

超声处理对 Ti6Al4V 合金微弧氧化涂层 结构和性能的影响

杜东方, 章友谊, 李明

(四川工程职业技术学院, 四川 德阳 618000)

摘要:目的 提高钛合金植入体的生物活性。方法 采用 Ti6Al4V 合金在 0.18 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 电解液体系中进行微弧氧化处理, 并同时采用 40 kHz 和 70 kHz 的超声波分别对电解液进行超声振动处理。采用 SEM、EDS、XRD 技术分析超声辅助微弧氧化涂层的 Ca/P 比、相组成、表面形态和抗腐蚀性能。结果 超声处理可降低微弧氧化起弧电压, 处理时间 < 5 min 时降低了涂层的生长速度, 而处理时间 > 5 min 时促进了涂层的生长。超声处理促进了阳极氧化速度, 增加了等离子放电通道, 降低了放电微孔直径, 从而提高了疏松层的密度, 促使疏松层和致密层界面处产生大量孔穴, 涂层发生震碎和裂纹, 并且增加了微弧氧化涂层的 Ca/P 比, 促进了金红石相的生成, 但对提高涂层耐蚀性效果不明显。结论 超声处理改变了涂层成分、相含量及表面结构, 且保持了涂层较好的耐蚀性, 有利于提高涂层的生物活性。

关键词: Ti6Al4V; 微弧氧化; 超声处理; 微观结构; 性能

中图分类号: TG174.45 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)04-0207-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.031

Effects of Ultrasonic Treatment on Structure and Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on Ti6Al4V Alloy

DU Dong-fang, ZHANG You-yi, LI Ming

(Sichuan Engineering Technical College, Deyang 618000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve biological activity of titanium alloy implants. Bioactive coatings were prepared on Ti6Al4V alloy surfaces by microarc oxidation technique in electrolyte system of 0.18 mol/L $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, and supersonic vibration treatment was applied to the electrolyte with 40 kHz and 70 kHz ultrasound. Ca/P ratio, phase composition, surface morphology and corrosion resistance of the ultrasonic assisted microarc oxidation coatings were analyzed with SEM, EDS and XRD techniques. Striking voltage of microarc oxidation, inhibited growth rate of the coatings in the first 5 min, and accelerated the growth rate after 5 min. The ultrasonic treatment accelerated anodic oxidation rate, increased plasma discharging channels, decreased micropore diameter, and thus enhanced density of loose layer, and generated a great deal of cavities on the interface between compact layer and loose layer, and shatters and cracks on the coatings. So, increased the Ca/P ratio. Moreover, the ultrasonic treatment promoted formation of rutile phase, and had no significant effect on enhancing corrosion

收稿日期: 2017-10-02; 修订日期: 2017-12-05

Received: 2017-10-02; Revised: 2017-12-05

基金项目: 四川工程职业技术学院科研基金项目 (YJ2016KY-18, YJ2017KJ-15)

Fund: Supported by the Sichuan Engineering Technical College Project (YJ2016KY-18, YJ2017KJ-15)

作者简介: 杜东方 (1984—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: DU Dong-fang (1984—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

resistance. Ultrasonic treatment during microarc oxidation can change microstructure, phase content and surface structure of the coatings, maintain good corrosion resistance, and makes for higher biological activity of coatings.

KEY WORDS: Ti6Al4V; microarc oxidation; ultrasonic treatment; microstructure; property

钛及钛合金具有熔化温度高、热膨胀系数小、生物惰性好、比强度高、抗断裂性好、耐疲劳性好等特性,是最有吸引力的生物医用金属材料^[1]。目前,钛及钛合金材料在临床中被广泛用作硬组织(如牙、关节和骨)植入体^[2]。然而,由于钛及其合金不能与自然骨形成化学键的连接,因此表面没有修饰过的钛及其合金不具备骨整合性,导致植入体与自然骨界面松动而延长治愈时间^[3]。为了提高钛合金的生物相容性,促进人体组织在植入件上的生长,需要在钛合金植入件表面制备生物相容性涂层。目前,采用等离子喷涂技术在钛合金表面制备羟基磷灰石生物涂层方面开展了大量的研究工作^[4,5]。然而,由于等离子喷涂涂层与基体界面的结合强度不高,当骨细胞长入羟基磷灰石涂层后,容易形成裂纹而发生剥落,很难与基体形成很好的化学或机械键合,从而影响了其使用效果。此外,长期处于高腐蚀性的人体环境中,钛合金也会发生腐蚀。一般钛合金植入体在人体环境中腐蚀 12~15 年就会发生失效^[6],钛合金中的元素有可能扩散到人体中引起毒性、炎症、血栓等不良反应,此时就需要再次手术才能修复。因此,为了提高钛合金材料的生物活性和耐蚀性能,需要研究合适的表面修饰方法。

