厚度及硬度的陶瓷膜, 从而大大提高原材料的耐磨损、耐腐蚀等性能。由于钛金属或其合金表面的微弧氧化膜具有多孔且均匀的特点, 选用适当电解液和电解参数, 能制备出功能各异的多孔 TiO_2 陶瓷薄膜, 可应用于制造气敏传感器、催化、医疗材料等多种领域。

采用电化学法制备 TA2 纯钛微弧氧化陶瓷膜时, 考虑到所处理样品的表面积, 应该采用电流密度作为交流微弧氧化的电参数控制。在交流微弧氧化陶瓷膜的制备方法中, 电流密度一般都是指交变电流密度的有效值^[2]。这种方式的微弧氧化, 电流的波形在正、负半周的幅度不相等, 当正半周的电流幅度大于负半周的电流幅度或者这两者的数值正好相反时, 都会导致这两种情况下的交变电流有效值相同。但是, 这两种条件所制备的微弧氧化陶

瓷膜的特性差异较大, 应将正半周电流的有效值 (即阳极电流) 和负半周电流的有效值 (即阴极电流) 分开。从适用的角度考虑, 应采用 j_a 和 j_c/j_a 的方式进行控制^[3]。

本文主要讨论了采用恒定电流密度控制法制备 TA2 纯钛微弧氧化陶瓷膜时, j_a 和 j_c/j_a 对陶瓷膜厚度和相组成的影响。

1 实验

1.1 微弧氧化陶瓷膜制备系统

本实验采用工频带电流、电压实时数据采集系统的微弧氧化电源, 制备 TA2 纯钛微弧氧化陶瓷膜。微弧氧化系统如图 1 所示。试样作为阳极浸在电解液中, 不锈钢容器作为阴极, 用 20 kW 3 相电源对试样进行正负不对称脉冲波形供电, 电源输出电压可调范围为 $-1\ 000\text{ V} \sim +1\ 000\text{ V}$, 频率为 50 Hz。

1.2 样品的准备及实验条件

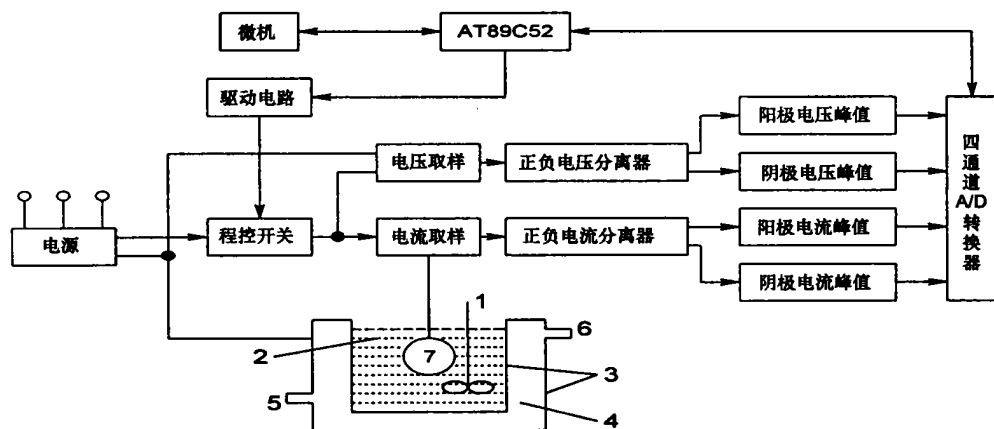
将 TA2 纯钛加工成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的薄片材料, 用 600 # 和 1 000 # 砂纸进行打磨, 然后先后用丙酮、酒精、去离子水超声清洗, 烘干后

* 收稿日期: 2004—12—29

作者简介: 王秀琴 (1978—), 女, 辽宁丹东人, 硕士, 从事功能薄膜材料研究。

放入电解槽中, 根据实验要求进行微弧氧化处理。在每升去离子水中溶入 10 g Na_2CO_3 和 2 g Na_2SiO_3 作为电解液, 采用电流密度控制和调节阳/阴极电流密度比方式控制生成膜的参数, 阳极电流密度的调

节范围在 $15 \sim 35 \text{ A/dm}^2$, 阳/阴极电流密度比的调节范围在 $0.2 \sim 0.8$ 。恒流氧化时间为 30 min, 温度控制在 $19 \sim 50^\circ\text{C}$ 。



