

脉冲频率对医用钛合金微弧氧化膜 微观结构和性能的影响

于 晶, 吴连波, 马维红

(长春工业大学, 吉林 长春 130012)

摘 要: 在 Na_2SiO_3 溶液体系中利用微弧氧化法制备钛合金微弧氧化陶瓷层。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、UNMT-1 材料表面微纳米力学测试系统等技术手段研究不同脉冲频率下陶瓷膜的表面形貌、组成、微观摩擦磨损性能和耐蚀性能。结果表明: 膜层表面有大量微孔, 膜层主要由锐钛矿相和金红石相 TiO_2 组成。随脉冲频率的升高, 陶瓷膜表面孔隙率先增大后减小、平均孔径先减小后增大, 膜层厚度逐渐减小。在脉冲频率为 700 Hz 时, 膜层表面平整、孔隙分布均匀, 孔隙率达到最大值、平均孔径达到最小值, 其数值分别为 11.04% 和 0.86 μm , 此时, 膜层耐磨性和耐蚀性较好。

关键词: 医用钛合金; 微弧氧化; 脉冲频率; 表面形貌及物相组成; 耐磨耐蚀性

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0692-05

钛及钛合金在医疗领域的研究与应用始于 20 世纪 40 年代, 由于钛及钛合金具有优异的比强度、力学性能、生物相容性及无磁性等性能, 现已成为应用广泛的医用金属材料^[1]。但作为人工关节, 钛合金的表面硬度低、耐磨性差, 在植入人体后由于微动摩擦造成假体无菌松动, 最终导致植入体失效^[2]。其耐蚀性也较差, 在体液作用下容易发生腐蚀, 释放对人体有一定毒副作用的基体元素, 这些都严重制约了其进一步应用^[3-5]。

微弧氧化技术的出现较好的解决了医用钛合金的稳定性问题。利用微弧氧化技术可以在钛合金表面原位制备出耐磨性及耐蚀性优良的膜层^[6-9]。本研究利用微弧氧化法, 于硅酸盐体系中制备医用钛合金微弧氧化膜, 研究不同脉冲频率对陶瓷膜层表面形貌、相组成的影响, 并对不同脉冲频率下制得的医用钛合金微弧氧化膜的孔隙率对膜层耐磨性及耐蚀性的影响进行探究。

1 实 验

实验材料为医用 Ti6Al4V 钛合金, 尺寸为 30 mm × 20 mm × 1 mm, 依次用 320#, 600#, 1000# 砂纸打磨试样表面, 丙酮、去离子水超声波清洗后, 烘干备用。实验仪器采用哈尔滨工业大学自行研制的 WHD-30 型 30 kW 双极性脉冲微弧氧化设备, 以试样为阳极、不锈钢板为阴极, 碱性硅酸盐溶液作为微弧氧化电解液, 微弧氧化过程中电解液温度始终保持在 40 °C 以

下, 处理时间为 5 min, 电流密度为 9 A/dm², 选用不同的微弧氧化脉冲频率 400, 500, 600, 700, 800, 900 Hz 进行反应。由于实验结果显示, 脉冲频率为 400 和 500, 700 和 800 Hz 时所得到的膜层形貌及性能相近, 因此只选择比较典型的脉冲频率 400, 600, 700, 900 Hz 进行阐述。

采用 JSM-5600LV 扫描电镜观察试样表面膜层的微观形貌, 测量膜层厚度; 日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析膜层相组成, 物相分析使用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 衍射角度为 20°~90°, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度为 4°/min。

选用 Media Cybernetics 公司的 Imagepro-plus 6.0 软件分析膜层表面孔隙率及平均孔径。

采用美国硅谷 CETR 公司生产的 UNMT-1 (材料表面微纳米力学测试系统) 测试膜层的微观磨损性能, 测试参数: 载荷 1 N, 时间 10 min, 对偶件 GCr15 钢球; 在 Hank's 溶液中利用荷兰 IVIUM 电化学工作站对制备的微弧氧化膜进行极化曲线测量分析膜层耐蚀性能, 扫描电位为 -1.5~0.5 V。

2 结果与讨论

2.1 脉冲频率对膜层表面形貌的影响

图 1a~1d 分别是脉冲频率为 400, 600, 700, 900 Hz 时的微弧氧化膜层扫描电镜图像。图 1a 中氧化膜

收稿日期: 2014-03-10

作者简介: 于 晶, 女, 1987 年生, 硕士, 长春工业大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012, 电话: 0431-85716421, E-mail: xiayutian-198@163.com

