



## 预氧化对于HDH钛粉钝化性能的影响

辛富生, 陶麒麟, 田汉清, 陈刚, 秦明礼, 曲选辉

(北京科技大学 新材料技术研究院 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

**摘要:** 在100~600 °C温度区间对氢化脱氢(HDH)钛粉进行预氧化处理, 研究钛粉表面状态对其钝化性能的影响规律及内在机理。利用SEM、XRD、HRTEM、XPS等对HDH钛粉显微形貌、相组成、杂质含量、表面氧化膜状态等特性进行表征与分析。结果表明: HDH钛粉中的氧含量随着预氧化温度的提高而增加, 但预氧化处理后的HDH钛粉抗环境氧化(钝化)性能得到明显改善; 经100 °C、400 °C预氧化处理钛粉及未经处理的钛粉在干燥空气中储存60 d, 钛粉增氧率分别为24%、13%和50%, 即预氧化钛粉的钝化效果比未经预氧化处理的粉末更好。这是因为预氧化处理的钛粉表面形成了更为致密且稳定的TiO<sub>2</sub>薄膜, 能有效降低氧原子向基体内的扩散系数, 从而延缓粉末氧化速率。然而, 当预氧化温度高于500 °C时, 由于氧化膜中TiO<sub>2</sub>含量相对减少, 导致氧化膜的热稳定性下降, 其钝化性能反而降低。

**关键词:** 钛; 钛合金; 粉末; 钝化; 氧化; 氧化膜

文章编号: 1004-0609(2022)-04-0940-11

中图分类号: TF122

文献标志码: A

**引文格式:** 辛富生, 陶麒麟, 田汉清, 等. 预氧化对于HDH钛粉钝化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 940-950. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40129

XIN Fu-sheng, TAO Qi-ying, TIAN Han-qing, et al. Effect of pre-oxidation on passivation performance of HDH Ti powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 940 - 950. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40129

钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀性强、生物相容性好等特点, 已广泛应用于航空航天、石油化工、生物医药、舰船等高端领域<sup>[1-3]</sup>。近年来, 以粉末冶金和增材制造等技术为代表的粉末近净成形工艺, 可实现低成本复杂形状钛产品的制造, 具有广阔的市场前景<sup>[4-5]</sup>。粉末近净成形工艺是以金属粉末为原料, 粉末特性如杂质含量、粉末形貌、粒度等将直接决定钛制件的性能和质量。然而, 由于钛粉的高活性及其高比表面积, 即便短时间暴露微氧环境中, 钛粉也极易发生氧化反应, 并在表面形成一定厚度的氧化膜, 其组分包括不同成分的钛氧化物。钛粉表面的氧化膜能起到钝化的作用, 即能

隔绝钛基体与环境气氛接触, 防止钛粉进一步被氧化。可见, 表面氧化膜在很大程度上保证了钛粉的品质, 对其运输、存储和使用起到关键作用。钛粉表面氧化膜的稳定性, 主要取决于钛氧化物的热力学稳定性和氧化膜的致密程度<sup>[6-8]</sup>。目前, 国内外对于钛及钛合金的氧化研究主要集中在块体材料<sup>[9-11]</sup>, 而对于粉末态材料的研究鲜见报道。HRYHA等<sup>[12]</sup>对雾化生产的球形纯钛粉、NiTi粉、Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V粉末在空气中的氧化行为进行对比研究。结果表明, 三种粉末表面均被纳米尺度钛氧化物包覆, 当粉末暴露在空气环境时, NiTi和Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V粉末的表面氧化膜厚度均增加约10%, 纯钛粉末的表

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51971036); 山东省重点研发计划资助项目(2019JZZY010327)

收稿日期: 2021-04-02; 修订日期: 2021-07-21

通信作者: 陈刚, 副研究员, 博士; 电话: 010-82377286; E-mail: gche098@ustb.edu.cn

面氧化膜厚度则增加了约30%, 但其稳定性表现更好, 储存2年后氧化膜的厚度仅增加了3%~4%。最近, DING等<sup>[13]</sup>采用透射电镜结合三维原子探针的表征手段, 对不同温度流化改性后的氢化脱氢(HDH)钛粉氧化行为进行了研究。分析表明, HDH钛粉的氧化膜厚度和氧含量随着流化温度的升高而增加, 而且氧原子浓度从氧化物界面向钛基体逐渐降低。

相比于球形钛粉, HDH钛粉价格较低廉, 近年来在注射成形和增材制造领域受到重点关注, 但其形貌不规则、比表面积大, 暴露于空气中更易氧化, 以致于钛粉氧含量不易制控。因此, 本文作者以HDH钛粉为原料, 针对原始粉末钝化性能较低的问题, 在不同温度下对其进行预氧化处理, 分析预处理工艺对于钛粉表面氧化膜物相组成、分布及含量的影响规律, 阐明预氧化处理温度、氧化膜组成与钝化性能之间的关系, 旨在提高钛粉氧化膜热力学稳定性和致密程度, 优化钛粉表面的钛氧化物组成、分布及含量, 为HDH钛粉的生产、存储、运输和使用提供理论指导。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

图1所示为不同温度预氧化后的粉末形貌。由图1(a)可知, 本实验选用不规则形貌HDH钛粉为原料, 粉末粒度为1~45  $\mu\text{m}$ , 初始氧含量为0.12% (质量分数)。采用SK-G06123K-R型旋转管式炉对粉末进行预氧化实验, 具体步骤为: 称取100 g钛粉放置于石英炉管中, 并持续通入氩氧混合气(90%氩气+10%氧气(体积分数), 流量1 L/min); 以5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 分别升至100  $^{\circ}\text{C}$ 、200  $^{\circ}\text{C}$ 、300  $^{\circ}\text{C}$ 、400  $^{\circ}\text{C}$ 、500  $^{\circ}\text{C}$ 和600  $^{\circ}\text{C}$ 进行预氧化处理, 保温10 min后进行炉冷。为确保钛粉的均匀预氧化, 管式炉在整个过程中匀速旋转。随后, 将不同温度预氧化处理后的HDH钛粉储存在干燥的空气中(相对湿度为23%), 并分别选取储存不同时间(0、7、15、30、60 d)的钛粉进行表面氧化膜表征和分析。

