

TA2 纯钛酒石酸钠溶液阳极氧化膜层 微观形貌对腐蚀性能的影响

杨艳蓉, 于晓华, 詹肇麟, 崔昌兴, 宋玉敏, 张冠群, 刘建雄

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 选择酒石酸钠环保电解液, 用恒电势法在不同浓度条件(1, 5, 15, 30 和 50 g/L)下制备 TA2 纯钛阳极氧化膜。采用原子力显微镜分析膜层的微观三维形貌, 使用电化学工作站研究试样在 3.5% NaCl 溶液低电位下的极化曲线和电化学交流阻抗谱, 探讨微观三维形貌对耐腐蚀性能的影响。结果表明: 15 g/L 浓度时, 氧化膜层细小均匀, 生长完整, 粗糙度较低, 具有宽广的钝化区, 最大的极化电阻值, 较小的致钝电流值和自腐蚀电流值, 耐腐蚀性能最佳。

关键词: TA2 纯钛; 阳极氧化; 耐蚀性; 原子力显微镜

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1283-05

近年来, 钛及钛合金因具有优异的力学和化学性能而受到广泛关注, 被大量运用于航空航天、工业生产及生物医药等行业^[1,2]。研究表明, 钛及钛合金所具有的优异性能与它表面覆盖的自然氧化膜有直接关系^[3]。然而, 自然氧化膜较薄, 极易受损而导致材料抗腐蚀性、耐磨性变差^[4]。因此, 较多学者期望利用表面改性技术在钛表面生成一层更加致密、耐蚀性更好的钝化膜^[5]。实际上, 钛及钛合金最常用的表面改性技术是阳极氧化工艺^[6,7](特定电解液中, 外加电源条件下使阳极金属材料表面生成一层氧化膜)。

目前, 阳极氧化工艺采用的电解液主要以酸为主, 如硫酸、磷酸和草酸等。然而一些文献报道, 这类电解液不但易使钛及钛合金在使用过程中产生氢脆, 而且还会对环境及人体产生不利影响^[8]。除此之外, 其他阳极氧化工艺采用的电解液多含氟离子和铬离子(氟离子和铬离子都有毒), 对环境和人体伤害更大。基于此, 研究新型环保阳极氧化工艺, 具有重要的实用价值。

本实验提出了一种环保无污染的碱性酒石酸钠电解液, 并结合近年学者热点关注的低电位下阳极氧化膜性能^[9,10](低电压下制备的膜层晶粒均匀, 结晶度较好), 用恒电势法在不同浓度条件制备 TA2 纯钛阳极氧化膜。利用原子力显微镜分析酒石酸钠电解液浓度对阳极氧化膜层微观形貌、结构的影响^[11]; 利用电化学工作站测定阳极氧化膜层 Tafel 极化曲线和 EIS

曲线的变化; 以期阐明低电势下酒石酸钠溶液阳极氧化膜层微观三维形貌对耐腐蚀性能的影响机理, 为钛氧化膜的下一步应用提供基础。

1 实验

基体材料选用日本友住集团的 TA2 纯钛板(晶粒组织较为均匀), 具体化学成分见表 1。

首先, 将钛片裁剪成 100 mm×20 mm×0.5 mm 的尺寸大小, 并依次用 400#, 800#和 1000#砂纸打磨。放入丙酮、乙醇和去离子水混合溶液中超声波清洗, 而后浸泡于去离子水中备用。阳极氧化前, 还需进行电化学抛光处理, 抛光液采用的是酒石酸钠、甲基磺酸和去离子水混合液。

其次, 抛光好的钛板在去离子水中清洗后放入烘箱中烘干, 并进行阳极氧化。阳极氧化电源采用 IPD-20001SLU 型恒压直流电源。酒石酸钠的浓度分别为 1, 5, 15, 30 和 50 g/L(根据氧化工艺选取)。阳极为 TA2 纯钛板, 阴极为石墨板, 阴阳极的面积比为 2:1, 极间距离保持 5 cm。试验温度为 25 °C, 氧化时间为 1800 s, 电压为 10 V。

采用 Nano Scope E 型原子力显微镜观测膜层的三维微观形貌, 并在此基础上得出膜层表面的粗糙度。采用 CHI760E 电化学工作站测量阳极氧化膜的极化曲线(Polarization curve)、电化学交流阻抗谱(EIS)。电化学检测采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极,

收稿日期: 2016-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(51165016)

作者简介: 杨艳蓉, 女, 1992 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 18468073328@163.com

表 1 TA2 化学成分

Table 1 Chemical composition of TA2 commercially pure titanium

Element	O	N	C	H	Fe	Si	Ti
Mass fraction/%	0.15	0.05	0.05	<0.015	<0.30	<0.15	Bal.

