

工业纯钛微弧氧化膜的结构及拉曼光谱分析

常 鸿¹, 吴汉华^{1*}, 唐元广², 陈根余¹, 董 琳¹

1. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130021

2. 大连交通大学物理学院, 辽宁 大连 116028

摘 要 采用微弧氧化技术, 用处理电压为 300, 350, 400, 450, 500 V 在工业纯钛表面制备了 5 块氧化膜试样, 利用扫描电镜和拉曼光谱研究了处理电压对氧化膜结构的影响。结果表明: 氧化膜表面布满了微孔, 其尺寸随处理电压的升高而增加, 而微孔密度则呈相反的变化趋势。氧化膜主要由锐钛矿和金红石相组成, 其相含量与处理电压的大小密切相关。当处理电压较低时, 氧化膜主要由锐钛矿相组成; 随着处理电压的升高, 氧化膜中金红石相的相对含量增加; 当处理电压在 400~450 V 时, 金红石相含量增加迅速, 并成为主晶相。

关键词 钛; 微弧氧化; 拉曼光谱; 相结构

中图分类号: TG174, O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2453-04

引 言

钛及其合金具有非磁性、高的溶化温度、小的热膨胀系数、生物惰性、抗断裂和耐疲劳等优良特性, 在许多尖端科学技术领域及医疗领域中发挥着重要的作用, 但钛及其合金本身的硬度较低、耐磨性差, 使它们的应用范围受到限制。因此, 对钛及其合金材料的表面处理就显得越来越重要。目前利用表面工程来处理钛及其合金的技术按原理可分为表面氧化(热处理、阳极氧化和微弧氧化)、PVD/CVD 镀膜和离子注入三种, 其中微弧氧化(MAO)的应用比较广泛。它是利用 Al, Mg, Ti 等活泼金属或其合金在特定的处理液中做阳极, 在较高的电压作用下, 使被处理材料表面产生大量的微小火花, 在热化学、电化学和等离子体化学的共同作用下生长氧化膜的新技术^[1, 2]。

MAO 膜的特性与其微观结构和相结构密切相关。目前, 不同处理条件(处理液成分, 处理电压的波形等)对钛及其合金 MAO 膜相结构影响的研究都是利用 XRD 来完成的^[2-5]。而拉曼光谱也是研究物质结构的重要方法之一, 它具有灵敏度高, 不破坏样品, 方便快速等优点, 尤其是它能给出丰富的有关晶态状况以及元激发的结构和运动(如晶格扭曲、原子漂移、晶体缺陷和相变)等信息, 已成为研究材料相结构的重要手段之一^[6]。本文的目的是利用拉曼光谱研究处理电

压对工业纯钛 MAO 膜相结构的影响。

1 实验材料和方法

将工业纯钛加工成 20 mm×5 mm×1 mm 的薄片, 用 600 号和 1000 号的砂纸打磨, 然后进行除油、丙酮超声、去离子水清洗和烘干处理。试样作阳极浸在 20 g·L⁻¹ 的 Na₃PO₄ 处理液中, 不锈钢容器作阴极, 采用水冷方式使处理液的温度保持在 20~40 °C 之间。用自制多功能 MAO 电源对试样供电, 每个试样的处理时间固定为 10 min。制备了处理电压 U 为 300, 350, 400, 450 和 500 V 的试样 5 块。用日产 JSM-6480LV 型扫描电子显微镜观察 MAO 膜的表面形貌, 用英国 INVIA 型显微共聚焦拉曼光谱仪测量 MAO 膜的拉曼光谱, 该仪器为 Ar⁺ 激光器(Spectra Physics), 激发波长为 514.5 nm, 激发功率为 16 mW, 光谱收集范围为 100~800 cm⁻¹。

2 实验结果及分析

2.1 处理电压对 MAO 膜表面形貌的影响

图 1 给出了 U 为 300~500 V 制备的 MAO 膜的表面形貌。可以看到, 膜表面布满了类似于火山口形貌的微孔, 这些微孔是试样在 MAO 过程中, 某些薄弱部位相继击穿所形

收稿日期: 2008-07-18, 修订日期: 2008-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774060/A040410)资助

作者简介: 常 鸿, 1980 年生, 吉林大学物理学院博士生 e-mail: changshiwo@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: wuhanhua@yahoo.com.cn