微弧氧化(Microarc Oxidation, MAO)可使钛合金表面原位生长出相应的氧化陶瓷膜,所得氧化膜与金属基体间的结合力强,膜厚范围较宽且可控,形成的复合材料具有高硬度、耐腐蚀、耐磨损、抗热震、生物相容性好等特点^[7]。关于医用钛合金的微弧氧化研究主要集中在氧化电源参数和电解液成分对微弧氧化涂层性能的影响^[8],而对在微弧氧化过程中引入外场作用的研究很少。目前,有研究提出超声波辅助作用可提高微弧氧化涂层的厚度和耐蚀性能,还可以促进 Ca、P 的沉积^[9]。因此,本文将超声波的机械振动和空化作用引入钛合金的微弧氧化过程中,重点研究超声处理对微弧氧化涂层结构、成分和性能的影响。

1 试验

1.1 涂层制备

试验采用西部金属材料公司提供的 Ti6Al4V 钛合金,化学成分(以质量分数计)为:Fe 0.141%,H 0.008%,O 0.13%,Al 6.43%,V 4.13%,Ti 余量。电

解液的主要成分为 30 g/L $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 20 g/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,使用 NaOH 调节电解液 pH 值为 13.5。

微弧氧化设备采用 WDM 20-700 的脉冲氧化电源,最大正向电压为 700 V,最大正向电流为 20 A。在微弧氧化电解液槽内安装超声波振动装置,使电解液在微弧氧化过程中一直处于超声振动中,超声波振动频率设定为 40、70 kHz,并用 U40MAO 和 U70MAO 分别表示该频率下的超声微弧氧化处理。以钛合金为阳极,不锈钢片为阴极。将 $\phi 10$ mm 的钛合金棒材线切割成厚度为 1 mm 的薄片,在试样顶端钻 $\phi 1.4$ mm 的孔(用于悬挂)。试样经 360#~2000#的砂纸打磨后,再分别用丙酮、酒精和蒸馏水在超声波清洗仪中依次清洗 10 min。微弧氧化电源参数设定为:恒定电流密度 6 A/dm²,脉冲频率 550 Hz,占空比 20%。超声辅助微弧氧化时间分别设置为 10 s 和 1、2、5、10、15 min,超声波频率设置为 0、40、70 kHz。

1.2 性能测试及组织观察

1) 采用 JSM-7500F 扫描电子显微镜(SEM)分析涂层的表面形貌和截面形貌,并用扫描电镜附带的 EDS 能谱仪分析元素和成分。

2) 采用德国 Fischer 膜厚仪测定涂层厚度,在涂层试样中间不同区域取 5 个点测量,取其平均值作为涂层有效厚度值。

3) 采用 LK2010 的电化学工作站测量涂层的动电位极化曲线。其中,工作电极为试样,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,开路电位测试时间为 3600 s。极化曲线测试时,动电位扫描电压范围相对于开路电位为 -1.0~1.5 V,扫描速率为 5.0 mV/s。

4) 采用 AL-2700B X 射线衍射仪(XRD)测量涂层的相组成,根据绝热法物相计算公式计算各组成相的相对含量。

2 结果及分析

2.1 超声波处理对微弧氧化电压曲线的影响

图 1 为不同频率超声振动处理过程中 MAO 电压与时间的关系曲线。由图可以看出,MAO 过程可分为三个阶段:第一阶段(Stage I, 0~40 s 左右),电压快速增加,此期间无火花出现,有报道^[10]指出是由于钛合金表面生成氧化薄膜而导致的电压快速升高,此阶段称为阳极氧化阶段;第二阶段(Stage II,