1—mixer; 2—electrolyte; 3—stainless steel bath; 4—cooling water; 5—cooling water inlet; 6—cooling water outlet; 7—sample

图 1 频率固定的微弧氧化装置及数据采集系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microarc oxidation deposition system and data acquisition system

1.3 分析方法

用 XRD 对膜进行结构测试, 陶瓷膜的厚度由带 CCD 头光学显微镜确定。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷膜厚度

2.1.1 j_a 对陶瓷膜厚度的影响

图 2 给出了氧化时间为 30 min, 阴/阳极电流密度比 $j_c/j_a=0, 0.7$ 时, 阳极电流密度对 TA2 微弧氧化陶瓷膜厚度的影响。从图中看出, 当 $j_a < 22 \text{ A/dm}^2$ 时, 氧化膜的厚度随着 j_a 的增加而增加, 而当 $j_a > 22 \text{ A/dm}^2$ 时膜厚有缓慢下降的趋势; 当 $j_c/j_a=0.7$ 时, 陶瓷膜的厚度随着 j_a 的增加而增加, 但是在所取的 j_a 范围内, 其对应的厚度均小于 $j_c/j_a=0$ 时的厚度。当 j_a 增加, 钛离子和氧离子在放电通道中的转移速度增加, 同时提高温度和增加等离子电击穿寿命时间, 所以在单位时间形成的氧化物的量增加, 膜厚增加。但是当 j_a 过大时溶液的温度过高, 膜层的溶解速度增加, 膜层的厚度反而减小。

2.1.2 j_c/j_a 对陶瓷膜厚度的影响

图 3 给出了, 在 $j_a=20 \text{ A}$ 和 25 A 的条件下, 陶瓷膜厚度随 j_c/j_a 的变化规律。从图中可以看出, 在不同的阳极电流密度下, 膜厚随 j_c/j_a 变化

都存在一个峰值, 这与微弧氧化过程中阴极电流的

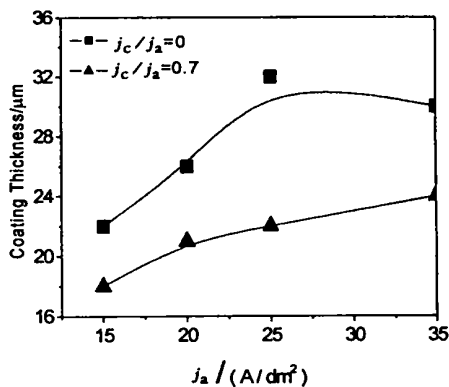


图 2 膜厚随阳极电流密度的变化规律

Fig. 2 Variation of coating thickness against j_a

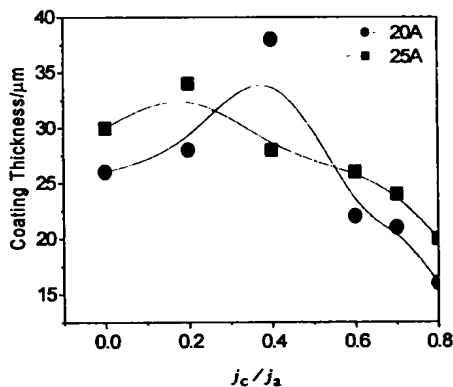


图 3 陶瓷膜厚度随 j_c/j_a 的变化规律

Fig. 3 Variation of coating thickness against j_c/j_a

作用有关。阴极电流大小在膜层生长方面有两个作用：一是会使膜层发生还原而减薄；二是可以有效的减少膜阻产生的焦耳热，同时又因释放大量的氢气，对溶液有搅拌作用，使界面的热量快速扩散，从而减少钛表面的化学溶解速度。通过上图的分析得知，固定阳极电流密度，当阴极电流较小时，以后一个作用为主；当阴极电流密度较大时，则是膜层发生还原减薄为主。

