

钛膜表面阳极氧化层制备及表征

刘文科, 曹小华, 彭述明, 龙兴贵, 杨本福, 罗顺忠, 王维笃
(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

[摘要] 为了研究钛膜表面阳极氧化层对吸附和解吸氢同位素特性的影响, 需制备和表征钛膜表面阳极氧化层。设计了钛膜表面阳极氧化装置, 确定了制备厚度不同的氧化层的阳极氧化工艺参数, 其工艺简单、易操作; 并对阳极氧化层进行了 AES 深度剖析和 XPS 化合价分析。其结果如下: 在确定的工艺参数下, 设计加工的阳极氧化装置能够制备出表面呈彩色的阳极氧化层, 而且表面平整、光滑、均匀, 与基体金属结合牢固; 采用 AES 深度剖析确定了阳极氧化层的厚度, 而且在其它条件相同时, 获得阳极氧化层的厚度随着电压、 H_2SO_4 浓度和时间的增加而明显变厚的规律; 采用 XPS 研究了阳极氧化层钛的主要价态为 +4、+3 和 +2 价, 氧化层主要组成为 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 TiO 。

[关键词] 钛膜; 阳极氧化; 制备; 表征

[中图分类号] TQ174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0051-05

Preparation of Anodic Oxide Layer on the Surface of Titanium Film and its Surface Property

LIU Wen-ke, CAO Xiao-hua, PENG Shu-ming, LONG Xing-gui, YANG Ben-fu,
LUO Shun-zhong, WANG Wei-du

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

[Abstract] It was necessary that anodic oxide layers were prepared on the surface of titanium film and its surface property was ascertained for the sake of investigating effects of anodic oxide layers on characteristics of absorbing and desorbing hydrogen isotope. Anodic oxidation apparatus on the surface of titanium film of molybdenum substrate was designed. The technical parameters of anodic oxidation what determine the thickness of anode oxidation layers were ascertained. The AES profile and XPS valency analysis of anodic oxide layer were measured. The results indicate that the color anodic oxide layers are prepared by using anodic oxidation apparatus designed and machined in the ascertained technical parameters of anodic oxidation, the oxidation technique is simple, and operated easily. The surface of the anode oxidation layers is flat, slick and uniform, and the anode oxidation layers link firmly with titanium films. The anodic oxide layers thicken with the increasing of voltage, concentration of H_2SO_4 and time respectively when other condition is uniform. Titanium valency on the surface of oxide layers is analyzed by XPS, and its result shows that titanium valency mainly is +4, +3 and +2. The component is TiO_2 , Ti_2O_3 and TiO mainly in the anodic oxide layers.

[Key words] Titanium film; Anodic oxidation; Preparation; Surface property

0 引言

钛因其比强度高、耐腐蚀性好而在航空和宇航工业中获得了广泛的应用。但又因存在易于磨损、擦伤和接触腐蚀等倾向而限制了它的充分利用。为了防止和减轻钛的磨损、擦伤和接触腐蚀, 可以在钛及其合金表面进行阳极氧化, 使其表面生成氧化层^[1]。

60年代起, 美、日、加、德、法、英、意等国在这方面作了大量的试验研究工作, 70年代, 先后发表了不少专利和文章^[2-3]。特别是加拿大的“钛和钛合金的阳极氧化”已在70年代末列位国际标准, 在西方国家中推广应用^[4]。我国自70年代后期对钛合金阳极氧化作了不少试验研究, 并取得了一些成果^[5]。

近年来, 由于材料表面改性技术的开发与发展, 以及考虑到成本的因素, 通常在贱金属表面沉积一层贵金属, 主要用于耐腐蚀、耐磨损等。但是, 在沉积的膜材上进行阳极氧化处理, 使表面生成氧化层, 达到其表面耐腐蚀和耐磨损目的的工艺研究在国内外未见报道。

对于钛膜来说, 如果在钛膜表面上制备出阳极氧化层, 就会改变材料表面的成分及组织结构, 组成由钛变成了钛的各种氧化物, 结构由 α -钛变成了各种钛氧化物的结构, 如金红石的 TiO_2 、刚玉结构的 Ti_2O_3 、氯化钠结构的 TiO 等, 从而增强钛膜表

