

Al(OH)₃ 溶胶浓度对 TC4 钛合金微弧氧化膜特性的影响*

于松楠 吴汉华[†] 陈根余 袁鑫 李乐

(吉林大学物理学院, 长春 130021)

(2010年2月9日收到; 2010年5月5日收到修改稿)

利用自制多功能微弧氧化(MAO)电源,在保持电学参数和处理时间不变的条件下对 TC4 钛合金表面进行了 MAO 处理,研究了 Al(OH)₃ 溶胶浓度对钛合金 MAO 膜的生长特性、微观结构、相结构和电致变色特性的影响. 结果表明:随着 Al(OH)₃ 溶胶浓度(体积分数) C 的增加,膜层的生长速率由慢到快逐渐增加,膜表面微孔尺寸和粗糙度逐渐增大,而微孔密度逐渐减小;当 $C \leq 10\%$ 时,膜层由锐钛矿相 TiO₂ 组成,而当 $C > 10\%$ 时,膜层中开始出现金红石相 TiO₂ 并随着 C 的增加其相对含量逐渐增大,并在 $C = 40\%$ 时,膜层全部由金红石相 TiO₂ 组成;在 $pH = 2.0$ 的 HCl 溶液中的循环伏安测试结果表明, $C \leq 20\%$ 制备试样的膜层颜色变化不明显,随着 C 的进一步增加,制备试样的膜层颜色变化逐渐明显,并在 $C = 40\%$ 时,其着色呈蓝色且色泽均匀;该试样在循环伏安测试过程中还表现出了良好的稳定性和可逆性.

关键词: 微弧氧化, 氧化膜, 微观结构, 电致变色

PACS: 81.10. Aj, 81.10. Jt, 81.65. Kn, 81.65. Mq

1. 引言

钛及其合金具有比强度高、热膨胀系数小、抗断裂以及耐疲劳等优良特性. 因此,在航空航天、化工机械及现代医疗等尖端科学技术领域正发挥着越来越重要的作用^[1-4]. 但该材料的应用范围绝不应该仅限于此. 为了拓展其应用范围,需要对其进行表面改性处理. 在众多的表面改性技术中,微弧氧化(MAO)技术以操作简易、成本低、生成膜层与基底结合紧密并可以显著提高或改善被处理材料的物理化学特性而受到国内外相关领域研究工作者的高度关注^[5-7].

目前,有关处理液参数对钛及其合金 MAO 膜的生长特性、微观结构和相结构及其物理化学特性影响的研究先后有文献进行过报道^[8-13],但这些报道普遍是关于 MAO 膜层的附着力、耐腐蚀、耐高温以及生物相容性等方面的研究,而有关处理液对 MAO 膜层电致变色特性影响的研究尚未见报道. 在过去的几十年中电致变色材料被公认为是一种最

有发展前途的智能材料之一,近年来由于其其在智能窗、后视镜、电子显示屏等方面显示出良好的应用前景,电致变色材料受到了人们的广泛关注,其中 TiO₂ 更是以成本低、着色效率高、机械性能好、电化学稳定性和循环耐久性良好等特性得到了广泛研究.

为了通过 MAO 制备 TiO₂ 电致变色薄膜,我们优化了处理液与实验参数,在保持其他参数不变的情况下,对 TC4 钛合金进行了 MAO 处理,比较系统地研究了 Al(OH)₃ 溶胶浓度 C 对钛合金 MAO 膜层的厚度、微观结构、相结构及电致变色特性的影响.

2. 实验方法

将 TC4 钛合金加工成 40 mm × 10 mm × 1 mm 的矩形薄片,经砂纸打磨、除油、丙酮超声、酒精和去离子水清洗并烘干. 试样作阳极浸在由 10 g/L Na₂SiO₃, 10 g/L Na₃PO₄ 和浓度 C 不同的 Al(OH)₃ 溶胶构成的混合处理液中,不锈钢容器作阴极,采用水冷方式将处理液的温度控制在 40 °C 以内. 利用

* 国家基础科学人才培养基金(批准号:J0730311)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wuhanhua@yahoo. cn

自制的 30 kW 多功能 MAO 电源进行恒压供电,其脉冲电压幅值、频率和占空比分别连续可调,微机通过 USB 口对电源进行实时调控.

