

# 负向电压对纯钛微弧氧化膜层结构特征的影响

程海梅<sup>1</sup>, 宁成云<sup>1</sup>, 郑华德<sup>1</sup>, 谭帼馨<sup>1,2</sup>, 马强<sup>1</sup>, 张德贵<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

(2. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用微弧氧化技术, 以  $\beta$ -甘油磷酸钠和乙酸钙混合溶液为电解液, 在固定正向电压 (450 V) 和氧化时间 (5 min) 等参数情况下, 研究了负向电压对纯钛表面微弧氧化膜层的相组成和形貌的影响规律。结果表明: 负向电压为 100~200 V 时, 微弧氧化膜层较均匀, 膜层由二氧化钛和磷酸三钙组成; 负向电压升至 300 V, 膜层表面被严重烧蚀, 其主要物相为钛酸钙。

**关键词:** 微弧氧化 (MAO); 负向电压; 膜层; 形貌; 相组成

**中图分类号:** TG146.2<sup>+3</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)06-1116-03

钛及钛合金以其良好的生物相容性和理化性能而被广泛应用于骨科和整形领域, 但由于其表面惰性氧化膜的存在, 植入人体后不能与宿主骨组织很快产生直接的化学结合, 使其不得不面对短期固定困难及长期植入易失效等问题<sup>[1~4]</sup>。在钛及钛合金表面构建生物活性涂层, 提高其生物活性是解决上述问题的关键。近年来利用微弧氧化技术在钛及钛合金表面构建生物活性涂层已成为金属基生物材料领域的研究热点。微弧氧化 (MAO) 是将传统阳极氧化工作电压由法拉第区升高到放电区, 从而引致微弧放电并产生等离子体, 在微弧放电区域发生复杂的电化学反应, 原位生成陶瓷膜层<sup>[5,6]</sup>。对采用 MAO 技术生成生物活性陶瓷膜层的研究主要集中在正向电压、电流密度及电解质条件对膜层性质的影响<sup>[7,8]</sup>, 而对负向电压在生物活性膜层形成中的作用与影响还缺乏研究。

本实验采用固定正向电压和氧化时间, 研究了不同的负向电压对纯钛微弧氧化膜层表面形貌的影响, 用 X 射线衍射 (XRD) 和电子探针 (EPMA) 分析方法表征了膜层的相组成和化学成分构成。

## 1 实验

实验装备采用成都普斯特电气有限公司制造的 MAO20 型电源作为微弧氧化电源, 配套装置包括电解槽、搅拌系统、冷却系统。电解槽采用不锈钢锅, 锅

壁为阴极, 电解槽外采用水冷却。

试验材料选用商用纯钛 TA2, 试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 1 mm。试样经砂纸磨光并除油清洗; 用去离子水配制浓度为 0.02 mol/L 的  $\beta$ -甘油磷酸钠和 0.2 mol/L 的乙酸钙溶液作为电解液。实验采用恒压微弧氧化工艺, 实验过程中固定正向电压 (450 V) 和微弧氧化时间 (5 min), 分别采用 0、100、200 和 300 V 的负向电压对 CPTi 片进行微弧氧化。

对所制得的试样采用 XRD (PANalytical, Holland) 分析样品表面相组成和晶体结构; 采用 EPMA (EPMA-1600, Shimadzu, Japan) 分析氧化膜层的表面形貌和元素成分。

## 2 结果与分析

### 2.1 负向电压对微弧氧化膜层形貌的影响

图 1 为不同负向电压下微弧氧化膜层表面形貌。由图 1a、1b 可以看出, 在负向电压为 0 V 和 100 V 时, 试样经微弧氧化后, 表面形成微孔, 孔的周围成包状突起, 表现类似火山口的形貌, 这些孔呈多层分布, 且孔径由外而内逐渐减小, 与前期研究<sup>[9]</sup>相比, 负向电压 100 V 条件下制备的膜层更致密、均匀; 当负向电压增大到 200 V 时, 表面有轻微烧蚀 (图 1c); 当负向电压进一步增大到 300 V 时, 表面成火山喷发状出现严重烧蚀, 微孔融合呈堆积状 (图 1d)。可见, 负向电压的改变对微弧氧化膜层形貌有很大影响。

收稿日期: 2008-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(50502015, 50872035); 教育部“新世纪优秀人才”基金项目(教技函[2006]6)资助

