

Na₂B₄O₇ 对钛合金微弧氧化涂层耐磨和耐腐蚀性能的影响

师文海¹, 海几哲^{1*}, 单春龙², 张相哲¹, 杨清炜¹, 马学海³

(1.新疆大学 机械工程学院, 乌鲁木齐 830000; 2.新疆医科大学第六附属医院, 乌鲁木齐 830000; 3.新疆师范大学 心智发展与学习科学重点实验室, 乌鲁木齐 830000)

摘要: **目的** 提高钛合金微弧氧化 (Microarc Oxidation, MAO) 涂层的耐磨和耐腐蚀性能, 探究更优复合电解液。 **方法** 在磷酸盐和硅酸盐电解液中, 通过分别加入不同含量的四硼酸钠, 调控氧化过程中的化学反应和微弧放电类型, 从而降低涂层表面的粗糙度, 改变涂层的内部结构、厚度及二氧化钛的相变, 最终提高涂层的耐磨性能和耐腐蚀性能。 **结果** 在硅酸盐电解液中, 四硼酸钠的加入使得涂层表面粗糙度 S_a 从 5.408 μm 降到 1.089 μm , 涂层表面突起颗粒物消失并形成孔状结构, 相比 TC4 钛合金自腐蚀电流密度降低了 2~3 个数量级, 磨损量也大大降低。在磷酸盐电解液中添加四硼酸钠也表现出相同的趋势。 **结论** 四硼酸钠不仅可以通过溶解涂层表面氧化物, 降低涂层表面粗糙度; 还可以通过形成新的微弧放电类型, 增加涂层的厚度并改变其内部结构。其中在两种基电解液中加入 5 g/L 的四硼酸钠得到的涂层在各自组中均显示出最优性能, 同时发现, 在模拟体液中进行摩擦实验时, MAO 涂层可诱导羟基磷灰石润滑层形成保护基底。四硼酸钠的加入提高了涂层的亲水性, 在摩擦实验中诱导形成更多的羟基磷灰石。其中, 磷酸盐基电解液形成的涂层亲水性更好, 在摩擦过程中诱导形成的磷灰石含量是硅酸盐涂层的数倍。

关键词: 钛合金; 添加剂; 微弧氧化; 电解液; 四硼酸钠; 耐磨性能

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)24-0088-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.24.008

Effect of Na₂B₄O₇ on Wear and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coating on Titanium Alloy

SHI Wenhai¹, HAI Jizhe^{1*}, SHAN Chunlong², ZHANG Xiangzhe¹, YANG Qingwei¹, MA Xuehai³

(1. College of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830000, China; 2. Sixth Affiliated Hospital of Xinjiang Medical University, Urumqi 830000, China; 3. Key Laboratory of Mental Development and Learning Science, Xinjiang Normal University, Urumqi 830000, China)

ABSTRACT: Micro-arc oxidation (MAO) technology is often used in the surface treatment of medical titanium alloys, giving them abrasion-resistant, corrosion-resistant, or osteogenic properties. The performance of the MAO coating is determined by a

收稿日期: 2023-12-18; 修订日期: 2024-02-21

Received: 2023-12-18; Revised: 2024-02-21

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金 (52165026); 机械制造系统工程国家重点实验室开放课题 (sklms2021011)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52165026); Open Project of the State Key Laboratory of Machinery Manufacturing Systems Engineering (sklms2021011)

引文格式: 师文海, 海几哲, 单春龙, 等. Na₂B₄O₇ 对钛合金微弧氧化涂层耐磨和耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(24): 88-98.

SHI Wenhai, HAI Jizhe, SHAN Chunlong, et al. Effect of Na₂B₄O₇ on Wear and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coating on Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2024, 53(24): 88-98.

*通信作者 (Corresponding author)

combination of factors, such as power supply mode, voltage/current size, electrolyte type, oxidation time, additives, etc. The composition of the electrolyte is one of the key factors affecting the structure and performance of the MAO coating. Sodium tetraborate is used as a single electrolyte for micro-arc oxidation, and due to its special discharge method, the coating often results in high corrosion resistance. However, when sodium tetraborate is used as an additive, it not only plays a discharge role, but also may react with the coating, and the effect of adding sodium tetraborate to different electrolytes is worth exploring. The work aims to improve the wear resistance and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy and develop better composite electrolytes.

In phosphate and silicate electrolytes, by adding varying amounts of tetraborate sodium, the chemical reactions and micro-arc discharge methods during the oxidation process were altered to reduce coating surface roughness, modify internal structure, thickness, and titanium dioxide phase transformation, ultimately improving the wear and corrosion resistance of the coating. Titanium alloy were made into 30 mm×20 mm×5 mm samples, and sandpaper was used to grind to 1 200 mesh. In the MAO process, the unipolar pulse was used, the anode current density was set to 2.6 A, the frequency was set to 900 Hz, and the duty cycle was 15%. The silicate electrolyte contained 15.0 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and 2.0 g/L NaOH, and the phosphate electrolyte contained 15.0 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and 2.0 g/L NaOH. Different amounts of sodium tetraborate were added to the electrolytes in the two groups, and the duration of the MAO process was 12 min. The surface and side morphology of the MAO coating were analyzed by scanning electron microscope, and the elemental composition of the coating before and after the friction test was characterized by energy spectrometer, the phase composition of the MAO coating was analyzed by X-ray diffractometer, and finally the corrosion resistance and wear resistance of the coating were tested with an electrochemical workstation and a multifunctional friction and wear testing machine.

In the silicate electrolyte, the addition of tetraborate sodium reduced the coating surface roughness (S_a) from 5.408 μm to 1.089 μm . Compared to the self-corrosion current density of TC4 titanium alloy, it reduced by 2-3 orders of magnitude, and the wear volume significantly decreased. The addition of tetraborate sodium in the phosphate electrolyte showed a similar trend. Tetraborate sodium not only reduced the coating surface roughness by dissolving surface oxide but also introduced a new breakdown discharge method, increasing the coating thickness and altering its internal structure. Adding 5 g/L of tetraborate sodium in both electrolytes resulted in optimal performance for the respective groups. It was observed that during friction experiments in simulated body fluid, MAO coatings induced the formation of hydroxyapatite lubrication layers to protect the substrate. The addition of sodium tetraborate increases the hydrophilicity of the coating and induces the formation of more hydroxyapatite in the friction experiment. Among them, the coating formed by phosphate-based electrolyte is more hydrophilic, and the content of apatite induced by the friction process is several times that of the silicate coating.

KEY WORDS: titanium alloy; additives; micro-arc oxidation; electrolyte; sodium tetraborate; wear resistance

钛及其合金由于有着低密度、高强度重量比、低弹性模量、良好的耐腐蚀性能和生物相容性等优点,被广泛应用于人体植入物中^[1-2]。然而,钛植入物与骨组织间在人体体液环境下存在着摩擦行为,长期作用会产生磨损颗粒,钛钉在拧入骨时甚至会发生涂层脱落。钛表面氧化层被破坏发生腐蚀,释放有毒离子,同时会与磨损颗粒共同引发炎症,导致骨溶解和植入物松动,甚至需要二次手术^[3-5]。故提高钛合金的耐磨性和耐腐蚀性能,延长其在人体环境下的寿命周期至关重要。

微弧氧化(MAO)作为一种新型的表面技术方法,可通过在钛合金表面形成一层金属氧化物涂层来提高基底的摩擦和腐蚀性能^[6]。通过调节微弧氧化参数和电解液成分,可以达到调控涂层厚度和孔隙微观