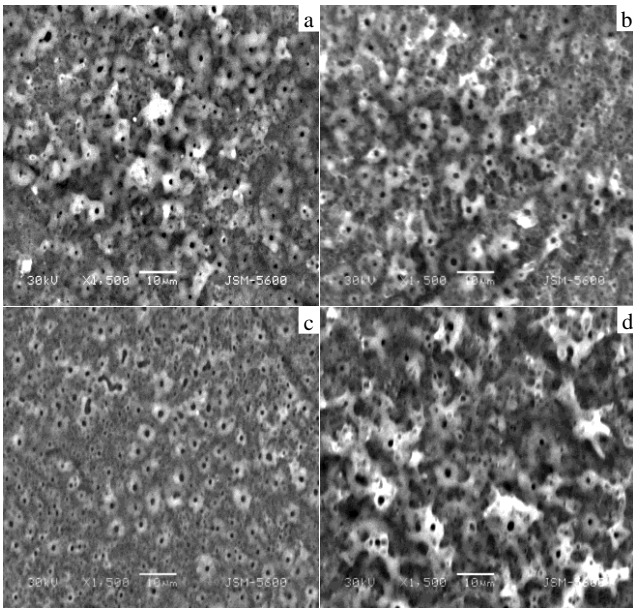


图 1 不同脉冲频率下微弧氧化膜的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of coatings at different micro-arc oxidation impulse frequencies: (a) 400 Hz, (b) 600 Hz, (c) 700 Hz, and (d) 900 Hz

表面凹凸不平、孔隙分布不均匀、孔径大小不一；图 1b 中膜层表面粗糙且存在许多微米级和亚微米级的微孔；图 1c 中膜层表面较平整、孔隙分布均匀、孔径大小一致；图 1d 中膜层粗糙度较大、孔径较大。运用 Imagepro-plus 6.0 分析软件并结合图 1 中的图像，分析可得当脉冲频率由 400 Hz 升高至 700 Hz 时，膜层孔隙率逐渐增大、孔径逐渐减小，膜层逐渐变得光滑、平整；脉冲频率升至 900 Hz 时，膜层孔隙率反而减小且孔径增大。脉冲频率在 400 和 600 Hz 时，膜层表面粗糙且存在颗粒物质，是因为当脉冲频率较低时，单位时间内脉冲震荡的次数少、发生击穿的区域较少。从宏观角度分析，通过微弧氧化技术制备陶瓷膜层是脉冲电流做功的宏观表现，当功一定时，脉冲功率与反应时间成反比；从微观角度分析，膜层的形成受脉冲频率影响，脉冲频率与脉冲周期成反比。反应做功所需时间是脉冲周期的倍数，因此脉冲频率和脉冲功率可以作为同一影响因素来进行分析。当脉冲频率较低时，微弧氧化产生的大量能量作用在数量较少的击穿区域，这使得局部高温熔融的物质溅射出放电通道，当熔融物与电解质溶液相接触后迅速冷却凝固、沉积在膜层表面，从而使膜层表面粗糙不平、孔隙不均；当脉冲频率增大到 700 Hz 时，单位时间内发生击穿的次数增多、区域扩大，微弧氧化反应生成的热量可以及时扩散到溶液中，使得表面平整、孔隙均匀的膜层