40~180 s), 电压增长速度快速下降, 是由于氧化薄膜发生电击穿, 大量白色的细小火花在整个样品表面快速闪动, 此阶段称为动态微等离子放电阶段; 第三阶段 (Stage III, 200~900 s), 电压趋于稳定, 部分白色火花增大且转为橘黄色, 火花密度降低, 此阶段为弧光放电阶段。超声引入微弧氧化过程中, MAO 的起弧电压略有降低, 第二阶段的电压增长速度也随之降低, 而第三阶段则几乎无变化。这是由于超声波具有空化效应和机械振动作用^[11,12], 钛合金表面在阳极氧化阶段中产生了氧化薄膜和气体薄膜, 而超声波的空化作用破坏了氧化薄膜的完整性, 发生放电击穿氧化薄膜更容易。另外, 超声波的机械振动作用可将生成的涂层薄膜震碎, 因此超声波可降低 MAO 电压的增长速度。但是, 随着涂层的厚度增加, 涂层已很难被震碎而剥落, 此时超声波对气体膜和涂层的破坏作用已很小, 使得 MAO 的第三阶段几乎无变化。

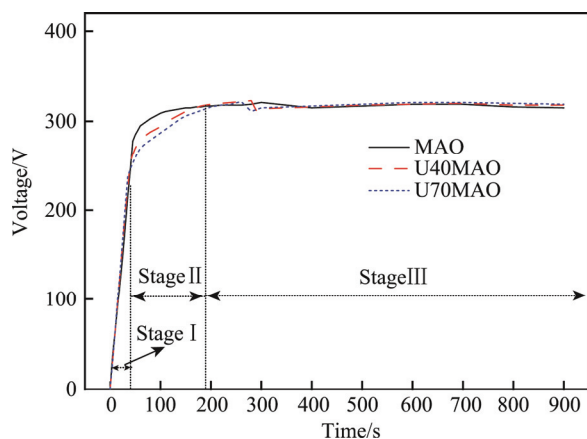


图 1 微弧氧化过程中电压与时间的关系曲线
Fig.1 Voltage-time relation curves in MAO process

2.2 超声波处理对微弧氧化涂层厚度的影响

图 2 为不同超声强度作用下 MAO 涂层厚度随时间的变化曲线。由图可以看出, 微弧氧化前期, 涂层生长速度较快, 2 min 就已增长至厚度约 10 μm 左右, 而后期生长速度逐渐减慢。这是由于微弧氧化初始阶段生成的涂层较薄, 相对容易被击穿, 放电比较均匀, 生成的熔融氧化物较多。随着微弧氧化时间的增长, 涂层厚度较大, 电击穿变得困难, 且放电区域减少, 导致涂层的生长速度降低。由图可以看出, 处理时间 < 5 min 时, MAO 涂层的厚度增加速率明显大于 U40MAO 涂层和 U70MAO 涂层, 而处理时间 > 5 min 时, MAO 涂层的厚度增加速率小于 U40MAO 涂层和 U70MAO 涂层, 说明微弧氧化过程中引入超声波处理时, 在前 5 min 抑制了涂层的生长, 而 5 min 之后则促进了涂层的生长。这是由超声的空化效应和机械效应导致的, 一方面, 很薄的 MAO 涂层很容易被超声波震碎, 导致其生长速度降低; 另一方面, 超

声振动可对试样表面的电解液产生搅拌作用^[13], 有效地加速了电解液的循环和扩散, 提高了涂层生成所需的物质浓度, 且超声的空化效应在一定程度上增加了放电电击穿通道, 使较厚的涂层在不容易被震碎的同时, 进一步加速生长。由此可见, 超声处理对 MAO 涂层生长的影响是动态的过程, 这与 Simchen 等人^[14]的报道相吻合, 因此不能简单地通过统计某一时刻的涂层厚度来分析超声波对涂层的影响。

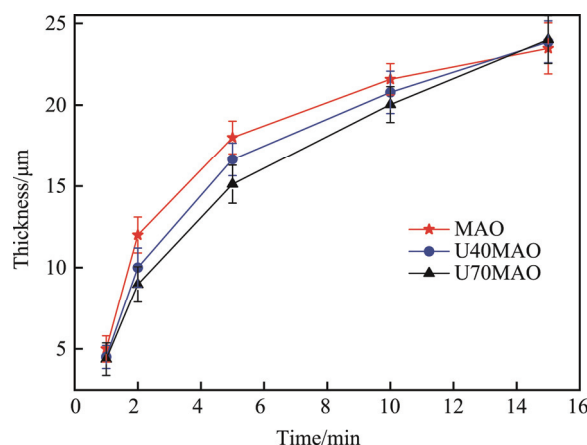


图 2 MAO 涂层厚度随时间的变化曲线
Fig.2 Variation of average coating thickness as a function of time in MAO process