结构的效果,从而提高涂层的耐磨和耐腐蚀性能;同时可将Ca、Cu等元素引入涂层中来提高材料的生物活性,或起到抗菌作用等^[7]。到目前为止,研究表明影响MAO涂层性能的参数主要有频率、占空比、电压/电流、氧化时间、电解液、添加剂和电解液温度。其中,电解液的类型对MAO涂层的形貌和摩擦、腐蚀性能有着较大的影响^[8]。医用钛合金在微弧氧化中最常用的电解液体系为硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐基电解质。硅酸盐电解质中,二氧化硅的沉积增加了涂层的厚度,但存在着高粗糙度和低涂层结合力的缺陷^[9];与硅酸盐基电解质制备的MAO涂层相比,磷酸盐基电解质制备的涂层具有更大的表面孔隙和更好的耐腐蚀性,但涂层厚度较低^[10];而硼酸盐基电解质形成的涂层结构紧凑,耐磨、耐腐蚀性能更佳,但存在着

级联放电现象,且涂层厚度最薄^[11]。显然,单一电解液形成的膜层性能有限,故探究膜层性能更优的复合电解液至关重要。

此外, Li 等^[12]报道了钛在四硼酸钠电解液进行微弧氧化时,出现了四硼酸钠溶解二氧化钛氧化物的现象,同时 Gongalsky^[13]提到了四硼酸钠也具有蚀刻二氧化硅的化学性质。因此为进一步探究在电解液中添加四硼酸钠的复合电解液对涂层表面粗糙度及耐磨、耐腐蚀性能的影响机理,本文选择在磷酸盐和硅酸盐电解液中加入不同含量的四硼酸钠,探究其添加量对 TC4 合金制备的 MAO 涂层微观结构、组成、表面粗糙度、腐蚀性能和摩擦学行为的影响。进一步探究更优电解液,以获得高质量的钛合金 MAO 涂层。

表 1 在 MAO 过程中使用的电解质的组成、pH 和电导率
Tab.1 Composition, pH and conductivity of the electrolytes used in the MAO processes

Electrolyte	Electrical parameter	pH	Electric conductivity/(mS·cm ⁻¹)
15 g/L Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+2 g/L NaOH	2.8 A 600 Hz 15% 12 min	12.65	23.28
15 g/L Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+2 g/L NaOH+5 g/L Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		12.36	19.40
15 g/L Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+2 g/L NaOH+10 g/L Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		11.77	17.56
15 g/L Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+2 g/L NaOH+15 g/L Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		10.82	18.19
15 g/L Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O+2 g/L NaOH		12.85	30.20
15 g/L Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O+2 g/L NaOH+5 g/L Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		12.75	26.31
15 g/L Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O+2 g/L NaOH+10 g/L Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		12.61	22.82
15 g/L Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O+2 g/L NaOH+15 g/L Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		12.31	19.83

1.2 实验表征方法

采用 X 射线衍射仪(德国布鲁克 D8 ADVANCE)对 MAO 涂层相组成进行分析,X 射线采用铜靶。扫描参数如下:扫描角度 2θ 为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$,步长为 0.02。

采用 TMHV-1000Z 显微维氏硬度仪测量微弧氧化膜层的硬度。实验所施加的力为 200 gf,加载时间为 10 s,在膜层截面随机取 5 个点进行测量,取其平均值作为膜层的硬度。

采用扫描电子显微镜(日本日立公司 SU8010, SEM)表征 MAO 涂层表面以及侧面的微观形貌,在观测前采用喷金设备对试件表面进行喷金处理。

在模拟体液(SBF)条件下,采用 MFT-5000 型摩擦试验机对 MAO 涂层进行摩擦实验,使用直径为 9 mm 的氮化硅陶瓷球作为摩擦副,施加的载荷为 7 N,往复频率为 5 Hz,滑动时间为 20 min,往复长度为 1 cm。实验中,将样件浸没在相同体积的模拟体液中,实验结束后更换模拟体液并用去离子水清洗吹干样件备用。

使用电化学工作站(CS3104,武汉科斯特),在模拟体液中测试了 MAO 涂层的腐蚀行为。实验中采用了三电极系统,参比电极选用饱和甘汞电极

1 试验

1.1 实验材料与方法

将 TC4 试样(30 mm×20 mm×5 mm)用碳化硅砂纸抛光至 1200 目,分别在去离子水、丙酮和无水乙醇中超声清洗 20 min,然后进行干燥处理以备使用。MAO 设备选用双极性脉冲电源,频率设置为 900 Hz,占空比为 15%,采用恒流模式,电流设置为 2.6 A,氧化时间为 12 min。MAO 使用的基础电解液分别采用 15 g/L 磷酸三钠和 15 g/L 硅酸钠,均加入 2 g/L 的氢氧化钠来调节电解液 pH 和电导率,添加四硼酸钠的含量分别为 0、5、10、15 g/L,具体详见表 1。

(SCE),对电极采用铂片电极(1 cm×1 cm),以 MAO 涂层样品作为工作电极,所有试样均在模拟体液中浸泡 30 min 后进行测试。偏振测量范围设置为 $-500\sim 1500$ mV(vs. SCE),扫描速率设置为 1.0 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 涂层电压的演变

图 1a~b 分别显示了在硅酸盐和磷酸盐电解质中加入不同浓度四硼酸钠后的电压-时间($V-t$)特性曲线。由图 1 可知第一阶段阳极氧化阶段电压急速增加,进入第二阶段火花放电阶段电压增幅逐渐降低,最后进入微弧氧化阶段电压缓慢增长,其中拐点标志着放电阶段的转变。在阳极氧化阶段,随着四硼酸钠质量浓度从 0 g/L 增加到 15 g/L,硅酸盐体系中的击穿电压从 364.4 V 增加到 428.2 V,在磷酸盐电解质中的击穿电压从 337.6 V 增加到 372.5 V。据报道,击穿电压在很大程度上取决于 MAO 电解质的组成和浓度,这些电解质是基板表面产生火花的原因^[14]。根据 Ikonopisov 的理论模型^[15],电解液电导率与击穿电压之间的关系可以表示为:

$$V_{\text{BD}} = a_{\text{B}} + b_{\text{B}} \lg(1/k)$$

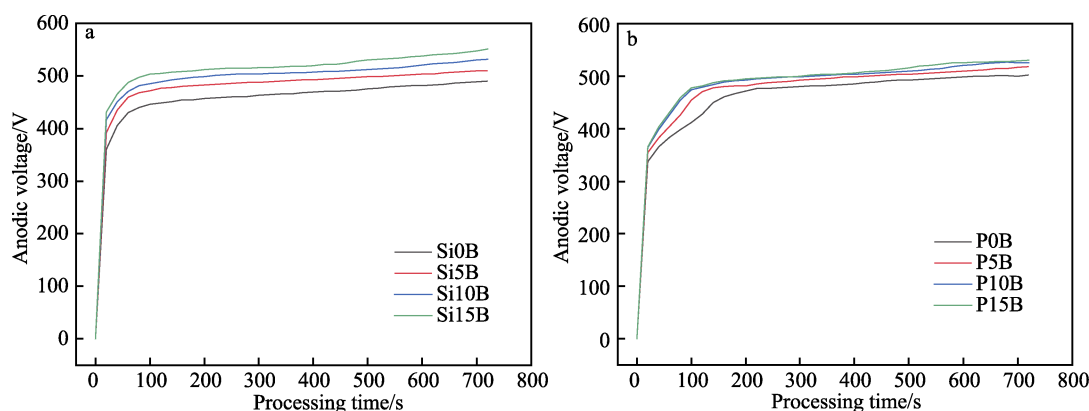
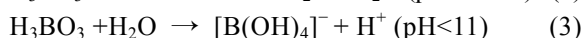
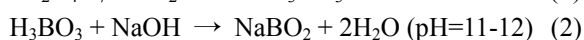