辅助电极为铂电极，工作电极为阳极氧化后的 TA2 纯钛试样，工作面积为 1 cm^2 ，电介质为 3.5% NaCl 溶液，测试温度为室温。极化曲线测量时，设置初始电位为 -4 V ，终止电位为 4 V ，扫描速度为 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。电化学阻抗谱测量前先测量工作电极的开路电位，待开路电位(OCP)稳定后再进行阻抗测试，测试的正弦波交流激励信号幅值为 $\pm 5\text{ mV}$ ，频率范围为 $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ ，扫描步长为 5° 。

2 结果与讨论

2.1 氧化膜层的微观形貌分析

图 1 为酒石酸钠电解液不同浓度下制备阳极氧化膜的三维微观形貌。图中，氧化膜出现了较大的高低起伏、沟壑及球状颗粒。这说明相近的阳极氧化工艺条件下，电解液特性对氧化膜层的微观形貌影响较大，研究氧化膜层的微观形貌极为必要(相近的阳极氧化工艺条件下，相组成、表面元素部分基本相同，不同之处应为膜层三维形貌，但目前较多文献并未重点关注过这一问题)。

从图 1a 可以看出， 1 g/L 浓度下获得的氧化膜表层呈高低起伏的山峰、山谷状，局部区域为细小均匀的颗粒。相比图 1a， 5 g/L 浓度下获得的膜层未出现

较大的沟壑起伏，形貌整体为颗粒，但颗粒大小极其不均匀，如图 1b 所示。 15 g/L 浓度下获得的膜层具有大小较为均匀的颗粒状组织，且颗粒的尺寸较为细小，但出现了少量的孔洞，如图 1c 所示。图 1d 中，当增大浓度至 30 g/L 时，膜层表面的颗粒状组织开始横向增大，只有局部区域的颗粒尺寸呈均匀状态。图 1e 中，浓度 50 g/L 下获得的膜层组织中出现了更大更深的孔洞，且颗粒在纵向方向也呈急剧增大的趋势。

为进一步说明阳极氧化膜层的三维微观形貌，膜层的平均粗糙度(R_a)和均方根粗糙度(R_q)的变化列于图 2。从图中可以看出，阳极氧化膜层的粗糙度随着浓度的增大逐渐减小，达到最低点 15 g/L 后又随浓度的增大而增大。

这是因为浓度为 1 g/L 时，氧化膜的生长受到浓度的限制，导致膜层的生长不完整，所以粗糙度较大。浓度逐步增大时，由于氧化膜的生长较为完整、均匀，使得膜层的粗糙度有所下降^[11]。随着浓度进一步增大，溶液中局部区域可能出现溶质离子的聚集，在溶液离子聚集的位置，氧化膜的生长速度较其余位置快，最终导致膜层的组织不均匀(如图 1d, 1e)，进而使膜层的表面粗糙度增大。

