

纯钛表面 CNTs 掺杂微弧氧化复合陶瓷膜性能

于思荣, 王先, 赵严, 刘恩洋, 熊伟

(中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘要: 利用微弧氧化技术, 掺杂 CNTs 制备性能优异的复合陶瓷膜, 研究 CNTs 掺杂方式对陶瓷膜微观形貌、物相组成、耐磨耐蚀性、孔隙率及孔隙均匀性等的影响。结果表明: CNTs 改性后长径比减小, 含氧官能团的引入使其由超疏水性变为亲水性, 在溶剂中的分散性明显改善。CNTs 的加入使陶瓷膜平整光滑。复合陶瓷膜由金红石型 TiO_2 、锐钛矿型 TiO_2 和 CNTs 组成。CNTs 大大提升了陶瓷膜的耐磨性与耐蚀性, A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜孔隙率低, 孔径小且尺寸波动不大, 耐磨性与耐蚀性俱佳。

关键词: 纯钛; 微弧氧化 (MAO); 碳纳米管 (CNTs) 掺杂方式; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TB333.1⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3664-08

人类生活水平不断提升, 对食品、医疗等领域所用材料的健康指标提出了更高要求。钛金属比强度高、耐高温、无磁性, 并具备极佳的生物相容性, 正是这样的健康属性, 更加符合现代人对于健康生活用品和医疗器械的需求^[1-4]。纯钛在使用过程中, 除质量外还需着重考虑耐磨性和耐蚀性。而纯钛本身硬度不高, 耐磨损性能较差, 且在严苛的使用环境中耐蚀性也有待进一步提高^[5,6]。因此, 在保持纯钛基体轻质高强特性的基础上, 获得具有优异耐磨耐蚀性的表面防护涂层, 延长纯钛制品的使用寿命, 具有重要的实际意义^[7]。作为一种有效的钛表面强化技术, 微弧氧化 (micro-arc oxidation, MAO) 技术操作简便、膜与基体结合力强^[8], 且通过 MAO 技术制备的陶瓷膜硬度和耐磨性有明显提高。但在非润滑条件下该膜表现出相对较高的摩擦系数, 且 MAO 陶瓷膜表面多孔的微结构会大大影响其耐蚀性。因此, 通过在含有软硬颗粒的电解液中进行 MAO 制备高致密复合陶瓷膜成为解决问题的关键点。碳纳米管 (CNTs) 是一种新型的圆筒式管状结构的碳纳米材料, 具有优异的力学、电学、热学等性能^[9], 目前在钛表面膜改性方面的应用尚未被深入研究。由于 CNTs 较大的长径比和较高的表面能使其容易在溶剂或聚合物中聚集缠绕, 很难均匀分散, 常对 CNTs 进行表面改性以提高其分散性。

本研究基于 MAO 技术, 通过掺杂 CNTs 在纯钛基体表面制备均匀稳定的高致密陶瓷膜, 以提高耐磨性和耐蚀性, 并优化纯钛 MAO 工艺参数以及 CNTs

掺杂方式, 研究 CNTs 改性 MAO 复合陶瓷膜的微观形貌特征、物相组成和孔隙分布规律, 揭示陶瓷膜的耐磨性和耐蚀性变化规律, 为纯钛健康制品的应用提供有力的科学依据, 提高钛在食品、医疗领域的应用水平, 推动钛工业发展。

1 实验

实验所用原材料为 40 mm×30 mm×2 mm 的 TA2 纯钛试样片, 实验前对试样进行逐级打磨至表面平整光滑, 于丙酮溶液中超声清洗 30 min, 放入 60 °C 恒温干燥箱中干燥 3 h 后取出备用。实验用 CNTs 规格如表 1 所示。试样酸洗液按体积比 HF:HNO₃:H₂O = 1:2:17 配置。电解液为 30 g NaAlO₂、15 g NaF 和 15 g NaOH 加入 3 L 去离子水中配置而成。

实验方法如下: (1) CNTs 酸化处理: 将 0.3 g CNTs、45 mL 浓 H₂SO₄ 与 18 mL 浓 HNO₃ 于 60 °C 水浴搅拌反应 3 h, 冷却至室温后用大量去离子水稀释, 反复过滤洗涤以除去杂质和酸液, 至滤液的 pH 值约为 7, 将过滤后的产物置于冷冻干燥箱内干燥处理 24 h, 得到酸化碳纳米管 (AC-CNTs)。(2) 陶瓷膜制备工艺: 采用 WHD-30 型微弧氧化装置对纯钛进行正交试验, 获得优化工艺参数: 酸洗时间 40 s, 氧化时间 30 min, 电流密度 15 A/dm², 频率 300 Hz, 占空比 20%。

分别将 0.1 g/L 的 CNTs 加入电解液中, 改变 CNTs 的掺杂方式, 包括不掺杂 (MAO)、直接掺杂 (CNTs/MAO)、酸化不清洗掺杂 (A-CNTs/MAO) 和