[收稿日期] 2006-09-11

[基金项目] 中国工程物理研究院行业预研基金(20020536); 中国工程物理研究院核物理与化学研究所科技创新基金(805)资助。

[作者简介] 刘文科(1968-), 男, 四川阆中人, 副研, 博士, 从事核燃料循环与材料研究。

面氧化层的阻氢能力^[6]。

对于钛膜表面氧化层,通常采用 XPS、XRD 和 RBS 分析其钛的各种氧化物的物相和组成,采用 AES、SEM 和 XRD 测量其氧化层厚度^[7-9]。

所以,本文对钼基钛膜进行了表面阳极氧化工艺和阳极氧化层表征研究,并确定氧化层的组成和厚度,为钛膜表面阳极氧化层对吸附和解吸氢同位素特性的影响研究打下基础。

1 试验

1.1 试验装置及器材

图1是阳极氧化试验装置示意图,样品支架的目的是仅让钛膜接触钝化液,而防止钼底衬在电流作用下发生阳极溶解;隔离容器的目的是减低在电流作用下阴极产生气泡而使钝化液液面的波动,防止钼底衬阳极溶解,也减小了阳极氧化电流密度,以避免因电流过大而烧毁电源和电流表。

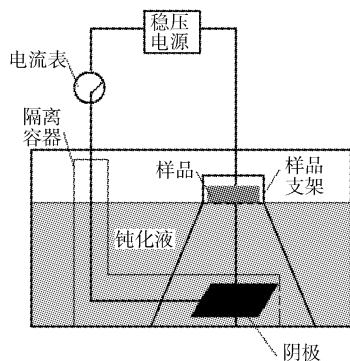


图1 阳极氧化装置示意图

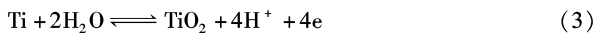
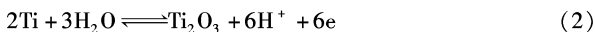
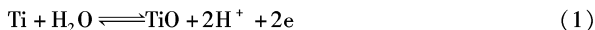
Figure 1 Schematic illustration of anodic oxidation apparatus

1.2 阳极氧化工艺参数

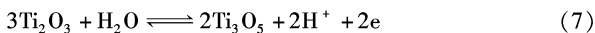
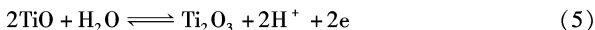
阳极氧化工艺参数主要包括:钝化液为 0.5 mol/L 或 1 mol/L 的 H_2SO_4 ; 阴极材料为高纯钛板; 阳极钼基钛膜, 膜厚约 5 μm ; 阴阳极面积比 < 2:1; 电压: 10 ~ 25 V 直流电 (DC); 温度为室温; 时间 5 ~ 30 s。

1.3 阳极氧化原理

钛膜阳极氧化时,在阳极上会发生如下的阳极反应:



由反应式(1)~(4)可知:钛阳极上生成了钛的氧化物。而钛的低价氧化物在阳极氧化继续时又会生成高价钛的氧化物,其反应式(5)~(7)为:



1.4 试验方法

应用阳极氧化法制备了钼基钛膜表面阳极氧化层;采用 AES 深度剖析分析氧化层的组成和厚度;采用 MICR LAB MKII 型多功能表面物理分析装置中的 XPS 分析仪分析氧化层中 O、

C 和 Ti 的存在状态及钛的各种氧化物的组成。

2 结果与讨论

2.1 钼基钛膜表面阳极氧化层

对钼基钛膜而言,可以生成色彩鲜艳、色调分明的紫色、金黄、黄色和褐色等多种彩色膜,彩色膜形成的原因可能是由于氧化层中组成复杂和各氧化物的组织致密连续的程度不一样而造成的,氧化层中各种氧化物是指白色的 TiO_2 、金黄色的 TiO 和蓝色的 Ti_2O_3 。另外,阳极氧化层表面平整、光滑、均匀,且与基体金属结合牢固。