2.3 超声波处理对微弧氧化涂层形貌的影响

图 3 为不同超声强度作用下 MAO 时间分别为 10 s、1 min 和 10 min 的涂层表面形貌。由图可以看出, 引入超声波前, MAO 10 s 时为阳极氧化阶段, 试样表面的某些薄弱区域首先被氧化, 生成了许多直径约为 1 μm 的微孔。而引入超声波后, 涂层的铺展速度较快, 处理 10 s 时, 涂层就几乎铺满了整个表面, 且超声强度越高, 阳极氧化速度越快。随着处理时间增加至 1 min, MAO 进入了动态等离子放电阶段, 涂层表面形成了大量团状熔融物, 其间分布着许多大大小小的微孔, 直径约为 1~5 μm 左右, 微孔形貌类似于“火山锥”, 且层层相叠形成网状结构。这些放电微孔是溶液与基体间的反应通道, 也是反应过程中产生的熔融氧化物的喷出通道。对比图 3b、3e, 发现超声波的引入增加了微孔的数量, 降低了微孔的直径, 使放电更加均匀。而对比图 3e、3h, 发现超声波强度越高, 微孔直径越小, 微孔数量越多。当处理时间达到 10 min 时, 涂层表面形貌基本无差别, 表面氧化物相互连接、覆盖和重熔, 部分区域的孔洞较大, 孔洞分布不均匀。这是由于此时涂层厚度较大, 超声辅助效果已不明显。

图 4 为不同超声强度作用下 MAO 10 min 的涂层截面形貌图。由图可以看出, 涂层由很薄 (约为 2 μm) 的致密层和很厚的疏松层构成。对比图 4a、4b 发现