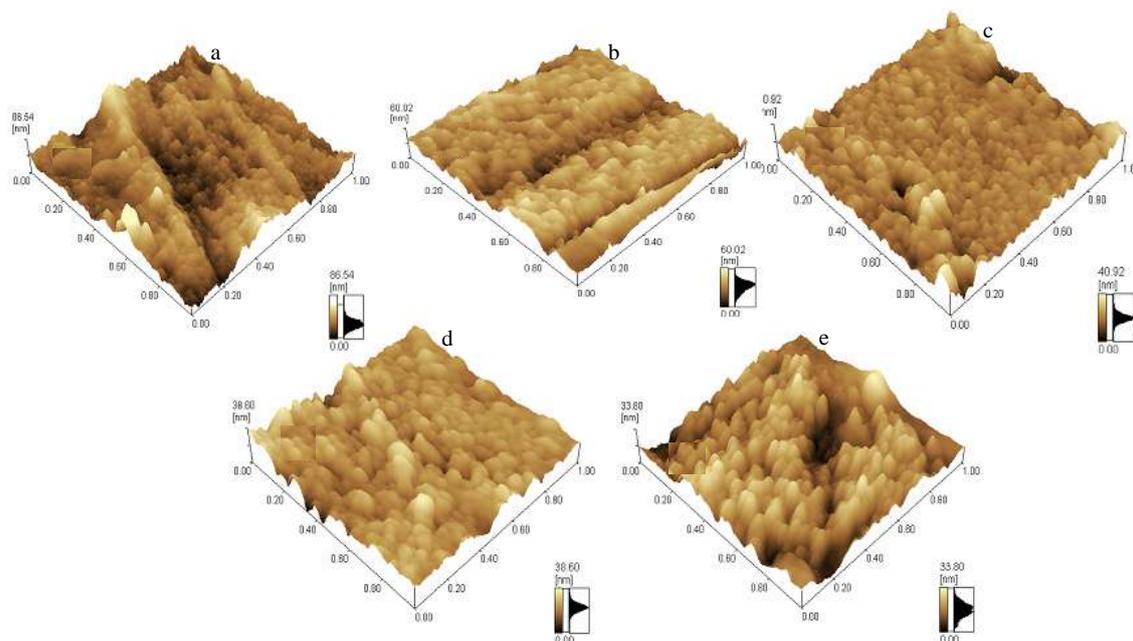


图 1 酒石酸钠电解液不同浓度下制备阳极氧化膜的三维微观形貌

Fig.1 AFM 3D images of topographic of all anodic oxide films obtained at different sodium tartrate concentrations: (a) 1 g/L , (b) 5 g/L , (c) 15 g/L , (d) 30 g/L , and (e) 50 g/L

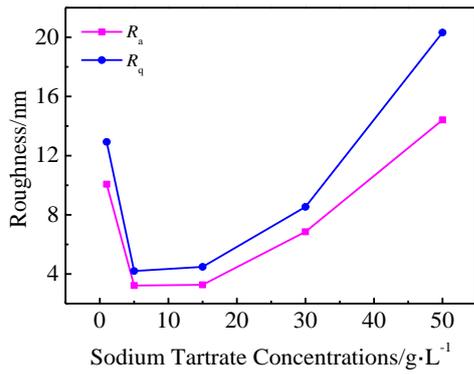


图 2 不同浓度的酒石酸钠溶液中制备阳极氧化膜的粗糙度
Fig.2 Surface roughness of anodic oxide films at different sodium tartrate concentrations

综上分析可知, 15 g/L 浓度下获得的氧化膜表面组织呈细小、均匀的颗粒状; 粗糙度值较低, 膜层生长较为完整。

2.2 膜层腐蚀性能研究

图 3 为不同浓度的酒石酸钠溶液中制备的 TA2 纯钛阳极氧化膜的动电位极化曲线, 从曲线中可得到相关的耐蚀性参数, 具体数值列于表 2。从图中可以看出, 5 条极化曲线的走向大致相同, 阴极区膜层的主要反应是析氢反应。

在 -4 ~ -1.3 V 电位区间内, 5 条曲线发生了重叠; 在 -1.3 V ~ E_{corr} (自腐蚀电位) 区间内, 电流密度随着电位的增大缓慢减小, 表明析氢速率逐步减小^[12]。当电位超过 E_{corr}, 钛板进入阳极区。E_{corr} ~ 0 V 区间为活化-钝化区, 在此区间内, 电流密度随着电位的升高逐渐增大。对 1, 5, 30 和 50 g/L 浓度下获得的膜层的极化曲线, 0~1 V 区间为其钝化区, 在此区间电流密度保持不

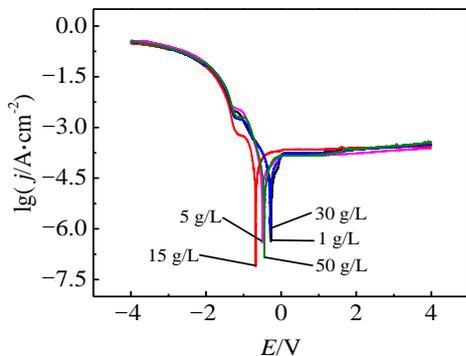


图 3 不同浓度的酒石酸钠溶液中制备的 TA2 纯钛阳极氧化膜的动电位极化曲线
Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of anodic oxide films obtained on TA2 commercially pure titanium at different sodium tartrate concentrations