### 1.2 测试及表征

采用Regulus8100冷场发射扫描电子显微镜

(SEM)观察粉末显微形貌; 使用JEM 2000FS型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对粉末表面氧化膜进行表征, 通过FEI Helios 600i型聚焦离子束制备粉末的HRTEM样品, 选取粒径约为40  $\mu\text{m}$ 的原始粉末和400  $^{\circ}\text{C}$ 预氧化处理后的粉末, 分别对其进行表面物理沉积铂(Pt)层和切片, 随后进一步减薄以表征其氧化膜; 使用Rigaku D/max X射线衍射仪(XRD)分析钛粉的相组成, 工作电压和工作电流分别为40 kV和20 mA, 扫描速度为5 ( $^{\circ}$ )/min, 扫描范围为10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ , 步长为0.02 $^{\circ}$ ; 采用LECO TCH600氧氮氢气体分析仪测定钛粉氧含量, 重复测量3次取平均值。

采用AXISULTRADLD型X射线光电子能谱仪(XPS)对钛粉表面化学状态进行分析, 其探测深度可达粉末表面5~10 nm, 以Al  $K_{\alpha}$ 靶为X射线源, 功率为150 W, 角度为45 $^{\circ}$ , 能谱扫描范围为0~1200 eV, 全谱扫描间距为1 eV, 高分辨窄谱扫描间距为0.1 eV。所有结合能峰通过C 1s的标准峰(284.8 eV)对谱线进行校准。数据处理使用XPSPEAK 4.1软件, 根据Shirley方程扣除背景, 采用Lorentzian-Gaussian峰形对XPS数据进行分峰拟合处理, 计算氧化膜中各种价态氧化物所占的比例。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉末显微形貌分析

图1所示为HDH钛粉预氧化处理前后的显微形貌。由图1可见, 经过不同温度预氧化处理后, 钛粉表面的不规则形貌状态并未发生明显变化; 然而, 当温度升高到500  $^{\circ}\text{C}$ 或600  $^{\circ}\text{C}$ 时, 部分粉末出现冶金结合和团聚现象, 即粒度低于5  $\mu\text{m}$ 的超细粉末颗粒黏附于大颗粒粉末表面。这主要是由于在高温下粉末颗粒表面能降低, 导致原子扩散加速, 造成颗粒表面间的冶金结合, 而且温度越高, 粉末团聚越明显。

图2所示为原始钛粉和经400  $^{\circ}\text{C}$ 预氧化处理HDH钛粉的表面氧化膜与钛基体之间界面的HRTEM像。由图2可以看出, 原始钛粉在室温下自然氧化形成的氧化膜厚度约为6.3 nm(见图2(a)); 然而, 经400  $^{\circ}\text{C}$ 预氧化处理后, 钛粉表面氧化膜厚度增至14.6 nm(见图2(b))。这是因为随着预氧化处

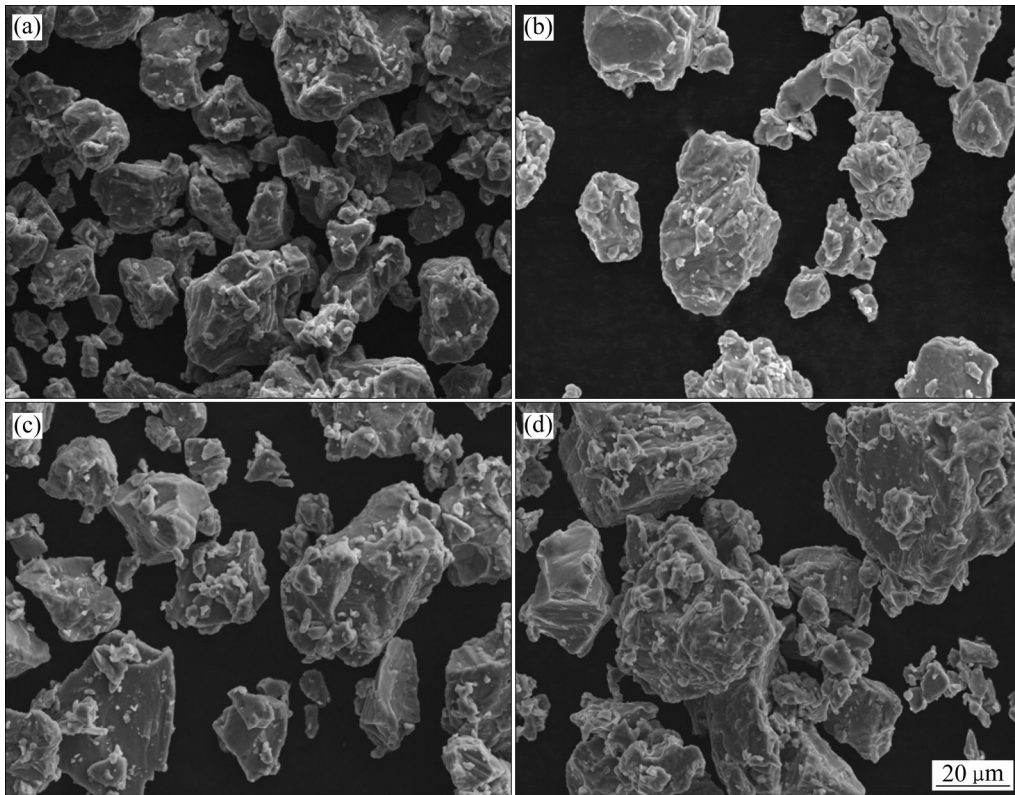


图1 不同温度预氧化后的钛粉形貌

Fig. 1 Morphologies of Ti powders after pre-oxidation at different temperatures: (a) Raw; (b) 100 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C

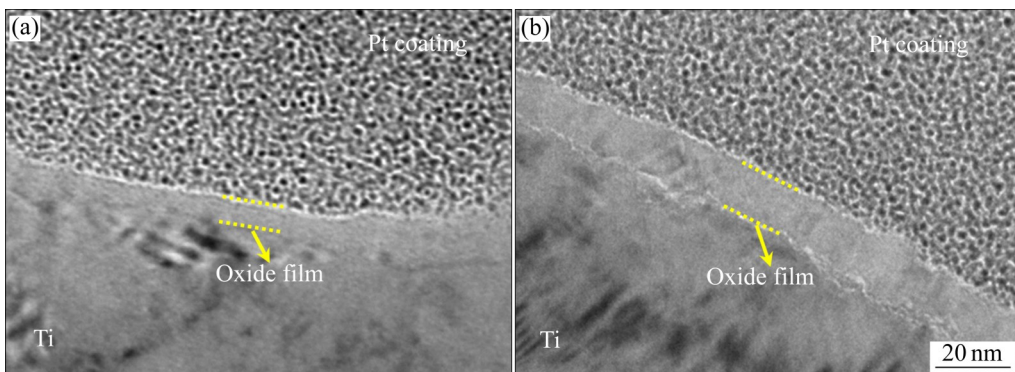


图2 钛粉表面氧化膜的HRTEM像

Fig. 2 HRTEM images of oxide film on Ti powders: (a) Raw; (b) After pre-oxidation at 400 °C