收稿日期: 2018-11-05

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2017LEM004); 中央高校基本科研业务费专项资金 (18CX02091A)

作者简介: 于思荣, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580, E-mail: 15763948152@163.com

表 1 碳纳米管(CNTs)的规格

Table 1 Specifications of CNTs

Purity, $\omega/\%$	OD/nm	Length/ μm
>98	10~20	10~30

酸化清洗掺杂 (AC-CNTs/MAO), 将制备好的陶瓷膜于丙酮溶液超声清洗 10 min 后取出吹干, 进行表征测试。(3) 表征测试: 采用 Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜观察陶瓷膜表面微观形貌; 采用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪分析陶瓷膜物相组成, 测试范围 $0^\circ\sim 100^\circ$; 采用 WS-2005 涂层附着力划痕仪测试陶瓷膜与基体的结合力, 加载载荷 30 N, 加载速度 30 N/min, 划痕长度 3 mm; 采用 HV-1000A 型华银显微硬度计测试陶瓷膜的显微硬度, 加载载荷 3 N, 保压时间 15 s; 采用 DM2500M 型共聚焦显微镜测试陶瓷膜的粗糙度。采用 HT-1000 微型摩擦试验仪测试陶瓷膜的摩擦系数, 加载载荷 100 g, 转速 300 r/min, 旋转半径 5 mm; 采用 CS310 电化学工作站测试陶瓷膜在 3.5%NaCl (质量分数)溶液中的极化曲线; 采用 SEM 和 NEXUS 红外光谱分析仪观察分析酸洗前后 CNTs 表面形貌和所含官能团的变化。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 及 AC-CNTs 的微观形貌及官能团

图 1 为 CNTs 与 AC-CNTs 的 SEM 照片。可以看出 CNTs 表面光滑, 具有较大长径比, 在溶剂中易相互缠绕, 分散性不佳; 而与 CNTs 相比, AC-CNTs 长径比有所减小。图 1 中的插图表明水滴在 CNTs 和 AC-CNTs 表面的接触角分别为 $(152.69\pm 2.36)^\circ$ 和 $(56.49\pm 3.75)^\circ$, CNTs 经酸化由超疏水性变为亲水性, 大大增强了与溶剂的相容性。图 2 为 CNTs 与 AC-CNTs 的红外光谱图。分析可知: 在 CNTs 曲线上, 3425 cm^{-1} 处对应的是羟基 (-OH), 说明 CNTs 本身已含有部分羟基; 1633 cm^{-1} 处对应的是 C=C 双键。在 AC-CNTs 曲线上, 1731 cm^{-1} 处对应的是羧基 (-COOH) 中的羰基 (C=O); 1384 cm^{-1} 处对应的是羧基 (-COOH) 中-OH 的面内弯曲振动^[10]。由此可知, CNTs 经浓 H_2SO_4 与浓 HNO_3 混合酸化后成功引入了羧基 (-COOH) 和羟基 (-OH)。这是由于在酸化过程中, CNTs 的部分 C=C 或 C-C 结构被破坏, 发生断裂, 从而使部分 CNTs 被切断, CNTs 长度减小。断裂及边缘处的 C 原子因不饱和而具有较高的活性, 易与混酸中自由 O 原子结合形成 C=O 或 C-O, 并进一步与溶液中的自由 O 原子和 H^+ 等结合形成 -COOH 或 -COH, 从而在 CNTs 表面引入羟基 (-OH) 和羧基 (-COOH)。CNTs 经酸化后长径比的

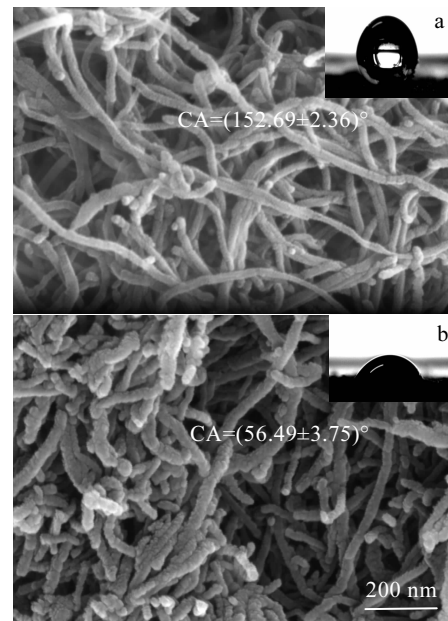


图 1 CNTs 及 AC-CNTs 的微观形貌和润湿性
Fig.1 Micromorphologies and wettabilities of CNTs (a) and AC-CNTs (b)