成的放电通道。随着 U 的升高,膜表面微孔的尺寸变大,粗糙度增加,而微孔的密度减少。这是由于 U 越高,微弧放电越强,导致从放电微孔中喷出的熔融氧化物越多,在通道口

附近遇处理液骤冷而沉积在通道口附近的表面。这与文献[3-5]报道的结果相似。

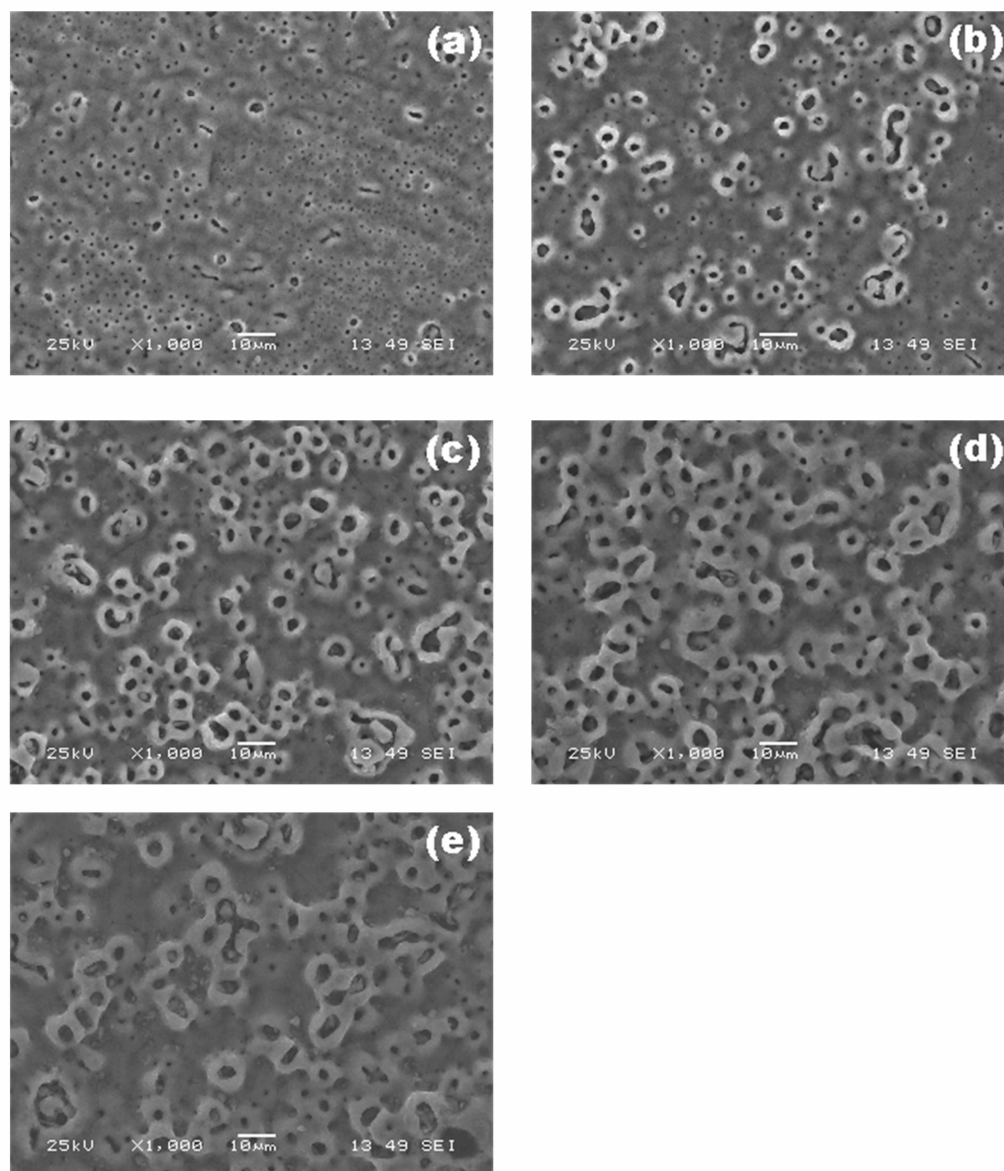


Fig. 1 Surface morphologies of MAO films at various applied voltages

(a): 300 V; (b): 350 V; (c): 400 V; (d): 450 V; (e): 500 V

2.2 处理电压对 MAO 膜的相组成的影响

研究表明,钛的 MAO 膜主要由锐钛矿和金红石相组成^[2-5]。其中锐钛矿相 TiO_2 为四方晶系,空间群为 $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}),晶胞参数为 $a_0 = 0.3783 \text{ nm}$, $c_0 = 0.951 \text{ nm}$, 每单位晶胞中有两个 TiO_2 分子即含 6 个原子,总的振动模式为 18 个,其中 6 个是具有拉曼活性的简正振动,分别是 A_{1g} (513 cm^{-1}), B_{1g} (399 和 519 cm^{-1}), E_g (144 , 194 和 639 cm^{-1})。金红石相 TiO_2 也为四方晶体,空间群为 $P4_2/mnm$ ($\frac{14}{4}h$),其晶胞参数为 $a_0 = 0.4594 \text{ nm}$, $c_0 = 0.2958 \text{ nm}$, 每

单位晶胞中有两个 TiO_2 分子即含 6 个原子,总的振动模式为 18 个,其中 4 个是具有拉曼活性的简正振动,分别是 A_{1g} (607 cm^{-1}), B_{1g} (141 cm^{-1}), B_{2g} (826 cm^{-1}), E_g (442 cm^{-1})^[6-9]。图 2 给出了不同处理电压制备的 MAO 膜的拉曼谱,从图 2 中可以看到几个明显的特征峰。