得以形成；脉冲频率增加到 900 Hz 时，单脉冲持续时间过短，反应产生的能量不足以促进大量熔融物的形成，令膜层粗糙、孔径较大。

由此可知，微弧氧化反应的脉冲频率可以控制膜层的孔隙率及孔径。

2.2 脉冲频率对膜层表面物相组成的影响

图 2a~2d 分别是脉冲频率为 400, 600, 700, 900 Hz 时微弧氧化膜层的 XRD 图谱。由图 2 可以看出氧

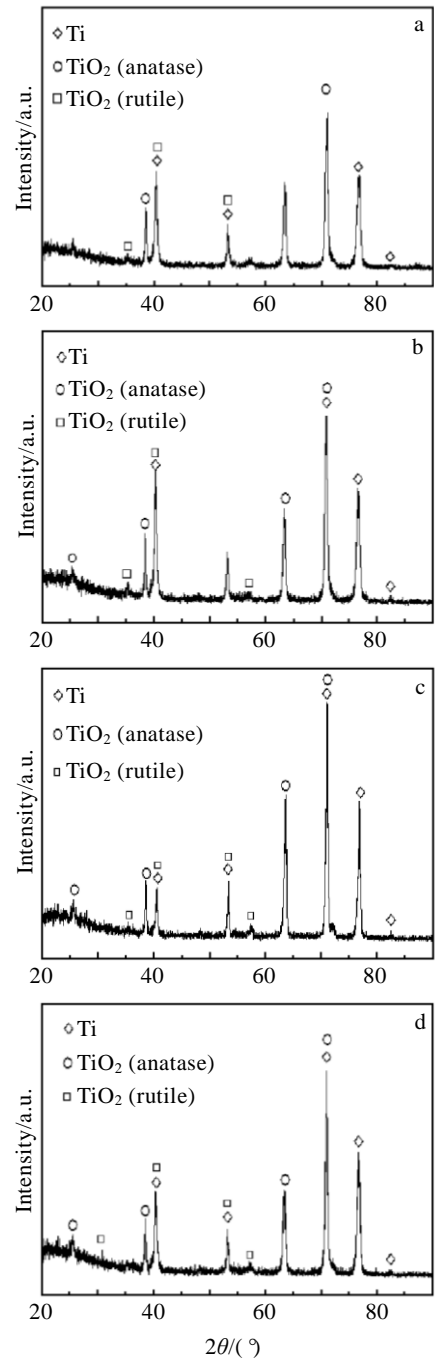


图 2 不同脉冲频率下微弧氧化膜 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of coatings at different impulse frequencies: (a) 400 Hz, (b) 600 Hz, (c) 700 Hz, and (d) 900 Hz

化膜主要由锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 组成,最强峰为基体钛峰与锐钛矿型 TiO₂ 峰的机械叠加。脉冲频率对膜层中锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 相对含量有较大影响,随着脉冲频率的升高,锐钛矿型 TiO₂ 相对含量先增加后减小。根据 Zhang^[10]等的研究:

$$W_R = \frac{A_R}{0.884A_A + A_R} \quad (1)$$

$$W_A = 1 - W_R \quad (2)$$

式中, W_R 表示金红石型 TiO₂ 的相对质量分数, A_A 为锐钛矿(101)晶面衍射峰强度, A_R 为金红石(110)晶面衍射峰强度。由公式(1)和(2)计算可得,当脉冲频率为 400, 600, 700, 900 Hz 时,锐钛矿型 TiO₂ 相的相对含量分别为 62.01%、68.54%、84.14%和 72.05%。由此可得,脉冲频率为 700 Hz 时锐钛矿型 TiO₂ 相对含量最大。

2.3 脉冲频率与膜层孔隙率的关系

利用 Imagepro-plus 6.0 软件测定图 1 中不同脉冲频率下所制得膜层的表面孔隙率及孔径,结果如图 3a 所示。脉冲频率由 400 Hz 增大到 700 Hz 时,膜层孔隙率由 2.08% 升高到 11.04%,平均孔径由 1.38 μm 降至 0.86 μm;脉冲频率为 900 Hz 时,膜层孔隙率降低至 5.99%,平均孔径升至 1.53 μm。图 3b 是脉冲频率对微弧氧化膜孔隙率的影响。脉冲频率 y 和膜层孔隙率 x 进行洛伦兹拟合,拟合函数为:

$$y = 1.06 + 2153.12 \left[\frac{216.89}{4(x - 749.10)^2 + 216.89^2} \right] \quad (3)$$

