

TC4 钛合金表面阳极氧化制备 TiO_2 多孔膜的实验研究

Experimental Study of Preparation of TiO_2 Porous Films on the Surface of TC4 Titanium Alloy by Anodic Oxidation

衣晓红, 樊占国, 张景垒, 李凤华, 田 昂

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

YI Xiao-hong, FAN Zhan-guo, ZHANG Jing-lei, LI Feng-hua, TIAN Ang

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

摘要: 以硫酸为电解液, 钛合金(TC4)为阳极, 不锈钢片为阴极, 采用恒压的氧化方式在钛合金表面获得 TiO_2 多孔膜。通过扫描电镜(SEM)观察了多孔膜的微观形貌并用 X 射线衍射(XRD)对覆在钛合金基体上的氧化膜进行了物相分析, 研究了氧化工艺参数电压、阳极氧化时间和硫酸浓度对 TiO_2 多孔膜相组成的影响。结果表明: TC4 钛合金阳极氧化获得的氧化膜为非均一平面的 TiO_2 多孔膜, 且膜的孔径分布在 90~240nm, XRD 分析表明在不同的氧化工艺参数下氧化膜均由锐钛相和金红石相双相晶型组成。在 0.5mol/L 硫酸溶液中, 电压高于 100V 或氧化时间长于 5min 即出现锐钛相和金红石相 TiO_2 , 随着电压的升高和时间的增长金红石相 TiO_2 的含量逐渐增加; 在恒压 120V 时, 硫酸溶液浓度为 0.3mol/L 即出现锐钛相和金红石相 TiO_2 , 随着硫酸浓度的提高金红石相 TiO_2 的含量先增加后减少。

关键词: TC4 钛合金; 阳极氧化; TiO_2 多孔膜; 金红石型; 锐钛型

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)03-0038-04

Abstract: TiO_2 porous films were prepared directly on the surface of TC4 titanium alloy by constant voltage anodic oxidation using sulfuric acid, TC4 and stainless steel plate as electrolyte, anode and cathode, respectively. The micro-morphology of the TiO_2 porous films on the substrate was observed by SEM. Meanwhile, phase composition of the porous films on the titanium alloy substrate was determined by XRD. The effects of oxidation process parameters such as the voltage, the anodization time and the concentration of sulphuric acid on the phase composition of TiO_2 porous films were investigated. The results showed that, oxide films of titanium alloy after anodic oxidation were heterogeneous TiO_2 porous films with pore size ranging from 90nm to 240nm. The XRD analysis showed that the oxide films prepared with different oxidation process parameters were all consisted of anatase and rutile phases. In 0.5mol/L sulfuric acid electrolyte, the anatase and rutile TiO_2 appeared when the voltage was higher than 100V or anodization time was longer than 5min, and with the voltage and time increasing the content of rutile TiO_2 increased gradually. The anatase and rutile TiO_2 appeared with 0.3mol/L sulfuric acid electrolyte at constant voltage ($\geq 120\text{V}$), and the content of rutile TiO_2 increased at first and then decreased with the increasing concentration of sulfuric acid.

Key words: TC4 titanium alloy; anodic oxidation; TiO_2 porous film; rutile type; anatase type

钛合金以质轻、比强度高、耐蚀性强而广泛应用于航天、船舶、化工和生物医学等领域。但钛合金的导电、导热性差, 弹性模量低, 不耐磨, 因此限制了钛合金的在相关领域的使用^[1]。为解决钛合金性能上存在的不足, 近二十年来, 世界各国都加强了对钛合金表面处理技术的研究, 采用阳极氧化工艺在钛合金表面制备

纳米 TiO_2 以提高钛合金的耐磨性、耐蚀性及生物相容性成为当前领域内研究的热点之一。

V. Zwilling 等^[2,3]研究了钛和钛合金在含 HF 的电解液中获得的多孔阳极氧化膜的结构和物理化学性能, M. V. Diamant 等^[4]研究了阳极氧化工艺参数对钛氧化膜的影响, 李星等^[5]探讨了在不同电流、电解液

浓度下,对钛进行阳极氧化所制得的氧化膜的结构与工艺参数之间的关系。由此可见,阳极氧化作为一种利用电解作用在金属表面形成氧化膜的工艺,其操作简单,易于控制,通过调节阳极氧化参数(电压、电流、电解液浓度等)即可获得不同结构和不同化学性能的阳极氧化膜^[6,7],从而扩大钛合金的应用领域,因此成为提高钛合金性能的一种高效途径。