变, 此电流密度对应的电流即为维钝电流(I_{pass})。维钝电流表示阳极保护时钝态金属的腐蚀速度, 维钝电流越小, 腐蚀速度越慢^[13]。当电位超过 1 V 时, 电流密度开始随电位的增大轻微升高, 即膜层开始发生溶解, 随后进入过钝化区^[14]。15 g/L 浓度下获得的膜层的极化曲线显示出很宽的钝化区(0~4 V), 且未出现过钝化区, 表明 15 g/L 浓度下制备阳极氧化膜层对纯钛基体具有更好地保护作用。

由表 2 可以看出, 5 条曲线的维钝电流数值差别不大。5 g/L 的自腐蚀电位(-0.054 V)与 50 g/L 的自腐蚀电位(-0.046 V)数值较高, 表明相对其他 3 条曲线来讲, 不易发生腐蚀; 但这两条曲线呈现的自腐蚀电流值相对于其余 3 条曲线较高, 表明腐蚀速率较快。1, 15 和 30 g/L 浓度下获得的膜层的极化曲线具有相当的自腐蚀电位和自腐蚀电流值。

由以上分析可知, 15 g/L 浓度下获得的膜层的极化曲线具有更宽广的钝化区, 较慢的腐蚀速率, 因而其耐蚀性最佳。

图 4 为不同浓度的酒石酸钠溶液中制备的 TA2 纯钛阳极氧化膜的 Nyquist 曲线。从图中可以看出, 5 条曲线均呈不完整的圆弧状, 表明钝化膜具有电容性负载^[15]。

表 2 TA2 纯钛阳极氧化膜的耐蚀性参数

Concentration/g L ⁻¹	E _{corr} /mV	I _{corr} /×10 ⁻⁵ A cm ⁻²	I _{pass} /×10 ⁻⁴ A cm ⁻²
1	-0.269	2.62	1.68
5	-0.054	0.4839	1.77
15	-0.676	3.73	1.92
30	-0.295	3.204	1.59
50	-0.046	0.5029	1.78

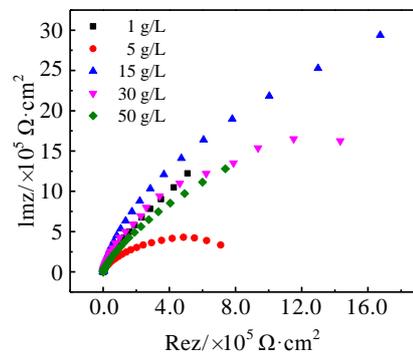


图 4 不同浓度的酒石酸钠溶液中制备的 TA2 纯钛阳极氧化膜的 Nyquist 曲线
Fig.4 Nyquist curves of anodic films obtained on TA2 commercially pure titanium at different sodium tartrate concentrations

其中, 15 g/L 浓度对应的圆弧直径最大; 圆弧的直径与膜层的极化电阻值成正比, 即表明 15 g/L 浓度下得到的膜层具有更好的耐蚀性, 这与极化曲线的分析结果一致。

图 5 为不同浓度的酒石酸钠溶液中制备的 TA2 纯钛阳极氧化膜的 Bode 幅频图和 Bode 相位图。

图 5a 中所有曲线在高频区呈现的平台与溶液电阻有关^[14]; 中低频区(10^{-2} ~ 10^4 Hz)阻抗与频率呈现出一条斜率约为-1 的直线段, 表明膜层具有电容性负载^[16]。此外, 15 g/L 浓度对应曲线的阻值稍高于其余 4 条的阻值, 说明其具有更好的耐腐蚀性, 这与前面 Nyquist 图的分析结果一致。

图 5b 为膜层的 Bode 相位图, 在 10^{-1} ~ 10^3 Hz 频率区间内, 5, 15, 30 和 50 g/L 浓度下获得的膜层的相位角均大于 80° , 最大高达 85° ; 表明在高于 1 g/L 的酒石酸钠溶液中获得的膜层均具有较好的腐蚀抗性。观察图 5b 还可以发现, 15 g/L 浓度对应的曲线在中频区具有最大的相位角值且曲线具有一个较大的频率跨度, 表明其对钛片基体的保护作用最佳。