实验过程中固定脉冲电压幅值、频率、占空比和处理时间分别为 500 V, 1 kHz, 20% 和 15 min, 制备了体积分数 $C = 0\%$, 10%, 20%, 30% 和 40% 的试样共五块. 处理后的试样经去离子水冲洗、烘干, 用 TT240 型数字式涂层测厚仪确定氧化膜的厚度(每个试样测定 10 个不同位置的膜厚取平均). 氧化膜的相组成、微观形貌分别用德国 BRUKER D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 电压 40 kV, 电流 20 mA) 和日本岛津公司 SSX-550 型扫描电镜(SEM) 进行分析. 氧化膜的电致变色特性在 IM6ex 型电化学工作站上采用标准三电极法测定, 氧化膜为工作电极, Pt 丝作对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极. 电解液为 pH = 2.0 的 HCl 溶液, 循环伏安电压范围为 +1.5—-1.5 V, 扫描速率为 50 mV/s. 所有测试均在室温下进行.

3. 实验结果与讨论

3.1. 氧化膜的生长过程

图 1 给出了不同 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度 C 对钛合金 MAO 过程中平均电流密度 j 的影响. 从图 1 可以看出, 当 $C \leq 10\%$ 时, j 值相对较小, 且随 C 增加的速度比较缓慢; 当 $C > 10\%$ 时, j 值显著增大并随 C 的增加近似线性增加. 这是因为当 C 较小时, 它的增加对处理液的电导率影响较小, 因此恒定电压作用下试样成膜过程中的 j 随 C 的增加较小; 而当 C 增加到一定数值后, 它对处理液电导率的影响逐渐体现, 因此此时 j 随 C 的增加较快. 图 2 给出了钛合金 MAO 膜厚度随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度 C 的变化规律. 由图 1 和 2 可知, 膜厚和平均电流密度随 C 的变化趋势基本一致.

膜层的生长速率由单脉冲的放电能量决定^[14]. 根据文献[5]中提出的交流脉冲平均能量的计算公式, 可以得出单极性脉冲的平均能量公式

$$E_p = \int_0^{t_p} U_p I_p dt, \quad (1)$$

式中 U_p , I_p , t_p 分别代表脉冲电压、脉冲电流和脉宽. 由(1)式可知, 当脉冲电压幅度和脉宽固定时, 放电能量取决于脉冲电流的大小, 而增大 C 将使试样成