本研究以 TC4 钛合金为研究对象,以硫酸为电解液,利用阳极氧化的方法直接在钛合金基体表面获取结晶相 TiO₂ 多孔膜,制得了锐钛型和金红石型双相 TiO₂ 多孔膜的表面改性层,研究了阳极氧化工艺参数对多孔膜相组成的影响。

1 实验

1.1 实验材料与方法

阳极氧化试样为 TC4 钛合金,尺寸为 20mm × 20mm × 2mm,其化学成分见表 1。

表 1 TC4 钛合金化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy

Element	Ti	Al	V	Fe	O	C	H
Mass fraction/ %	Bal	6.05	3.89	0.203	0.12	0.01	0.005

将 TC4 钛合金进行预处理:除油—水洗—240[#], 400[#], 600[#], 800[#], 1000[#], 1500[#], 2000[#] 号砂纸打磨—水洗—丙酮超声清洗—化学抛光(HF:HNO₃ 体积比为 1:1)—干燥箱干燥。

阳极氧化的电解质为一定浓度的硫酸溶液,采用恒压直流的阳极氧化方式,阴极为不锈钢片,阳极为 TC4 试样(单面氧化),两极间的距离保持 4cm,实验

过程在室温(20℃左右)下进行,设备自有的循环冷却装置可保持整个体系温度的平衡、促进体系的散热。

1.2 检测分析

采用 JSM 7001F 热场发射扫描电子显微镜(SEM)对阳极氧化制得的样品微观形貌进行观察并观测氧化膜的孔径大小和分布,使用其配备的 IN-CAx-sight 能谱仪(EDS)分析膜层的元素分布。

利用 PW3040/60X 型 X 射线衍射仪(阳极靶为 Cu 靶, $\lambda = 0.154060$ nm)检测氧化膜的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 TC4 钛合金表面阳极氧化层的形貌分析

TC4 钛合金在 0.5mol/L 的硫酸溶液中,在不同电压下进行阳极氧化 10min 后,表面经 SEM 观察得到的显微组织形貌如图 1 所示,其中图 1(a), (b), (c) 阳极氧化电压分别为 100, 120, 140V, 氧化 10min 的显微照片。

从图 1(a) ~ (c) 看出样品在氧化 10min 后,在试样表面形成了较为规则的多孔 TiO₂ 膜,孔径分布为 90~240nm。电压分别为 100, 120V 和 140V 时,氧化膜平均孔径分别约为 100, 140nm 和 170nm,随着电压的升高,平均孔径略有增大。孔径的增加是由于阳极氧化电压影响着氧化膜中电场的强度^[8],随着阳极氧化电压的增高,电场强度在孔径径向方向上的分量也会增大,从而促进多孔膜孔径的增加。从图 1 也可以看出氧化膜并不是保持一个水平面,而是呈高低起伏状,这是因为 TC4 钛合金的 Ti 由密排六方晶格(hcp)结构的 α -Ti 和体心立方晶格(bcc)结构的 β -Ti 组成,两种结构的 Ti 在阳极氧化时的腐蚀速度不同从而造成了表面的非水平态。