作者简介: 程海梅, 女, 1982 年生, 硕士生, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641, 电话: 020-38672052, E-mail: haimei3024@sina.com

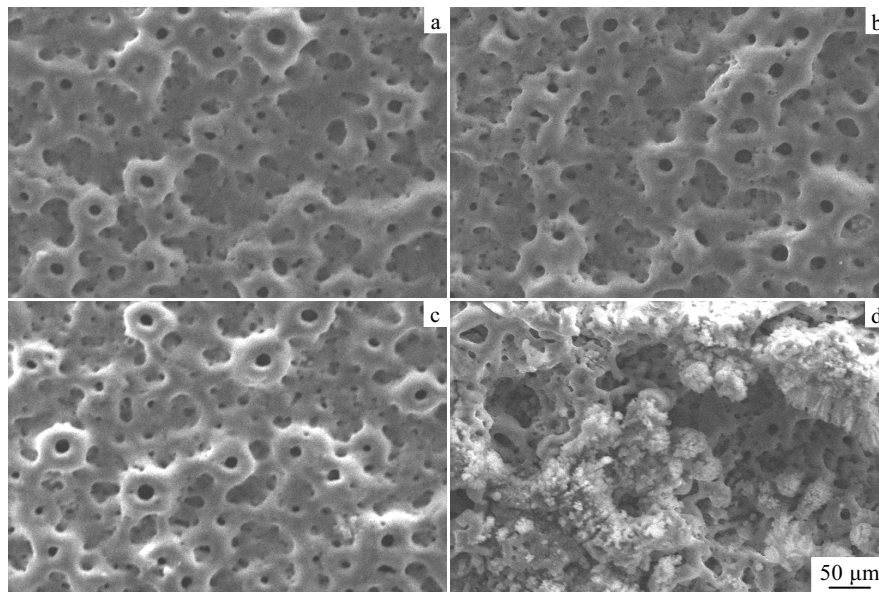


图 1 不同负向电压下微弧氧化膜层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of MAO films at different cathode voltages: (a) 0 V, (b) 100 V, (c) 200 V, and (d) 300 V

## 2.2 负向电压对微弧氧化膜层相组成的影响

图 2 是不同负向电压值下微弧氧化膜层表面的 XRD 图谱。由图 2 可见，负向电压为 0 V 和 100 V 时微弧氧化膜层主要由金红石型二氧化钛、锐钛矿型二氧化钛和磷酸三钙组成，Ti 峰是由于基体所致，未出现钛酸钙相衍射峰。当负向电压为 200 V 时，在  $2\theta=32^\circ$  出现了钛酸钙峰。当负向电压进一步增大到 300 V 时，钛酸钙峰增强，Ti 峰增强。说明钛酸钙是高负向电压下微弧氧化膜层的主要晶相。

## 2.3 负向电压对微弧氧化膜层元素成分的影响

表 1 为微弧氧化膜层表面元素含量。由表 1 可以看出膜层表面含有钛、氧、钙和磷元素，说明电解质离子不但起导电作用，而且参与了微弧氧化过程中的物理化学反应；当负向电压为 200 V 时，钙磷含量比

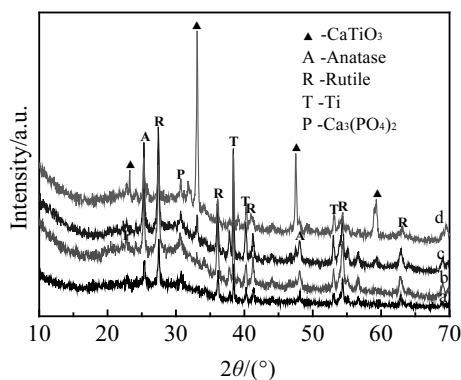


图 2 不同负向电压下微弧氧化膜层 XRD 分析

Fig.2 XRD patterns of MAO films at different cathode voltages:

(a) 0 V, (b) 100 V, (c) 200 V, and (d) 300 V

表 1 不同负向电压下微弧氧化膜层表面元素含量及 Ca/P  
Table 1 Element content and Ca/P ratio of MAO films  
at different cathode voltage

Cathode voltage/V	Element content /%				Ca/P
	Ca	P	Ti	O	
0	13.37	7.16	18.49	60.98	1.87
100	11.35	6.34	20.02	62.29	1.79
200	13.00	6.81	18.54	61.66	1.91
300	11.28	6.35	20.39	61.98	1.78