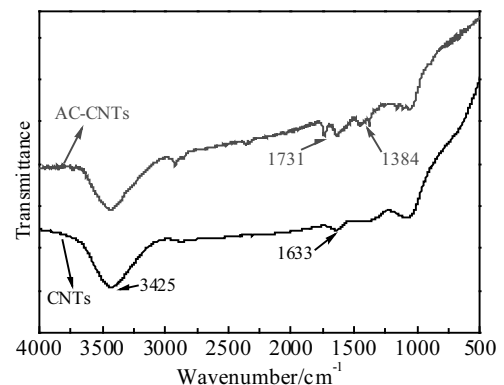


图 2 CNTs 及 AC-CNTs 的红外光谱图

Fig.2 FT-IR of CNTs and AC-CNTs

减小、超疏水性向亲水性的转变以及含氧官能团的引入, 均增大了其在溶剂中的溶解性与分散性。

2.2 表面微观形貌

图 3 和图 4 分别为不同 CNTs 掺杂方式 MAO 复合陶瓷膜的表面和截面 SEM 照片。可以看出, 陶瓷膜均为多孔结构, 微孔的形成是由击穿过程中的放电和气泡的释放所造成, 前者在微孔形成中起主导作用^[11]。微孔周围存在一些光滑区域, 是由熔融产物接触到较冷的电解液时快速凝固所形成的。从其截面图可以看出, 陶瓷膜分为致密内层与疏松外层, 膜层与基体的界面呈“锯齿状”紧密结合, 有利于基体与膜层结

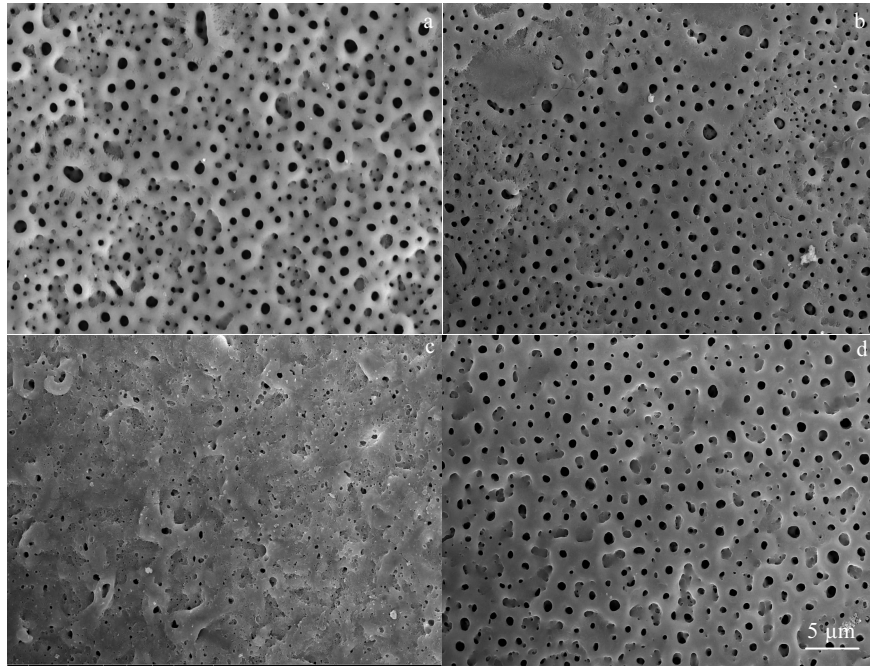


图 3 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜的微观形貌

Fig.3 Morphologies of coatings with doping CNTs: (a) MAO, (b) CNTs/MAO, (c) A-CNTs/MAO, and (d) AC-CNTs/MAO

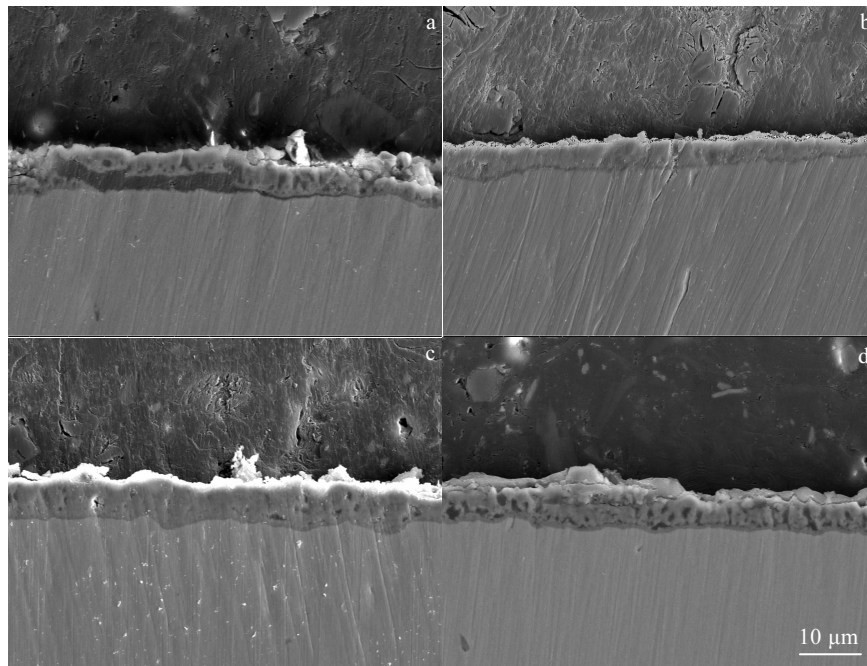


图 4 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜的截面微观形貌

Fig.4 Section morphologies of coatings with doping CNTs: (a) MAO, (b) CNTs/MAO, (c) A-CNTs/MAO, and (d) AC-CNTs/MAO