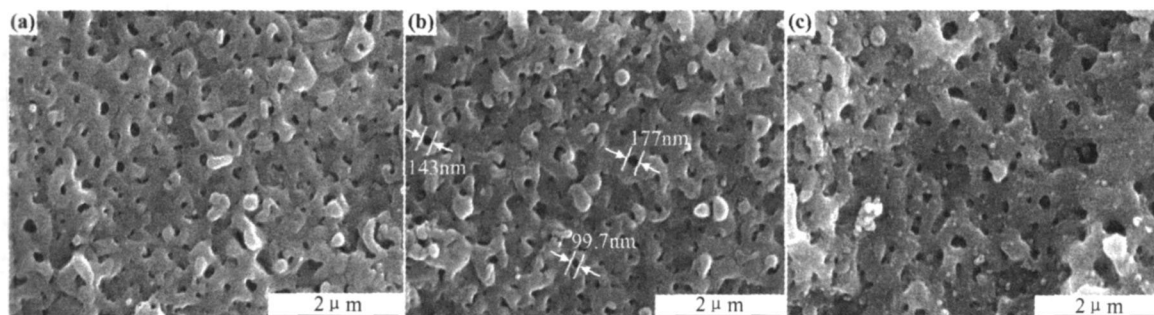


图 1 氧化膜的组织形貌图 (a) 100V; (b) 120V; (c) 140V

Fig. 1 Microstructure and morphology of oxide film (a) 100V; (b) 120V; (c) 140V

2.2 TC4 钛合金表面多孔氧化膜的物相分析

2.2.1 阳极氧化电压对氧化膜相组成的影响

图 2 为 TC4 钛合金试样在 0.5mol/L 硫酸溶液

中,不同电压下氧化 10min 获得的氧化层的 XRD 分析图。TiO₂ 有金红石(rutile)、锐钛矿(anatase)和板钛矿(brookite)3 种晶型,其中金红石和锐钛矿型 TiO₂

应用较广泛,这两种 TiO_2 均属四方晶系且金红石型 TiO_2 比锐钛型 TiO_2 有更高的晶体密度,在许多重要的物理性质上,如硬度、折射率、对紫外线的吸收能力和着色力等方面,金红石 TiO_2 均优于锐钛型^[9]。从图2中可以看出 TC4 钛合金在 0.5mol/L 硫酸溶液中氧化 10min,当电压达到 100V 时在 25°左右开始出现 (101) 面的锐钛型 TiO_2 ,在 27°左右出现 (110) 面的金红石型 TiO_2 ;当电压达到 120V 时出现 (101), (111), (210), (211), (220) 和 (301) 面的金红石型 TiO_2 。随着电压由 120V 到 160V 的不断加, (110) 和 (101) 面的金红石型 TiO_2 的衍射峰逐渐加强,说明氧化膜中金红石型 TiO_2 的含量不断增加,这与纯钛氧化明显不同^[10]。并且电压从 120V 增加到 160V 时, (101) 晶面与 (110) 晶面的相对强度之比约为 0.65,而标准谱图的比率为 0.45,这说明当阳极氧化电压达到 120V 时, TC4 钛合金表面形成的金红石型 TiO_2 具有 (101) 晶面的取向^[11]。

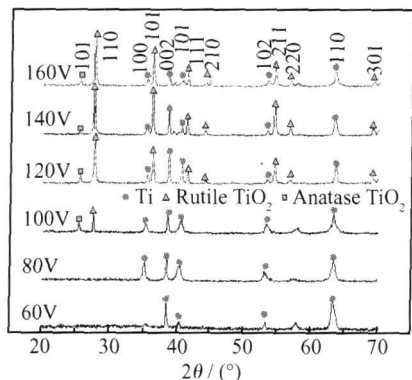


图2 TC4 在不同电压下氧化 10min 的 XRD 分析图

Fig.2 XRD analysis of TC4 in different voltage for 10min

2.2.2 阳极氧化时间对氧化膜相组成的影响

图3为 TC4 钛合金在 0.5mol/L 硫酸溶液中,恒压 120V 分别氧化 1, 5, 10, 20min 和 40min 的 XRD 分析图。

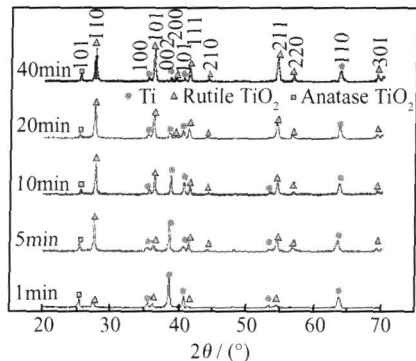


图3 TC4 在不同阳极氧化时间下的 XRD 分析图

Fig.3 XRD analysis of TC4 in different anodizing time

从图3可看出,阳极氧化 1min 时,在 25°左右就出现了 (101) 面的锐钛型 TiO_2 和 27°左右的 (110), (101), (111), (211) 面的金红石型 TiO_2 ;阳极氧化 5min 时,又增加了 (210), (220) 和 (301) 面的金红石型 TiO_2 。且随着时间的延长, (110), (101) 和 (211) 面的金红石相的衍射峰逐渐增强,锐钛相的衍射峰并没有增加,说明氧化膜逐渐以金红石 TiO_2 为主。并且氧化时间多于 5min 时, TC4 钛合金表面形成的金红石型 TiO_2 仍具有 (101) 晶面的取向。

