

[文章编号] 1004- 0609(2002) 01- 0065- 06

TA2 钛板的复合氧化及耐蚀性^①

郑旦亮, 唐 电, 郑乃贞, 陈伦仁
(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

[摘 要] 研究了 TA2 钛板复合氧化(热氧化与阳极氧化的迭加)获得氧化膜的形貌、成分和耐蚀性。结果表明, 迭加方式不同, 氧化膜形状特征不同。经复合氧化处理后, 氧化膜外层由 TiO_2 和 Ti_2O_3 组成, 内层由 Ti_2O_3 和 TiO 组成; 随深度的增加, TiO_2 含量逐渐减少, TiO 含量逐渐增加, Ti_2O_3 含量先增加后减少。复合处理后, TA2 耐蚀性显著提高。

[关键词] TA2; 复合氧化; 耐蚀性

[中图分类号] TG 178

[文献标识码] A

金属钛在化工、海洋、航空航天领域中有极其重要的应用, 被誉为是 21 世纪的金属^[1]。钛能在空气中自发形成保护性氧化膜, 然而由于氧化膜极薄, 仅 $5\sim 70 \text{ \AA}$ ^[2], 故在很多场合下容易受到破坏而使其防护功能下降。因此, 人们采用各种表面处理技术, 在钛表面形成不同成分和结构的膜层, 以获取所需的性能^[3]。其中为了提高膜层的耐蚀性, 常采用热氧化(TOM)、阳极氧化(AOM)和化学氧化(COM)的方法, 以增加氧化膜厚度^[4, 5]。对钛单独进行某种氧化处理的研究, 国内外已有报导^[6~ 11], 但对钛进行复合氧化处理的研究尚未见报导。本文作者通过对纯钛实施不同迭加方法的复合氧化处理, 旨在获取既厚、 TiO_2 含量又高的氧化钛被覆膜, 以显著提高其耐蚀性。

1 实验

试样为 TA2 钛板, 经细磨、去脂、酸洗等步骤后进行复合氧化处理。其中热氧化采用在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中加热 2 h; 阳极氧化采用稳压直流电源, 控制槽压 22 V, 时间 1 h。采用 4 种迭加工艺, 具体见表 1。氧化膜形貌分析在 HITACHI S-570 型扫描电镜和 MM-6 金相显微镜上进行。氧化膜成分与相结构采用 P-E 公司的 VG ESCA LAB MK-II 型 XPS 进行分析, 实验条件为: 电压 12 kV, 真空度 $1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 以 $\text{MgK}\alpha$ 作为 X 射线源, 并用溅射法剥层。腐蚀试验采用质量损失法, 测量质量的仪器是精度为 10^{-5} g 的电子天平。

表 1 复合氧化的迭加方法

Table 1 Different complex oxidizing methods

Sample No.	Methods
1	TOM+ AOM
2	AOM+ TOM
3	TOM+ AOM+ TOM
4	AOM+ TOM+ AOM

2 结果与讨论

2.1 氧化膜表面形貌

试样经不同迭加法复合氧化处理后外观呈各种美丽的干涉色彩。通过 MM6 金相显微镜仔细观察拍照显示, AOM+ TOM 试样呈粉红和蓝的混合色, 以蓝色为主; TOM+ AOM 试样呈深蓝、淡黄、浅绿的混合色, 以浅绿为主; TOM+ AOM+ TOM 处理后为蓝、绿的混合色, 两种颜色约各占一半。上述试样表面颜色均明显地以晶粒为界。而经 AOM+ TOM+ AOM 处理后为均匀的灰绿色。一般地, 随膜厚的增加, 颜色依次为紫、蓝、黄、红、绿等^[2]。故可大致估计试样氧化膜厚度基本上按 AOM+ TOM, AOM+ TOM+ AOM, TOM+ AOM, TOM+ AOM+ TOM 的顺序递增, 因此 TOM+ AOM+ TOM 试样的氧化膜最厚。

为了进一步了解氧化膜形态特征, 用 SEM 进行试样表面形貌分析。结果显示, 不同迭加法的氧化膜表面形貌有显著差别, 但总体上大致可分为两类, 它们是以首道工艺决定的, 见图 1 和图 2。从图