合的紧密程度，其锯齿状的结合界面显示钛基表面可能在反应过程中融化。由图 3a 可知，MAO 陶瓷膜表面高低不平，微孔大小及分布不均匀，较高处孔径较大（1 μm 左右），较低处孔径较小，且表面存在剥落状裂纹。膜厚约 7.5 μm，膜层多孔且疏松。随 CNTs 的加入及掺杂方式的改善，陶瓷膜更平整光滑，微孔

大小及分布更均匀，膜厚也逐渐增加。其中 A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜表面微孔尺寸降低到纳米级，且微孔数量大幅度降低，但表面不光滑，呈现一定起伏的层片状，膜厚很均匀，约 9.0 μm，且成膜致密。AC-CNTs/MAO 复合陶瓷膜较前者虽微孔数量增加，但其表面平滑，微孔尺寸及分布最均匀，孔隙周围的

光滑区域成膜致密。可见，CNTs 的加入有助于提高膜层质量。CNTs 独特且对称的电子结构使其具有较高的存储介质微充电能力^[12]，它的加入会降低介电击穿电压，缩短起弧时间，使生成的晶粒较小且致密，从而使膜层孔隙均匀化。CNTs 良好的导电性可分散电流，在相同能量下，使局部电流密度降低，生成的膜层较光滑。且 CNTs 较高的热导率可使微弧氧化过程中的热量及时散发，在一定程度上改善烧结融化现象，提高膜层的质量^[13]。且 CNTs 在溶液中带一定的负电荷，在电场作用下，被吸附到阳极钛片表面，由于电解液与微孔之间的浓度差，使 CNTs 经由放电通道进入陶

瓷膜，从而使其孔隙率有所降低，孔隙更加均匀。

图 5 为高倍数下 AC-CNTs/MAO 复合陶瓷膜的表面形貌 SEM 照片。由图可证明，由于其化学稳定的结构，CNTs 不会被溶解或电离，在微弧氧化过程中成功进行入陶瓷膜，且主要聚集在放电通道内及附近。

2.3 物相组成

图 6 为 CNTs、纯钛及不同 CNTs 掺杂方式 MAO 陶瓷膜的 XRD 谱图。可以看出，MAO 陶瓷膜是由金红石型 TiO₂ 和锐钛矿型 TiO₂ 组成，复合陶瓷膜中出现了新相 CNTs，表明 CNTs 已通过吸附与烧结进入了陶瓷膜中。