2.2 钛膜表面阳极氧化层的 AES 深度剖析

图2是钛膜表面阳极氧化层的 AES 深度剖析图,由图可见 $Ti2p$ 、 $O1s$ 和 $C1s$ 的原子数分数与溅射时间的关系曲线。从图2可知:阳极氧化层表面吸附有少量的碳,并向阳极氧化层内扩散溶解,溅射至约 5.2 min 后,吸附的碳消失;当溅射到氧的原子数分数为 20% 时,需要溅射时间约 7.5 min (图中 P 的横坐标)。根据氩离子枪对 SiO_2 的溅射速率 (1 $\mu m/30 min$) 可知:钛膜阳极氧化层溅射至氧的原子数分数为 20% 时的氧化层厚约 250 nm。

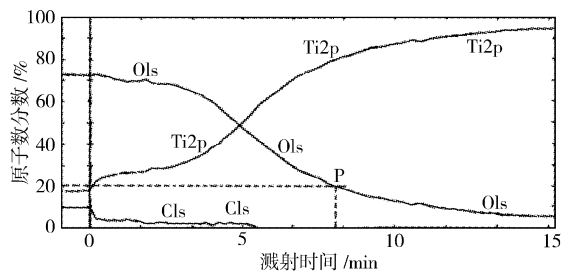


图2 钛膜表面阳极氧化层的 AES 深度剖析曲线

Figure 2 AES profile of anodic oxide layer on titanium film

影响钛膜表面阳极氧化层厚度的因素主要有时间、 H_2SO_4 浓度和电压。通过对钛膜表面阳极氧化层进行 AES 深度剖析,便可得到阳极氧化层的组成与溅射时间关系图(见图3~图5), $Ti2p$ 、 $O1s$ 和 $C1s$ 的原子数分数与溅射时间的关系曲线。

从图3可知,其它条件相同时,随着阳极氧化时间的延长,其氧化层的厚度明显增加,在 1 mol/L H_2SO_4 钝化液和 25 V 直流电压下,阳极氧化 30 s 的试样在氧的原子数分数为 20% 时需要溅射约 10.5 min (图中 B 点的横坐标),而在 1 mol/L H_2SO_4 钝化液和 25 V 直流电压下阳极氧化 6 s 的试样仅需要溅射约 3.3 min (图中 A 点的横坐标)。根据离子枪对 SiO_2 的溅射速率为 1 $\mu m/30 min$,可知钛膜阳极氧化 30 s 的氧化层溅射至氧的原子数分数为 20% 时,厚度约为 350 nm;钛膜阳极氧化 6 s 的氧化层溅射至氧的原子数分数为 20% 时,厚度约为 110 nm。其它条件相同时,阳极氧化层随阳极氧化时间的延长而增厚的原因可以用下面 3 个规律进行解释:1) 由法拉第定律可知,阳极上钛氧化物的生成量与通入的电量成正比,而电量与时间成正比,所以,阳极氧化时间越长,则通入的电量越多,钛氧化物的生成量就越多,即阳极氧化层增厚。2) 由式 $\frac{1}{\delta} = a - \frac{1}{\beta \Delta E} \ln t$ (δ 为氧化层厚度; a 为常数; ΔE 为层内电位差; t 为时间) 可知,氧化层的厚度应当按照对数的倒数规律随时间在增长。3) 由英特和卡

布列尔规律,即 $i_a = i_0 \exp(\beta \frac{\Delta E}{\delta})$ 可知,电流密度 i_a 和氧化层中的电场强度之间存在着指数关系,即阳极氧化时间越长,氧化层越厚。