① [收稿日期] 2001- 03- 31; [修订日期] 2001- 07- 27

[作者简介] 郑旦亮(1951-), 男, 讲师。

1 可明显看出, 单独阳极氧化的氧化膜不致密, 其上还隐隐约约分布着许多“瘤状物”, 每个“瘤状物”周围有较明显的连续或不连续的白亮色环(如图 1(a)所示)。经热氧化迭加(即 AOM+ TOM)后, 一方面氧化膜变得较致密, 另一方面“瘤状物”明显凸起, 环状结构变粗, 并连接成真正的环, 还可以看到表面还有若干个坑眼(如图 1(b)所示)。若再经阳极法迭加(即 AOM+ TOM+ AOM), “瘤状物”及环

形结构明显变大(如图 1(c)所示)。由此看来, “瘤状物”及环状结构起因于阳极氧化, 而第 2 道热氧化的迭加, 在使氧化膜增厚增密的同时, 促使“瘤状物”长大, 第 3 道阳极氧化又使“瘤状物”进一步长大。另外, 氧化膜上的坑眼, 可能是部分“瘤状物”脱落留下的痕迹。

从图 2 可看出, 首道为热氧化的氧化膜的形貌及其变化规律, 与首道为阳极法的有明显的差异。

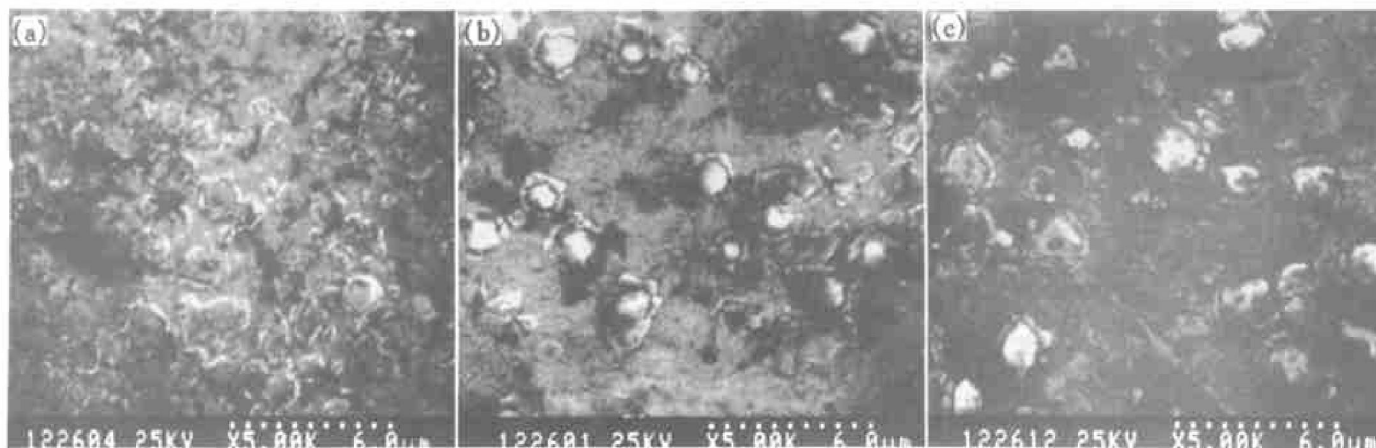


图 1 首道为阳极化的氧化膜 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs for samples firstly treated by AOM