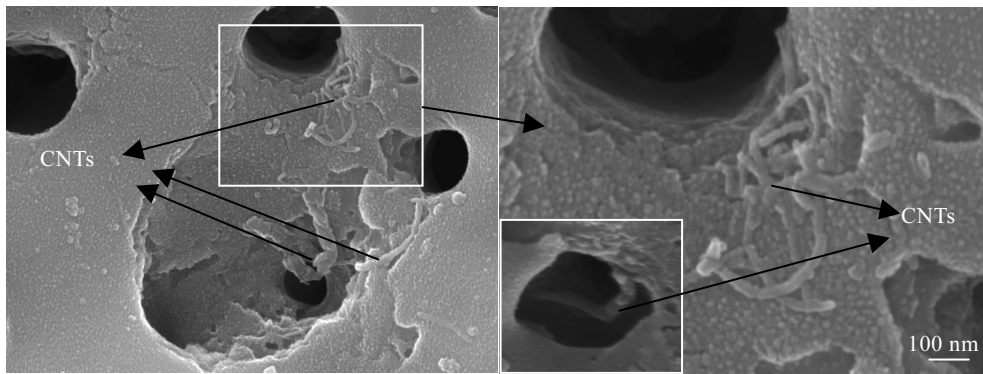


图 5 高倍数下 AC-CNTs/MAO 复合陶瓷膜的表面形貌 SEM 照片

Fig.5 High magnification SEM images of AC-CNTs/MAO composite coatings

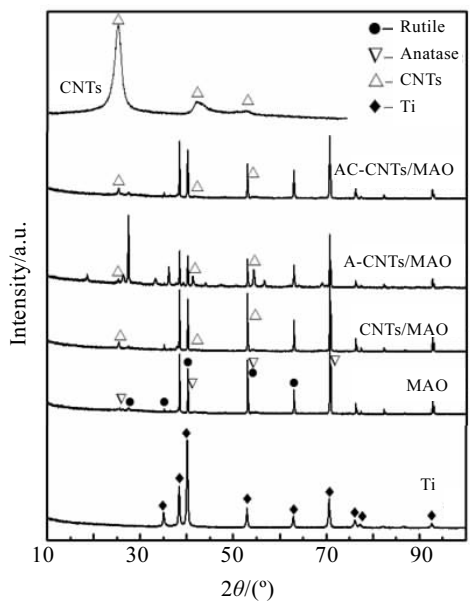


图 6 CNTs、纯钛及不同 CNTs 掺杂方式复合陶瓷膜的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of CNTs, Ti and coatings with doping CNTs

2.4 显微硬度及粗糙度

图 7 为不同 CNTs 掺杂方式的 MAO 复合陶瓷膜的显微硬度。由图可知，纯钛的显微硬度是 1554 MPa，陶瓷膜的显微硬度主要与其表面形貌及致密度有关，A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜孔隙率最低，表面最致密，其显微硬度最大，为 2366 MPa，较基体上升了 52.25%。

图 8 为不同 CNTs 掺杂方式的 MAO 复合陶瓷膜的粗糙度。陶瓷膜的粗糙度主要与其表面形貌有关。A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜表面虽十分致密，但起伏较大的层片状结构导致其平均粗糙度最大，为 0.6921 μm，AC-CNTs/MAO 陶瓷膜表面最平滑，孔隙最均匀，其平均粗糙度最低，为 0.5909 μm。

2.5 结合力

图 9 为不同 CNTs 掺杂方式 MAO 陶瓷膜与基体的结合力曲线。实验采用摩擦力检测技术，当压头将陶瓷膜划破时，摩擦系数突变，即摩擦力-加载载荷曲线斜率突变时的拐点对应的加载载荷即视为陶瓷膜与基体的临界结合力。由图可知，MAO 陶瓷膜及 CNTs/MAO、A-CNTs/MAO、AC-CNTs/MAO 复合陶

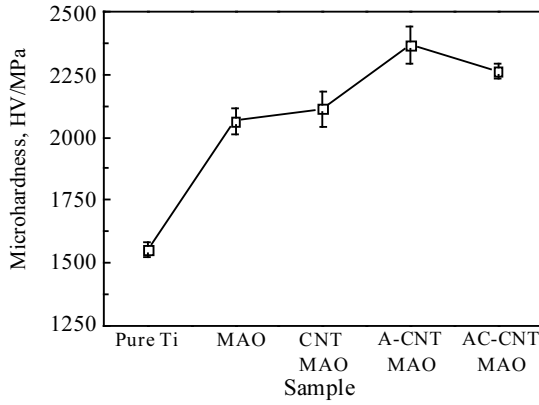


图 7 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜的显微硬度
Fig.7 Microhardness of coatings with doping CNTs

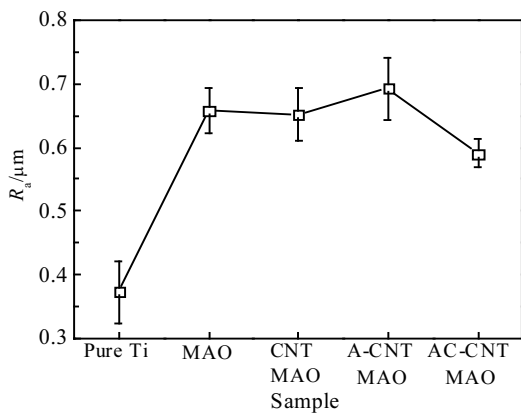


图 8 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜的粗糙度
Fig.8 Roughness of coatings with doping CNTs

瓷膜与基体的结合力分别为 14.8、16.3、19.6 和 23.2 N。AC-CNTs/MAO 复合陶瓷膜表面孔隙大小及分布均匀，其表面孔隙率虽较高，但其微孔周围的光滑区域却是致密的，且其微孔在膜层表面十分均匀地分布，使其抗剪切力强，从而结合强度高；而 A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜由于其层片状结构降低了抗剪切力，使其结合强度略低。

2.6 耐磨性及磨损机理

图 10 为不同 CNTs 掺杂方式 MAO 陶瓷膜摩擦系数曲线。由图可看出，MAO 陶瓷膜、CNTs/MAO 复合陶瓷膜及 AC-CNTs/MAO 复合陶瓷膜分别在 4、13 和 15 min 左右破损，摩擦系数分别为 0.78、0.22 和 0.18。而 A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜经 20 min 试验仍未破损，但其摩擦系数较高，约为 0.58。陶瓷膜的耐磨性主要是由其表面形貌及表面硬度决定的。CNTs 的加入明显降低了陶瓷膜的摩擦系数，增大了陶瓷膜的耐磨性。CNTs 填充于陶瓷膜及微孔中，减少了摩擦过程中产生的裂纹萌生源，抑制裂纹的扩展，使陶瓷膜的