从图 4 可知,其它条件相同时,随着 H_2SO_4 浓度的增大,其氧化层的厚度明显增加,图 4 中在 20 V 直流电压和 1mol/L H_2SO_4 钝化液中阳极氧化 20 s 的阳极氧化层在氧的原子数分数为 20 % 时需要溅射约 7 min(图中 D 点的横坐标),其厚度约为 230 nm;而在 20V 直流电压和 0.5mol/L H_2SO_4 钝化液中阳极氧化 20 s 的阳极氧化层仅需要溅射约 3 min(图中 C 点的横坐标),其厚度为 100 nm。其它条件相同时,阳极氧化层随钝化液浓度增厚的原因可以由离子迁移定律来解释:溶液中 H_2SO_4 的浓度越大, H^+ 的浓度越大,即溶液中的 H^+ 越多,在相同电压和时间的作用下,溶液中迁移的离子越多,即阳极上金属钛形成的离子数越大,因而形成的钛氧化物越多,阳极氧化层越厚。当然,阳极氧化层的厚度还受金属本身的特性控制,尤其是钛有与铝相似的自钝化特性,即阳极氧化层的厚度增加到一定程度,就不再增加了。

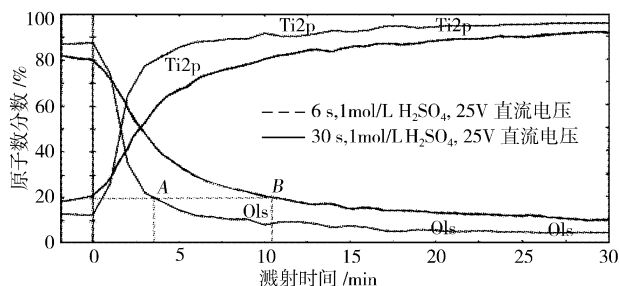


图 3 时间对阳极氧化层厚度影响的 AES 深度剖析图

Figure 3 AES profile of the effect of time on the thickness of anodic oxide layer

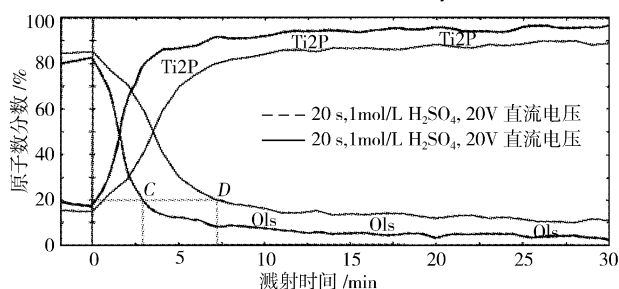


图 4 H_2SO_4 浓度对阳极氧化层厚度影响的 AES 深度剖析图

Figure 4 AES profile of the effect of H_2SO_4 concentration on the thickness of anodic oxide layer

从图 5 可知,其它条件相同时,随着阳极氧化电压的增加,其氧化层的厚度明显增加,图 5 中在 1mol/L H_2SO_4 钝化液和 20V 直流电压下阳极氧化 25 s 的阳极氧化层在氧的原子数分数为 20 % 时需要溅射约 7.5min(图中 F 点的横坐标),其厚度约为 250nm;而在 1mol/L H_2SO_4 钝化液和 10V 直流电压下阳极氧化 25s 的阳极氧化层仅需要溅射约 3min(图中 E 点的横坐标),其厚度约为 100nm。其它条件相同时,阳极氧化层随电压的增大而增厚的原因可以由欧姆定律来解释:电压增大,电流增大,即通入的电量增大,再结合法拉第定律可知,阳极氧化层的钛氧化物增多,其阳极氧化层变厚。

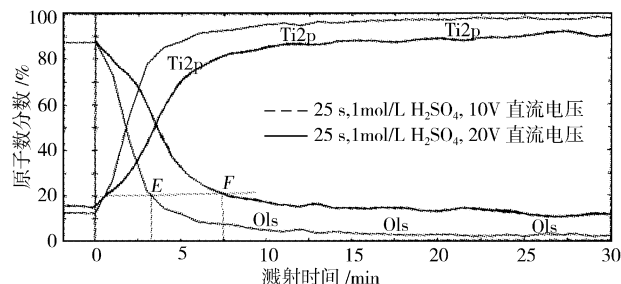


图 5 电压对阳极氧化层厚度影响的 AES 深度剖析图

Figure 5 AES profile of the effects of voltage on the thickness of anodic oxide layer