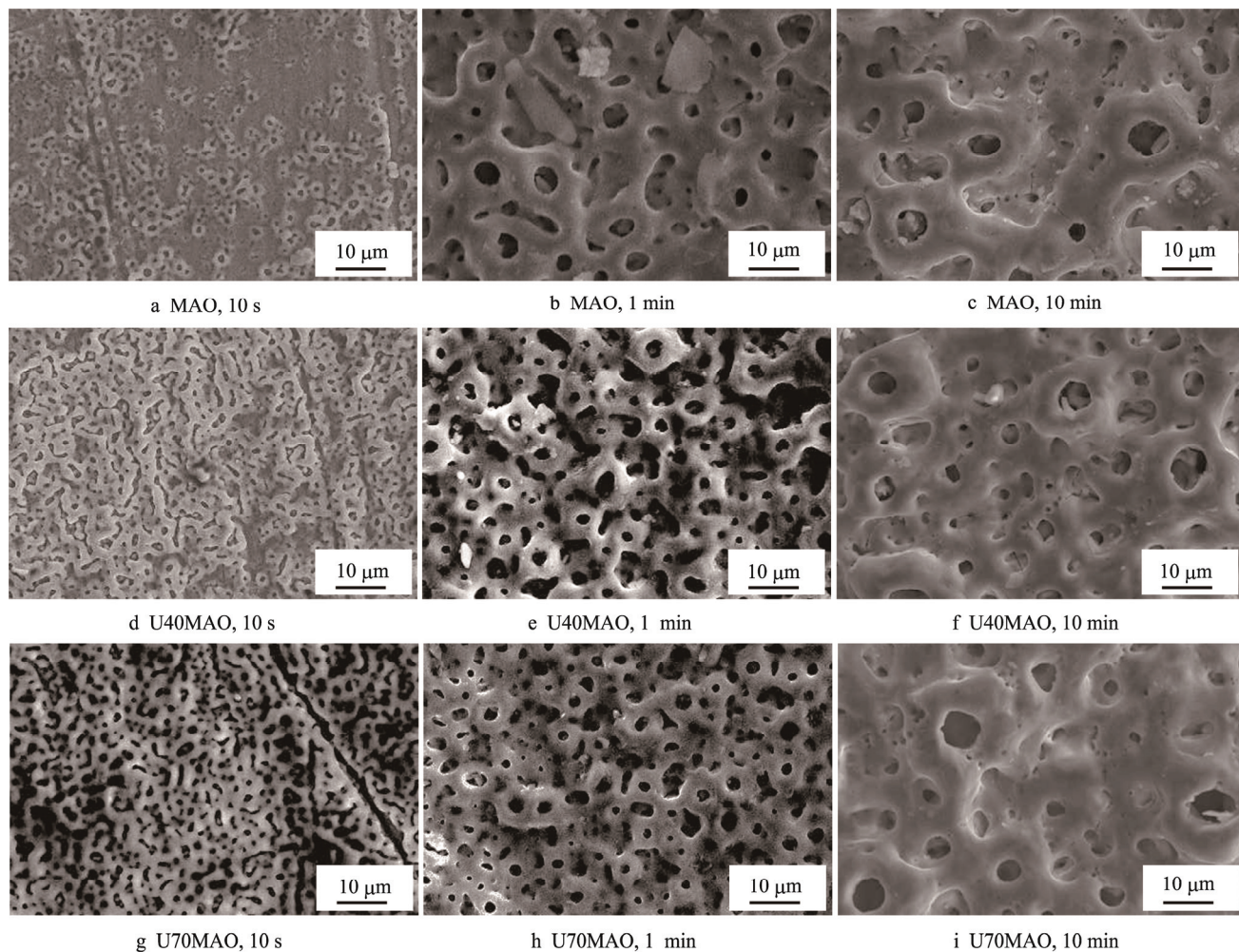


图3 不同处理条件下涂层表面形貌

Fig.3 Surface morphology of MAO coatings with different treatment conditions

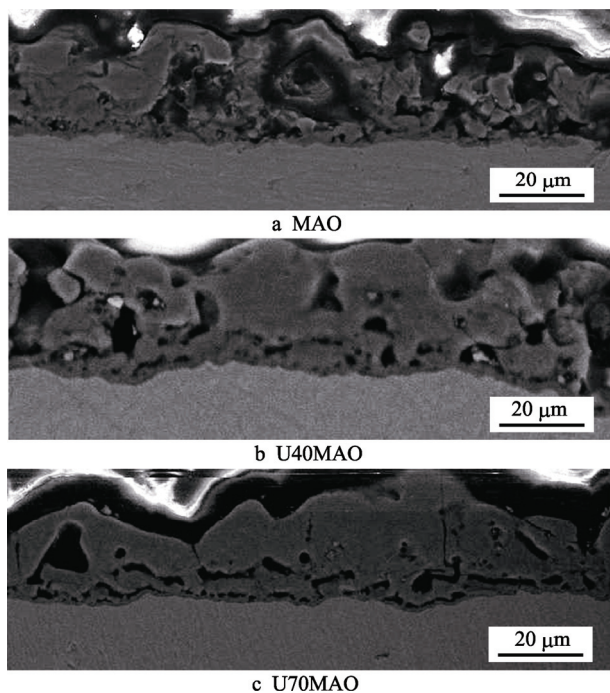


图4 不同超声强度作用下 MAO 10 min 的涂层截面形貌
Fig.4 Cross-sectional morphology of coatings during 10 min MAO with action of different ultrasonic intensity

当超声波引入 MAO 中后,在致密层与稀疏层界面处出现了孔穴,稀疏层放电孔洞处较薄的涂层发生震碎。当超声波强度增强时,致密层与稀疏层界面处的孔穴向稀疏层一侧增大,且出现了纵向裂纹,如图 4c 所示。另外,随着超声强度的增加,稀疏层变得致密。这是由于超声波的机械振动效应和空化效应使涂层内部产生裂纹和孔穴,增加了放电通道,孔洞区域氧化物发生重熔,填充了部分孔洞,从而提高了其疏松层的致密度。

2.4 超声波处理对微弧氧化涂层组成和性能的影响

由能谱分析获得各种涂层表面的元素含量,如表 1 所示。由表可以看出,涂层的主要成分为 Ti、O、P 和 Ca。其中,MAO 涂层中的 Ca/P 原子比值约为 0.439, U40MAO 涂层中的 Ca/P 原子比值为 0.515,而 U70MAO 涂层中的 Ca/P 原子比值达到了约 0.810,说明超声的引入促进了 Ca 原子在涂层表面的沉积,且随着超声强度的增加,钙的沉积量不断增大。这是由于一方面,超声波改变了 MAO 表面的形貌结