理温度的升高, 氧原子会从氧化膜外表面逐渐扩散至氧化膜内部, 随后再扩散至钛基体, 导致氧化膜厚度逐渐增大, 这与后续章节中钛粉氧含量的变化趋势相一致。

## 2.2 粉末物相分析

图3(a)所示为不同温度预氧化处理后HDH钛粉的XRD谱。由图3(a)可知, 与原始钛粉相比, 预

氧化处理并未改变钛粉的物相组成, 均为单质 $\alpha$ -Ti相, 并未探测到钛氧化物。由 $\alpha$ -Ti(0002)晶面的衍射峰放大图可知(见图3(b)), 钛粉经500 °C和600 °C预氧化处理后的(0002)晶面衍射峰向低角度方向偏移。这是由于高温下氧原子扩散速率加快, 氧原子由表面氧化物向基体内部扩散, 固溶到钛基体占据间隙位置, 导致晶格畸变, 以及晶面间距增大, 从而导致衍射角变小<sup>[14]</sup>。

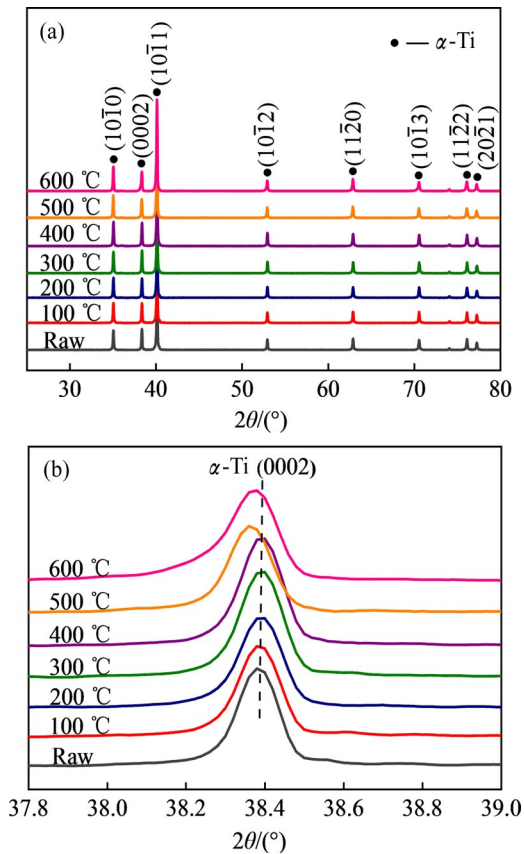


图3 不同温度预氧化后Ti粉的XRD谱  
 Fig. 3 XRD patterns of Ti powders after pre-oxidation at different temperatures: (a)  $2\theta=25^{\circ}-80^{\circ}$ ; (b)  $2\theta=37.8^{\circ}-39.0^{\circ}$

### 2.3 粉末氧含量分析

钛粉氧含量是影响粉末冶金钛制品质量和性能的重要因素之一。氧可以作为一种有效且廉价的固溶强化元素来提高强度。然而,氧原子固溶强化的同时,往往伴随着延展性的明显降低<sup>[15]</sup>。研究表明,粉末钛制品中的氧含量临界值约为0.33%,超过这一临界值将导致显著脆化<sup>[16]</sup>。因此,需要尽量避免HDH钛粉在生产、存储、运输和使用过程中潜在的氧化风险,以确保粉末及其制品的品质。

图4所示为预氧化处理前后的HDH钛粉氧含量。由图4可看出,经100 °C和200 °C预氧化处理,钛粉氧含量分别为0.15%和0.16%,与初始粉末相比,氧含量略有增加。随着预处理温度的提高,钛粉氧含量呈明显增加趋势。当预处理温度持续提高至500 °C或600 °C(400 °C以上)时,钛粉氧含量急剧上升至0.25%和0.29%,不利于钛粉成形制品的性能与应用。粉末氧含量上升的主要原因可通过氧原子扩散动力学来解释,描述扩散系数( $D$ )与温度( $T$ )关系的Arrhenius方程如式(1)所示:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中:  $D_0$ 为扩散常数,  $m^2/s$ ;  $Q$ 为扩散激活能,  $kJ/mol$ ;  $R$ 为摩尔气体常数,  $8.314 J/(mol \cdot K)$ 。根据式(1)和表1相应的扩散热力学参数计算所得氧原子在不同温度下的扩散系数如图5所示。由图5可见,温度提高致使氧原子扩散系数快速上升,氧化反应和氧原子迁移速率加快,导致粉末中氧含量增加。

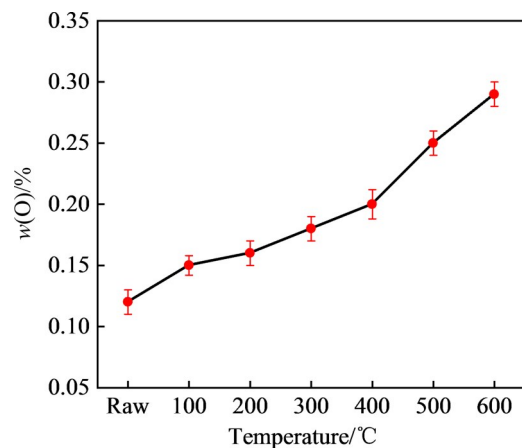


图4 预氧化处理前后钛粉的氧含量  
 Fig. 4 Oxygen content of Ti powders before and after pre-oxidation treatment

表1 氧原子在 $\alpha$ -Ti和 $TiO_2$ 中的扩散热力学参数<sup>[17-18]</sup>

Table 1 Diffusion thermodynamic parameters of oxygen atom in  $\alpha$ -Ti and  $TiO_2$

Phase	$D_0/(m^2 \cdot s^{-1})$	$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$
$\alpha$ -Ti	$1.0 \times 10^{-4}$	203
$TiO_2$	$1.7 \times 10^{-6}$	276

基于以上数据,本研究将原始钛粉和500 °C以下(100~400 °C)预氧化处理的HDH钛粉(氧含量 $\leq 0.20\%$ ,质量分数),置于干燥空气环境中,分析钛粉氧含量与在空气中储存时间之间的关系。图6(a)所示为钛粉氧含量随时间变化的趋势图,依据该数据,利用式(2)计算出储存不同时间后钛粉的增氧率(见图6(b)):

$$\Delta W = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\Delta W$ 为增氧率;  $m_0$ 为钛粉放置前的初始氧含量(即放置0 d);  $m_t$ 为钛粉储存不同时间后的氧含量。由图6可以看出,原始粉末氧含量随存储时间的延长而迅速增加,在暴露于空气环境中60 d后,