较高，这是因为膜层中存在磷酸三钙和钛酸钙 2 种钙盐；当负向电压进一步增大至 300 V 时，钛含量升高，这可能是由于电压太高试样表面被烧蚀，钛基体裸露在外，也可能是生成较多的钛酸钙导致钛含量增加，这与 XRD 分析结果一致。

## 3 讨论

当加载正向电压时，纯钛试样处于阳极状态，正向电压较低时试样发生阳极氧化反应生成钛的氧化物膜，当正向电压增大至 450 V 时，微弧氧化反应产生较大的热效应，加剧  $\beta$ -甘油磷酸钠和乙酸钙的分解，从而产生更多的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，且溶液中的  $\text{PO}_4^{3-}$  向试样表面迁移。在外加电场和热等离子体存在的条件下，吸附的  $\text{PO}_4^{3-}$  与电解液中的  $\text{Ca}^{2+}$  结合形成磷酸三钙，因此在低负向电压的条件下，膜层主要组成是二氧化钛和磷酸三钙，且膜层表面平整多孔。实验中还发现，电火花的产生及强度与加载负向电压大小密切相关。Wood 和 Pearson 的理论研究表明<sup>[10]</sup>，在微弧氧化过程中，正向电流主要是离子导电，正向电压的升高对膜

层击穿贡献不大。当负向电压加载时, 主要通过电子电流导电。在高负向电压的条件下, 由于钛基体和钝化膜层之间积累了正向击穿时的剩余电子, 电子密度较大, 在电场作用下, 电子通过膜层引发电子雪崩, 导致在负向加载时膜层更容易被击穿。因此在较高负向电压条件下, 强烈的电击穿导致微弧氧化膜层的完整性遭到破坏, 为膜层内外提供离子输运通道; 同时, 在较高负向电压条件下溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  向钛基体的输送, 并形成钛酸钙向外喷发, 即在高负向电压下膜层表面主要物相为钛酸钙。

## 4 结 论

纯钛微弧氧化过程中, 改变负向电压对膜层的形貌和相组成有明显影响。固定正向电压和氧化时间, 在较低的匹配负向电压 100 V 时, 得到较均匀膜层, 其主要相组成为二氧化钛相和磷酸三钙相; 在高的负

向电压 300 V 时, 膜层出现烧蚀现象, 破坏了膜层的完整性, 并有新相钛酸钙生成。

## 参考文献 References

- [1] Kohn DH. *Curr Opin Solid State Mater Sci*[J], 1998(3): 309
- [2] Gomez V J M *et al. Adv Mater*[J], 2000, 12: 894
- [3] Li L H *et al. Biomaterials*[J], 2004, 25: 2867
- [4] Liu X Y *et al. Mater Sci Eng, R*[J], 2004, 47: 49
- [5] Ishizawa H *et al. J Mater: Sci*[J], 1999, 34(23): 5893
- [6] Han I *et al. Key Eng Mater*[J], 2006, 379: 309
- [7] Jifeng Sun *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201: 5655
- [8] Won-Hoon Song *et al. Biomaterials*[J], 2004, 25: 3341
- [9] Huang Yong(黄 勇). *Biomed Material(生物医用材料)*[J], 2007(2): 196
- [10] Wood G C, Pearson C. *Corros Sci*[J], 1967, 7(2): 119

## Effect of Cathode Voltage on Structure of Micro-Arc Oxidation Films of Pure Titanium

Cheng Haimei<sup>1</sup>, Ning Chengyun<sup>1</sup>, Zheng Huade<sup>1</sup>, Tan Guoxin<sup>2</sup>, Ma Qiang<sup>1</sup>, Zhang Degui<sup>1</sup>

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The composite coatings on commercially pure titanium substrate were prepared by micro-arc oxidation (MAO) in electrolytic solution containing calcium acetate and  $\beta$ -glycerol phosphate disodium salt pentahydrate ( $\beta$ -GP) adopting the fixed anode voltage of 450 V and the oxidizing time of 5 min. The effects of cathode voltage on phase and composition morphology of MAO films were investigated. The results show that: the surface of MAO films are uniform and the components of the films are composed of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  while cathode voltage varies from 100 V to 200 V. When cathode voltage is 300 V, the surface of the MAO films are destroyed and the predominant component is  $\text{CaTiO}_3$ .

**Key words:** micro-arc oxidation; cathode voltage; films; morphology; phase

Biography: Cheng Haimei, Candidate for Master, College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-38672052, E-mail: haimei3024@sina.com