所以,只要控制好阳极氧化的电压、 H_2SO_4 浓度和时间,就可以制备出小于 500nm 所需厚度的阳极氧化层。表 1 是不同阳极氧化条件下阳极氧化层的平均厚度。

表 1 在不同阳极氧化条件下阳极氧化层的平均厚度

Table 1 Average thickness of anodic oxide layer in different condition of anodic oxidation

样品	工艺参数				外观	氧化层平均厚度/nm
	温度	直流电压/V	$H_2SO_4 / (mol \cdot L^{-1})$	时间/s		
钛膜	室温	25	1	30	褐色	350
钛膜	室温	25	1	6	浅蓝色	110
钛膜	室温	25	1	5	浅蓝色	100
钛膜	室温	20	1	20	深蓝色	230
钛膜	室温	20	0.5	20	浅蓝色	100
钛膜	室温	20	1	25	深蓝色	250
钛膜	室温	10	1	25	浅蓝色	100

2.3 阳极氧化层 XPS 分析

对钼基钛膜表面阳极氧化层的未溅射表面、溅射 3 min 表面和溅射 5 min 表面进行 O1s、C 1s 和 Ti2p XPS 分析,其结果见图 6~图 8 的 XPS 图谱。

对图 6 中 O1sXPS 谱进行拟合得 2 个峰,一个是结合能为 530.00 eV 的峰,是钛氧化物中氧所对应的峰,另一个是结合能为 532.00 eV 的峰,是吸附水汽所对应的 OH^- 的峰。

对图 7 中 C 1s XPS 图谱进行拟合得 2 个峰,一个峰是结合能为 285.00 eV 的峰,是吸附的碳所对应的峰;另一个峰是结合能约为 289.00 eV 的峰,是碳化物所对应的峰。说明在氧化层中有杂质碳化物的生成(如 TiC),且吸附的碳向氧化层里进一步扩散溶解。

对图 8a 中 Ti2pXPS 图谱进行拟合,得到 2 个峰,结合钛各价态的结合能并分析得出,这两峰值对应 $Ti^{4+}-2P_{3/2}$ 的结合能(该结合能为 458.50 eV)和 $Ti^{4+}-2P_{1/2}$ 的结合能(该结合能为 464.20 eV)。所以,从图 8a 中图谱可知,氧化层表面钛的化合价为 +4 价,说明氧化层表面的组成为 TiO_2 。

对图 8 中 Ti2pXPS 图谱(图 8b)和(图 8c)进行拟合,均得到 6 个峰,结合钛各价态的结合能并分析得出,这六个峰值对应 $Ti^{4+}-2P_{3/2}$ 的结合能(该结合能为 458.50 eV)和 $Ti^{4+}-2P_{1/2}$ 的结合能(该结合能为 464.20 eV), $Ti^{3+}-2P_{3/2}$ 的结合能(该结合能为 457.15 eV)和 $Ti^{3+}-2P_{1/2}$ 的结合能(该结合能为 464.00 eV),