此外, Bode 相位图曲线在高频区和低频区出现 2 个明显的相位角峰值, 表明具有 2 个时间常数, 这与

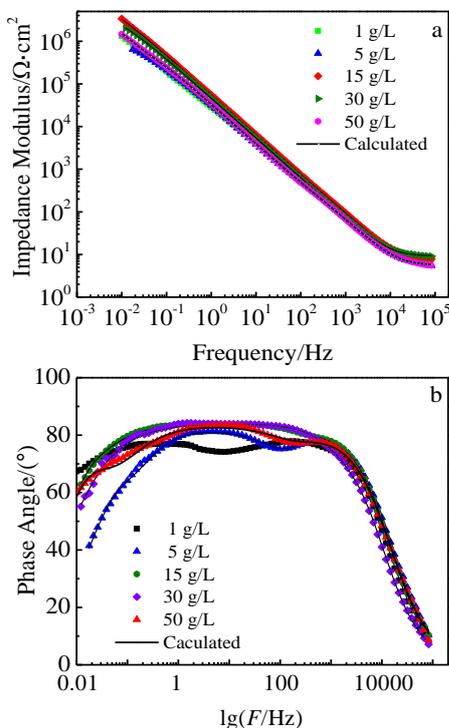


图 5 不同酒石酸钠浓度下获得的 TA2 纯钛阳极氧化膜的 Bode 图
Fig.5 Bode curves of anodic films obtained on TA2 commercially pure titanium at different sodium tartrate concentrations: (a) bode magnitude plots and (b) bode phase plots

钛表面生成的双层膜结构有关(内层膜和外层膜)^[17]。高频区出现的时间常数与多孔外层膜的形成有关; 低频时间常数与致密的内层膜的形成有关^[18-21]。

据此, 采用 ZSimpWin 软件对实验结果进行拟合, 拟合过程使用等效电路来研究钝化膜的阻抗, 等效电路见图 6。

5 g/L 对应的膜层采用等效电路图 6b 拟合, 其余浓度对应的膜层采用等效电路图 6a 拟合。等效电路图中的 R_s 代表溶液电阻, Q_p 和 R_p 分别代表外层多孔膜的等效电容和电阻, Q_b 和 R_b 分别代表内层致密膜的等效电容和电阻。通过 ZSimpWin 软件分析可得到相应等效电路中的参数值, 如表 3 所示。表 3 中 χ^2 表示拟合值与实验值的误差, χ^2 的数值很小($\sim 10^{-4}$), 表明等效电路模型的选择无误。对不同浓度下获得的膜层, R_s 的值变化不大。15 g/L 浓度下获得的膜层的 R_p 和 R_b 总体值远大于其余几个浓度下的阻值, 表明 15 g/L 浓度下获得的膜层具有最佳的耐蚀性, 这也与前面的分析结果吻合。

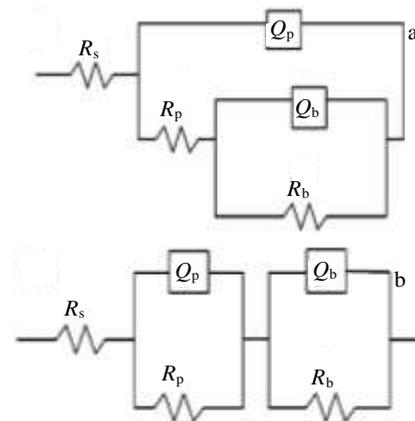


图 6 等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit models: (a) corresponding other sodium tartrate concentrations and (b) correspond to 5 g/L

表 3 等效电路拟合后 TA2 纯钛阳极膜的电参数
Table 3 Electrical parameters of anodic films obtained on TA2 pure titanium by fitting the equivalent circuit

Parameters	1 g/L	5 g/L	15 g/L	30 g/L	50 g/L
R_s/Ω	7.43	5.33	7.87	9.28	5.56
$Q_p/\times 10^{-6} F \text{ cm}^{-2}$	4.97	21.19	3.33	2.10	5.77
n_p	0.9	0.8	0.93	0.98	0.8
$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	1.08×10^4	52.76	6.91×10^6	870	1.46×10^6
$Q_b/\times 10^{-6} F \text{ cm}^{-2}$	2.56	6.39	5.88	1.97	3.84
n_b	0.77	0.89	1	0.85	0.8
$R_b/\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$	0.835	0.924	1.48	4.43	3.15
$\chi^2/\times 10^{-4}$	2.96	2.51	3.58	3.86	1.63

