

工业纯钛在硫酸中的腐蚀行为及其机理研究

孔 玢^{1,2}, 李 丽¹, 刘正乔¹, 余世伦¹, 张孝军¹, 雷 霆³, 陈 辰⁴

(1. 湖南湘投金天钛金属股份有限公司, 湖南 长沙 410025)

(2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519080)

(3. 中南大学 粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083)

(4. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 研究了工业纯钛在硫酸溶液中的腐蚀行为及表面形貌演变, 利用扫描电镜、粗糙度仪、能谱分析仪和 X 射线衍射分析仪对蚀刻前后的表面形貌、粗糙度、成分及物相组成进行分析, 利用电子背散射衍射仪及透射电镜对纯钛基体的织构和显微组织进行表征。结果表明, 工业纯钛的表面酸蚀处理可看作微电池腐蚀过程, 具体分为 3 个阶段: 钛氧化膜去除、钛基体溶解以及钛表层形成氢化钛吸气层。钛晶粒的取向差异导致蚀刻后钛表面形成具有取向性的多孔形貌, 钛基体内析出的纳米粒子使蚀刻后的钛表面形成丰富的多孔结构。

关键词: 工业纯钛; 微电池腐蚀; 多孔结构; 纳米析出; 晶粒取向

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)02-018-06

Study on Corrosion Behavior and its Mechanism of Commercially Pure Titanium in Sulfuric Acid

Kong Bin^{1,2}, Li Li¹, Liu Zhengqiao¹, Yu Shilun¹, Zhang Xiaojun¹, Lei Ting³, Chen Chen⁴

(1. Hunan Xiangtou Goldsky Titanium Metal Co., Ltd., Changsha 410025, China)

(2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519080, China)

(3. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The corrosion behaviors and surface morphology evolution of commercially pure titanium in sulfuric acid were studied, the surface morphology, roughness, elemental content and phase composition before and after etching were analyzed by scanning electron microscope, roughness meter, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffractometer, and the texture and microstructure of pure titanium matrix were characterized by electron backscattering diffractometer and transmission electron microscope. The results show that the etching treatment of pure titanium in sulfuric acid can be regarded as microbattery corrosion, which is divided into three stages. It includes removal of oxide film, dissolution of titanium matrix and formation of titanium hydride getter layer on titanium surface. The orientation of internal grains leads to directional difference of surface porous morphology after etching, and nano-precipitated particles inside the crystal lead to rich porous structure.

Key words: commercially pure titanium; microbattery corrosion; porous structure; nanoprecipitation; grain orientation

钛是一种阀型金属, 具有单相载流体的性能, 是重要的离子膜电解槽阳极材料^[1,2]。钛在盐水中用

作阴极是导电的, 但用作阳极时不导电, 所以作为阳极使用时一般在钛基体表面涂覆贵金属氧化物涂层, 称为 DSA 阳极。该阳极具有尺寸稳定、工作电压低、耐腐蚀性强等优点, 可满足氯碱行业高温、高电流密度等特殊工作条件^[3]。钛金属活性大, 其

收稿日期: 2022-03-01

基金项目: 长沙市科技计划项目(kh2201385)

通信作者: 李丽(1994—), 女, 工程师。

外层电子构型为 $3d^24s^2$ ，外层的 4 个电子很容易失去，因此暴露在空气中其表面会很快形成一层致密的 TiO_2 钝化膜。该氧化膜具有很高的化学稳定性，会阻碍钛基体与涂层之间的紧密结合^[4]。为提高涂层与基体之间的结合力，可通过物理或化学方法对钛基体进行表面改性处理，破坏其表面 TiO_2 钝化膜^[5]。酸蚀是一种常用的表面改性工艺^[6]，可获得不同粗糙度和润湿性的多孔钛表面，进而在其表面涂覆相应的功能性涂层^[7,8]，以满足不同应用环境对钛表面的要求。