2.2 陶瓷膜的相组成

2.2.1 j_c 对陶瓷膜相组成的影响

图4为阴阳极电流密度比为0.7所制备的陶瓷膜的XRD谱。图中出现的主要是金红石和锐钛矿相TiO₂以及Ti的衍射峰，没有出现不饱和氧化物Ti₆O₁₁的衍射峰。根据文献[4]，各相衍射峰的累积强度值，大致可估算出金红石相和锐钛矿相在膜层中各自所占的比例。由于存在Ti的衍射峰，应采用衍射峰的累积相对强度值计算膜层中金红石和锐钛矿的相对含量P，如图5所示。从图中看出，在所选的阳极电流密度的范围内，P都大于1，并且P随着阳极电流密度的增加而增加。这种变化规律说明，金红石相的含量均高于锐钛矿相的含量；金红石相的含量随阳极电流密度的增加而逐渐增加，锐钛矿相的含量则呈相反的变化趋势。

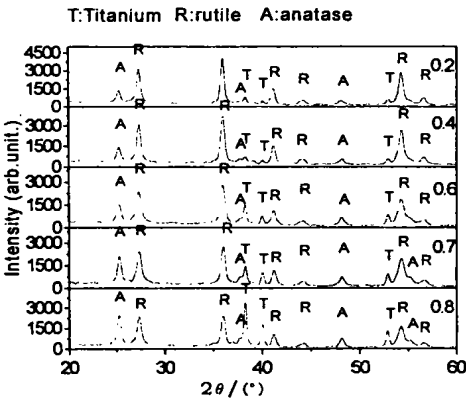


图4 阳极电流密度对XRD谱的影响

Fig. 4 Influence of the anodic current density on XRD spectra

金红石相和锐钛矿相TiO₂是同质异构体，都是Ti—O₆八面体。金红石相有着极好的光学特性和热力学稳定性，它在500 nm的波长中的折射率为2.7，锐钛矿相在光催化领域有着广泛的用途^[5]。从热力学角度来看，锐钛矿相则是亚稳定相，它经700℃以上加热可转变为金红石相^[6]。在微弧氧化过程时，放电过程的高速性及等离子化学反应的产物的剧烈冷却造成在镀膜中形成微弧氧

化时获得的低温变型氧化物锐钛矿型TiO₂。Gnedkov^[7]等人认为，在微弧氧化过程中，尽管微弧放电区域的温度超过2 000℃，但每个微弧（火花）存在的时间很短（约10~20 μs），在每个火花熄灭瞬间，熔融的TiO₂同电解液接触面的冷却速率大，而同膜孔壁相接触面的冷却速率小，氧化膜越厚，这一现象越严重。因此，在膜层里的微等离子放电，产生的瞬间高温来不及被冷却，这一高温高压使先生成的锐钛矿相转化为金红石相。锐钛矿相的生成与向金红石相的转变并非孤立，随着氧化时间的延长，两种行为同时发生。当 $j_c/j_a=0.7$ 时，由于陶瓷膜厚度随着阳极电流密度的增加而增加，所以膜层中的P逐渐增加。

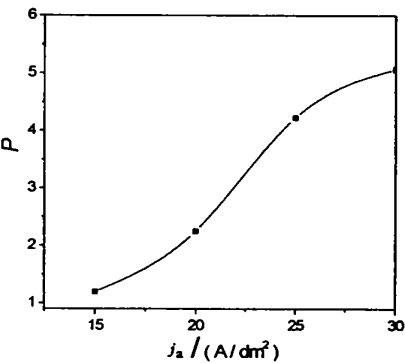


图5 P随阳极电流密度的变化规律

Fig. 5 Variation of P against the anodic current density

2.2.2 j_c/j_a 对陶瓷膜相组成的影响

图6给出了 j_a 为20 A/dm²，处理时间为30 min， j_c/j_a 在0.2~0.8时，所制备样品的XRD

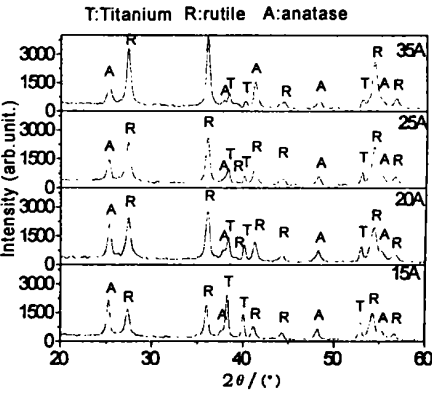


图6 不同阴阳极电流密度比的陶瓷膜XRD谱

Fig. 6 Influence of j_c/j_a on XRD spectra

谱。图7给出陶瓷膜中P随 j_c/j_a 的变化规律。从图中看出，P都大于1，并且P随 j_c/j_a 的增加而逐渐减小。说明膜层中含有大量的金红石相，它在陶瓷膜中的含量随 j_c/j_a 的增加逐渐减少；锐钛矿相含量随 j_c/j_a 的增加而逐渐增加，这是因为当 j_c