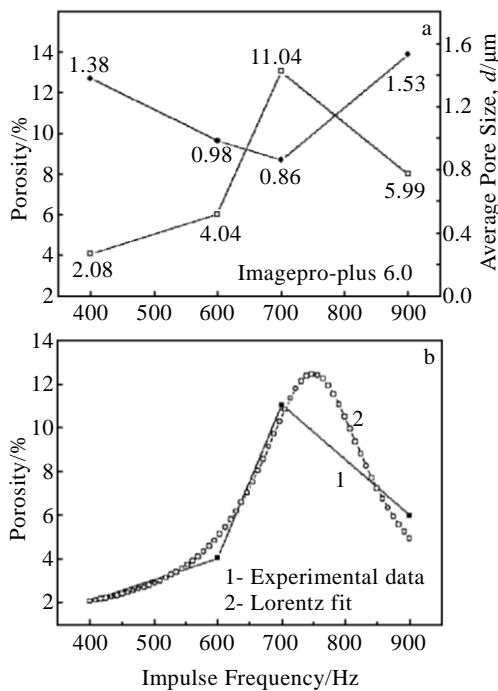


图 3 脉冲频率对微弧氧化膜孔隙率影响

Fig.3 Effect of impulse frequency on porosity of MAO coating

式中, y 与 x 的相关系数为 0.97, 拟合较好。由图可以看出,在本实验参数范围内,当脉冲频率为 747 Hz 时,膜层孔隙率最大,最大值为 12.45%。由于微弧氧化技术可以在钛植入材料表面形成均匀、多孔的陶瓷膜层,粗糙多孔的表面有利于细胞附着、增殖及长入,进而提高植入体的生物相容性和植入材料的耐磨性及耐蚀性^[11,12]。

2.4 脉冲频率对膜层耐磨性及耐蚀性的影响

2.4.1 脉冲频率对氧化膜耐磨性的影响

图 4 是不同脉冲频率下制得膜层的摩擦系数曲线。图 4 中 a~e 分别代表脉冲频率为 400, 600, 700, 900 Hz 微弧氧化处理后所得膜层及未经微弧氧化处理的 Ti6Al4V 合金的摩擦系数曲线。图 4 中曲线 a 和 b 分别是脉冲频率为 400 和 600 Hz, 孔隙率为 2.08% 和 4.04% 膜层的摩擦系数曲线,二者孔隙率均较低但金红石型 TiO₂ 含量相对较高,由于金红石型 TiO₂ 晶体对称性好、有稳定的晶体结构、硬度高,这使得陶瓷膜摩擦系数较低。图 4 中曲线 c 是脉冲频率为 700 Hz, 孔隙率为 11.04% 时膜层摩擦系数曲线,其摩擦系数数值较小且波动小,是因为微弧氧化膜含有大量锐钛矿型 TiO₂ 和少量硬度较高的金红石型 TiO₂,由于生物医用材料植入物体内所引起的腐蚀主要为点蚀,而锐钛矿型 TiO₂ 较金红石型 TiO₂ 更易于促进成骨细胞的附着并且具有抗点蚀的优异性能^[13],且 2 种晶型使得孔隙率高、孔隙分布均匀的陶瓷膜在摩擦过程中既能发生弹性变形,使膜层处于平面应力状态、易产生滑移,而大量晶粒的变形、滑动促使延展平面的产生,使膜层表面更加平整、摩擦系数波动小;又能使膜层有较高的硬度,显示出较好的耐磨性,摩擦系数小。图 4 中曲线 d 是脉冲频率 900 Hz, 孔隙率为 5.99% 时膜层摩擦系数曲线,摩擦系数在起始阶段上升较快且波动较大,但随着试验的进行摩擦系数减小至

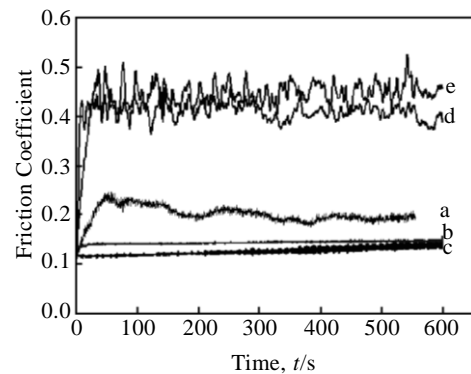


图 4 不同脉冲频率下制备膜层的摩擦系数曲线

Fig.4 Effect of impulse frequency on friction coefficient curve:

(a) 400 Hz, 2.08%; (b) 600 Hz, 4.04%; (c) 700 Hz,

11.04%; (d) 900 Hz, 5.99%; (e) untreated Ti6Al4V 0.45, 这是由于经高频微弧氧化后, 生成的膜层表面粗糙、孔隙率较小。金红石型 TiO_2 含量上升, 在摩擦力作用下, 膜层表面的硬质突起部分与摩擦副相互作用发生脱落, 摩擦产生大量颗粒较大的磨屑充当第三体加剧膜层的磨损, 而膜层较小的孔隙率不易于延展平面的产生, 塑性变形明显, 此时氧化膜发生磨损, 膜层耐磨性较差。图 4 中曲线 e 是未经微弧氧化的 Ti6Al4V 合金摩擦系数曲线, 摩擦系数在开始阶段迅速上升, 随试验的进行缓慢增至 0.48。这是由于钛合金极易与空气中的氧气结合生成单一锐钛矿型 TiO_2 钝化膜, 钛矿型 TiO_2 自身耐磨性较差, 经摩擦磨损试验, 氧化膜极易磨损。经微弧氧化处理的 TC4 合金因反应脉冲频率不同使得陶瓷膜表面孔隙率不同, 进而使摩擦系数曲线不同。