研究人员对钛的表面酸蚀处理进行了大量研究。徐浩等^[9]研究发现，草酸、硫酸或盐酸均可对钛基体形貌产生较大影响，但对后续钛电极性能的影响较小。Egoshi 等^[10]采用硫酸和盐酸混合液对 TA4 钛合金进行蚀刻，获得了具有微米级孔隙结构的表面，从而提升了钛基体与树脂的结合强度。Zhang 等^[11]采用硫酸和盐酸对 TC4 钛合金进行蚀刻，使其粗糙度和润湿性显著提高。Chrzanovic 等^[12,13]研究发现，蚀刻温度越高、时间越长，钛表面形貌越不规则。虽然关于钛酸蚀的研究报道较多，但关于钛在硫酸中蚀刻机理的研究较少。本研究将纯钛置于一定浓度的硫酸溶液中进行蚀刻处理，研究纯钛失重率、粗糙度及微观形貌随蚀刻时间的变化，探讨纯钛在硫酸溶液中的腐蚀行为及机理，以为钛的表面改性提供借鉴。

1 实验

实验材料选用冷轧退火态 TA1 工业纯钛板材。切取 $1\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的纯钛试样，依次采用丙酮、乙醇和去离子水超声波清洗表面的油污和杂质，烘干备用。

配置浓度为 20% 的稀硫酸溶液，加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，然后将清洗干净的纯钛试样置于硫酸溶液中，在磁力搅拌下进行蚀刻处理。蚀刻 5、10、20、40、60、120、180、240、300 min 后分别取出，用去离子水超声清洗后烘干，标记为 $A_1 \sim A_9$ ， A_0 为未蚀刻的原始试样。分别称量并记录纯钛试样的质量为 m_i ($i = 0 \sim 9$)， m_0 为未蚀刻的原始试样质量。

采用 Mitutoyo SJ-210 型粗糙度仪测量纯钛试样蚀刻后的表面粗糙度。采用 JSM-7900F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纯钛蚀刻前后的表面微观形貌，同时利用附带的能谱分析仪 (EDS) 定性分析纯钛

试样蚀刻前后的表面元素组成。采用 ICAP 7000 SERIES 型电感耦合等离子光谱发生仪 (ICP) 检测钛基体中 Fe 元素含量；采用 HXE-4BS 型硫碳分析仪检测 C 元素含量；采用 TCH600 型氧氮氢分析仪检测蚀刻前后 O、N、H 元素含量。采用 D/max 2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对纯钛试样蚀刻前后的物相组成进行分析。采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 观察钛基体显微组织。采用电子背散射衍射仪 (EBSD) 表征纯钛试样织构。

2 结果与分析

2.1 失重率变化

纯钛试样蚀刻过程中的失重率 W_r 按式 (1) 计算：

$$W_r = (m_0 - m_i) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

图 1 为纯钛试样在蚀刻过程中失重率随时间的变化曲线。从图 1 可以看出，纯钛试样在硫酸溶液中的蚀刻是一个先慢后快再慢的过程。在前 40 min 内失重较小，失重率仅为 1.3%，之后进入快速失重阶段，3 h 后失重率达到 17%，随后失重率则继续缓慢增加，蚀刻 5 h 后失重率达到 22.5%。

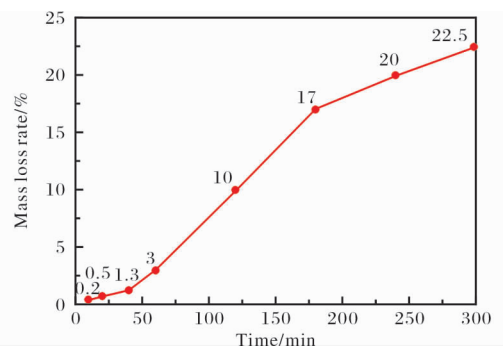


图 1 纯钛试样蚀刻过程中失重率随时间的变化曲线
Fig. 1 Curve of mass loss rate vs. etching time of pure titanium specimen during etching process

2.2 表面粗糙度变化

采用粗糙度仪测试纯钛试样经硫酸蚀刻不同时间后的粗糙度，结果如图 2 所示。从图 2 可知，蚀刻前纯钛试样表面粗糙度较小，仅为 $0.236\text{ }\mu\text{m}$ ；随着蚀刻的进行，表面粗糙度先增大后趋于稳定，蚀刻 2 h 后表面粗糙度达到 $4.593\text{ }\mu\text{m}$ ；随着蚀刻时间的进一步延长，表面粗糙度不再增加，逐渐趋于平稳。