位于 148 cm^{-1} 附近的峰为金红石相的 B_{1g} 与锐钛矿相的 E_g 拉曼峰的叠加;位于 196 , 394 , 514 和 636 cm^{-1} 的特征峰归属于锐钛矿相,其中 514 cm^{-1} 附近有较弱的肩峰 (B_{1g}); 位于 233 , 442 和 609 cm^{-1} 的特征峰归属于金红石相,其中的 233 cm^{-1} 是复合谱峰^[10, 11]。当 $U = 300 \text{ V}$ 时,可以看到只有位于 196 , 394 , 514 和 636 cm^{-1} 的峰比较明显,随着 U 的升高,处在 233 , 442

和 609 cm^{-1} 的峰逐渐增强。这说明当 U 较低时, 氧化膜主要由锐钛矿相 TiO_2 构成, 随着 U 的增加, 膜层中金红石相 TiO_2 的含量逐渐增加。

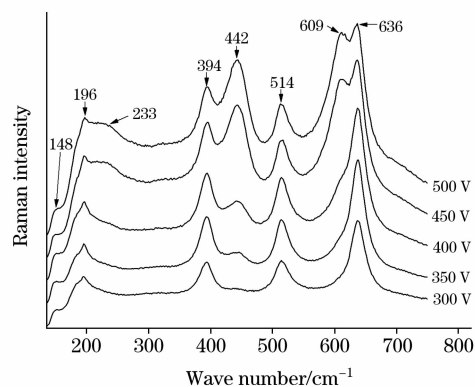


Fig. 2 Raman spectra analysis of MAO films at various applied voltages

通过对图 2 中各特征峰的计算, 得到金红石相与锐钛矿相的含量比 P , 图 3 给出了 P 随 U 的变化规律。从图 3 中可以看出, P 的变化可以分 3 个阶段: 当 $U < 400\text{ V}$ 时, P 随 U 的增加缓慢增加; 当 $400 < U < 450\text{ V}$ 时, P 随 U 的增加而迅速增加; 当 $U > 450\text{ V}$ 时, P 随 U 增加的趋势明显变缓。由于微弧放电迅速产生又迅速熄灭(存在时间约 $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{ s}$ 之间)^[1]。因此, 虽然这些放电火花会使钛基体的温度有所升高, 但一般不会超过 $100 \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ^[12]。与此同时, 在放电通道内部的局部高温能达到 $10^3 \sim 10^4\text{ K}$ ^[13], 压强达到 $10^2 \sim 10^3\text{ MPa}$ ^[14], 这足以使在通道中的基体和处理液之间产生等离子体热化学反应。这些相互作用的结果导致形成熔融-猝