图 1 在不同电解质中进行 MAO 过程的阳极电压瞬态曲线
Fig.1 Anodic voltage transient curves of the MAO coatings obtained in different electrolytes

式中: V_{BD} 为放电击穿电压; k 为电解液电导率; a_{B} 和 b_{B} 分别是给定金属和电解质中的常数值, 表明电解质电导率与击穿电压之间成反比关系。

涂层的厚度、孔径大小、孔隙率等性能均受到电压的影响^[16], 而电压与溶液的电导率密切相关。为了探究加入四硼酸钠对膜层击穿电压影响的原因, 测量了不同电解液电导率和 pH 值, 如表 1 所示, 可以发现: 在硅酸盐电解液中, 随着四硼酸钠浓度的增加, 电解液 pH 值和电导率不断降低, 其中电导率从 30.20 ms/cm 降到了 19.80 ms/cm, pH 值从 12.85 降到了 12.31; 在磷酸盐电解液中, 电解液 pH 值随着四硼酸钠浓度的增加而降低, 而电导率呈现出先降低后增加的趋势。溶液的电导率由溶液中带电荷物质的浓度、迁移率和离子带电量等决定^[17]。在上述两种电解质中, 溶液中的离子主要为 Na^+ 、氢氧化物 SO_3^{2-} 和无机盐 PO_4^{3-} 。当四硼酸钠加入强碱溶液时会发生以下反应:



由上述反应可知四硼酸钠在强碱溶液中与氢氧根离子反应, 生成偏硼酸钠和水, OH^- 被反应生成水, 而偏硼酸钠电离出来的 Na^+ 极限摩尔电导率为 $50.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{S/mol}$ 远小于 OH^- ($198.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{S/mol}$)^[18], 导致溶液的 pH 值和电导率降低; 而当溶液中的氢氧根离子不断被消耗至溶液 pH 低于 11 时, 即使添加四硼酸钠, 反应 (2) 也很难进行; 多余的四硼酸钠水解导致溶液离子数量增加, 从而使得溶液的电导率升高。综上所述, 四硼酸钠加入使微弧氧化击穿电压升高, 主要是由于化学反应导致电解液电导率下降引起的。

2.2 涂层物相组成

通过图 2 可知, MAO 涂层主要为金红石相和锐钛矿相的二氧化钛。金红石是二氧化钛热稳定的晶型, 而锐钛矿是亚稳定态的晶型。当提高温度时, 锐钛矿相在 650°C 左右会转变为金红石相^[19]。四硼

酸钠的加入增加了氧化电压, 导致样件表面的温度增加, 使得两种电解液中的二氧化钛金红石相占比增加。与锐钛矿相相比, 金红石相具有更高的硬度、更强的耐腐蚀性和更好的力学性能, 以及更好的生物活性^[20]。利用 JADE 软件通过 K 值法计算得到各涂层中二氧化钛各相占比, 如图 2c~d 所示, 其中 MAO 涂层 P5B 中金红石相二氧化钛的增加量最高, 增加了 22.8% (质量分数), 涂层 Si5B 次之, 增加了 19.7% (质量分数)。综合来看, 硅酸盐中金红石相 TiO_2 的占比相对最大, 最大为涂层 Si5B, 可达 81.5% (质量分数); 磷酸盐中金红石相占比相比硅酸盐中要少得多, 最高仅为 48.7% (质量分数)。在 EDS 扫描中发现硅酸盐中形成的涂层 Si 含量较高, 而在 XRD 中未发现其特征峰, 归因于二氧化硅主要以非晶态形式存在^[9]。

2.3 涂层表面及侧面形貌

图 3 显示了在两种电解质中加入不同含量四硼酸钠制备的 MAO 涂层的表面扫描电镜图像。可以观察到, 在所有的 MAO 涂层上都出现了大量的坑状微孔, 但它们的表面微观结构之间有很大的差异。可以看出, 在未添加四硼酸钠的硅酸盐电解液中得到的涂层表面主要为二氧化钛和二氧化硅沉积形成的突起颗粒物, 这种突起物易在人体植入后形成磨损颗粒, 带来炎症危害, 可能导致骨溶解, 损害骨和软组织^[21]; 而在磷酸盐中得到的涂层表面为典型的火山口状, 更有利于诱导骨长入^[22]。在硅酸盐中添加四硼酸钠使得颗粒物不断萎缩, 直至形成火山口状, 其中加入 5 g/L 的四硼酸钠可以起到封孔作用, 大大提高了涂层的耐腐蚀性。由于 MAO 涂层的表面粗糙度取决于其表面微观结构, 特别是颗粒状突起, 因此 MAO 涂层 Si0B 显示出最高的粗糙度。在两种电解液中随着四硼酸钠的加入, 膜层孔径均逐渐增大, 加入 15 g 四硼酸钠后膜层的孔径均已超过 $10 \mu\text{m}$ 。

为了探究四硼酸钠加入对 MAO 涂层的影响, 首先通过 EDS 分析, 研究了不同 MAO 涂层中的元素含

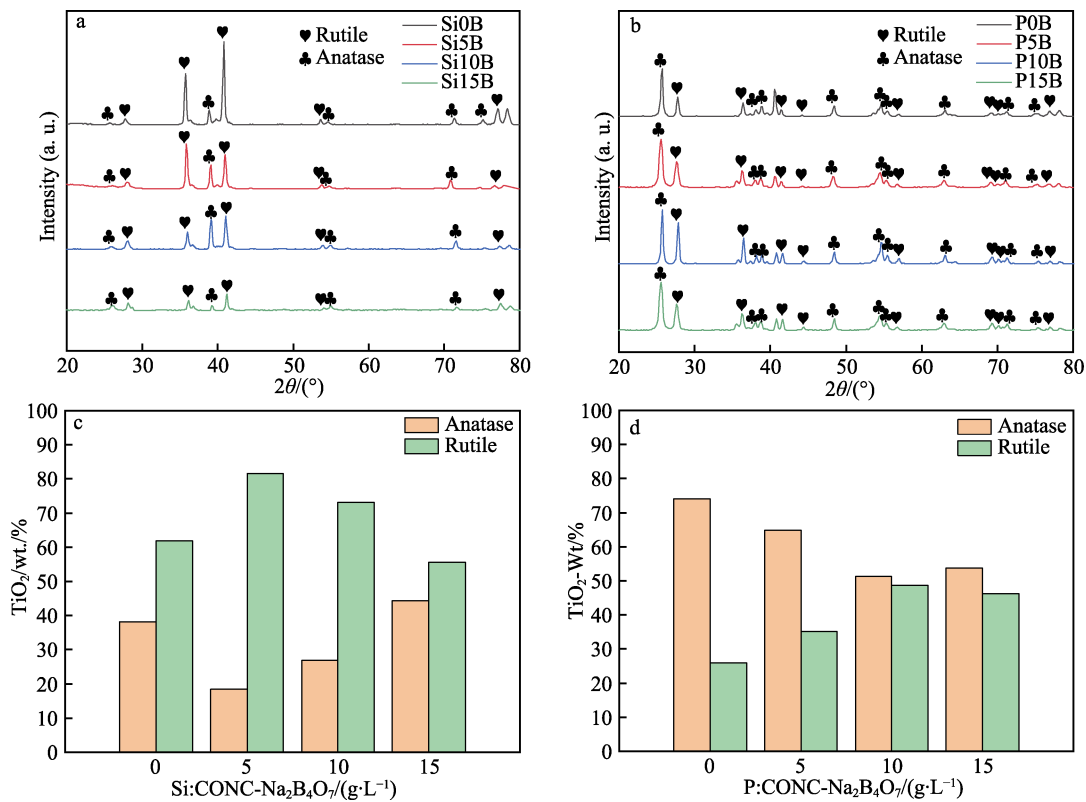


图 2 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的 XRD
Fig.2 XRD patterns of the MAO coatings obtained in different electrolytes