2.3 表面微观形貌演变

采用 SEM 观察未蚀刻纯钛试样与蚀刻一定时间后纯钛试样的表面微观形貌，结果如图 3 所示。

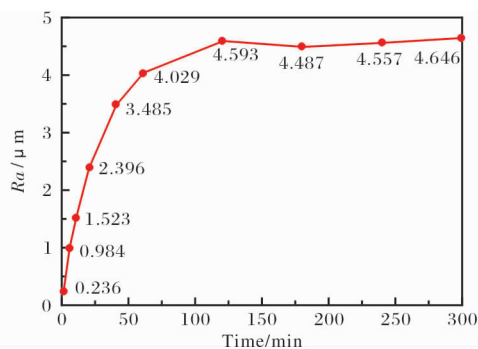


图2 纯钛试样蚀刻过程中粗糙度随时间的变化曲线

Fig. 2 Curve of roughness vs. etching time of pure titanium specimen during etching process

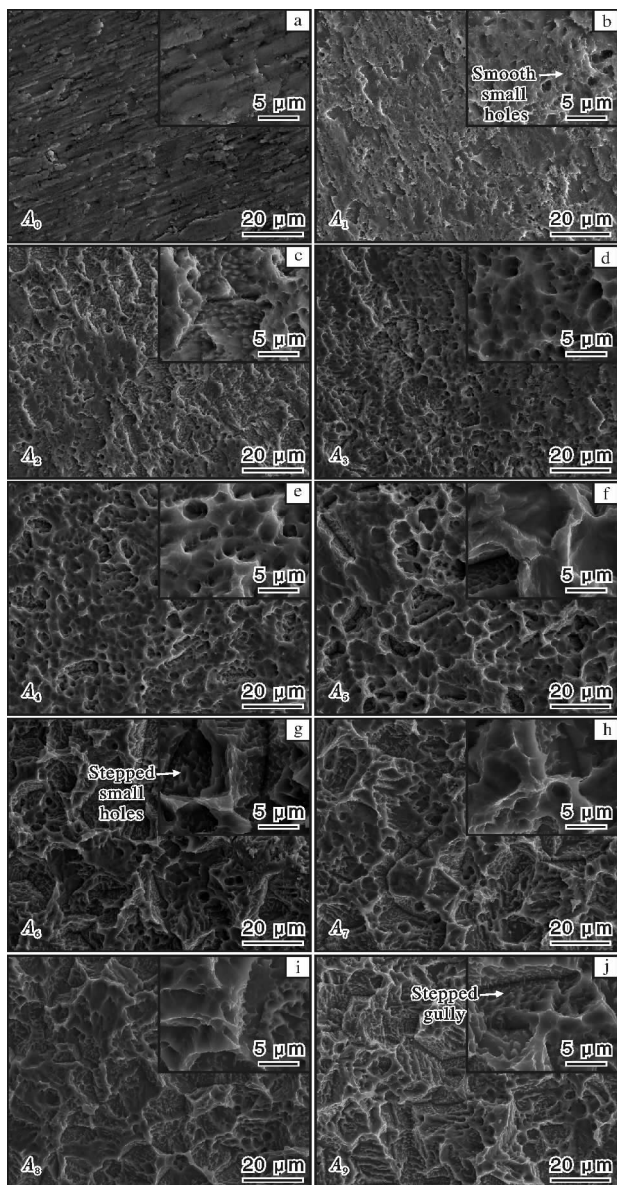


图3 纯钛试样蚀刻前后表面的SEM照片

Fig. 3 SEM morphologies of pure titanium specimen before and after etching

未蚀刻的纯钛试样(A_0)表面有较明显的轧制条纹和因轧制粘辊而造成的鳞片状凸起(图3a)。蚀刻5 min后,表面鳞片状凸起基本消失,出现细小的孔洞(图3b)。在10~60 min范围内,随着蚀刻时间的延长,纯钛试样表面孔洞逐渐增多,且孔洞大小和分布也越来越均匀,孔洞尺寸为纳米级(图3c~3f)。当蚀刻2 h时,纯钛试样表面形貌发生较大变化,由比较平整的多孔状转变为聚集性多孔状,大凹坑尺寸约为20~30 μm ,与钛基体晶粒尺寸接近,在大凹坑里面沿不同方向分布有阶梯状小孔洞(图3g)。蚀刻时间为3 h时,凹坑深度减小,边缘逐渐淡化,内部孔洞丰富度降低(图3h)。随着蚀刻时间继续延长,纯钛试样表面小孔洞逐渐演变为阶梯状沟壑,且呈现较强的取向性(图3i、3j)。