(a) -AOM; (b) -AOM+ TOM; (c) -AOM+ TOM+ AOM

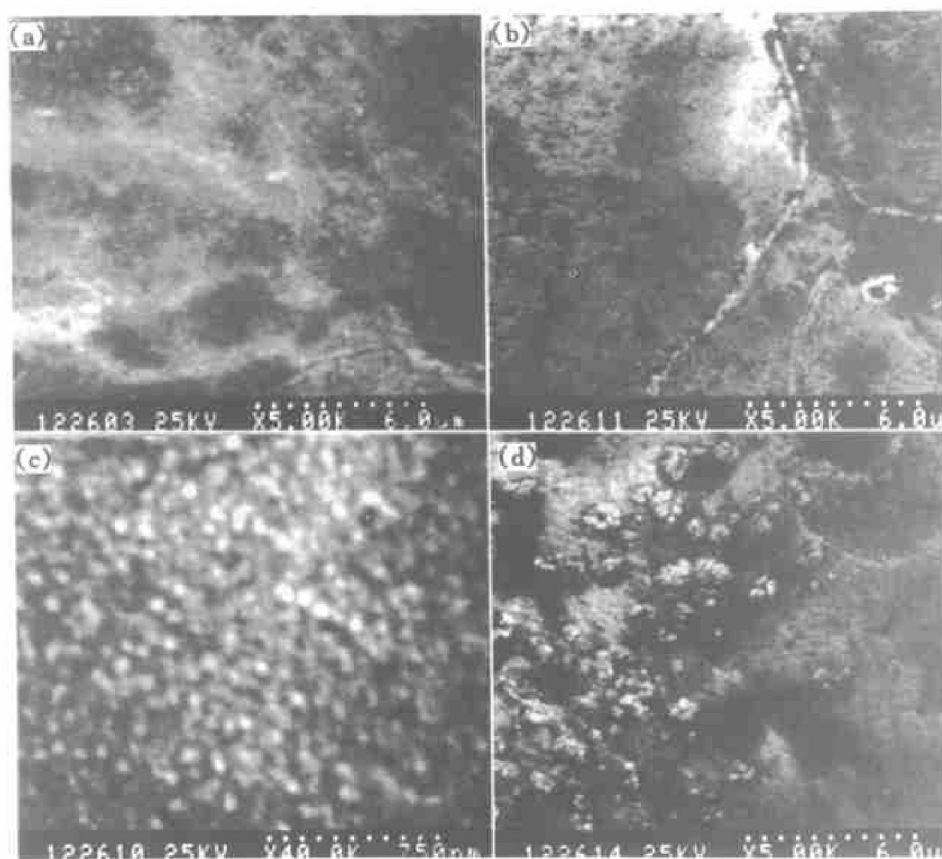


图 2 首道为热氧化的氧化膜 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs for samples firstly treated by TOM

(a) -TOM; (b) -TOM+ AOM; (c) -TOM+ AOM (high magnification); (d) -TOM+ AOM+ TOM

单独热氧化后, 氧化膜呈非常致密的“沙丘状”(如图 2(a)所示)。经阳极氧化迭加后, 表面变得粗糙(如图 2(b)所示), 经更高倍原位观察发现, 表面变得粗糙是由于氧化膜表面形成了极细小、均匀分布的粒状物(如图 2(c)所示), 再经第 3 道热氧化迭加后, 这些极细小的粒状物长大成为“瘤状物”(如图 2(d)所示)。因此可以推断, 第 2 道阳极化形成的细小粒状物就是“瘤状物”的前身。

2.2 氧化膜成分

为了定量测定氧化膜中各种钛氧化物的含量, 对试样进行了表面和纵深 XPS 成分分析, 其中试样表面成分的测试结果见图 3。需指出, 图 3 上各峰位的结合能值比标准谱图及文献[10]和[12]提供的数据略高。这是由于测试时试样用不导电的双面胶固定在样品台上, 由此产生的“荷电效应”使结合能飘移升高。经过用中性碳标准结合能标定并扣除飘移升高值后, 二者数值非常吻合, 故可确定试样

表面生成了 TiO_2 和 Ti_2O_3 氧化物, 经计算机计算的具体含量见表 2。从表 2 可看出, 复合法氧化膜表面均由 TiO_2 和 Ti_2O_3 组成, TiO_2 占大部分。与自然态相比, TiO_2 含量都有不同程度的提高, 尤以首道为热氧化的 TOM + AOM + TOM 工艺提高幅度最大。为了进一步分析各类氧化钛沿纵深方向的分布, 对 3 道迭加法试样进行不同深度的 XPS 成分分析, 并对分析结果进行数据处理, 作出氧化膜中各种氧化钛含量与深度的关系曲线, 如图 4 所示。需指出, 从试样表面向内基本上可分为氧化良好的氧化膜层、过渡层和钛基体 3 部分, 而图 4 仅表示出在氧化膜层内的情况。从图 4 可看出, 各种氧化钛含量沿纵深分布有一定规律性, 即随着深度的增加, TiO_2 含量不断减少, 直至某一深度时消失; TiO 在某一深度时出现, 随后逐渐增加; 而 Ti_2O_3 含量先增加后减少。TOM + AOM + TOM 工艺与 AOM + TOM + AOM 工艺相比, 相同深度时, 前者的 TiO_2 含量比后者的高。例如, 表面处高出