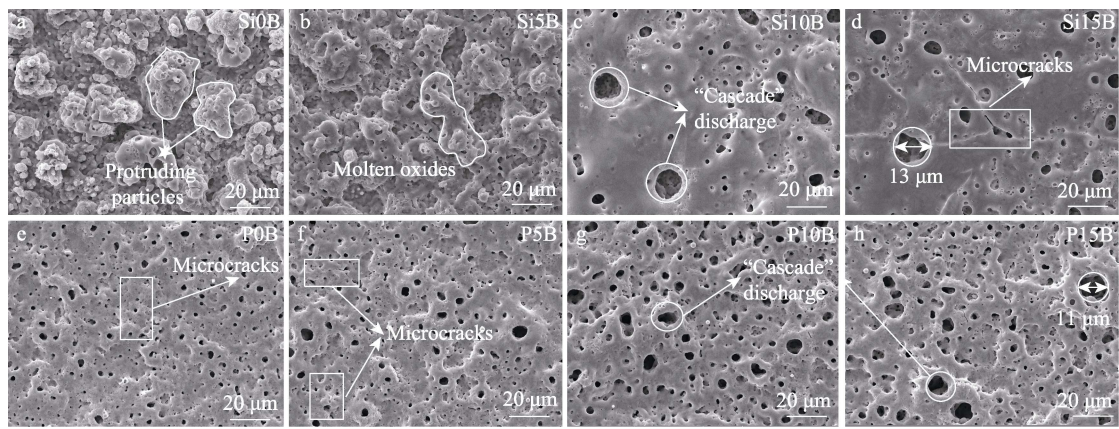


图 3 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的表面形貌
Fig.3 Surface morphology of the MAO coatings obtained in different electrolytes

量,如表 2 所示。可以看出,所有涂层都由 O、Ti、Al、V、Si/P 组成,并未发现 B 元素,涂层中 O 元素的原子数分数大于 46%,说明涂层主要包含 Ti、Al、Si/P 的氧化物。显然,涂层中的 Ti 和 Al 元素来自 TC4 合金基底,而 Si/P 元素来自含有硅酸盐/磷酸盐的电解质氧化沉积。表明四硼酸钠仅参加了反应过程,未沉积到涂层中。

在硅酸盐电解质对钛合金进行 MAO 时,主要发生以下反应:

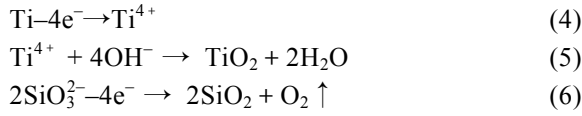
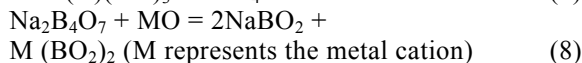
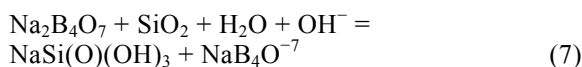


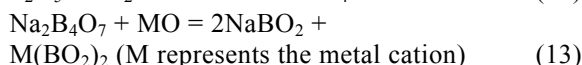
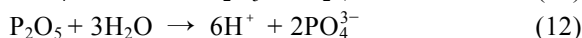
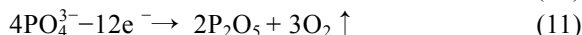
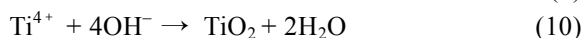
表 2 钛合金上不同 MAO 涂层的元素含量
Tab.2 Element content of different MAO coatings on Ti alloy

MAO coatings	Element content of MAO coatings					
	P	Si	O	Ti	Al	V
MAO-P0B	4.85	—	46.02	47.20	1.65	0.28
MAO-P5B	4.77	—	47.36	45.19	1.83	0.85
MAO-P10B	6.02	—	47.51	43.29	2.05	1.13
MAO-P15B	5.66	—	48.76	42.92	1.65	1.01
MAO-Si0B	—	23.56	52.26	22.39	1.79	0
MAO-Si5B	—	23.40	52.70	22.01	1.08	0.09
MAO-Si10B	—	24.76	56.75	16.54	1.59	0.37
MAO-Si15B	—	22.99	57.05	18.18	1.47	0.34



反应 (4) 和 (5) 导致了 Ti 基底的氧化, 而反应 (6) 导致了 MAO 过程中电解质携带的 SiO_3^{2-} 的沉积。涂层中的非晶态二氧化硅是一个稳定的相, 不溶于电解质中, 快速沉积在表面形成颗粒状。反应 (7) ~ (8) 表明加入四硼酸钠后, 在高温下与二氧化硅和二氧化钛反应, 从而腐蚀表面突起的颗粒, 最终形成典型的火山口状。同时, 高含量的四硼酸钠形成了新的放电方式, 在涂层内部不断放电导致基底氧化, 虽然增加了膜层的厚度, 但在内部形成空腔降低了外沉积层的结合强度。

在磷酸盐电解质对钛合金进行 MAO 时, 主要发生以下反应:



由于五氧化二磷的化合物可溶于电解质中, 反应 (11) 与反应 (12) 同时进行, 导致在 MAO 过程中, 含有 P 的氧化物在 MAO 过程中很难沉积在涂层中。反应 (13) 表明在加入四硼酸钠后, 阻挡了二氧化钛氧化物的凝固, 同时电压增大, 导致形成空洞和较大的孔。同时随着四硼酸钠含量的增加, 引入了新的放电类型, 在涂层内部形成放电, 导致基底不断被氧化, 涂层厚度从 14 μm 增加至 68 μm 。

MAO 工艺的放电特性是影响涂层生长机制的内在因素, 涂层的结构和性能与其密切相关^[23]。通过电镜对 MAO 涂层侧面进行了分析, 可以发现: 在两种电解质中, 添加少量的四硼酸钠, 氧化物沉积和溶解同时进行, 得到的涂层结构相对紧密, 四硼酸钠带来的击穿放电引起结构变化并不明显; 而随着电解质中加入的四硼酸钠不断增多, MAO 击穿放电带来的影响变得清晰可见。如图 4h 所示, 在磷酸盐电解质中形成的 MAO 涂层内部出现较大孔洞甚至出现长条状

放电通道; 而在硅酸盐电解质中涂层分为外沉积层和内氧化层两层结构, 两层中间有大量间隙。同时无论是哪种基电解质, 大量的四硼酸钠加入都会导致基底不断被氧化, 大大增加了涂层厚度。

从实验研究发现, 低浓度的四硼酸钠主要起到溶解涂层氧化物并重新沉积的作用, 改变膜层的致密性以及表面的粗糙度。而高浓度的四硼酸钠对 MAO 过程中放电方式影响较大, 其带来的击穿性放电增加了涂层厚度, 但也在内部形成较大的空腔。

2.4 涂层的腐蚀性能

图 5 显示了 MAO 涂层样品在模拟体液中的电位学极化曲线, 表 3 为这些电位极化曲线的分析结果。未加入四硼酸钠时, 硅酸盐 MAO 涂层自腐蚀电流密度为 $1.374 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 略高于磷酸盐中形成的 MAO 涂层样品 ($0.703 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), 低于 TC4 钛合金 ($1.25 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$)^[24]。而无论在磷酸盐还是硅酸盐中添加四硼酸钠得到的涂层样品自腐蚀电流密度随着四硼酸钠含量均呈现出先降低后增加的趋势, 且都低于未添加四硼酸钠形成涂层样品的自腐蚀电流密度。