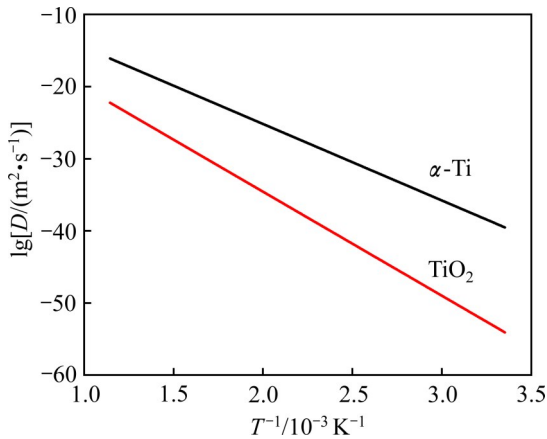


图5 氧原子分别在 $\alpha$ -Ti和 $\text{TiO}_2$ 中的扩散系数 Arrhenius 图  
Fig. 5 Arrhenius plots for diffusion coefficients of oxygen diffusion in  $\alpha$ -Ti and  $\text{TiO}_2$ , respectively

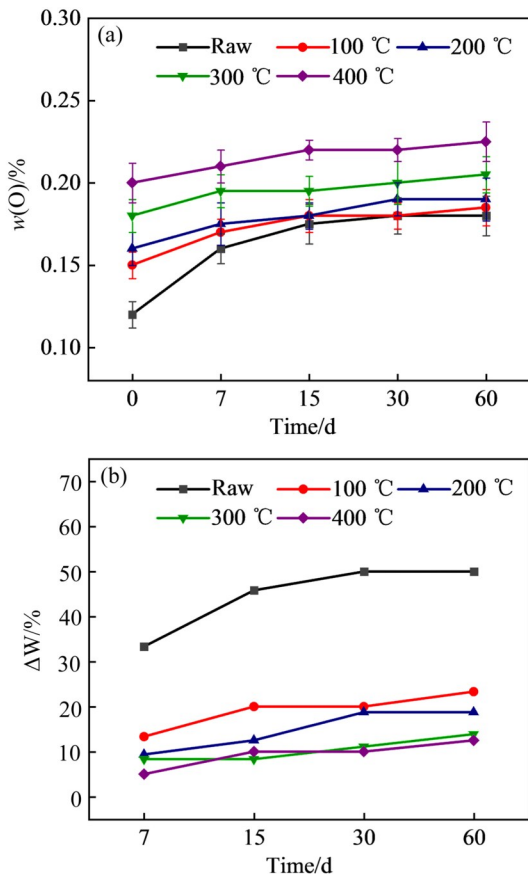


图6 储存时间对钛粉氧含量的影响  
Fig. 6 Effect of storage time on oxygen content of Ti powders: (a) Oxygen content as function of time; (b) Oxidation rate

粉末氧含量增加至 0.18%，比初始状态增加了 50%，抗氧化性能较差；而经过预氧化处理后，HDH 钛粉的抗氧化性能则得到明显改善，粉末氧含量变化曲线较为平缓。这是因为与原始钛粉相

比，预氧化处理后的钛粉表面氧化膜厚度明显增加（见图 2(b)），而氧原子在  $\text{TiO}_2$  中的扩散系数显著低于其在钛基体中的扩散系数（见图 5），其表面较厚的氧化膜有效阻止氧的进一步渗入，延缓粉末氧化进程。并且，预氧化处理温度越高，表面氧化膜越稳定，增氧率越低，100 °C 预氧化钛粉的氧含量增加了 24%，而 400 °C 预氧化钛粉的氧含量只增加了 13%。

## 2.4 粉末表面状态分析

粉末表面氧化膜的成分和分布对其自身的钝化性能有着重要的影响。经预氧化处理的 HDH 钛粉 XPS 全谱扫描结果如图 7(a) 所示。经不同温度热处理后，钛粉 XPS 全谱变化不大，其表面主要含有钛、氧、碳三种元素，其中碳元素主要来自于粉末表面有机物污染。

图 7(b) 所示为 Ti 2p 高分辨窄谱图。由于电子的自旋-轨道耦合使 Ti 2p 分解为两个能级，即 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub>，其峰形与标准  $\text{TiO}_2$  峰基本一致。由图 7(b) 可见，在 458.5 eV 和 464.2 eV 存在明显的  $\text{TiO}_2$  2p<sub>3/2</sub> 和  $\text{TiO}_2$  2p<sub>1/2</sub> 峰，为典型的双峰结构，表明经不同温度预氧化处理后 HDH 钛粉表面上形成的主要是  $\text{TiO}_2$ ，这与文献中报道的结果相一致<sup>[19-20]</sup>。然而，经不同温度预氧化处理后，各种钛粉在低结合能端存在显著差异。主要表现如下：原始粉末在 453.5 eV 处存在一个小峰，这与金属钛的特征峰 Ti 2p<sub>3/2</sub> (453.9±0.1 eV) 相似，表明原始钛粉表面钛元素发生部分氧化，同时存在单质钛和  $\text{TiO}_2$ 。随着预氧化温度的提高，可以看到单质钛特征峰逐渐减弱，说明粉末表面氧化程度增加。当预氧化温度达到 300 °C 时，表面单质钛峰基本消失，此时钛粉表面至 5 nm 处已基本发生氧化，不存在单质钛。持续升高温度至 500 °C 以上时，在  $\text{TiO}_2$  2p<sub>3/2</sub> 峰 (458.5 eV) 和单质 Ti 2p<sub>3/2</sub> 峰 (453.5 eV) 之间出现小强度峰，主要为钛的低价氧化物峰位，如  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、TiO 等，但低价钛氧化物的热稳定性较  $\text{TiO}_2$  低<sup>[8]</sup>。在加热条件下，钛的氧化过程如下：氧原子与钛原子发生反应在粉末表面生成钛氧化物膜，并且氧原子通过氧化膜向金属基体内的扩散；随着温度的提高，氧原子扩散系数呈指数增长，钛粉氧化反应速率提高，氧的扩散区向钛基体内部逐渐延伸，导致氧化膜厚度不断增加。此外，相关研究表明<sup>[21-22]</sup>，高温下钛氧