2.2.3 硫酸浓度对氧化膜相组成的影响

图4为 TC4 钛合金分别在 0.1, 0.3, 0.5mol/L 和 1.1mol/L 硫酸溶液中,恒压 120V 氧化 10min 的 XRD 分析图。

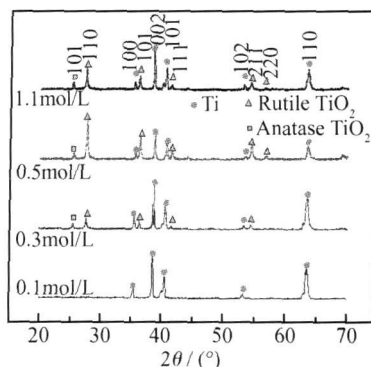


图4 TC4 在不同浓度的电解液中氧化 10min 的 XRD 分析图

Fig.4 XRD analysis of TC4 in different electrolyte concentration for 10min

从图4可看出,当硫酸浓度达到 0.3mol/L 时就出现了 (101) 面的锐钛型 TiO_2 和 (110), (101), (111), (211) 面的金红石型 TiO_2 。随着电解液浓度由 0.3mol/L 增至 1.1mol/L 时,金红石 TiO_2 的 (101) 面衍射峰增强,氧化膜的金红石相含量增加,而 (110) 和 (211) 的峰呈先增强后减弱的趋势,则金红石相含量先增加后减少,这可能是由于电解液浓度太高使得形成的氧化膜很快溶解所致。

2.3 多孔氧化膜组成及元素变化分析

TC4 表面多孔氧化膜的区域元素分析见图5,各点位 Ti, O, Al, V 的质量分数见表2。从图5和表2可以看出, TC4 钛合金在 0.5mol/L 硫酸溶液中,恒压 120V 氧化 10min 后,表面氧化膜的成分具有非均一性, Ti 在外层—次外层—内层的含量呈逐渐升高的趋势分布, O 元素在外层—次外层—内层的含量呈逐渐降低的趋势分布,这是由于阳极氧化过程包括 TiO_2 的生成和已形成的膜的溶解两部分组成,钛合金表面的 Ti 与 O 形成 TiO_2 后,电阻增大,使得氧化电流减小,外表面的 TiO_2 遇到强酸中的 H^+ 又发生溶解反

应,由于 TC4 钛合金氧化后形成了金红石型和锐钛型双相 TiO₂ 膜,而两种晶型中的 Ti 与 O 的结合强度不同,因此膜的溶解速度也不同,从而膜的不同位置的 Ti 与 O 的原子百分含量也不同。

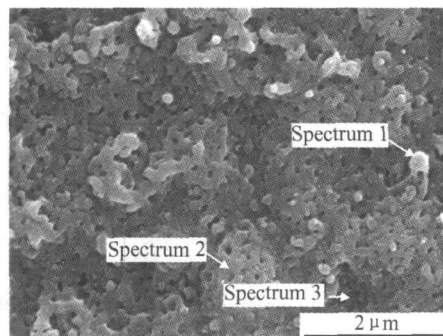


图5 TC4 表面多孔氧化膜的区域元素分析

Fig. 5 Regional elements analysis of the porous oxide film on the TC4 surface

表2 各点位 Ti, O, Al, V 的质量分数/%

Table 2 Mass fraction of Ti, O, Al, V in each point/%

Location	Ti	O	Al	V
Spectrum1	52.78	43.23	2.08	1.27
Spectrum2	59.55	35.45	3.93	1.88
Spectrum3	65.75	26.77	4.15	3.95