与硅酸盐和磷酸盐的单一电解质中形成的 MAO 涂层样品相比, 添加 5 g/L 四硼酸钠得到的 MAO 涂层样品的腐蚀电流密度大大降低, 与 TC4 钛合金相比自腐蚀电流密度最高降低了 2~3 个数量级, 说明添加四硼酸钠比基溶液得到的涂层具有更好的耐腐蚀性。与单一电解质中形成的 MAO 涂层相比, 添加四硼酸钠的 MAO 涂层样品的腐蚀电位 (E_{corr}) 向正方向移动。这表明, 与 MAO 涂层样品相比, 添加四硼酸钠的 MAO 涂层样品的腐蚀趋势大大降低。上述分析可知, 添加四硼酸钠改变了 MAO 涂层内外层的组成, 显著影响了涂层的形貌; 在 MAO 涂层中, 孔隙的大小目前被认为是影响其防腐性能的主要因素之一, 腐蚀介质通过孔洞穿透整个涂层直接与基底接触, 引起腐蚀反应。其中, 5 g/L 的四硼酸钠得到的 MAO 涂层 Si5B 与 P5B 的结构最为紧密, 在两组电解质中均显示出最高的耐腐蚀性能, 同时涂层 Si5B 表面形成了封孔结构, 阻挡了模拟体液的进入, 故耐腐蚀性能最佳; 而随着四硼酸钠含量的增加, 放电形

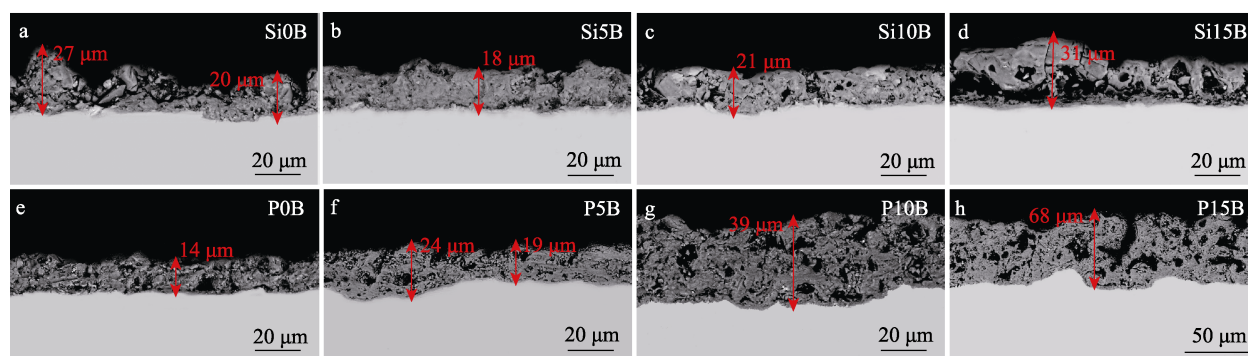


图 4 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的截面形貌

Fig.4 Cross-section morphology of the MAO coatings in different electrolytes

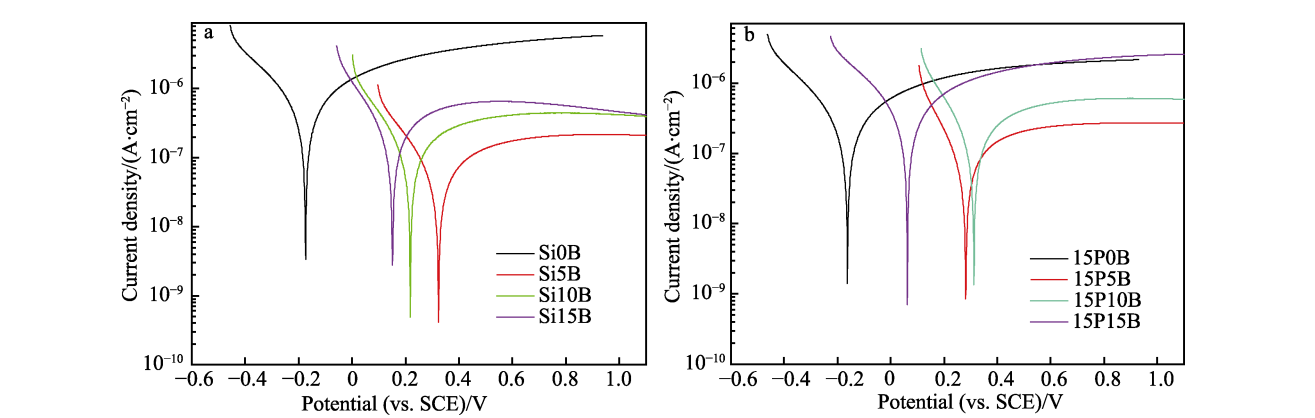


图 5 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的动电位极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curve of the MAO coatings in different electrolytes

表 3 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的电位动力学极化分析结果
Tab.3 Potentiodynamic polarization analysis results of the MAO coatings in different electrolytes

	Si0B	Si5B	Si10B	Si15B	P0B	P5B	P10B	P15B
Corrosion current density ($J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$)	0.137 40	0.015 65	0.034 09	0.061 44	0.070 33	0.023 83	0.048 57	0.072 04
Corrosion potential (E_{corr}/V)	0.174	0.326	0.235	0.153	0.164	0.281	0.311	0.062

成的孔洞变大，耐腐蚀性能不断下降，但耐腐蚀性能仍高于不加入四硼酸钠的基础溶液得到的涂层。涂层腐蚀性能的提高，可有效降低在腐蚀环境下的摩擦磨损情况。

引起 MAO 涂层样品的耐腐蚀性变化可归因于以下几点：1) 首先，在基液中加入四硼酸钠，形成了新的放电类型，使得基底不断被氧化增加了涂层阻挡层厚度^[25]；但四硼酸钠浓度不易过高，易集中在放电通道影响熔融物的凝固，形成空腔。2) 其次，添加少量的四硼酸钠可以溶解表面氧化物并重新凝固形

成紧凑的微观结构，可以通过提供一个屏蔽金属和腐蚀液之间的屏障来保护基底。3) 最后，添加四硼酸钠导致了氧化电压的增加，使得二氧化钛相发生转变，而金红石相二氧化钛具有更高的耐腐蚀性。

2.5 涂层的摩擦性能

为探究不同复合电解液涂层在人体环境下的磨损情况，在摩擦实验中加入模拟体液。图 6 显示了在不同电解质中制备的 MAO 涂层的粗糙度和摩擦实验得到的摩擦系数。可以看出，在八组实验中的摩擦