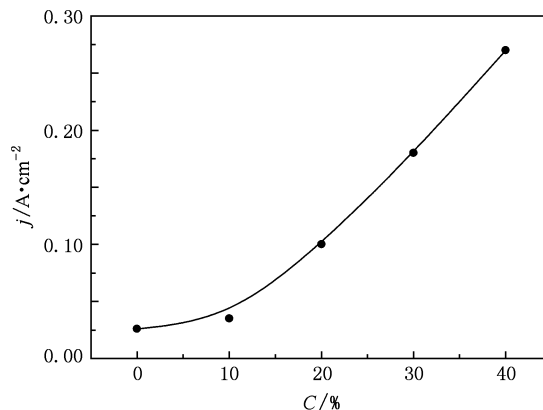


图 1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度对平均电流密度的影响

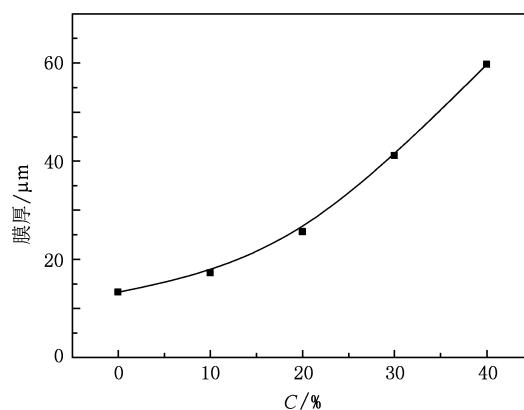


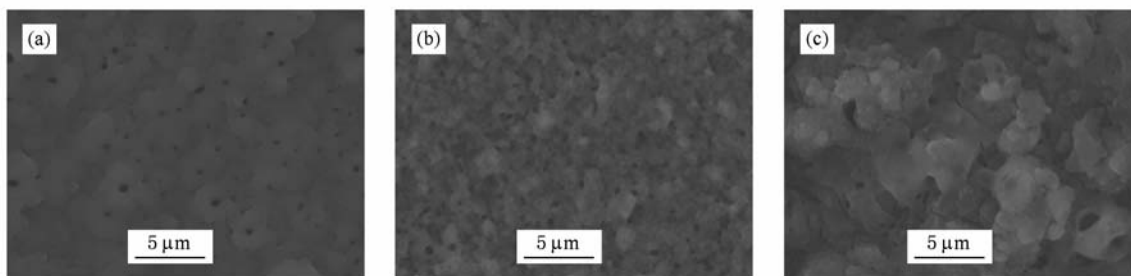
图 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度对膜厚的影响

膜过程中的平均电流密度相应增大(如图 1 所示), 导致放电能量增加, 从而使得成膜速率加快. 可见, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度导致平均电流密度的变化是其浓度影响成膜速率的直接原因.

3.2. 氧化膜的微观形貌

图 3 给出了不同 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度 C 制备的膜表面形貌的 SEM 照片.

从图 3 中可以看出, 膜表面布满了微孔, 它们是试样表面在 MAO 过程中产生火花放电时所形成的放电通道^[15]. 从图 3 还可以看出, 随着 C 的增加, 膜表面的微孔尺寸和粗糙度逐渐增加, 而微孔密度逐渐减小, 且微孔形状越来越不规则, 分布也越来越不均匀. 由前面给出的脉冲能量公式(1)可知, 当电压脉冲的幅度和宽度固定时, 单电压脉冲的能量取决于脉冲电流($\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度)的大小. 随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度的增加, 单电压脉冲的能量逐渐增强, 使得火花放电的持续时间和放电强度增加,

图3 不同 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度制备的膜表面形貌 (a) $C=0$, (b) $C=20\%$, (c) $C=40\%$

导致微弧放电瞬间产生的放电通道变大,从通道喷出的熔融氧化物更多,它们在放电通道口附近遇处理液急冷而迅速收缩凝固在通道口附近,从而使得膜表面微孔尺寸和粗糙度逐渐增加,微孔密度逐渐减小.

从图3还可以发现,当 $C=40\%$ 时,膜表面出现了微裂纹.这是由于当 $C=40\%$ 时,试样成膜过程中的平均电流密度较大,导致单电压脉冲产生的放电能量更高,从而使放电微区喷出的熔融氧化物更多,它们在遇处理液骤冷的过程中冷却收缩,易产生较大的内应力.该过程在膜层不同薄弱部位不断地反复进行,从而使膜层增厚,内应力逐渐增强,最终使得膜层中萌生裂纹.

3.3. 氧化膜的相组成

图4给出了不同 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度 C 制备试样的 XRD 谱.从图4中可以看出,当 $C \leq 10\%$ 时,膜层主要由锐钛矿相 TiO_2 组成;当 $C > 10\%$ 时,膜层中开始出现金红石相 TiO_2 的衍射峰并随着 C 的增加该衍射峰的强度逐渐增加,而锐钛矿相 TiO_2 的衍射峰强度逐渐减小;当 $C=40\%$ 时,膜层全部由金红石相 TiO_2 组成.