在 Spectrum1 与 Spectrum2 处 Al 与 V 的含量之比分别为 1.64 和 2.09, 高于基体的 Al, V 的含量之比 1.55, 而在 Spectrum3 处 Al 与 V 的含量之比为 1.05, 低于基体的 Al, V 的含量之比, 由于 TC4 由 α 相(富 Al) 和 β 相(富 V) 组成, 因此在 Spectrum1 与 Spectrum2 富含 Al 元素的位置为在 α 相上生长的 TiO₂ 膜, 而在 Spectrum3 富含 V 元素的位置为在 β 相上生长的 TiO₂ 膜。

3 结论

(1) TC4 钛合金试样阳极氧化后表面形成了较为规则的多孔 TiO₂ 膜, 孔径分布为 90~240nm。随着电压的升高, 平均孔径略有增大。氧化膜并不是保持一个水平面, 而是呈高低起伏状。

(2) TC4 钛合金在不同的阳极氧化条件下所形成的 TiO₂ 氧化膜均为金红石型和锐钛型双相氧化膜。随着电压的提高和时间的延长, (110) 和 (101) 面的金红石型 TiO₂ 的衍射峰逐渐加强, 金红石型 TiO₂ 占有更大的比例, 锐钛型 TiO₂ 则相对减少, 氧化膜逐渐以金红石 TiO₂ 为主; 随着电解液浓度的提高, 金红石相含量先增加后减少, 锐钛相变化不大。

(3) 氧化膜不同位置的 Ti, O, Al, V 的质量分数差异较大, 在相对凸起的位置为在 α 相上生长的 TiO₂ 膜, 在相对凹陷处为在 β 相上生长的 TiO₂ 膜。

(4) TC4 钛合金通过阳极氧化处理得到的 TiO₂ 多孔膜, 可防止与其他电性较负的金属产生接触腐蚀, 可用于有机涂层或干膜润滑剂的粘接底层, 从而对提高钛合金零件的表面硬度和耐磨性能, 扩大钛合金的应用范围具有重要作用。

参考文献

- [1] LEYENS C, PETERS M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications [M]. Köln: Wiley-VCH, 2003.
- [2] ZWILLING V, DARQUE-CERETTI E, BOUTRY-FORVILLE A. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy [J]. Surf Interface Anal, 1999, 27(7): 629-637.
- [3] ZWILLING V, AUCOUTURIER M, DARQUE-CERETTI E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(6): 921-929.
- [4] DIAMANTI M, PEDEFERRI M. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation [J]. Corros Sci, 2007, 49: 939-948.
- [5] 李星, 陈俊英, 黄楠. 钛阳极氧化制备 TiO₂-PTFE 复合氧化膜及其微观特征 [J]. 功能材料, 2007, 12(38): 2052-2054.
- [6] SHIBATA T, ZHU YC. The effect of film formation condition on the structure and composition of anodic oxide films on titanium [J]. Corros Sci, 1995, 37: 253-270.
- [7] SUL YT, JOHANSSON CB, JEONG Y, et al. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes [J]. Med Eng Phys, 2001, 23: 329-346.
- [8] 陶海军, 陶杰, 王玲, 等. 纯钛及其合金表面纳米多孔 TiO₂ 膜的制备研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 2005, 37(5): 597-602.
- [9] 符春林, 魏锡文. 二氧化钛晶型转变研究进展 [J]. 材料导报, 1999, 13(3): 37-30.
- [10] 王炜, 陶杰, 章伟伟, 等. 纯钛表面 TiO₂ 多孔膜的制备及其晶型研究 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(03): 490-494.
- [11] YANG BANGCHENG, MASAOKI UCHIDA, HYUN-MIN KIM, et al. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment [J]. Biomaterials, 2004, (25): 1003-1010.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z368); 辽宁省高校重点实验室基金项目(20061003)

收稿日期: 2009-06-09; 修订日期: 2009-11-10

作者简介: 衣晓红(1980—), 女, 博士研究生, 主要从事钛合金材料表面强化工作, 联系地址: 辽宁省沈阳市东北大学材料与冶金学院(110004), E-mail: yixiaohong1980@126.com