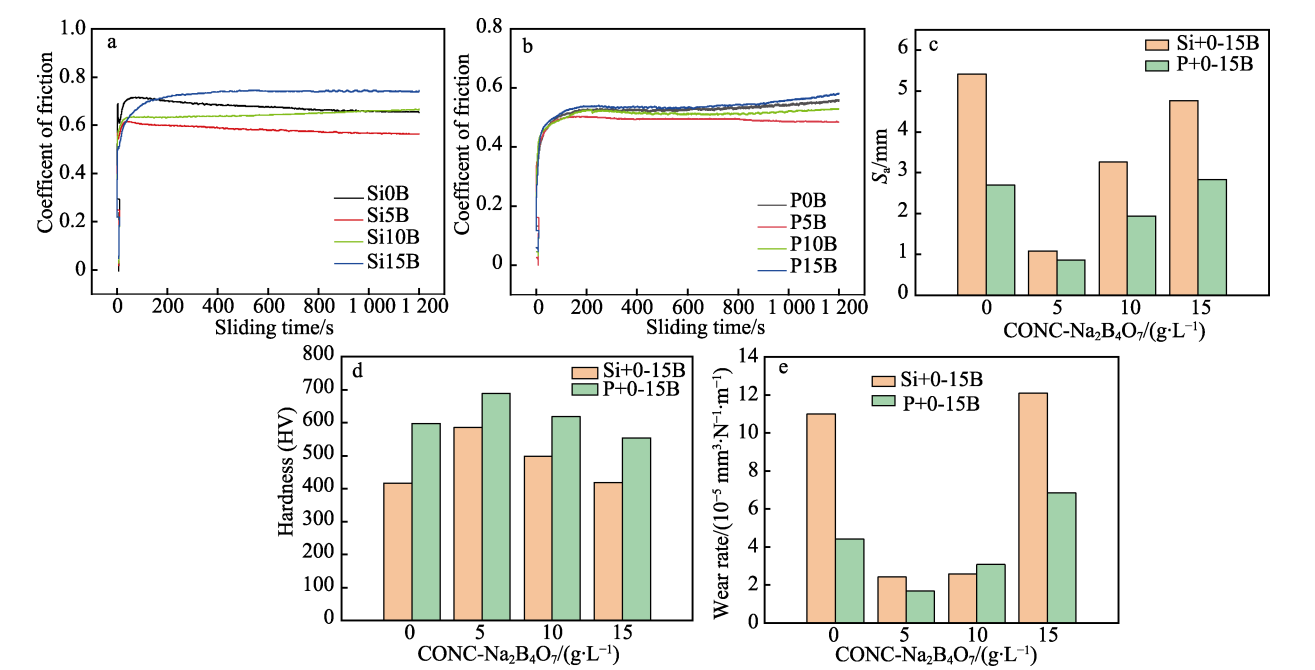


图 6 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的摩擦系数、粗糙度、硬度和磨损率
Fig.6 Friction coefficient, roughness, hardness and wear rate of the MAO coatings in different electrolytes

系数大多高于 0.5, 这主要是由于涂层表面的多孔结构导致涂层粗糙度较高引起的^[26]。在 20 min 摩擦试验中, 硅酸盐电解液中添加四硼酸钠得到的摩擦系数有明显区别, 主要原因归咎于涂层表面的粗糙度相差较大。其中涂层 Si5B 粗糙度较涂层 Si0B 降低了 4.319 μm , 粗糙度最低, 摩擦系数也最低。在磷酸盐电解液中添加四硼酸钠得到的摩擦系数略有改变, 其中添加 5 g/L 四硼酸钠得到的涂层粗糙度、摩擦系数均最低。由犁沟效应可知, 摩擦系数越小, 单个粗糙

峰受到的剪切力和犁沟力越小, 更不容易产生磨粒。通过上述分析可知, 涂层 Si0B 表面为颗粒状, 黏附性差, 加入四硼酸钠引入新的放电方式后, 涂层变为多孔结构, 结合力增加。未添加四硼酸钠的 MAO 涂层 Si0B 在摩擦过程中, 发生颗粒物脱落现象, 形成的磨损量较大; 而加入过量的四硼酸钠出现了分层^[27], 外沉积层随着摩擦出现了整块脱落的现象。在磷酸盐中形成的四组 MAO 涂层均为火山口状, 相比硅酸盐显示出较好的摩擦性能。如图 7 所示, 涂层

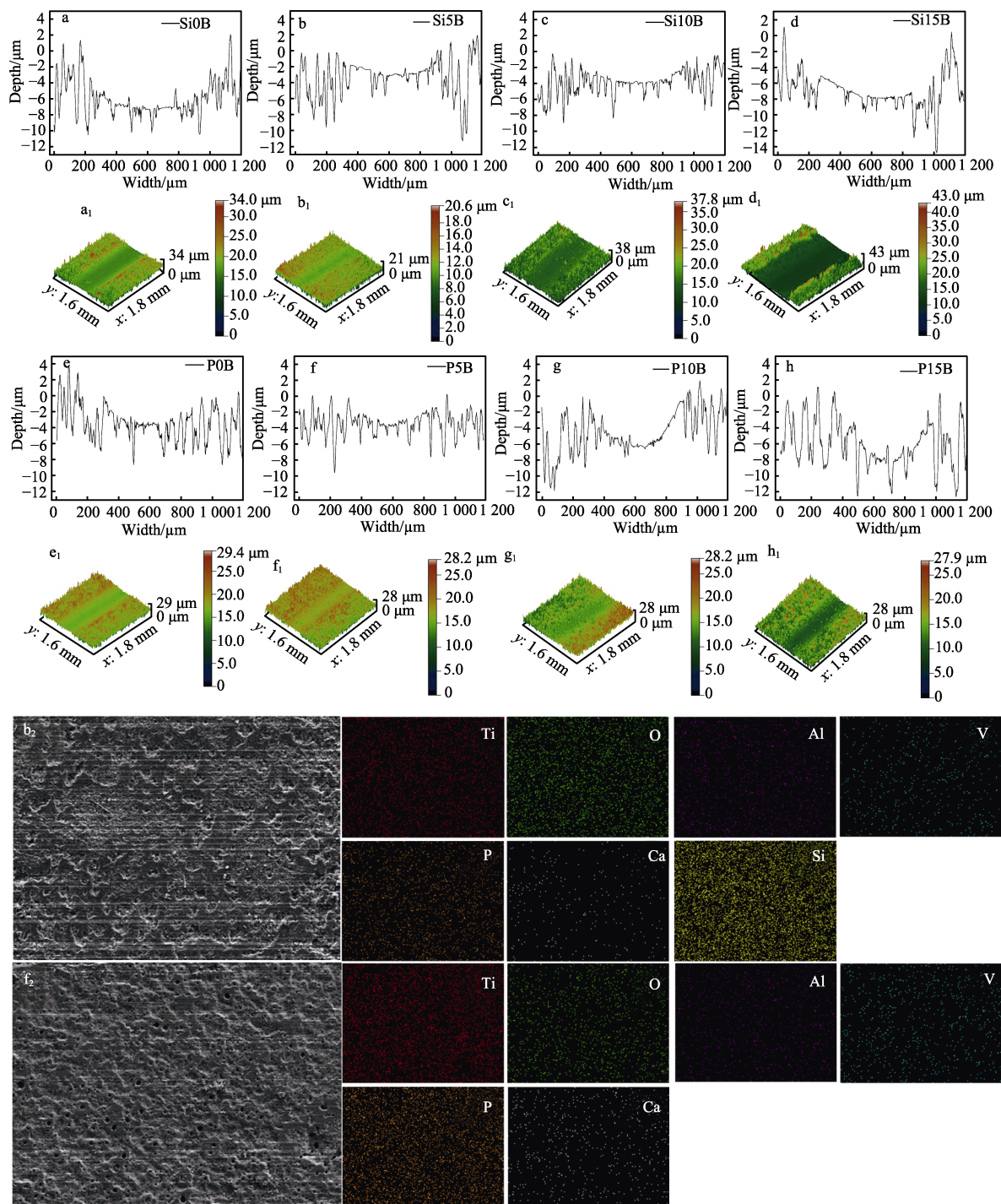


图 7 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的磨痕形貌及表面元素分布
Fig.7 Worn surface morphology and surface element of the MAO obtained in different electrolytes

P5B 磨损宽度最窄, 约为 571.2 μm ; 涂层 Si5B 次之, 磨损宽度约为 624.3 μm 。通过计算, 硅酸盐中涂层 Si5B 磨损率为 $2.41 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 仅为 Si0B 的 21.3%; 而磷酸盐中涂层 P5B 磨损率约为 $1.69 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相比 MAO 涂层 P0B, 磨损量降低了近 60%。充分说明, 添加合适的四硼酸钠可以显著提高涂层的耐磨性能。