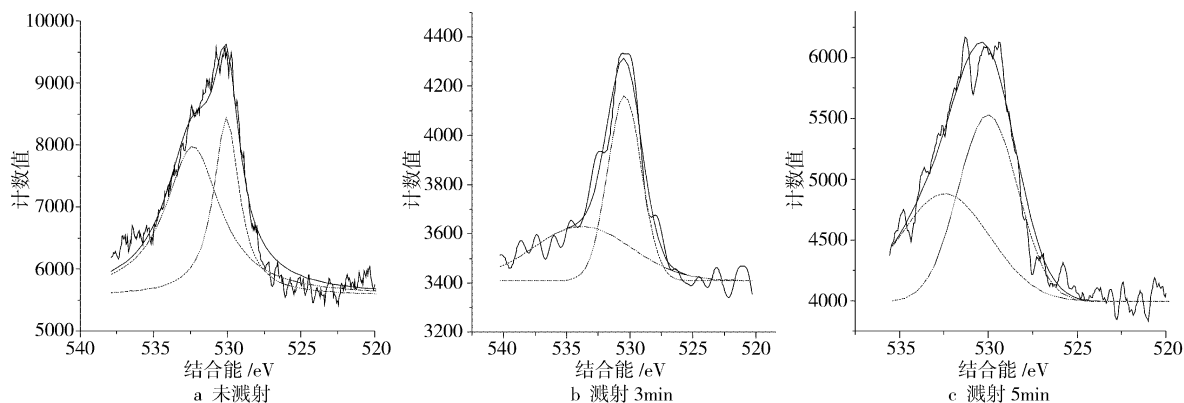


图6 钛膜表面阳极氧化层的 O1sXPS 图谱

Figure 6 O1s XPS spectra of anodic oxidation layer on the surface of the titanium film

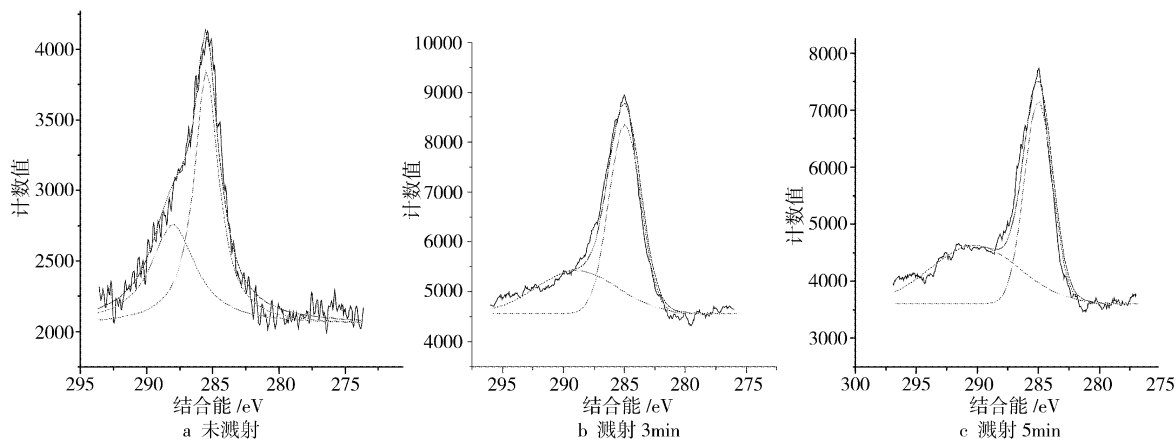


图7 钛膜表面阳极氧化层的 C1sXPS 图谱

Figure 7 C1s XPS spectra of anodic oxidation layer on the surface of the titanium film

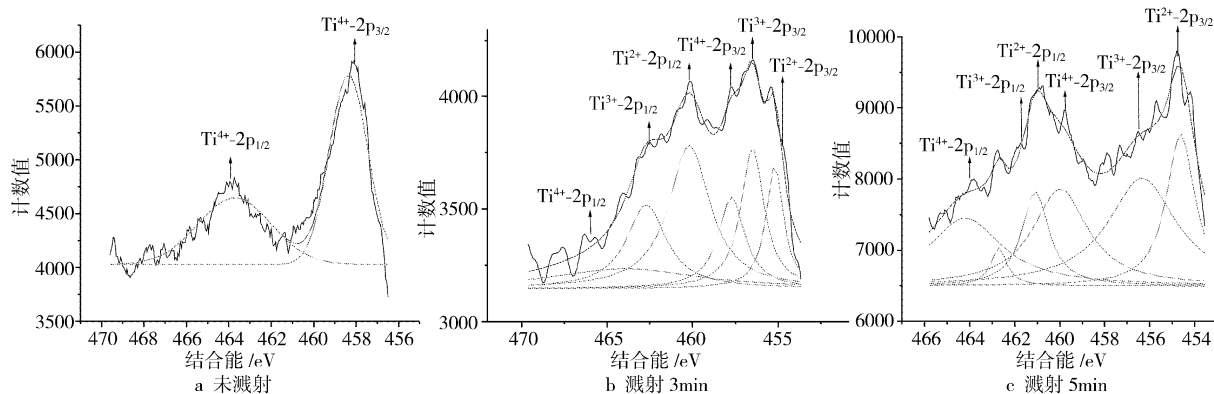


图8 钛膜表面阳极氧化层的 Ti2p XPS 图谱

Figure 8 Ti2p XPS spectra of anodic oxidation layer on the surface of the titanium film