锐钛矿和金红石相同为 TiO_2 的同构异形体.由于锐钛矿相 TiO_2 向金红石相 TiO_2 转变时吉布斯自由能为负数,转变温度在 610°C 以上,而放电微区的瞬间温度已超过 2000°C [16],这时锐钛矿相 TiO_2 容易向金红石相 TiO_2 转变.而 $C \leq 10\%$ 制备的膜层较薄(如图2所示),这时 MAO 过程中放电通道中形成的熔融 TiO_2 在与处理液相遇时,其表层将迅速冷却并立即凝固,由于该过程作用的时间较短,熔融 TiO_2 来不及向金红石相转变,其凝固时将主要由亚稳相的锐钛矿 TiO_2 组成 [17];随着 C 的增加,MAO 过程中平均电流密度逐渐增大,单脉冲放电能量相

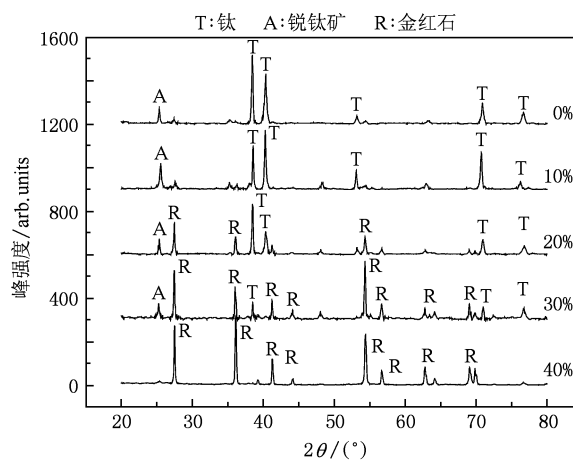


图4 制备试样的 XRD 谱

应增强,热析出增加,再由于 C 的增大导致处理液导热性逐渐降低,使得试样表面放电微区的瞬间温度迅速上升.与此同时,膜厚快速增加,由于 TiO_2 的导热率较低,它一方面使得膜层内部放电微区的温度更高,易使先形成的锐钛矿相 TiO_2 向金红石相 TiO_2 转变;另一方面,它将使放电微区产生的熔融 TiO_2 与处理液相遇并冷却凝固的时间延长,有利于熔融物直接向金红石相 TiO_2 转变.因此,随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度的提高,膜层中金红石相 TiO_2 的衍射峰逐渐增强,而锐钛矿相 TiO_2 的衍射峰强度逐渐减小并最终消失.

3.4. 氧化膜的电致变色特性

通过对不同 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度 C 制备试样的循环伏安特性测试结果表明, $C \leq 20\%$ 制备试样的膜层颜色变化不明显,随着 C 的进一步增加,制备试样的膜层颜色变化逐渐明显,并在 $C=40\%$ 时,其着色呈蓝色且色泽均匀.从图4可知, $C \leq 20\%$ 制备试样的膜层主要由锐钛矿和金红石相 TiO_2 组成,它

着色时颜色变化不明显,可能归因于其相结构相对复杂,且自身颜色较深之故;而 $C \geq 30\%$ 制备的膜层主要由金红石相 TiO_2 组成,其相结构单一,且自身颜色相对更浅,因此在外电压的驱动下着色时其蓝色显示更为明显.

有关 TiO_2 电致变色的机理曾出现过多种模型,但目前比较认可的 TiO_2 电致变色机理为双注入机理^[18,19]. 即体积较小的阳离子和电子在电场作用下共同注入 TiO_2 之中,同时电子还原 Ti^{4+} 产生 Ti^{3+} , 从而阳离子、电子、钛金属氧化物共同组成亚稳态的钛金属化合物. 在这种化合物中,两种不同价态的钛离子共存,其颜色变化来源于电子在两个不同价态钛离子之间发生的跃迁. 在本次实验过程中,体积较小的阳离子为 H^+ , 因此,上述现象可用如下电化学反应式表示:

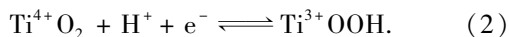


图 5 给出了 $C = 40\%$ 制备试样在 $\text{pH} = 2.0$ 的 HCl 溶液中循环扫描第 1 次和第 600 次时的伏安特性曲线. 从图 5 中可以看出,在循环伏安测试过程中阳极抽出峰显著,但没有出现明显的阴极注入峰. 从图 5 中曲线 b 还可以看出,经过 600 次循环伏安测试后阴极与阳极电流密度的峰值都略微减小,而阳极抽出峰位置也稍微左移,这可能是循环过程中膜层微量溶解所致. 对比曲线 a 与 b 可以发现其形状基本没有改变,这说明膜层经过 600 次着色与消色循环后,其电荷的注入和抽出情况仍然十分稳定,呈现出一个规律性的变化,表现出了较稳定的循环伏安特性和良好的致色、消色特性. 对经过 600 次着色与消色循环使用后试样的测试结果表明,膜层可保持稳定的状态且仍然与基体结合良好.

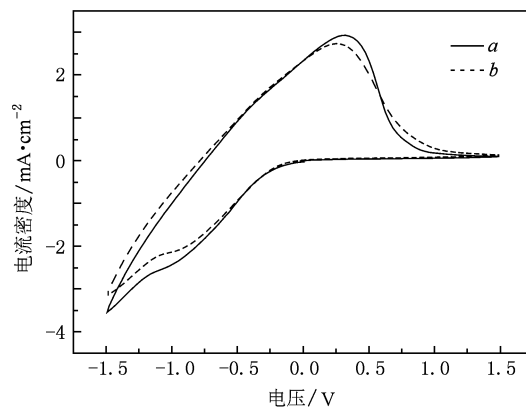


图 5 $C = 40\%$ 制备试样的循环伏安曲线 曲线 a 代表第 1 次, 曲线 b 代表第 600 次

4. 结 论

利用自制的多功能 MAO 电源,在保持电学参数和处理时间不变的情况下,对 TC4 钛合金表面进行了 MAO 处理,研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度对钛合金 MAO 膜的生长特性、微观结构、相结构及电致变色特性的影响. 通过实验得到如下结论: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶浓度 C 对膜层的特性影响较大. 随着 C 的增加,膜层的生长速率由慢到快逐渐增加,膜表面微孔尺寸和粗糙度逐渐增大,而微孔密度逐渐减小,并在 $C = 40\%$ 时膜表面出现微裂纹;膜层中金红石相 TiO_2 的含量随 C 的增加逐渐增加,而锐钛矿相 TiO_2 的含量逐渐减小,并在 $C = 40\%$ 时,膜层全由金红石相 TiO_2 组成;在 $\text{pH} = 2.0$ 的 HCl 溶液中的循环伏安测试结果表明,利用 MAO 技术可以在 TC4 钛合金表面获得可逆性较好且性能稳定的 TiO_2 电致变色薄膜.

- [1] Wang J B, Wu H H, Jin Z S, Tang Y G, Chang H 2006 *J. Inorg. Mater.* **03** 0732 (in Chinese) [汪剑波、吴汉华、金曾孙、唐元广、常 鸿 2006 无机材料学报 **03** 0732]
- [2] Jin F A, Chu P K, Wang K, Zhao J, Huang A P, Tong H H 2008 *Mat. Sci. Eng. A* **476** 78
- [3] Wang Y M, Jiang B L, Lei T Q, Guo L X 2004 *Mater. Lett.* **58** 1907
- [4] Li Q J, Wu H H, Wang J B, Gu G R, Jin Z S 2006 *J. Inorg. Mater.* **02** 0488 (in Chinese) [李全军、吴汉华、汪剑波、顾广瑞、金曾孙 2006 无机材料学报 **02** 0488]
- [5] Wang Y M, Jia D C, Guo L X, Lei T Q, Jiang B L 2005 *Mater. Chem. Phys.* **90** 128
- [6] Li X J, Cheng G A, Xue W B, Zheng R T, Cheng Y J 2008 *Mater. Chem. Phys.* **107** 148
- [7] Tang Y G, Wu H H, Chang H, Chen G Y, Sang Y, Bai Y Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4840 (in Chinese) [唐元广、吴汉华、常 鸿、陈根余、桑 勇、白亦真 2009 物理学报 **58** 4840]
- [8] Wei D Q, Zhou Y, Wang Y M, Jia D C 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 5045
- [9] Shi X L, Wang Q L, Wang F S, Ge S R 2009 *Mining Science and Technology* **19** 0220
- [10] Xu Y J, Yao Z P, Jia F Z, Wang Y L, Jiang Z H, Bu H T 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** 698