MAO 涂层的耐磨性不仅与表面粗糙度密切相关, 还与涂层的硬度有关。图 6d 显示了各涂层的硬度值, 发现涂层 P5B 硬度最高, 涂层 Si5B 次之。无论是在哪种电解液中, 少量的四硼酸钠加入都有利于提高涂层的硬度。主要归咎于添加少量的四硼酸钠可以溶解涂层表面突起氧化物, 熔融物继续凝固形成紧密结构, 同时促进涂层中锐钛矿相 TiO_2 向金红石相 TiO_2 转变。而随着四硼酸钠的加入量不断提高, 涂层的硬度下降, 这是由于涂层内部出现了大量空洞。

如图 7b₂、7f₂ 及表 4 所示, 通过 EDS 对样件磨痕处进行表征, 发现涂层表面新增了 Ca、P 元素, 发现有钙磷化合物形成。He 等在研究中也发现了这一现象, 并通过 XPS 表征得知该化合物为羟基磷灰石 (HA) [28]。在 SBF 中 MAO 涂层具有诱导羟基磷灰

石形成的能力 [29-30], 这是由于涂层表面二氧化钛具有超亲水性, 容易吸附水分子在其表面形成一层 $\text{Ti}-\text{OH}$ 结构, 带负电的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 键在模拟体液中可以捕获 Ca^{2+} , 随后 Ca^{2+} 可与溶液中的 PO_4^{3-} 结合在涂层表面形成钙磷化合物, 但这个过程较为漫长。而在摩擦实验中, 却在短时间内形成了羟基磷灰石层。由于摩擦生热, 导致样件表面温度升高, 促使反应的活化能增加, 加快了反应进行, 使得涂层上磷灰石沉积速率加快, 而磷灰石的形成可有效降低涂层的磨损率 [31]。

同时发现, 无论是在硅酸盐还是磷酸盐电解液中, 四硼酸钠加入都降低了涂层的接触角, 摩擦后样件表面 Ca 元素的含量与涂层表面的接触角呈正相关关系。涂层 P15B 接触角最小, 仅为 5.6°, 摩擦实验后表面的 Ca 元素占比最高, 为 1.75%, P 元素含量占比也最高, 为 16.14%。四硼酸钠加入增大了涂层的孔径, 涂层越亲水, 吸附的水分子越多, 在涂层内部形成的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 键也越多, 在摩擦过程中更容易吸附 SBF 中的 Ca^{2+} , 从而形成更多的羟基磷灰石。在不同电解质中得到的 MAO 涂层的接触角见图 8。

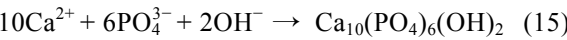


表 4 钛合金摩擦后不同 MAO 涂层的元素含量
Tab.4 Element content of different MAO coatings on Ti alloy after friction

MAO coatings	Element content of MAO coatings							at. %
	P	Si	O	Ti	Al	V	Ca	
MAO-P0B-friction	11.61	—	36.34	47.91	1.10	2.01	0.93	
MAO-P5B-friction	11.81	—	37.27	46.82	1.24	1.92	0.96	
MAO-P10B-friction	11.07	—	37.51	46.38	2.10	1.93	1.01	
MAO-P15B-friction	16.14	—	29.17	47.87	2.52	2.55	1.75	
MAO-Si0B-friction	2.19	26.11	48.81	19.41	2.37	0.83	0.27	
MAO-Si5B-friction	2.18	24.91	48.08	20.41	2.91	1.23	0.28	
MAO-Si10B-friction	3.81	25.77	48.88	18.40	1.87	0.82	0.46	
MAO-Si15B-friction	4.88	19.42	46.54	24.66	2.05	1.95	0.51	

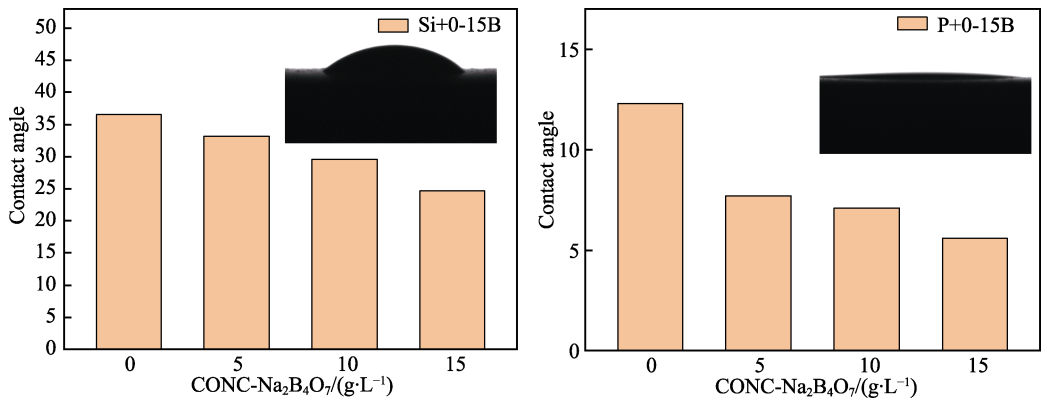


图 8 在不同电解质中得到的 MAO 涂层的接触角
Fig.8 Contact angles of the MAO obtained in different electrolytes

3 结论

1) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 加入引起了电压的变化, 涂层中的锐钛矿相 TiO_2 向金红石相 TiO_2 转变, 金红石相 TiO_2 含量的增加有利于提高涂层的耐磨、耐腐蚀性和生物相容性。其中, 在硅酸盐中加入 5 g/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 得到的涂层 TiO_2 金红石相含量最高。

2) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 在氧化过程参加了化学反应, 不同程度腐蚀了表面突起的氧化物从而降低了涂层的表面粗糙度, 改善了涂层的摩擦磨损性能。同时, 在硅酸盐中加入 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 达到了封孔效果, 大大提高了涂层的耐腐蚀性能。

3) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 加入引进了新的放电方式, 击穿放电不断使基底氧化, 大大增加了涂层厚度。在硅酸盐中涂层厚度增加了 4~11 μm , 而在磷酸盐中涂层最高增加了 54 μm , 涂层厚度超过了 60 μm 。

4) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 加入有效提高了涂层的亲水性, 涂层内外表面形成更多的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 键, 在模拟体液中进行摩擦实验时, 有利于诱导更多的羟基磷灰石形成。其中, 磷酸盐电解液的接触角更低, 形成的羟基磷灰石含量更高。

参考文献:

- [1] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants—a Review[J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54(3): 397-425.
- [2] YE Jian-hua, XU Huan, XU Shuai-long, et al. Regulation of Mechanical Properties of TC4 Artificial Bone with Composite Negative Poisson's Ratio Structure[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2023, 15(5): 18-25.
- [3] BATISTA MENDES G C, PADOVAN L E M, RIBEIRO-JÚNIOR P D, et al. Influence of Implant Drill Materials on Wear, Deformation, and Roughness after Repeated Drilling and Sterilization[J]. *Implant Dentistry*, 2014, 23(2): 188-194.
- [4] DELGADO-RUIZ R, ROMANOS G. Potential Causes of Titanium Particle and Ion Release in Implant Dentistry: A Systematic Review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2018, 19(11): 3585.
- [5] LONGHOFER L K, CHONG A, STRONG N M, et al. Specific Material Effects of Wear-Particle-Induced Inflammation and Osteolysis at the Bone-Implant Interface: A Rat Model[J]. *Journal of Orthopaedic Translation*, 2017, 8: 5-11.
- [6] FAZEL M, SALIMIJAZI H R, GOLOZAR M A, et al. A Comparison of Corrosion, Tribocorrosion and Electrochemical Impedance Properties of Pure Ti and $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ Alloy Treated by Micro-Arc Oxidation Process[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 751-756.
- [7] PONOMAREV V A, POPOVA A D, SHEVEYKO A N, et al. Microstructure and Biological Properties of Titanium Dioxide Coatings Doped with Bioactive and Bactericidal Elements[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 575: 151755.
- [8] PEZZATO L, VRANESCU D, SINICO M, et al. Tribocorrosion Properties of PEO Coatings Produced on AZ91 Magnesium Alloy with Silicate- or Phosphate-Based Electrolytes[J]. *Coatings*, 2018, 8(6): 202.
- [9] LI Q B, YANG W B, LIU C C, et al. Correlations between the Growth Mechanism and Properties of Micro-Arc Oxidation Coatings on Titanium Alloy: Effects of Electrolytes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 316: 162-170.
- [10] SHOKOUHFAR M, DEHGHANIAN C, MONTAZERI M, et al. Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of Its Corrosion Resistance: Part II[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2416-2423.
- [11] PAVARINI M, MOSCATELLI M, CANDIANI G, et al. Influence of Frequency and Duty Cycle on the Properties of Antibacterial Borate-Based PEO Coatings on Titanium for Bone-Contact Applications[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 567: 150811.
- [12] LI Y D, WANG W Q, LIU H Y, et al. Formation and in Vitro/in Vivo Performance of "Cortex-Like" Micro/Nano-Structured TiO_2 Coatings on Titanium by Micro-Arc Oxidation[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 87: 90-103.
- [13] GONGALSKY M B, KARGINA J V, CRUZ J F, et al. Formation of Si/SiO_2 Luminescent Quantum Dots from Mesoporous Silicon by Sodium Tetraborate/Citric Acid Oxidation Treatment[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 165.
- [14] YANG Z, ZHANG X Z, WU Y K, et al. The Correlation between the $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Concentrations and the Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 19388-19394.
- [15] KALRA K C, SINGH K C, SINGH M. Electrical Breakdown of Anodic Films on Titanium in Aqueous Electrolytes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 371(1/2): 73-78.
- [16] DU Q, WEI D Q, WANG Y M, et al. The Effect of Applied Voltages on the Structure, Apatite-Inducing Ability and Antibacterial Ability of Micro Arc Oxidation Coating Formed on Titanium Surface[J]. *Bioactive Materials*, 2018, 3(4): 426-433.
- [17] SEVRYUGIN V A, LOSKUTOV V V, KOSOVA G N. Regularities of Conductivity of Aqueous Molecular Solutions[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, 55(12): 1237-1245.
- [18] SNYDER K A, FENG X, KEEN B D, et al. Estimating the Electrical Conductivity of Cement Paste Pore Solutions from OH^- , K^+ and Na^+ Concentrations[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(6): 793-798.

- [19] PRASAD K, PINJARI D V, PANDIT A B, et al. Phase Transformation of Nanostructured Titanium Dioxide from Anatase-to-Rutile *via* Combined Ultrasound Assisted Sol-Gel Technique[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(2): 409-415.
- [20] LI B E, ZHANG L, LI Y, et al. Corrosion Resistance and Biological Properties of Anatase and Rutile Coatings on a Titanium Surface[J]. *Chemistry Letters*, 2019, 48(11): 1355-1357.
- [21] GOODMAN S B, GALLO J. Periprosthetic Osteolysis: Mechanisms, Prevention and Treatment[J]. *Journal of Clinical Medicine*, 2019, 8(12): 2091.
- [22] TIAN Y, DING S Y, PENG H, et al. Osteoblast Growth Behavior on Porous-Structure Titanium Surface[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 25-30.
- [23] LI G Q, MA F C, LIU P, et al. Review of Micro-Arc Oxidation of Titanium Alloys: Mechanism, Properties and Applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 948: 169773.
- [24] YANG C P, MENG X Z, LI X R, et al. Effect of Electrolyte Composition on Corrosion Behavior and Tribological Performance of Plasma Electrolytic Oxidized TC4 Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023, 33(1): 141-156.
- [25] WANG X M, ZHANG F Q. Influence of Anions in Phosphate and Tetraborate Electrolytes on Growth Kinetics of Microarc Oxidation Coatings on Ti₆Al₄V Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(7): 2243-2252.
- [26] MEINE K, SCHNEIDER T, SPALTMANN D, et al. The Influence of Roughness on Friction Part I: The Influence of a Single Step[J]. *Wear*, 2002, 253(7/8): 725-732.
- [27] ZHAI D J, QIU T, SHEN J, et al. Mechanism of Tetraborate and Silicate Ions on the Growth Kinetics of Microarc Oxidation Coating on a Ti₆Al₄V Alloy[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(8): 5382-5392.
- [28] HE B B, XIN C, CHEN Y N, et al. Biological Performance and Tribocorrosion Behavior of In-Situ Synthesized Cu_xO/TiO₂ Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 600: 154096.
- [29] WU C, TANG Y F, MAO B B, et al. Rapid Apatite Induction of Polarized Hydrophilic HA/PVDF Bio-Piezoelectric Coating on Titanium Surface[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405: 126510.
- [30] HUSSAIN H, TOCCI G, WOOLCOT T, et al. Structure of a Model TiO₂ Photocatalytic Interface[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(4): 461-466.
- [31] RÍOS J M, QUINTERO D, CASTAÑO J G, et al. Comparison among the Lubricated and Unlubricated Tribological Behavior of Coatings Obtained by PEO on the Ti₆Al₄V Alloy in Alkaline Solutions[J]. *Tribology International*, 2018, 128: 1-8.

(上接第 39 页)

- [46] WEI Q, WU S L, WEI K T, et al. Preparation of MgO/Au Multilayer Composite Films and Related Studies on Secondary Electron Emission Effect[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(1): 385-393.
- [47] 魏强, 吴胜利, 付马龙, 等. 电子轰击下 MgO 薄膜的二次电子效应的衰减机理[J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(11): 125-129.
- WEI Q, WU S L, FU M L, et al. Attenuation Mechanism of Secondary Electron Effect of MgO Film under Electron Bombardment[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 51(11): 125-129.
- [48] 崔乃元, 王思展, 王志浩, 等. 钛掺杂氧化镁薄膜二次电子发射倍增特性研究[J]. *航天器环境工程*, 2021, 38(6): 687-692.
- CUI N Y, WANG S Z, WANG Z H, et al. The Secondary Electron Emission Multiplication Characteristics of Titanium-Doped Magnesium Oxide Thin Films[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2021, 38(6): 687-692.
- [49] ZHU X P, GUO J J, LI X X, et al. Evolvement Investigation of Secondary Electron Emission for Ultrathin MgO Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(11): 4801.
- [50] GUO J J, WANG D, WEN K L, et al. Theoretical and Experimental Investigation of Secondary Electron Emission Characteristics of MgO Coating Produced by Atomic Layer Deposition[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 8352-8357.
- [51] TAO S X, CHAN H W, VAN DER GRAAF H. Secondary Electron Emission Materials for Transmission Dynodes in Novel Photomultipliers: A Review[J]. *Materials*, 2016, 9(12): 1017.
- [52] TAO S X, THEULINGS A, SMEDLEY J, et al. DFT Study of Electron Affinity of Hydrogen Terminated B-Si₃N₄[J]. *Diamond and Related Materials*, 2015, 53: 52-57.
- [53] PRODANOVIC' V, CHAN H W, MANE A U, et al. Effect of Thermal Annealing and Chemical Treatments on Secondary Electron Emission Properties of Atomic Layer Deposited MgO[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2018, 36(6): 1-9.
- [54] CAO W W, WANG B, YANG Y, et al. Secondary Electron Emission Characteristics of the Al₂O₃/MgO Double-Layer Structure Prepared by Atomic Layer Deposition[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 9866-9872.
- [55] WANG Y M, YAN B J, WEN K L, et al. The Design of the Emission Layer for Electron Multipliers[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2021, 16(1): 151.