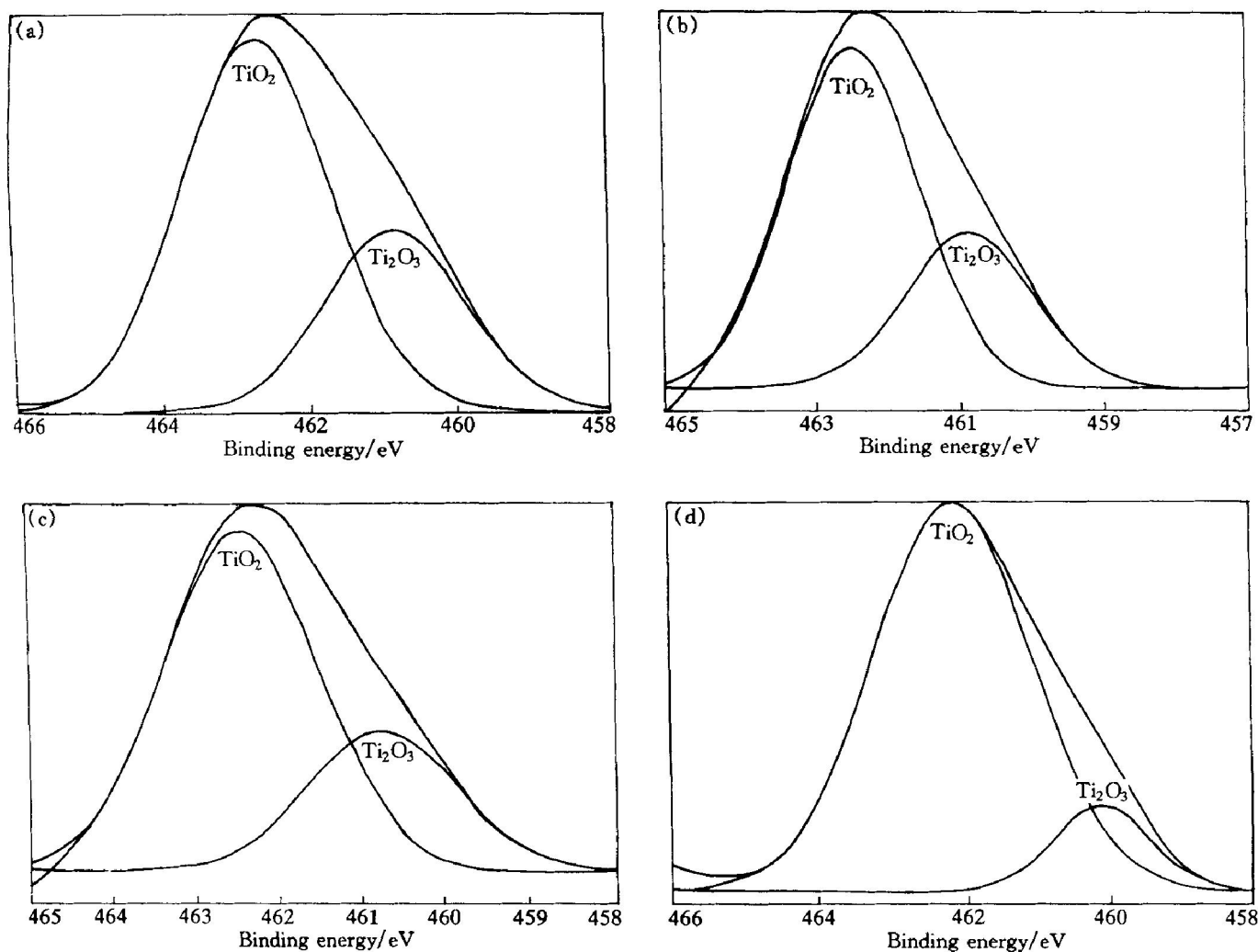


图 3 不同迭加法试样的 XPS 谱

Fig. 3 XPS patterns for samples treated by different methods

(a) —AOM + TOM; (b) —AOM + TOM + AOM; (c) —TOM + AOM; (d) —TOM + AOM + TOM

表 2 不同迭加法的氧化膜表面相成分

Table 2 Phase compositions on sample surfaces treated by different methods

Methods	$w(\text{TiO}_2) / \%$	$w(\text{Ti}_2\text{O}_3) / \%$
AOM+ TOM	69.0	31.0
AOM+ TOM+ AOM	68.5	31.5
TOM+ AOM	71.2	28.8
TOM+ AOM+ TOM	87.5	12.5
Natural	60.8	—