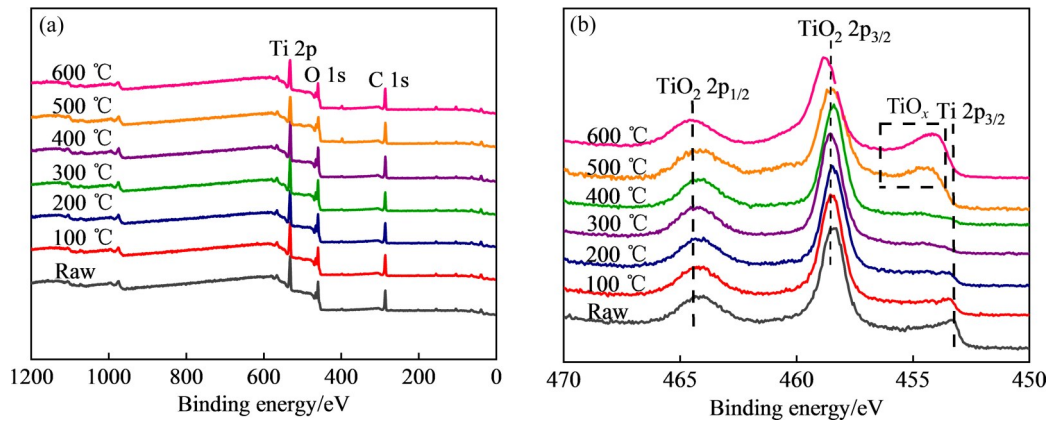


图 7 不同温度预氧化后钛粉表面 XPS 谱图

**Fig. 7** XPS spectra of Ti powders after pre-oxidation at different temperatures: (a) Survey spectra; (b) High resolution spectra of Ti 2p region

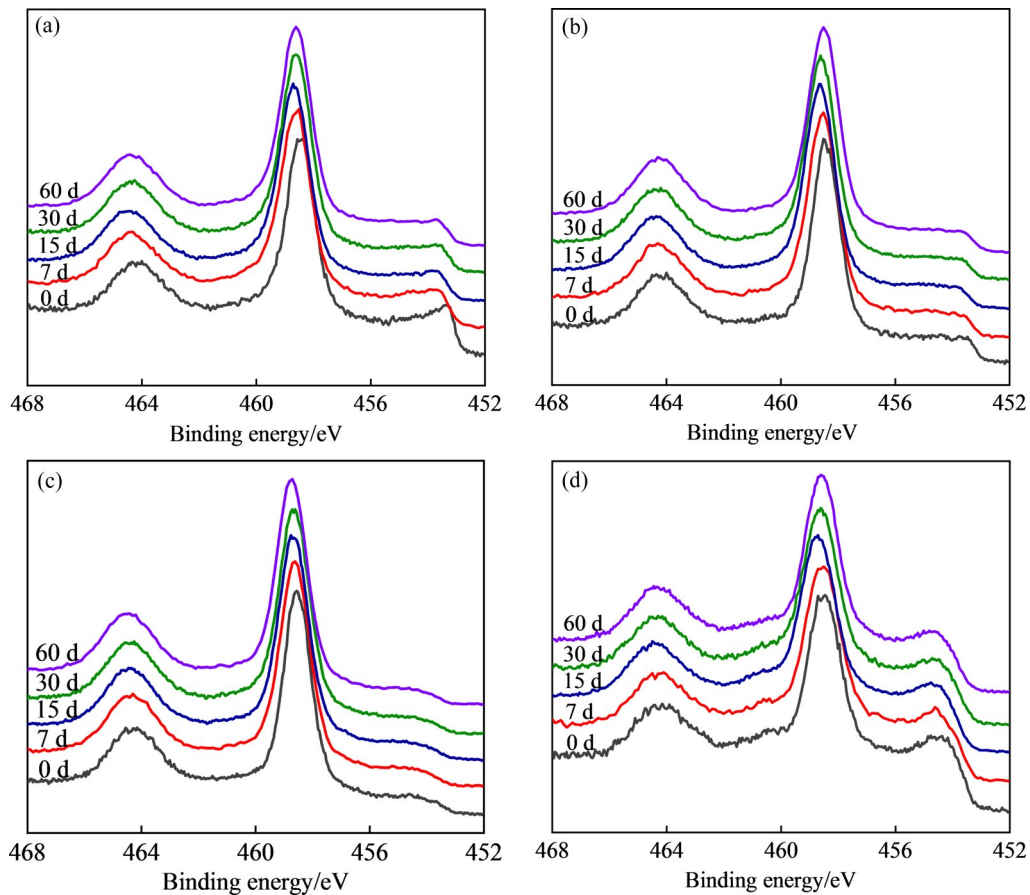


图 8 在干燥的空气中储存不同时间后钛粉表面 Ti 2p 的 XPS 高分辨谱图

**Fig. 8** XPS high-resolution spectra of Ti 2p on surface of Ti powders after storage in dry air for different times: (a) Raw; (b) After pre-oxidation at 200 °C; (c) After pre-oxidation at 400 °C; (d) After pre-oxidation at 500 °C

化膜热力学不稳定, 表面  $\text{TiO}_2$  中的氧原子不断向基体内部扩散 促使  $\text{TiO}_2$  发生分解生成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}$  等低价氧化物, 降低了表面氧化膜致密度, 加速了粉末氧化速度, 使粉末快速增氧。因此, 在本研究中, 旨在获得热力学稳定的钛粉氧化膜, 对于钛粉

预氧化处理的温度应严格控制在 400 °C 以内。

预氧化的 HDH 钛粉在干燥空气中放置不同时间后进行 Ti 2p 高分辨扫描, 结果如图 8 所示。对于未经处理的原始粉末(见图 8(a)), 主要特征峰位置并没有发生明显变化, 只是单质钛峰存在改变迹

象。由于原始粉末表面可能存在新鲜的钛基体，一旦暴露在空气中则会迅速氧化生成氧化物，导致随放置时间的增加，单质钛峰快速减弱并向结合能变大方向移动，可见HDH钛粉表面自然形成的氧化膜还不够稳定。而对于经过预氧化处理后的HDH钛粉(见图8(b)、(c)、(d))，放置不同时间后，粉末表面Ti 2p窄谱与处理前(放置0 d)一致，表明其表面氧化膜状态并未发生改变。这些结果也与上述氧含量测试结果(见图6)相吻合。

为进一步研究HDH钛粉表面氧化膜与钝化性

能的关系，对预氧化处理并储存不同时间后获得的Ti 2p窄谱进行分峰拟合处理，根据各峰值相对面积的大小，确定氧化膜中物相及其相应的定量组成。对于未经处理的原始HDH钛粉和经过100 °C、200 °C预氧化后的钛粉，可将其分为四组双峰结构(见图9)，其Ti 2p<sub>3/2</sub>峰结合能位置位于(453.6±0.1)、(454.7±0.1)、(457.0±0.1)和(458.5±0.1) eV。根据钛的化合价和已发表的结合能数据<sup>[23-24]</sup>，分别对应单质Ti<sup>0</sup>和氧化态的Ti<sup>2+</sup>、Ti<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>。而对于在300 °C、400 °C、500 °C预氧化处理后的钛粉，分