3 结 论

1) 酒石酸钠新型环保阳极氧化工艺能够较好的提升钛材耐腐蚀性能。

2) 极化曲线研究结果显示, 15 g/L 浓度下获得的 TA2 纯钛阳极氧化膜具有更宽广的钝化区, 较小的致钝电流值和自腐蚀电流值, 表明此条件下获得的膜层对钛基体具有较好的保护作用。

3) EIS 测试结果显示, 15 g/L 浓度下获得的 TA2 纯钛阳极氧化膜具有最大的极化电阻值, 表明其耐蚀性最佳。

4) 阳极氧化膜层组织细小、均匀, 粗糙度低, 膜层生长完整, 能够较好的提升其耐腐蚀性能。

参考文献 Reference

- [1] Sahar A, Fadl A, Mohsen Q. *Appl Surf Sci*[J], 2010, 256: 5849
- [2] Zwilling V, Aucouturier M, Darque E C. *Electrochim Acta*[J], 1999, 45: 921
- [3] Quintero D, Galvis O, Calderón J A et al. *Surf Coat Tech*[J], 2014, 15: 1223
- [4] Liu Z J, Liu X H, Donatus U et al. *Int J Electrochem Sci*[J], 2014, 7: 3558
- [5] Zhu Zufang(朱祖芳). *The Corrosion Resistance and Its Application on Nonferrous Metal(有色金属的耐蚀性及其应用)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995
- [6] Kong D J, Wang J C. *J Alloy Compd*[J], 2015, 632: 286
- [7] Zhu Zufang(朱祖芳). *Technology of Anodic Oxidation and Surface Treatment on Aluminum Alloy(铝合金阳极氧化与表面处理技术)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
- [8] Liu J H, Yang K, Yu M et al. *Acta Aeronaut Astronaut sin*[J], 2014, 35: 902
- [9] Habazaki H, Uozumi M, Konno H. *Corros Sci*[J], 2009, 45: 2063
- [10] Liu Z J, Liu X H, Donatus U et al. *Int J Electrochem Sci*[J], 2014, 9: 3558
- [11] Ma K, Yu M, Liu J. *Chinese J Aeronaut*[J], 2015, 563: 8
- [12] Song Y W, Shan D Y, Chen R S et al. *Corros Sci*[J], 2009, 51: 1087
- [13] Zhang J T, Li C D, Zhang Y F. *Corros Prot*[J], 2011, 32: 340
- [14] Bai Y, Li S J, Prima F et al. *Appl Surf Sci*[J], 2012, 8: 4035
- [15] Xie F X, He X B, Cao S H et al. *Electrochim Acta*[J], 2013, 105: 121
- [16] Alves V A, Reis R Q, Santos I C B et al. *Corros Sci*[J], 2009, 51: 2473
- [17] Quintero D, Galvis O, Calderón J A et al. *Surf Coat Tech*[J], 2014, 15: 1223
- [18] Kumar S, Sankara T S N S. *J Dent*[J], 2008, 7: 500
- [19] Yu X H, Rong J, Zhan Z L et al. *Mater Design*[J], 2015, 83: 159
- [20] Yu X H, Zhan Z L. *Nanoscale Res Lett*[J], 2014, 9: 516
- [21] Yu X H, Zhan Z L, Ju R et al. *Chem Phys Lett*[J], 2014, 600: 43

Effect of Microstructure on Corrosion Resistance of Anodic Oxidation Coatings on TA2 Commercially Pure Titanium in Sodium Tartrate Solution

Yang Yanrong, Yu Xiaohua, Zhan Zhaolin, Cui Changxing, Song Yumin, Zhang Guanqun, Liu Jianxiong
(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Anodic oxide films on TA2 commercially pure titanium surface were prepared with sodium tartrate environmental solution by a potentiostatic method at the concentrations of 1, 5, 15, 30 and 50 g/L. The microstructure of the films was analyzed by atomic force microscope, the Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectra of the samples at low potential of 3.5% NaCl were analyzed by electrochemical workstation, and the influence of microstructure on corrosion resistance was discussed. The results show that when the concentration is about 15 g/L, the oxide film has a good micro morphology, a broad passivation area, a maximum polarization resistance value, smaller passivation current and self corrosion current, when it has the best corrosion resistance.

Key words: TA2 pure titanium; anodic oxidation; corrosion resistance; atomic force microscope

Corresponding author: Zhan Zhaolin, Professor, Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: zl_zhan@sohu.com