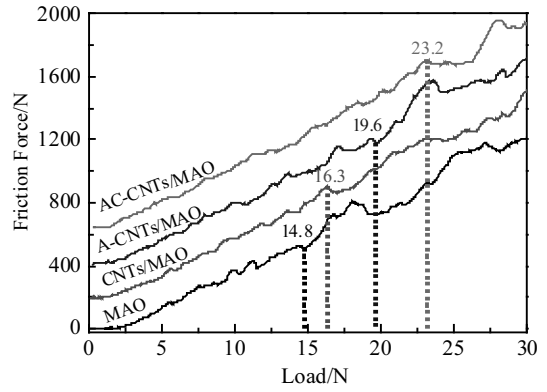


图 9 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜与基体的结合力
Fig.9 Adhesion of coatings to substrate with doping CNTs

耐磨性得到提高。同时，由于陶瓷膜呈现多孔结构，磨损过程中产生的细小磨屑填充于微孔及表面较低处，在陶瓷膜和对磨球之间形成润滑层，降低了摩擦系数^[14]。A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜摩擦系数虽较高，显微硬度略低，但其耐磨性最好，这主要是由其表面形貌所决定的，其表面不平滑，呈现一定层片状，有较大起伏，导致摩擦系数较大，显微硬度略低，但在试验过程中，层片状膜层高处被磨平，磨屑填充膜层低处及孔隙，最终有磨屑平铺在陶瓷膜表面，细小颗粒状的磨屑在磨损过程中来回滚动，均匀承受载荷，使陶瓷膜的耐磨性增强。而 A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜在摩擦过程中产生的磨屑在切削力作用下被推至磨痕两侧，膜层在循环应力下逐渐被磨破，耐磨性略低。

图 11 为不同 CNTs 掺杂方式 MAO 陶瓷膜的磨损形貌。经过 20 min 摩擦试验后，MAO 陶瓷膜、CNTs/MAO 和 AC-CNTs/MAO 陶瓷膜已完全破损，而 A-CNTs/MAO 陶瓷膜保持较完好，磨屑在其表面铺展，虽为磨料磨损机制，但细小、含 CNTs 的磨屑起到良好的降磨效果。

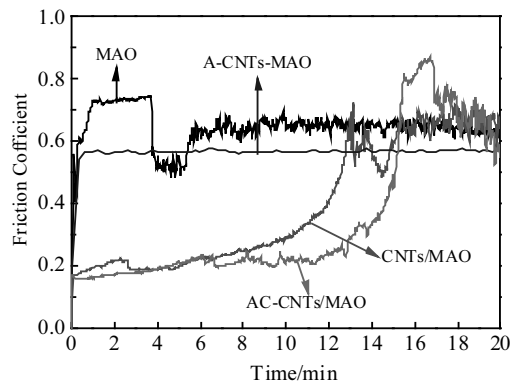


图 10 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜摩擦系数曲线
Fig.10 Friction coefficient curves of coatings with doping CNTs

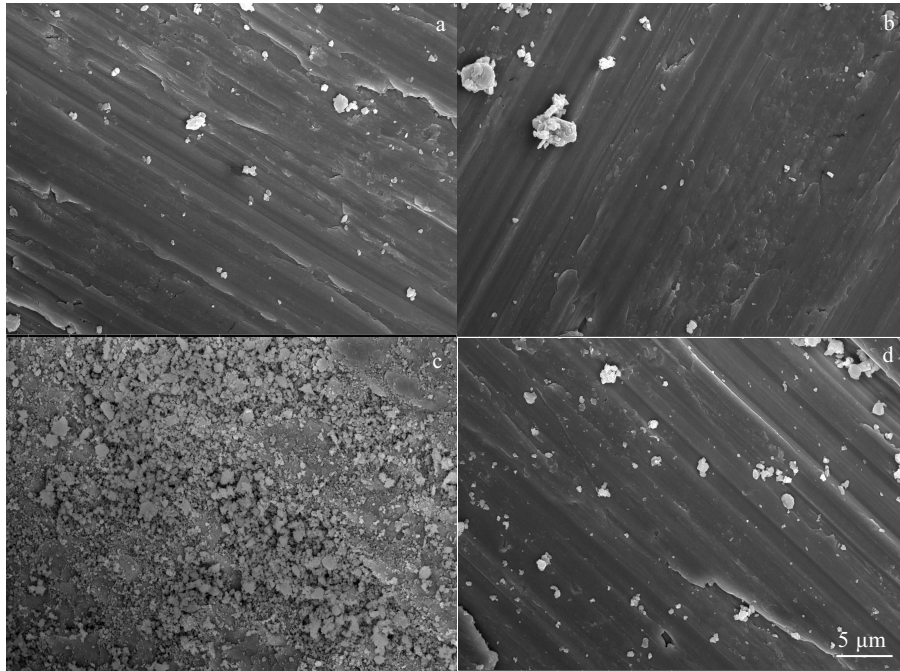


图 11 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜的磨损形貌

Fig.11 Wear morphologies of coatings with doping CNTs: (a) MAO, (b) CNTs/MAO, (c) A-CNTs/MAO, and (d) AC-CNTs/MAO