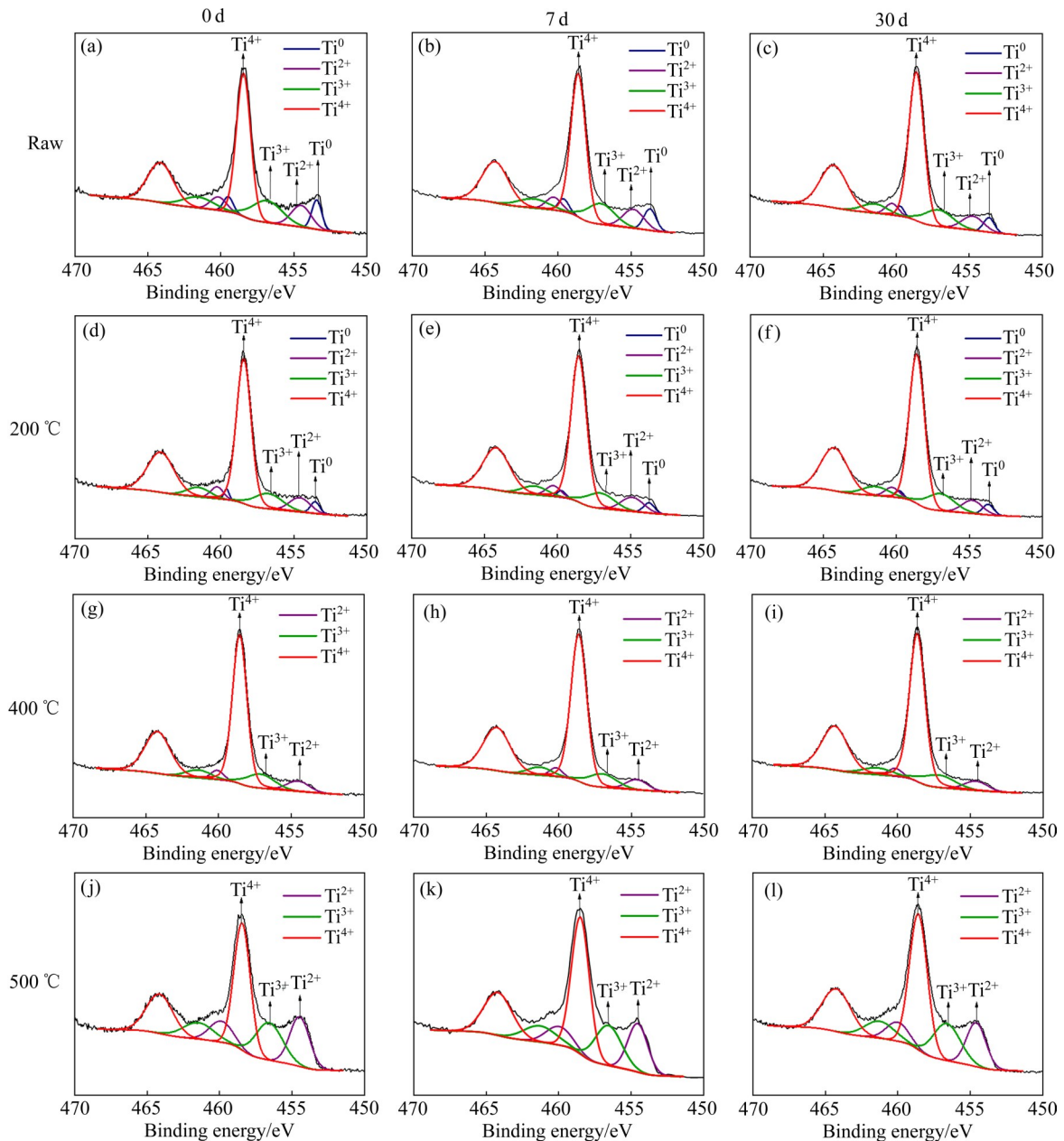


图9 预氧化处理钛粉表面Ti 2p谱图分峰拟合

Fig. 9 Peak fitting of Ti 2p spectra on surface of Ti powders after pre-oxidation treatment: (a), (b), (c) Raw; (d), (e), (f) After pre-oxidation at 200 °C; (g), (h), (i) After pre-oxidation at 400 °C; (j), (k), (l) After pre-oxidation at 500 °C

峰拟合结果表明, 仅存在氧化态的  $Ti^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ , 并无单质钛, 氧化膜完全由钛氧化物组成(在 XPS 探测深度范围内)。不同温度预氧化钛粉表面氧化膜的成分计算结果显示(见图(10)), 原始钛粉氧化膜的  $TiO_2(Ti^{4+})$  含量(摩尔分数)为 60.0%, 同时存在一定量的低价氧化物( $Ti_2O_3$ 、 $TiO$ )和单质钛。随着预氧化温度升高, 钛粉表面氧化膜中  $TiO_2$  含量逐渐增加, 低价氧化物和单质钛含量随之降低; 200 °C 预氧化处理时的钛粉氧化膜内  $TiO_2$  含量(摩尔分数)为 72%, 400 °C 预氧化处理时则达到了 79%。然而, 在 500 °C 及 600 °C 预氧化处理后, 由于高温下氧化膜的分解导致  $TiO_2$  含量(摩尔分数)减少至 51% 和 53%, 同时  $Ti_2O_3$  和  $TiO$  含量相应增加。综上所述, HDH 钛粉在低于 400 °C 的预氧化处理中, 随着温度的提高, 氧元素不断向基体扩散, 表面钛元素价态逐渐从  $Ti^0$  演变到  $Ti^{2+}$ , 再从  $Ti^{2+}$  演变到  $Ti^{3+}$ , 最终形成稳定的  $Ti^{4+}$  氧化物。关于氧化膜内各价态沿深度方向分布, 最近 YANG 等<sup>[25]</sup>通过  $Ar^+$  刻蚀分析表明, 钛粉表面氧化膜从外到内组成依次为  $TiO_2/Ti_2O_3/TiO/Ti$ , 愈靠近钛基体, 钛氧摩

尔比越高。因此, 基于上述原理, 对 HDH 钛粉进行预氧化处理可改变钛粉表面氧化膜的状态, 使原来钛粉表面的单质钛和低价氧化物转化成为热力学更稳定的  $TiO_2$ , 且预氧化温度越高,  $TiO_2$  层越厚越致密, 从而延缓氧原子在表面  $TiO_2$  膜中的扩散速率(见图(5)), 提高了氧化驱动力。