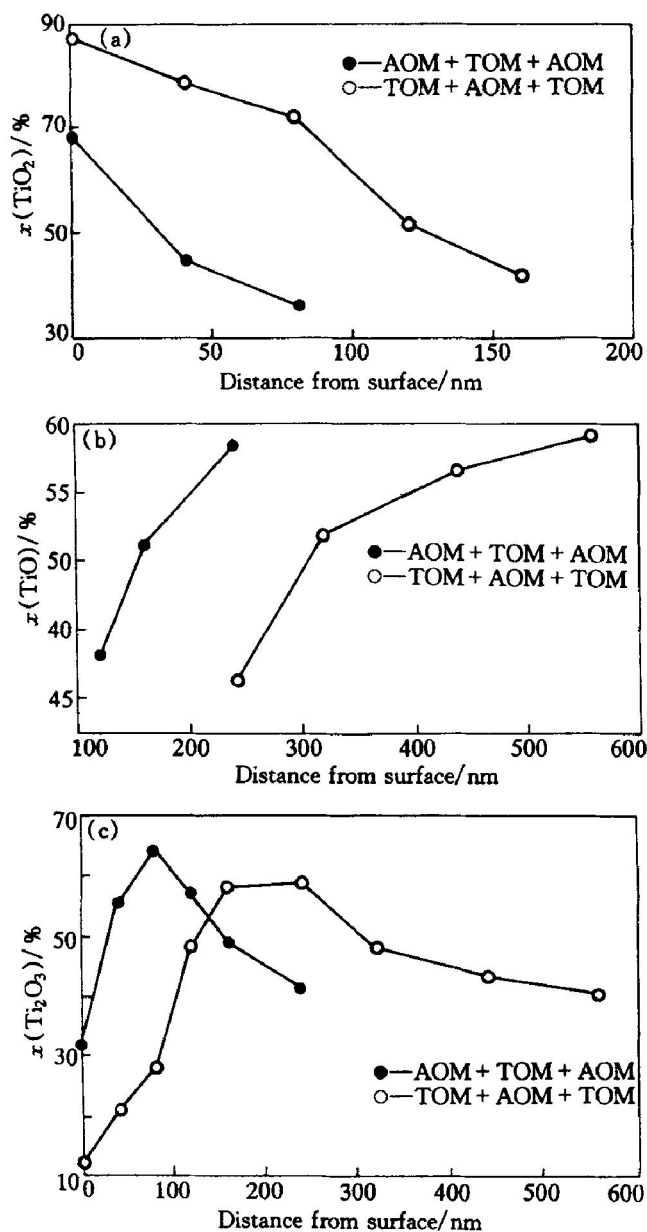


图 4 氧化钛含量—深度关系曲线

Fig. 4 Content of titanium oxide vs depth from surface

(a) — TiO_2 ; (b) — TiO ; (c) — Ti_2O_3

27.7%, 在 121 nm 处, 前者还含有 51.7% TiO_2 (直到 241 nm 时才测不到 TiO_2), 而后者已测不到 TiO_2 。以上分析说明, 首道为热氧化的复合氧化处

理, 可以使氧化膜中 TiO_2 含量大幅度增加, 同时 TiO_2 可分布于更深处。也就是, 首道为热氧化对提高氧化膜中 TiO_2 含量起了决定性作用, 第 2, 3 道的迭加则起强化作用。