表 1 涂层表面的元素含量

Tab.1 Element content of coating surface at%

Samples	O	P	Ca	Ti
MAO	31.8	15.66	6.87	45.62
U40MAO	33.47	15.51	7.98	43.05
U70MAO	34.90	14.96	12.21	38.01

构，如增加了放电孔洞数量及产生裂纹等，从而有效地促进了 Ca 原子向涂层内的转移；另一方面，超声波对试样表面的电解液产生了搅拌作用，有效地加速了电解液在试样表面的循环作用,提高了原子的扩散速度^[15]。

图 5 为不同超声强度作用下 MAO 10 min 样品的 XRD 图谱。由图可见，不同强度超声辅助微弧氧化 10 min 得涂层均主要由板钛矿（Brookite）、锐钛矿（Anatase）和金红石（Rutile）结构的 TiO₂ 相组成。根据绝热法物相计算公式^[15]计算得到各涂层的金红石、锐钛矿和板钛矿含量，如表 2 所示。由表可以看出，随着超声强度的增加，金红石相不断增加，而板钛矿相逐渐减少，锐钛矿相变化规律不明确。

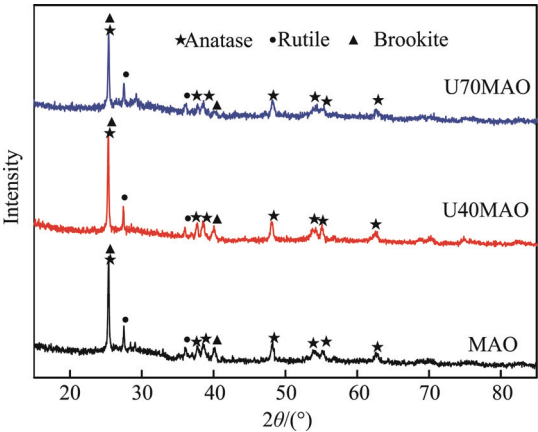


图 5 涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD diffractograms of coatings

表 2 涂层物相含量

Tab.2 Phase content of coatings wt%

Samples	Anatase	Rutile	Brookite
MAO	22.53	5.15	72.32
U40MAO	29.71	10.90	59.39
U70MAO	17.21	11.23	53.26

图 6 为不同涂层在人体模拟体液中的动电位极化曲线。由图可以看出，各试验组涂层的腐蚀电位接近，说明本试验中的超声处理在 10 min 内并未改善涂层的耐蚀性。这是由于一方面，超声波增加了涂层的厚度和疏松层的致密度，从而提高了涂层的耐蚀性；另一方面，超声波也促使致密层与疏松层之间产生大量的孔穴，并使放电孔洞周边较薄的涂层发生震

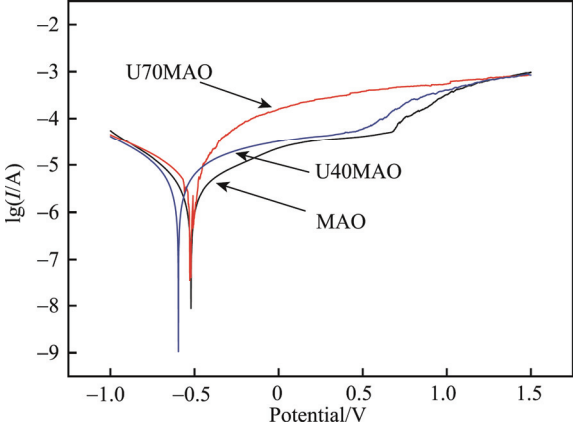


图 6 不同涂层的动电位极化曲线
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of different coatings

碎，使涂层中出现纵向裂纹，从而降低了涂层的耐蚀性。两方面的综合效果使超声处理对涂层的耐蚀性几乎无影响。

3 结论

- 1) 超声处理对微弧氧化过程中的阳极氧化阶段和动态等离子放电阶段的电压有明显影响,可降低微弧氧化起弧电压,而对微弧氧化稳定等离子或弧光放电阶段影响很小。
- 2) 超声处理对微弧氧化涂层生长的影响是动态过程,处理时间<5 min 时降低了涂层的生长速度,处理时间>5 min 时促进了涂层的生长。
- 3) 超声处理促进了阳极氧化速度,增加了等离子放电通道,降低了放电微孔直径,从而提高了疏松层的密度。此外,超声处理促使疏松层和致密层界面处产生大量孔穴,导致涂层发生震碎和裂纹。
- 4) 超声处理增加了微弧氧化涂层的 Ca/P 比,促进了高温稳定性金红石相的生成。
- 5) 超声处理对提高涂层耐蚀性效果不明显。

参考文献:

[1] JACKSON M J, KOPAC J, BALAZIC M, et al. Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine[J]. International Journal of Nano & Biomaterials, 2016, 1(1): 3-34.