2.4.2 脉冲频率对氧化膜耐蚀性的影响

由于脉冲频率与放电周期成反比, 因此当脉冲频率低时, 其放电周期变长, 在恒电流的条件下, 微弧氧化膜形成过程中, 形核功比较高, 形核与核长大速度会增大, 因此所得膜层中晶粒粗大, 膜层厚度较大。相反, 当脉冲频率高时, 其放电周期变短, 在恒电流条件下的微弧氧化过程中, 形核功偏小, 形核与核长大速度减小, 所得到的膜层中晶粒细小, 膜层较薄。因此将脉冲频率与膜层厚度作为同一因素来研究脉冲频率与膜层腐蚀性的影响。图 5 是不同脉冲频率下制得膜层的极化系数曲线。其中图 5 中曲线 a~e 分别代表未经微弧氧化及脉冲频率为 400, 600, 700, 900 Hz 时膜层的极化系数曲线。由图可看出经不同频率微弧氧化处理与未经处理的 TC4 合金相比腐蚀电位均增大, 腐蚀电流密度均降低。结合表 1 可知, 当脉冲频率为 700 Hz 时, 腐蚀电位最大、腐蚀电流密度最小, 与未经处理的 TC4 合金相比腐蚀电位升高 0.372 V, 腐蚀电流密度减小近 2 个数量级。此时, 膜层平均孔径为 0.86 μm 、孔隙率为 11.04%。小孔径使得孔隙内浸入的 Hank's 溶液较少, 在进行电化学腐蚀时, 由于离子的迁移速度远远小于电子的运动速度, 易在孔隙处形成双电层结构; 大量孔隙的存在使得膜层表面存在许多紧密层和分散层共存的双电层结构。由于双电层结构具有一定的稳定性, 因而令孔隙率较大、平均孔径较小的膜层具备了良好的耐蚀性。

脉冲频率为 600 与 400 Hz 相比, 膜层孔隙率更大、平均孔径更小, 而根据表 1 数据显示在 600 Hz 时膜层的腐蚀电位比在 400 Hz 时小、腐蚀电流密度比 400 Hz 时大, 此时膜层的耐蚀性比 400 Hz 时差。这是由于在 400 Hz 时制备的具有大平均孔径、小孔隙率的膜层,

与腐蚀液有着较大的接触面积, 较大的接触面积使膜层倾向于发生均匀腐蚀。而均匀腐蚀的破坏力较局部腐蚀

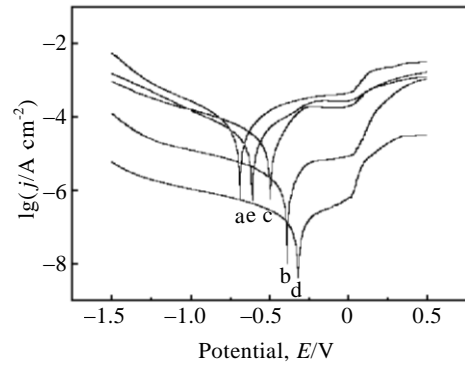


图 5 脉冲频率对膜层耐蚀性的影响

Fig.5 Effect of impulse frequency on corrosion resistance: (a) untreated Ti6Al4V, (b) 400 Hz, (c) 600 Hz, (d) 700 Hz, and (e) 900 Hz

表 1 不同脉冲频率下膜层的腐蚀电位及腐蚀电流密度
Table 1 Corrosion potentials and current densities of coatings prepared by MAO for different impulse frequency

Impulse frequency/Hz	E/V	$j_{corr}/A\ cm^{-2}$
0	-0.688	5.61×10^{-7}
400	-0.388	9.88×10^{-9}
600	-0.496	5.48×10^{-7}
700	-0.316	4.06×10^{-9}
900	-0.608	5.18×10^{-7}