2.4 成分及物相分析

采用EDS对未蚀刻纯钛试样表面(图3a)和蚀刻后(蚀刻3 h,下同)试样表面(图3h)的元素组成进行分析,结果如图4所示。

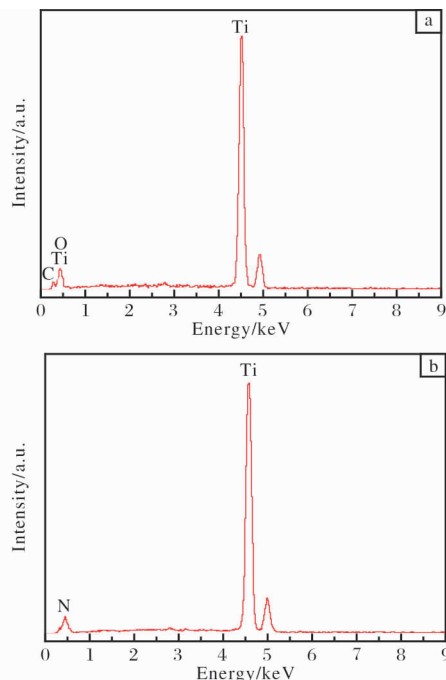


图4 纯钛试样蚀刻前后表面的EDS谱图

Fig. 4 EDS spectrums of pure titanium specimens: (a) before etching; (b) after etching

从EDS结果可知,蚀刻前钛基体除Ti元素外,还含有一定量的O元素(图4a),主要来源于纯钛试样表面形成的氧化膜。蚀刻3 h后纯钛试样表面未检测到O元素(图4b),说明氧化膜已基本被去除。

表 1 为纯钛试样蚀刻前后的杂质元素测量结果。从表 1 可以看出，纯钛试样经蚀刻后 O 元素含量降低，H 元素含量显著增加。

表 1 纯钛试样蚀刻前后的杂质元素含量 (w/%)

Table 1 Impurity element contents of pure titanium specimen before and after etching

	Fe	C	O	N	H
Before etching	0.023	0.012	0.063 2	0.008	0.000 58
After etching	—	—	0.040 8	0.008	0.001 29

图 5 为纯钛试样蚀刻前后的 XRD 图谱。从图 5 可以看出，蚀刻前在 $2\theta = 27.4^\circ$ 处存在 TiO_2 的特征衍射峰，但蚀刻后未观察到 TiO_2 的特征衍射峰，说明纯钛试样表面的氧化膜已被硫酸完全溶解。此外，蚀刻 3 h 后， $2\theta = 35.1^\circ$ 处的特征衍射峰强度显著增加，此处为 TiH_x 的特征衍射峰；在 $2\theta = 41.2^\circ$ 、 59.6° 和 63.1° 处也观察到 TiH_x 的特征衍射峰，说明钛和硫酸反应后在表面形成了氢化物吸气层。

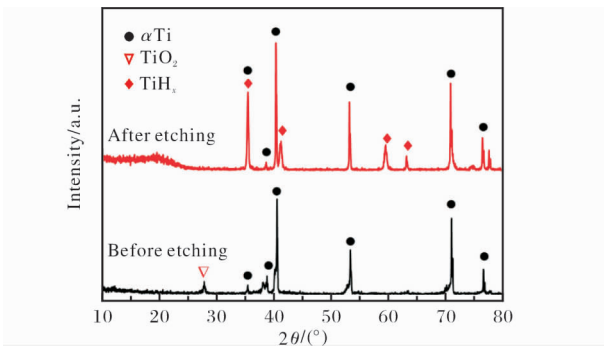


图 5 纯钛试样蚀刻前后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of pure titanium specimen before and after etching