$\text{Ti}^{2+}-2\text{p}_{3/2}$ 的结合能(该结合能为 454.65 eV)和 $\text{Ti}^{2+}-2\text{p}_{1/2}$ 的结合能(该结合能为 461.20 eV)。所以,从图 8b 和图 8c 的图谱可知:阳极氧化层溅射 3min 和 5min 时,钛的价态都为 +4 价、+3 价、+2 价;说明氧化层的组成为 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO 及其混合物。图 8b 和图 8c 的图谱的差别在于各价态对应组成的含量不同。由于组成含量对应各价态的谱峰强度,谱峰强度又定义为谱峰的峰面积,即:

$$\begin{aligned} \text{各价态组成相对含量} &= \frac{\text{各价态的谱峰强度}}{\text{总的谱峰强度}} \\ &= \frac{\text{各价态对应的谱峰面积}}{\text{总的谱峰面积}} \end{aligned}$$

从而得到氧化层中各种组成的相对含量,列于表 2。

由上述分析可知,阳极氧化层自表及里的氧化程度逐渐减弱,由表面主要的 TiO_2 过渡到里层的 TiO ,其氧化层中含有 Ti_2O_3 和 TiO_2 。

表 2 阳极氧化层的组成与溅射时间的关系

Table 2 Component of anodic oxidation layer changed with sputter time

测试	溅射条件	Ti 的价态	组成
表面 XPS 窄区谱	未溅射	+4	100 % 的 TiO_2
表面 XPS 窄区谱	$U/I: 5\text{kV}/30\mu\text{A}$, 溅射时间: 3 min	+4, +3, +2	27.5 % TiO_2 、41.5 % Ti_2O_3 、 31 % TiO
表面 XPS 窄区谱	$U/I: 5\text{kV}/30\mu\text{A}$, 溅射时间: 5 min	+4, +3, +2	21.6 % TiO_2 、45.8 % Ti_2O_3 、 32.6 % TiO

3 结 论

1) 钛膜表面阳极氧化在工艺上是可行的,且工艺简单,操作方便。

2) 钛膜表面阳极氧化层为彩色膜,且平整、光滑、均匀,与基体金属结合牢固。

3) 阳极氧化层钛的主要价态为 +4、+3 和 +2 价,主要成分含 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 TiO 。

4) 其它条件相同时,随着电压、 H_2SO_4 浓度和时间的增加,阳极氧化层的厚度明显变厚。

[参 考 文 献]

[1] 刘文科,曹小华,彭述明,等. 钛阳极氧化层的表征[A]. 材料科学

(上接第 24 页)

铝镍铜合金与电镀硬铬对磨时的体积磨损量明显高于与 HVOF WC 涂层对磨的体积磨损量,导致电镀硬铬有明显的质量增加;由于电镀硬铬与铝镍铜合金摩擦因数高,在高载荷下摩擦磨损下很容易升温。

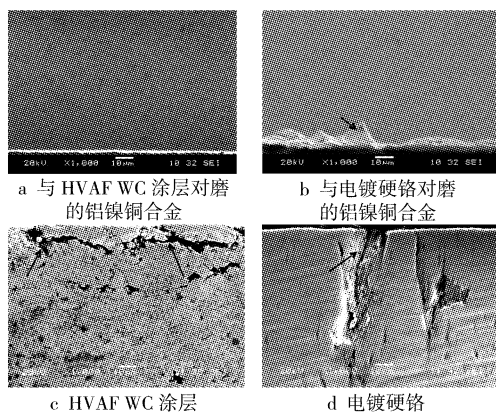


图 8 HVOF WC 涂层、电镀硬铬和与其对磨的铝镍铜合金的剖面形貌
Figure 8 SEM cross-section for HVOF WC coatings and their