图 11 所示为 HDH 钛粉表面氧化膜成分与储存

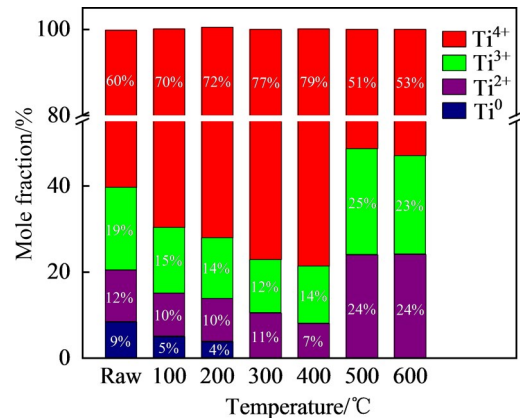


图 10 不同温度预氧化钛粉表面氧化膜成分

Fig. 10 Compositions of oxide film on surface of Ti powders after pre-oxidation at different temperatures

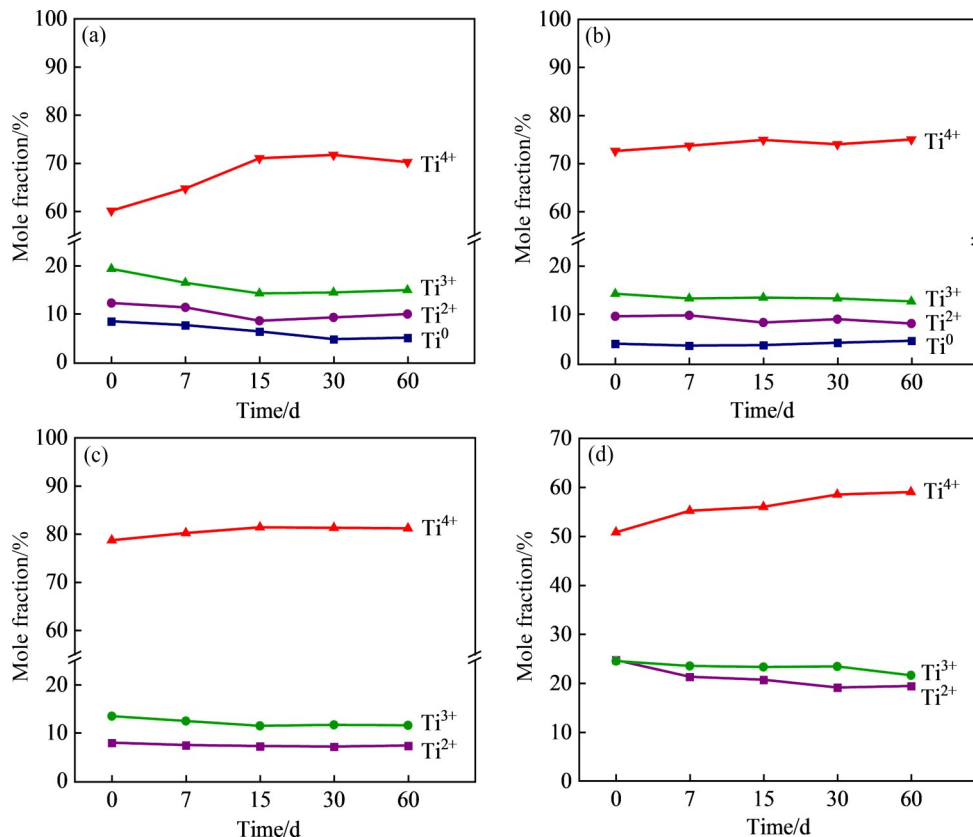


图 11 储存时间对钛粉表面氧化膜成分的影响规律

Fig. 11 Effect of storage time on composition of oxide film on Ti powders: (a) Raw; (b) After pre-oxidation at 200 °C; (c) After pre-oxidation at 400 °C; (d) After pre-oxidation at 500 °C

时间的关系曲线。对于未经预氧化处理的原始钛粉,其氧化膜中 $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}^{4+}$ )含量(摩尔分数)在0~15 d内迅速增加至70%,15 d以后氧化膜内各价态钛氧化物含量趋于稳定。而经200、400 °C预氧化处理后(见图11(b)、(c)),钛粉表面已形成致密 $\text{TiO}_2$ 氧化膜,显著提高了氧原子的扩散激活能,有效阻碍了氧原子向钛基体内的扩散,延缓了粉末的氧化速率,使得氧化膜内各价态钛氧化物含量随储存时间延长无明显变化。对于在500 °C以上处理后的钛粉(见图11(d)),表面不稳定的低价氧化物( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}$ )含量随储存时间的延长逐渐减少, $\text{TiO}_2$ 含量则明显增加:储存60 d后 $\text{TiO}_2$ 含量(摩尔分数)由最初的51%增加至59%,表明粉末在处理后的低价氧化物发生了进一步氧化。因此,本研究通过对不同温度预氧化的HDH钛粉氧含量测定和表面氧化膜的分析可知,低于400 °C的预氧化可显著提高粉末的钝化性能,且温度越高钝化性能越好;但预氧化温度过高(500 °C以上)时反而会使氧化膜的致密性下降和粉末的含氧量急剧上升,因此推荐在400 °C以内进行预氧化处理,此时钛粉的氧含量和增氧率均较低,适合工业生产使用。

### 3 结论

1) 对HDH钛粉在100~600 °C温度范围内进行预氧化处理,粉末氧含量随预氧化温度的提高而增加。

2) 预氧化处理后HDH钛粉钝化性能得到明显改善,原始钛粉在干燥空气中储存60 d后,增氧率约为50%,而经100 °C、400 °C预氧化处理后的钛粉增氧率分别为24%和13%。粉末抗氧化或钝化性能提升主要归因于其表面生成了热稳定性高且致密的高价态氧化膜,能有效降低氧原子向基体内部的扩散系数,延缓粉末氧化进度。