- [11] Sun X T, Jiang Z H, Xin S G, Yao Z P 2005 *Thin Solid Films* **471** 194
Phys. Sin. **59** 1952 (in Chinese) [陈根余、吴汉华、李乐、常鸿、唐元广 2010 物理学报 **59** 1952]
- [12] Wang Y M, Lei T Q, Jiang B L, Guo L X 2004 *Appl. Surf. Sci.* **233** 258
 [16] Sundararajan G, Rama Krishna L 2003 *Surf. Coat. Technol.* **167** 269
- [13] Wang J B, Wu H H, Li Q J, Li Z K, Gu G R, Lu X Y, Zheng W T, Jin Z S 2005 *Chin. Phys.* **14** 2598
 [17] Wang Y M, Jiang B L, Lei T Q 2004 *Mater. Lett.* **58** 1907
- [14] Zhang R H, Shan D Y, Chen R S, Han E H 2007 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **10** 1577 (in Chinese) [张荣发、单大勇、陈荣石、韩恩厚 2007 中国有色金属学报 **10** 1577]
 [18] Ghicov A, Tsuchiya H, Hahn R, Macak J M, Munoz A G, Schmuki P 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 530
- [15] Chen G Y, Wu H H, Li Y, Chang H, Tang Y G 2010 *Acta*
 [19] Verma A, Basu A, Bakhshi A K, Agnihotry S A 2005 *Solid State Ionics* **176** 2285

Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol concentration on characteristics of microarc oxidation coatings of titanium alloy*

Yu Song-Nan Wu Han-Hua[†] Chen Gen-Yu Yuan Xin Li Yue

(College of Physics, Jilin University, Changchun 130021, China)

(Received 9 February 2010; revised manuscript received 5 May 2010)

Abstract

The effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol on the growth characteristics, microstructure, phase structure and electrochromic properties of the coating fabricated on titanium alloy substrates were investigated by means of changing the $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol concentration. The results show that the rate of growth of coating thickness gradually increased from slow to fast with the increasing concentration of $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol and the roughness and size of micropore on the coating surface gradually increased, while its pore density was reduced. The coating was composed of anatase TiO_2 when the volume fraction $C \leq 10\%$. The rutile TiO_2 began to emerge at $C > 10\%$, and its relative content gradually increased with the increase of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol concentration. When $C = 40\%$, the obtained coating was composed of rutile TiO_2 . The cyclic voltammetry tests in pH 2.0 HCl solution showed that the color of the sample fabricated at $C \leq 20\%$ did not change significantly, with the increase of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol concentration, the color change of the sample became clear. When $C = 40\%$, the obtained sample showed good stability and reversibility between blue coloration and bleaching cycles in pH 2.0 HCl solution.

Keywords: microarc oxidation, oxidation coating, microstructure, electrochromic

PACS: 81.10. Aj, 81.10. Jt, 81.65. Kn, 81.65. Mq

* Project supported by the National Found for Fostering Talents of Basic Science of China (Grant No. J0730311).

[†] Corresponding author. E-mail: wuhanhua@yahoo.cn