要小, 所以 400 Hz 时制备的具有大平均孔径、小孔隙率的膜层反而比 600 Hz 时制备的膜层耐腐蚀性要好。

但在人体环境中, 起着主要破坏作用的腐蚀仍是局部腐蚀。因此, 制备在反应中易形成双电层结构的小平均孔径、大孔隙率的膜层, 对提高试件的耐蚀性至关重要。

3 结 论

1) 膜层由大量锐钛矿型 TiO_2 及少量金红石型 TiO_2 组成。在 700 Hz 时, 锐钛矿型 TiO_2 的相对含量最高。由于生物医用材料植入生物体后所引起的腐蚀以点蚀为主, 而锐钛矿型 TiO_2 比金红石型 TiO_2 的抗点蚀性能好并且易于促进成骨细胞的附着。因此, 脉冲频率 700 Hz 时制得的膜层较符合临床应用的要求。

2) 在试验参数范围内, 对脉冲频率和膜层孔隙率进行洛伦兹拟合, 得出当脉冲频率为 747 Hz 时, 膜层孔隙率达到最大理论值, 为 12.45%。

3) Ti6Al4V 经 700 Hz 微弧氧化后, 可获得孔隙率为 11.04% 的陶瓷膜, 孔隙率越高越有利于细胞沉积、

黏附和骨组织生长。此时，陶瓷膜层耐磨性、耐蚀性较好。

参考文献 References

- [1] Tu Zhenmi(屠振密), Li Ning(李 宁), Zhu Yongming(朱永明). *Application and Technology on Surface Treatment of Titanium and Titanium Alloys*(钛及钛合金表面处理技术及应用)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010: 10
- [2] Yu Zhentao(于振涛), Yu Sen(余 森), Zhang Minghua(张明华) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(12): 37
- [3] Zhao Fengjuan(赵凤娟), Song Ying(宋 英), Wang Fuping(王福平). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理学报)[J], 2009, 34(2): 106
- [4] Tian Y S, Chen C Z, Li S T *et al. Applied Surface Science*[J], 2005, 242: 177
- [5] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al. Surface and Coating Technology*[J], 1999, 122: 73
- [6] Tang Guangxin(唐光昕), Zhang Renji(张人佶), Yan Yongnian(颜永年) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(5): 821
- [7] Chen Liangjian(陈良建), Zhang Sihui(张思慧), Li Yimin(李益民) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(4): 749
- [8] Wu H H, Lu X Y, Long B H *et al. Materials Letters*[J], 2005, 59: 370
- [9] Du Nan(杜 楠), Wang Shuaixing(王帅星), Zhao Qing(赵 晴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(3): 621
- [10] Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. *J Phys Chem B*[J], 2000, 104: 3481
- [11] Xu Jilin(徐吉林), Liu Fu(刘 福), Luo Junming(罗军明). *Electroplating & Finishing*(电镀与膜饰)[J], 2011, 30(12): 41
- [12] Li Jing(李 婧), Yang Hailin(杨海林), Ruan Jianming(阮建明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(5): 1023
- [13] Han Yong, Hong Seong-Hyeon, Xu Kewei. *Materials Letters* [J], 2002, 56: 744

Effect of Impulse Frequency on Microstructure and Properties of MAO Coatings of Biomedical Titanium Alloy

Yu Jing, Wu Lianbo, Ma Weihong

(Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Micro-arc oxidation coatings on biomedical titanium alloys were fabricated in an aqueous solution of Na_2SiO_3 at different impulse frequency. The morphology, phase composition, wear resistance and corrosion resistance of the MAO coating were studied by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometry, CETR UMT Multi-Specimen Test System and IVIUM Electrochemical Workstation. The results show that the MAO coating has a large number of micropores and it is mainly composed of anatase and rutile TiO_2 . Within the experimental impulse frequency range, the porosity of the MAO coatings increases first, and then decreases with the frequency increasing; however, the average pore size decreases first, and then increases. The thickness of coatings decreases with the rising of frequency. When the frequency is kept at 700 Hz, the surface morphology is smooth and micropores of the MAO coating are distributed homogenously, the porosity reaches the maximum value 11.04%, and the average pore size reaches the minimum value 0.86 μm ; meanwhile the best wear and corrosion resistance is obtained.

Key words: biomedical titanium alloy; micro-arc oxidation; impulse frequency; surface morphology and phase composition; wear and corrosion resistance

Corresponding author: Yu Jing, Master, School of Material Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, P. R. China, Tel: 0086-431-85716421, E-mail: xiayutian-198@163.com