3) 当预氧化温度高于500 °C时,氧化膜中 $\text{TiO}_2$ 分解导致氧化膜的热稳定性和致密度下降,反而导致其钝化性能降低。

4) 400 °C以下预氧化处理的钛粉表现出较好的钝化性能,有助于工业生产过程中的钛粉运输、存储和使用。

### REFERENCES

- [1] 郭鲤,何伟霞,周鹏,等.我国钛及钛合金产品的研究现状及发展前景[J].热加工工艺,2020,49(22):22-28.  
GUO Li, HE Wei-xia, ZHOU Peng, et al. Research status and development prospect of titanium and titanium alloy products in China[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(22): 22-28.
- [2] 李毅,赵永庆,曾卫东.航空钛合金的应用及发展趋势[J].材料导报,2020,34(S1):280-282.  
LI Yi, ZHAO Yong-qing, ZENG Wei-dong. Application and development of aerial titanium alloys[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 280-282.
- [3] KAUR M, SINGH K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2019, 102: 844-862.
- [4] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 371-392.
- [5] 陈刚,路新,章林,等.钛及钛合金粉末制备与近净成形研究进展[J].材料科学与工艺,2020,28(3):98-108.  
CHEN Gang, LU Xin, ZHANG Lin, et al. Research progress in powder production and near-net-shape manufacturing of titanium and its alloys[J]. Materials Science and Technology, 2020, 28(3): 98-108.
- [6] 严洪海,文学军,陈关福,等.不同温度热氧化处理钛种植体表面分析[J].中国口腔种植学杂志,1997,2(4):151-156.  
YAN Hong-hai, WEN Xue-jun, CHEN Guan-fu, et al. Surface analysis on different temperature thermal oxidation titanium implant surfaces[J]. Chinese Journal of Oral Implantology, 1997, 2(4): 151-156.
- [7] 李旭升,辛社伟,毛小南,等.钛合金氧化行为研究进展[J].钛工业进展,2014,31(3):7-13.  
LI Xu-sheng, XIN She-wei, MAO Xiao-nan, et al. Progress in research on oxidation behavior of titanium alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2014, 31(3): 7-13.
- [8] MERTENS T, KOLLEK H. On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010, 30(6): 466-477.
- [9] DAI J J, ZHU J Y, CHEN C Z, et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 784-798.
- [10] 崔岩,张志波,陈玉东,等. $\alpha$ 钛富氧层增厚动力学模型[J].

- 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 57-63.
- CUI Yan, ZHANG Zhi-bo, CHEN Yu-dong, et al. Kinetic model for thickening of  $\alpha$ -titanium rich oxygen layer[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 57-63.
- [11] NONG Z S, LEI Y N, ZHU J C. Effect of  $\alpha$  phase on evolution of oxygen-rich layer on titanium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3): 534-545.
- [12] HRYHA E, SHVAB R, BRAM M, et al. Surface chemical state of Ti powders and its alloys: Effect of storage conditions and alloy composition[J]. Applied Surface Science, 2016, 388: 294-303.
- [13] DING W W, WANG Z W, CHEN G, et al. Oxidation behavior of low-cost CP-Ti powders for additive manufacturing via fluidization[J]. Corrosion Science, 2021, 178: 109080.
- [14] SUN B, LI S F, IMAI H, et al. Fabrication of high-strength Ti materials by in-process solid solution strengthening of oxygen via P/M methods[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 563: 95-100.
- [15] YAN M, XU W, DARGUSCH M S, et al. Review of effect of oxygen on room temperature ductility of titanium and titanium alloys[J]. Powder Metallurgy, 2014, 57(4): 251-257.
- [16] EBEL T, FERRI O M, LIMBERG W, et al. Metal injection moulding of titanium and titanium-aluminides[J]. Key Engineering Materials, 2012, 520: 153-160.
- [17] BROWNE K M. Mechanical relaxation and diffusion of interstitial atoms in HCP metals[J]. Acta Metallurgica, 1972, 20(4): 507-514.
- [18] LIU Z, WELSCH G. Literature survey on diffusivities of oxygen, aluminum, and vanadium in alpha titanium, beta titanium, and in rutile[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1988, 19(4): 1121-1125.
- [19] KRISHNA D N G, GEORGE R P, PHILIP J. Determination of nanoscale titanium oxide thin film phase composition using X-ray photoelectron spectroscopy valence band analysis[J]. Thin Solid Films, 2019, 681: 58-68.
- [20] PADMA R, RAMKUMAR K, SATYAM M. Growth of titanium oxide overlayers by thermal oxidation of titanium [J]. Journal of Materials Science, 1988, 23(5): 1591-1597.
- [21] 李旭, 彭小燕, 段雨露, 等. 工业纯钛的高温热氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2190-2199.
- LI Xu, PENG Xiao-yan, DUAN Yu-lu, et al. Thermal oxidation behavior of commercial purity titanium at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2190-2199.
- [22] OUYANG P X, MI G B, LI P J, et al. Non-isothermal oxidation behavior and mechanism of a high temperature near- $\alpha$  titanium alloy[J]. Materials, 2018, 11(11): 2141.
- [23] MENDIS S, XU W, TANG H P. Characteristics of oxide films on Ti-(10-75)Ta alloys and their corrosion performance in an aerated Hank's balanced salt solution[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 145013.
- [24] MCCAFFERTY E, WIGHTMAN J P. An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium[J]. Applied Surface Science, 1999, 143(1/4): 92-100.
- [25] YANG Y F, MA Q. Fundamental understanding of the dissolution of oxide film on Ti powder and the unique scavenging feature by  $\text{LaB}_6$ [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(1): 1-6.

## Effect of pre-oxidation on passivation performance of HDH Ti powders

XIN Fu-sheng, TAO Qi-ying, TIAN Han-qing, CHEN Gang, QIN Ming-li, QU Xuan-hui

(Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering,  
Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing,  
Beijing 100083, China)

**Abstract:** The influence of surface state of Ti powders on its passivation performance and the intrinsic mechanism were investigated by pre-oxidation treatment of hydride-dehydride (HDH) Ti powders at 100–600 °C. The micro-morphology, phase composition, impurity content and surface oxide film of HDH Ti powders were characterized and analyzed by SEM, XRD, HRTEM and XPS. The results show that the oxygen content of HDH Ti powders increases with the increase of pre-oxidation temperature. In addition, the environmental oxidation (passivation) performance of HDH Ti powders after pre-oxidation treatment is significantly improved, since the oxygen increment is 24%, 13% and 50% for the Ti powders after being pre-oxidation treated at 100 °C and 400 °C as well as the untreated Ti powders stored in dry air for 60 d, respectively. This indicates that the passivation effect of pre-oxidation Ti powders is better than that of raw powders. This is because a more densified and stable oxide film is formed on the surface of pre-oxidized Ti powders, which can effectively reduce the diffusion coefficient of oxygen atoms into the matrix, lowering its oxidation rate. However, when the pre-oxidation temperature is higher than 500 °C, the TiO<sub>2</sub> content of the oxide film is relatively reduced. This results in a decrease in the thermal stability of the oxide film, which in turn reduces its passivation performance.

**Key words:** titanium; titanium alloys; powder; passivation; oxidation; oxide film

**Foundation item:** Project (51971036) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2019JZZY010327) supported by the Key Research and Development Program of Shandong Province, China

**Received date:** 2021-04-02; **Accepted date:** 2021-07-21

**Corresponding author:** CHEN Gang; Tel: +86-10-82377286; E-mail: gche098@ustb.edu.cn

(编辑 龙怀中)