Al-Ni-Bronze counterparts

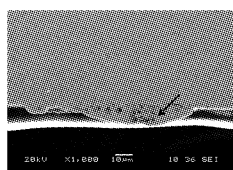


图 9 与电镀硬铬对磨的铝镍铜合金剖面图
Figure 9 SEM cross-section for Al-Ni-Bronze
against electrolytic hard chrome

与工程·科技学术论文集(2005)[C]. 北京:原子能出版社, 2005. 108-113

- [2] Theodore M. Pochily, Schenectady, Worthington E Parker, et al. Process for anodizing titanium surface[P]. US Pat: 3338805. 1967-08-29.
- [3] Jacques André Chevalier, La Residence d Orsay, Rue Aristide Briand, et al. Titanium or titanium alloys having an anodized surface layer and method of forming[P]. United States: 3840442, 1974-10-08.
- [4] TSO、TC20、SC11 N214, 加拿大咨询委员会“钛和钛合金阳极氧化处理标准第二稿”[S].
- [5] 彭仁明,陈前. 钛合金彩色阳极氧化及其抗接触腐蚀性性能[A]. 钛科学与工程·第六届全国钛及钛合金学术交流会文集[C]. 北京: 原子能出版社, 1987. 275-281
- [6] 刘文科,曹小华,彭述明,等. 表面有阳极氧化层的钛吸氘动力学[J]. 同位素, 2003, 16(3/4): 155-159
- [7] Parkansky N, Alterkop B, Goldsmith S, et al. Effect of transverse current injection during air annealing on the formation of oxidation in thin Ti films[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(1): 498-500
- [8] Yoshio Okabe E, Takanobu Fujihana, Masaya Iwaki, et al. Characterization of oxide layers induced by oxygen ion implantation into Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 66: 384-388
- [9] Rinner M, Gerlach J, Ensinger W. Formation of titanium oxide films on titanium and Ti6Al4V by O_2 -Plasma immersion ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132: 111-116

4) HVOF WC 涂层磨损的 WC 颗粒镶嵌在铝镍铜合金上,减轻了合金的磨损,同时造成 WC 涂层的磨损,其磨损机理主要为磨粒磨损;电镀硬铬与铝镍铜合金磨损时,铝镍铜合金的磨损中存在一些凹坑,同时发现磨损的合金颗粒重新粘结在铝镍铜合金上,其磨损机理主要为粘着磨损。滚动接触疲劳磨损对 HVOF WC 涂层和电镀硬铬均有作用。

[参 考 文 献]

- [1] Sartwell B D, Bretz P E. HVOF thermal spray coatings replace hard chrome [J]. Advanced Materials Processes, 1999, 156(2): 25-28
- [2] Dorfman M R, Nestler M, Nicoll A. Hard chromium coatings outdated [J]. Sulzer Technical Review, 1997, (1): 20-23
- [3] Qiao Yunfei. Mechanical and tribological properties of thermally sprayed WC-Co coatings[D]. New Jersey: Steven Institute of Technology, 2001. 56-57
- [4] Voorwald H J C. Souza R C. Evaluation of WC-17Co and WC-10Co-4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength of AISI 4340 steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, (190): 155-164
- [5] Reignier C, Sturgeon A, Lee D, et al. HVOF sprayed WC/CoCr as a generic coating type for replacement of hard chrome plating [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Essen, Germany: ASM International, 2002. 151-157
- [6] Dorfman M R, Nestler M, Nicoll A. Hard chromium coatings outdated [J]. Sulzer Technical Review, 1997, (1): 20-23
- [7] Murthy J K N, Venkataraman B. Abrasive wear behaviours of WC-CoCr and Cr_3C_2 -20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, (200): 592-600
- [8] Ahmed R., Hadfield M. Wear of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-coated cones in rolling contact [J]. Wear, 1997, (203/204): 98-106