火的 TiO_2 。当 U 较低时, 微弧放电较弱, 形成的膜层比较薄, 此时, 微弧放电产生的熔融氧化物具有很高的冷却速度, 易形成锐钛矿相 TiO_2 ; 当 U 较高时, 由于微弧放电较强, 成膜速率较快, 导致放电通道及其附近的氧化膜温度较高。该现象一方面使氧化膜中锐钛矿相 TiO_2 向金红石相 TiO_2 转换, 另一方面, 使微弧放电产生的熔融氧化物具有冷却速度降低, 易形成金红石相的 TiO_2 。

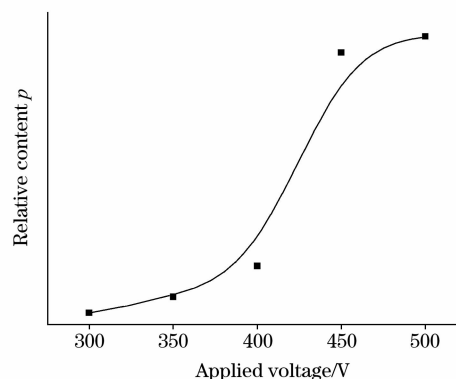


Fig. 3 Change of P with applied voltages

3 结 论

本文利用 SEM 和拉曼光谱研究了处理电压对工业纯钛 MAO 膜结构的影响。结果表明, 膜表面布满了微孔, 其尺寸随处理电压的增加逐渐增加, 而微孔密度则呈相反的变化趋势。当处理电压较低时, 氧化膜主要由锐钛矿相 TiO_2 组成。当处理电压在 $400 \sim 450\text{ V}$ 之间时, 膜层中金红石相 TiO_2 的相对含量迅速增加, 并成为主晶相。

参 考 文 献

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 73.
- [2] Wu Hanhua, Lu Xianyi, Long Beihong, et al. Materials Letters, 2005, 59: 370.
- [3] WU Han-hua, LONG Bei-hong, LONG Bei-yu, et al(吴汉华, 龙北红, 龙北玉, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2007, 56: 11.
- [4] WANG Jian-bo, WU Han-hua, JIN Zeng-sun, et al(汪剑波, 吴汉华, 金曾孙, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2006, 21: 3.
- [5] Wei Daqing, Zhou Yu, Jia Dechang, et al. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104: 177.
- [6] XIAO Ping, ZHENG Shao-bo, YOU Jing-lin, et al(肖萍, 郑少波, 尤静林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 936.
- [7] Rimantas Ragalevicius, Gediminas Niaura, et al. Applied Surface Science, 2008, 254: 1608.
- [8] Andrea Welte, Christoph Waldauf, Christoph Brabec, et al. Thin Solid Films, 2008, 516: 7256.
- [9] Zhao Jianguo, Jia Changwen, Duan Huigao, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461: 447.
- [10] YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, WANG Zhen-shu, et al(尤静林, 蒋国昌, 王贻枢, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2004, 16: 95.
- [11] Chen C A, Chen K Y, Huang Y S, et al. Journal of Crystal Growth, 2008, 310: 3663.
- [12] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Surface and Coatings Technology, 2000, 130: 195.
- [13] Naugolnykh K A, Roj N A. Electrical Charges in Water, Nauka, Moscow, 1971.
- [14] Drobyshevsk E M, Zhukovits B G. Zh. Tekh. Fiz., 1977, 47: 255.

The Microstructure and Raman Spectra Analysis of MAO Film on Pure Titanium

CHANG Hong¹, WU Han-hua^{1*}, TANG Yuan-guang², CHEN Gen-yu¹, DONG Lin¹

1. College of Physics, Jilin university, Changchun 130021, China

2. School of Science, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China

Abstract In the present work, five films on the surface of pure titanium were formed by microarc oxidation technique at various applied voltages: 300, 350, 400, 450 and 500 V. The phase component and microstructure of these films were analyzed by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The result shows that the surface of the films is covered by numerous micropores. With the increase in applied voltage, the size of these micropores increases, but the density of these micropores declines. These films consist of anatase and rutile phases, and the phase component of the film is closely related to the applied voltage. In the condition of lower applied voltage, the film is mainly composed of anatase phase. With increasing the applied voltage, the content of rutile phase increases, and when the applied voltage ranges from 400 to 450 V, the rutile phase increases sharply and becomes domain phase.

Keywords Titanium; Microarc oxidation(MAO); Raman spectra; Phase component

(Received Jul. 18, 2008; accepted Oct. 26, 2008)

* Corresponding author