2.7 耐蚀性

图 12 为不同 CNTs 掺杂方式 MAO 陶瓷膜的动电位极化曲线，其电化学数据列于表 2。可以看出，较钛基体和 MAO 陶瓷膜，CNTs 掺杂 MAO 复合陶瓷膜的极化曲线向着正电位、小电流方向移动，复合陶瓷膜的耐蚀性提高，CNTs 的加入有助于提高陶瓷膜的耐蚀性。其中，A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜的自腐蚀电位为 -67.61 mV，腐蚀电流密度为 $7.43 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，极化电阻为 $6.84 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，耐蚀性最好，这主要是由于其孔隙率低，孔隙分布均匀，孔径小且尺寸波动不大，陶瓷膜最致密，阻碍了腐蚀溶液与基体的直接接触^[5]。

2.8 孔隙率及孔隙均匀性

根据同等放大倍数下的各个陶瓷膜的微观形貌图，按照同等大小绘制简化模型，将陶瓷膜表面上各微孔简化成面积相似的圆，不同 CNTs 掺杂方式的 MAO 陶瓷膜微孔结构简化模型如图 13 所示，按照理想模型计算陶瓷膜的孔隙率、孔隙半径方差及孔隙面积方差，结果示于表 3。其中孔隙半径方差和孔隙面积方差可在一定程度上代表孔隙均匀性。A-CNTs/MAO 陶瓷膜的孔隙率最低，孔隙半径方差及孔隙面积方差最小，表明其孔隙最均匀。而与 MAO 陶瓷膜相比，CNTs/MAO 和 AC-CNTs/MAO 陶瓷膜的孔隙率虽较大，但是孔隙均匀性较好。

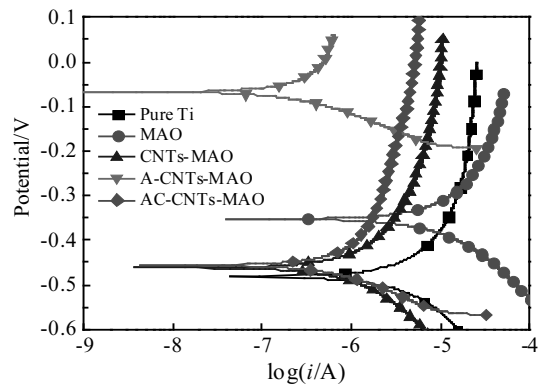


图 12 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜的极化曲线
Fig.12 Polarization curves of coatings with doping CNTs

表 2 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜的电化学数据

Parameter	Ti	MAO	CNTs MAO	A-CNTs MAO	AC-CNTs MAO
$I_{corr}/\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	11.76	9.77	3.12	0.743	2.33
E_{corr}/mV	-488.02	-351.69	-465.10	-67.61	-449.26
$P.R./\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	1.29	3.09	5.17	6.84	5.71

Note: P.R. is polarization resistance

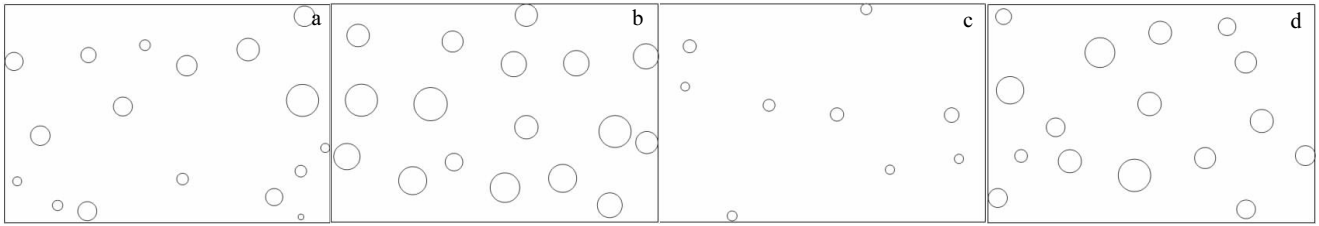


图 13 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜孔隙简化模型

Fig.13 Pore simplification model of coatings: (a) MAO, (b) CNTs/MAO, (c) A-CNTs/MAO, and (d) AC-CNTs/MAO