[2] 刘宣勇. 硬组织植入材料表/界面研究进展[J]. 无机材料学报, 2011, 26(1): 1-11.

LIU Xuan-yong. Progress in Research on the Surface/ Interface of Materials for Hard Tissue Implant[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(1): 1-11.

[3] YOON I K, HWANG J Y, JANG W C, et al. Natural Bone-like Biomimetic Surface Modification of Titanium[J]. Applied Surface Science, 2014, 301(10): 401-409.

[4] HUANG H, LAN P H, ZHANG Y Q, et al. Surface Characterization and in Vivo Performance of Plasma-

- sprayed Hydroxyapatite-coated Porous Ti6Al4V Implants Generated by Electron Beam Melting[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 283: 80-88.
- [5] OTSUKA Y, KAWAGUCHI H, MUTOH Y. Cyclic Delamination Behavior of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coating on Ti-6Al-4V Substrates in Simulated Body Fluid[J]. Materials Science & Engineering C, 2016, 67: 533-541.
- [6] MANIVASAGAM G, DHINASEKARAN D, RAJAM-ANICKAM A. Biomedical Implants: Corrosion and Its Prevention—A Review[J]. Recent Patents on Corrosion Science, 2010, 2: 40-54.
- [7] 唐仕光, 陈泉志, 李少波, 等. 金属复合材料微弧氧化研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 23-31.
TANG Shi-guang, CHEN Quan-zhi, LI Shao-bo, et al. Research Progress of Micro-arc Oxidation on Metal Composite[J]. Surface Technology, 2016, 45(11): 23-31.
- [8] 马凤仓, 刘平, 李伟, 等. 工艺参数对钛合金微弧氧化钙磷膜层结构和成分的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(1): 148-152.
MA Feng-cang, LIU Ping, LI Wei, et al. Effect of Process Parameters on Structure of Coatings Containing Ca and P on Ti Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Transactions of Materials & Heat Treatment, 2013, 34(1): 148-152.
- [9] QU L, LI M, LIU M, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Ultrasonic Micro-arc Oxidation Biocoatings on Magnesium Alloy[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2013, 2(3): 227-234.
- [10] VENKATESWARLU K, RAMESHBABU N, SREEK-ANTH D, et al. Fabrication and Characterization of Micro-arc Oxidized Fluoride Containing Titania Films on Cp Ti[J]. Ceramics International, 2013, 39(1): 801-812.
- [11] ZHOU X W, SHEN Y F, ZHENG Y Y, et al. Mechanism and Microstructure of Nickel-Ceria Composite Coatings Prepared by Pulse Current Deposition under the Ultrasonic Field[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(9): 883-891.
- [12] SHEN D, CAI J, LI G, et al. Effect of Ultrasonic on Microstructure and Growth Characteristics of Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings on 6061 Aluminum Alloy[J]. Vacuum, 2014, 99(1): 143-148.
- [13] LI M, LI D, QU L, et al. Study on Ag Bio-coatings on Titanium Alloy by Ultrasonic Auxiliary Micro-arc Oxidation[C]//International Forum on Strategic Technology. [s. l.]: IEEE, 2011: 197-201.
- [14] SIMCHEN F, RYMER L M, SIEBER M, et al. Composition of Highly Concentrated Silicate Electrolytes and Ultrasound Influencing the Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium[J]. Materials Science and Engineering, 2017, 181(1): 012040.
- [15] 李波, 郭永恒. 物相定量分析在铝工业中的应用[J]. 理化检验: 物理分册, 2011, 47(4): 217-221.
LI Bo, GUO Yong-heng. Application of Phase Quantitative Analysis in Aluminum Industry[J]. Physical Testing & Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2011, 47(4): 217-221.