2.3 耐蚀性

为了检验氧化膜的耐蚀性, 选择了 3 种强酸对试样进行强化腐蚀实验, 结果见表 3。从表 3 可看出, 复合氧化处理后试样耐蚀性提高了 1~2 个数量级, 甚至 3 个数量级(如 TOM+ AOM+ TOM 试样在 30% HNO_3 中腐蚀)。总体上看, 首道为热氧化的试样耐蚀性比首道为阳极化的好, 尤以首道为热氧化的三道迭加(TOM+ AOM+ TOM)试样的耐蚀性最好。这主要由于这样处理可获得更厚、更致密、 TiO_2 含量更高的氧化膜。另外, 相对而言, 各种试样在 HCl 中耐蚀性普遍不如在 H_2SO_4 和 HNO_3 中的高。这是由于 HCl 能更强烈地溶解氧化膜的缘故。根据电化学腐蚀原理, 复合氧化处理提高耐蚀性的原因是由于膜层中 TiO_2 比其它钛氧化物化学稳定性高、易钝化, 使纯钛电极电位由负值提高到正值; 并且 TiO_2 含量高的膜层电阻大, 起到电绝缘作用, 降低了电化学腐蚀倾向; 也由于复合法提高了氧化膜厚度和膜层中 TiO_2 含量, 因而在腐蚀介质中化学溶解需更长的时间。

2.4 复合法氧化膜形成机理

首道阳极氧化时, 先形成的氧化膜中由于各种钛氧化物分布不均匀, 存在导电性良好和导电性差的区域。在那些导电性良好的微区, 在电催化作用下, 氧化成膜速度很快, 膜层局部增厚凸起形成“瘤状物”, 周围导电性差的广大区域成膜速度慢, 膜层增厚均匀、平坦。“瘤状物”在凸起的同时也向四周扩展, 从而形成包围“瘤状物”的环状结构。经第 2 道热氧化迭加后, 在原先“瘤状物”及环状结构处氧化成膜比其它区域更容易, 故热氧化后“瘤状物”进一步突出, 环状结构向四周扩大, 使二者变得明显起来, 若再经第 3 道阳极氧化后, 除了原有“瘤状物”和环状结构继续凸起、扩大以外, 还会形成新的不太明显的“瘤状物”及环状结构。另外, 过大或过于凸出的“瘤状物”容易剥落, 形成坑眼。

首道热氧化时, 由于成膜增厚主要靠氧原子穿过膜层“向内”增厚, 以及热氧化成膜过程较均匀、缓和, 故难以在转化膜表面局部形成像“瘤状物”之

表 3 不同迭加法试样的腐蚀速度

Table 3 Corrosion rates of samples treated by different methods

Method	Corrosion rate/ (g•m ⁻² •h ⁻¹)		
	In 25% H ₂ SO ₄	In 30% HNO ₃	In 21. 6% HCl
AOM+ TOM	4. 20×10 ⁻³	3. 74×10 ⁻³	3. 07×10 ⁻²
TOM+ AOM	5. 27×10 ⁻³	2. 20×10 ⁻³	1. 30×10 ⁻²
AOM+ TOM+ AOM	3. 15×10 ⁻³	6. 24×10 ⁻²	1. 15×10 ⁻²
TOM+ AOM+ TOM	4. 05×10 ⁻³	6. 84×10 ⁻⁴	1. 28×10 ⁻³
Natural	3. 83×10 ⁻¹	2. 38×10 ⁻¹	4. 24×10 ⁻¹

类明显凸起的氧化产物, 因此膜层较光滑、平坦。经第 2 道阳极氧化时, 由于原有膜层较厚, 导电性变差; 又由于原有膜层较均匀, 使导电性良好的微区细小化, 因而阳极化成膜过程变得缓和, 仅形成极细小的粒状氧化产物。经第 3 道热氧化时, 氧化物在此基础上长大, 才形成明显的“瘤状物”及环状结构。

3 结论

- 1) 纯钛经阳极氧化+ 热氧化、阳极氧化+ 热氧化+ 阳极氧化、热氧化+ 阳极氧化和热氧化+ 阳极氧化+ 热氧化复合氧化处理后, 试样表面依次呈蓝色、灰绿色、淡绿色和绿色, 氧化膜厚度也依次增加。氧化膜表面存在的“瘤状物”起因于阳极氧化处理, 热氧化的迭加使氧化膜增厚变密的同时, 也促进了“瘤状物”的长大。
- 2) 经复合氧化处理后, 氧化膜表面由 TiO₂ 和 Ti₂O₃ 组成, TiO₂ 含量比自然态的有不同程度的提高。在氧化膜内随着深度的增加, TiO₂ 含量减少, TiO 含量增加, 而 Ti₂O₃ 含量先增加后减少。
- 3) 经复合氧化处理后, 试样在硫酸、硝酸和盐酸中耐蚀性普遍比自然态的提高 1~ 2 个数量级。
- 4) 不同的迭加工艺的组织形貌不同, 耐蚀性也不相同。以首道为热氧化的 3 道迭加(热氧化+ 阳极氧化+ 热氧化) 的耐蚀性最好, 主要由于此工艺可获得更厚、更致密、TiO₂ 含量更高的氧化膜。