表 3 不同 CNTs 掺杂方式的复合陶瓷膜孔隙结构参数

Table 3 Pore structure parameters of coatings with doping CNTs

Parameter	MAO	CNTs MAO	A-CNTs MAO	AC-CNTs MAO
Porosity/%	5.57	8.73	1.31	12.85
Variance of pore radius	0.0464	0.0204	0.0046	0.0280
Variance of pore area	0.7296	0.6916	0.0286	0.6499

格雷菲斯 (A. A. Griffith) 在 1921 年提出的格雷菲斯公式如下:

$$\sigma_c = (2E\gamma_s/\pi a)^{1/2} \quad (1)$$

式中, σ_c 为有裂纹物体的断裂强度, E 为弹性模量, γ_s 为表面能, a 为原子间距。由式(1)可以看出, 决定材料强度的关键不是总的孔隙率, 而是孔的结构特性。英国学者 Brichal 通过实验也说明决定材料强度的关键在于材料中某种尺寸以上的大孔所占的比例, 大孔所占比例越小, 最大尺寸孔的孔径越小, 则强度越高^[16]。因此, 要提高材料表面膜层强度不能只是降低孔隙率, 而是要通过材料及工艺条件的优化使孔细化、均匀化。

3 结论

1) CNTs 改性后长径比减小, 含氧官能团的引入使其由超疏水性变为亲水性, 在溶剂中分散性明显改善。

2) 陶瓷膜均为多孔结构, 由金红石型 TiO₂、锐钛矿型 TiO₂ 和 CNTs 组成, CNTs 使陶瓷膜更光滑致密。

3) CNTs 的加入大大提高了陶瓷膜的耐磨性, A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜孔隙率低, 孔径小且尺寸波动不大, 经 20 min 摩擦试验未完全破损, 耐磨性最好。

4) CNTs 的加入显著提高了陶瓷膜的耐蚀性, A-CNTs/MAO 复合陶瓷膜孔隙率低, 表面最致密, 自腐蚀电位 -67.61 mV, 腐蚀电流密度 $7.43 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极化电阻 $6.84 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 耐蚀性最好。

参考文献 References

[1] Hsieh S F, Ou S F, Chou C K. *Applied Surface Science*[J], 2017, 392: 581

[2] Liu Z, Wang W, Liu H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 266(2): 250

[3] Li Jianxue(李健学), Zhang Yumei(张玉梅), Wu Guofeng(吴国锋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 495

[4] Duarte L T, Bolfarini C, Biaggio S R *et al.* *Materials Science Engineering C*[J], 2014, 41: 343

[5] Saleem S, Ahmad R, Ayub R *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 394: 586

[6] Lu J, Zhao Y, Niu H *et al.* *Materials Science Engineering C*[J], 2016, 62(1): 36

[7] Khanna R, Kokubo T, Matsushita T *et al.* *Materials Science Engineering C*[J], 2015, 55: 393

[8] Hong M H, Lee D H, Kim K M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2011, 519(20): 7065

[9] Liang Hailong(梁海龙), Wu Yanxia(吴彦霞), Tang Jie(唐婕) *et al.* *Rare Metal Materials Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(s1): 605

[10] Xu Min(许民). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Ji'nan: University of Ji'nan, 2013

[11] Ni A, Liu D, Wang S *et al.* *Journal Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(10): 1071

[12] Yazıcı S K, Muhaffel F, Baydogan M. *Applied Surface Science* [J], 2014, 318: 10

[13] Wang Yanjia(王彦佳), Sun Ronglu(孙荣禄). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014(6): 146

[14] Tao X W, Yao Z J, Luo X X. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 718: 126

[15] Fazel M, Salimijazi H R, Golozar M A *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 324: 751

[16] Lan Zhong(兰忠). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006

Performance of Ceramic Coatings via Micro-arc Oxidation with Doping CNTs

Yu Sirong, Wang Xian, Zhao Yan, Liu Enyang, Xiong Wei
(China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The composite ceramic coatings with excellent performance were prepared by micro-arc oxidation with doping CNTs. Influence of CNTs doping method on microstructure, phase composition, wear resistance, corrosion resistance, porosity and pore uniformity were investigated. The results show that the decrease of length to diameter ratio, the change from super hydrophobicity to hydrophobicity and the introduction of oxygen-containing functional groups after modification, and the dispersion of CNTs in solvents is remarkably improved. The addition of CNTs makes coatings smoother and denser. The coatings are composed of rutile TiO_2 , anatase TiO_2 and CNTs. The addition of CNTs helps to improve the wear resistance and corrosion resistance of coatings. The A-CNTs/MAO coating is not completely damaged after friction test for 20 min, showing the best wear resistance. The self-corrosion potential of A-CNTs/MAO coating is -67.61 mV, the corrosion current density is $7.43 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, and the polarization resistance is $6.84 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, showing the best corrosion resistance.

Key words: pure Ti; micro arc oxidation (MAO); doping method of CNTs; wear; corrosion

Corresponding author: Yu Sirong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, P. R. China, E-mail: 15763948152@163.com