增大时, 由于快速冷凝作用加强和膜层变薄的共同作用, 使锐钛矿相向金红石相转变的比率减少, 从而导致膜层中金红石相的含量减少。图谱中来自基底的钛峰随着 j_c/j_a 的增加逐渐加强, 粗略的反映了膜层的厚度减小的变化趋势, 与图 3 的结果相符。

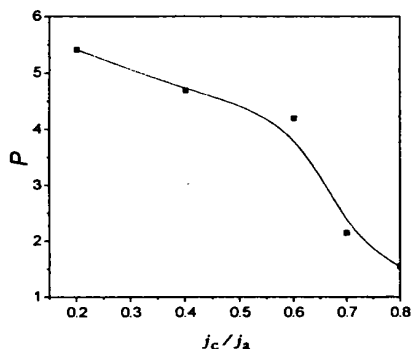


图 7 P 随 j_c/j_a 的变化变化规律

Fig. 7 Variation of P against j_c/j_a

3 结 论

利用微弧阳极氧化可以在纯钛 TA2 表面有效地形成多孔 TiO_2 陶瓷膜。可以调节阳极电流密度和控制阴/阳极电流密度比来控制微弧氧化多孔陶瓷薄膜的厚度和相结构。实验结果表明, 阳极电流密度对膜层的生长起主导作用: 适当地增加 j_a 有利于膜层厚度和膜层中金红石相 TiO_2 含量的增加, 但是当其过大时, 则不利于膜层的生长。 j_c/j_a 对

陶瓷膜的生长和品质也有显著的影响: 当其较小时, 由于减少钛表面的化学溶解速度, 有利于膜层厚度的增加, 但是当其过大时, 则是膜层发生还原减薄为主, 阻碍膜层厚度的增加; 增加 j_c/j_a , 陶瓷膜中金红石相 TiO_2 的含量减少, 但有利于锐钛矿相 TiO_2 含量的增加。

参考文献:

- [1] 刘凤岭, 骆更新, 毛立信. 微弧氧化与材料表面陶瓷 [J]. 材料保护, 1998, 3 (3): 22-24.
- [2] Yang Guangliang, Liu Xianyi, Bai Yizhen, et al. The Effect Density on the Phase composition and Microstructure Properties of Micro-Arc Oxidation Coating [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 345 (1): 196-200.
- [3] 吴汉华. 铝、钛合金微弧氧化陶瓷膜的制备表征及其特性研究 [D]. 吉林大学, 2004.
- [4] Lin H M, Keng C H, Tung C Y. As-Sensing Properties of Nanocrystalline TiO_2 [J]. Nanostruct Mater, 1997, 9: 747-750.
- [5] 盛梅, 徐淮, 朱毅青. 半导体光催化基及其在环境保护中的应用 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (3): 40-43.
- [6] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学 [M]. 下册. 北京: 高等教育出版社, 1994. 935.
- [7] Gnedenkov S V, Khisanfova O A, Zavidnaya A G, et al. Production of Hard and Heat-Resistant Coatings on Aluminium Using a Plasma Micro-Discharge [J]. Surf Coat Technol, 2000, 123 (1): 24-28.

Effects of Current Density on the Properties of Porous Ceramic Film Formed by Micro-Arc-Oxidation on TA2 Pure Titanium Substrate

WANG Xiu-qin¹, JIN Zeng-sun²

(1. Department of Functional Materials Laboratory, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: The porous ceramic films on pure titanium substrate were obtained by Micro-Arc-Oxidation (MAO) method with constant current density in sodium carbonate-silicate electrochemistry solution. The effects of the anodic current density (j_a) and the ratio of cathodal to anodic (j_c/j_a) current density on the film thickness and phase component were investigated in detail. The experiment results indicated that there was a peak value in the film thickness with the increase in j_a and j_c/j_a . The values of the relative phase composition of rutile TiO_2 ; anatase TiO_2 increased with increasing j_a while decreased with increasing j_c/j_a .

Key words: micro-arc oxidation; anodic current density j_a ; microstructure of ceramic coatings