[REFERENCES]

[1] Bell T, Dong H. Surface engineering of titanium [A]. Proc 12th International Fed Heat treatment and Surface Engineering Conf [C]. 2000. 1- 12.
[2] 张汉民. 钛氧化着色技术 [J]. 电镀与精饰, 1992, 14

(4): 14- 17.
ZHANG Han-min. The techniques on the oxidizing and coloring for titanium [J]. Electroplating and Finishing, 1992, 14(4): 14- 17.
[3] 刘道新, 唐 宾, 陈 华, et al. 钛合金表面离子束增强沉积 MoS₂ 基膜层极其性能 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 454- 460.
LIU Dao-xin, TANG Bin, CHEN Hua, et al. MoS₂ composite films on Ti alloy prepared by ion-beam-enhanced deposition and properties [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 454- 460.
[4] 张汉民. 金属钛的表面处理技术 [J]. 材料保护, 1992, 25(12): 12- 16.
ZHANG Han-min. The surface treatment techniques of metal titanium [J]. Materials Protection, 1992, 25 (12): 12- 16.
[5] 唐 电. 钛的阳极化及其在银电解中的应用 [J]. 有色金属, 1989(6): 56- 58.
TANG Dian. Anodizing for titanium and applications in electrolysis of silver [J]. Nonferrous Metals, 1989(6): 56- 58.
[6] 邹常荣. 钛涂层氧化处理 [J]. 稀有金属, 1985(4): 46- 50.
ZHOU Chang-rong. Oxidizing treatment on the coating of titanium [J]. Rear Metals, 1985(4): 46- 50.
[7] Seely B. Anodizing the Reactive Metals [J]. Metal Finishing, 1986(8): 11- 13.
[8] 彭仁明, 陈 前. 钛合金彩色阳极氧化及其抗接触腐蚀性能 [A]. 全国第一届钛合金论文集 [C]. 1979. 275- 281.
PANG Ren-ming, CHEN Qian. The color anodic oxidizing and properties to resist contact fatigue for the titanium alloy [A]. Papers Collection of First Conf of the Whole Nation Titanium Alloy [C]. 1979. 275- 281.
[9] 杨哲龙, 张景双, 钱新民, 等. 钛及其合金阳极氧化与着色工艺研究 [J]. 材料保护, 1989, 22(7): 11-

14. YANG Zhe-long, ZHANG Jing-shuang, QIAN Xin-min, et al. The processes research on anodic oxidizing and coloring for titanium and its alloy [J]. Materials Protection, 1989, 22(7): 11– 14.
- [10] Shibata T, Zhu Y C. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of anodic oxide film on titanium [J]. Denki Kagaku, 1993, 61(7): 853– 856.
- [11] Choi Y K, Seo S S, Chio K H, et al. Thin Ti dioxide film electrodes prepared by thermal oxidation [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139: 1803– 1807.
- [12] 余家国, 赵修建. 溶胶-凝胶工艺制备的 TiO_2 纳米薄膜极其表面结构 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 815– 820.
- YU Jia-guo, ZHAO Xiu-jian. TiO_2 nanometer thin film prepared by sol-gel processing and its surface structure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 815– 820.

Complex oxidizing and corrosion resistance of TA2 titanium plate

ZHENG Dai-liang, TANG Dian, ZHENG Nai-zhen, CHEN Lun-ren

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

[Abstract] The morphology, composition and corrosion of different complex oxidizing films on TA2 titanium were investigated, which were prepared by combining anodic oxidizing and thermal oxidizing. The results show that films with different features are expected if the different combination methods are adopted. All complex oxidizing methods can produce oxide films, whose outer layers are composed of TiO_2 and Ti_2O_3 , and the inter layers of Ti_2O_3 and TiO . With the depths from the surfaces increase, the content of TiO_2 gradually reduces and TiO increases; however, the content of Ti_2O_3 firstly increases and then decreases. From complex oxidizing, the corrosion resistance is markedly improved.

[Key words] TA2; complex oxidizing; corrosion resistance

(编辑 杨 兵)