2.6 结构及显微组织

图 6 为未蚀刻纯钛试样经 EBSD 分析的反极图 (IPF)、取向衬度图和取向差角分布图，标定表面为轧制面，水平方向为轧制方向 (RD)，垂直方向为厚度方向 (ND)。从图 6a 可以看出，晶粒颜色较为分散，大部分晶粒内部颜色处于中间过渡色，只存在少数红色、蓝色和绿色晶粒，说明大部分晶粒的 c 轴偏离 ND 方向。图 6a、6b 表明，纯钛基本为等轴晶，且晶界平直清晰，组织中不存在孪晶片层，平均晶粒尺寸约 $30\ \mu\text{m}$ 。从图 6c 可以看出，晶粒间以大角度晶界分隔，为典型的退火态等轴组织。

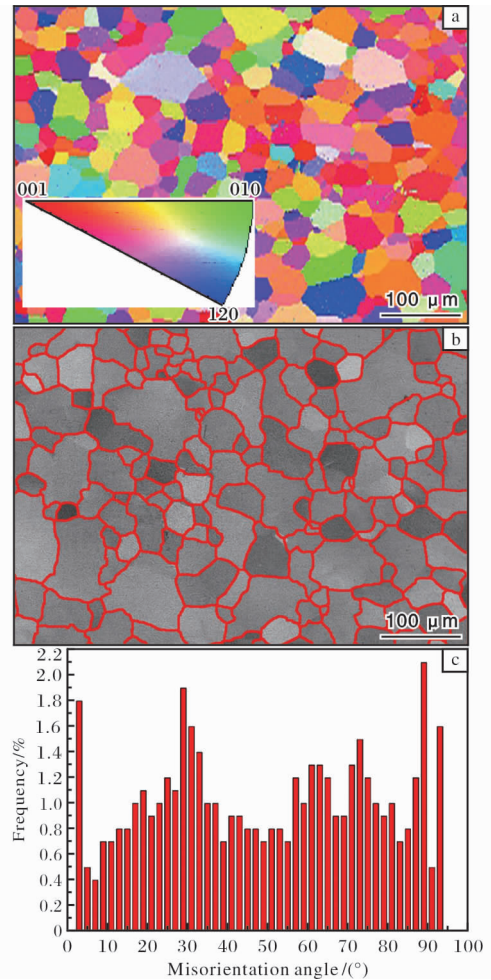


图 6 纯钛的 IPF 图、取向衬度图和取向差角分布图
Fig. 6 IPF diagram (a), orientation contrast diagram (b), and orientation difference angle distribution diagram (c) of pure titanium

不同晶面具有不同的界面能。金属材料在腐蚀过程中倾向于将能力最低的界面暴露于环境中，以降低系统能力，获得稳定状态。因此，纯钛初始晶粒取向的差异导致不同晶粒的腐蚀速率存在差异，进而在蚀刻后的纯钛试样表面形成具有取向性的腐蚀形貌。

为进一步探究纯钛基体的微观组织，对其进行 TEM 分析，结果如图 7 所示。从图 7 可以看出，钛基体内部晶界清晰平直 (图 7a、7b)，晶内存在大量弥散分布的纳米级析出相 (图 7c、7d)，而晶界上则较少析出。从表 1 可以看出，钛基体内部含有微量的 Fe、C、O、N 等杂质元素，在冷轧后退火过程中，杂质元素由晶界处扩散至晶粒内部，与钛形成间隙或置换固溶体^[14,15]，从而在钛基体内部析出纳米粒子^[16,17]。经退火后，钛基体中存在的微量 Fe 元

素会形成 FeTi 相, 加速蚀刻反应的进行^[16]。Fe 的腐蚀电位比钛低^[18], 该蚀刻过程可看作微电池腐蚀, 阳极反应为 Fe 失去电子变成 Fe^{3+} , 阴极则为析氢反应。随着反应的进行, 钛基体与硫酸溶液的固液界面上产生大量气泡并且形成细小的孔洞, 而这些孔洞可看成微缺陷, 且由于缺陷处面积小, 腐蚀电流集中, 腐蚀进一步向内发展形成蚀孔, 孔内氧被消耗, 进一步成为氧浓差电池的阳极, 加速孔内腐蚀^[19], 形成如图 3 所示的表面形貌。

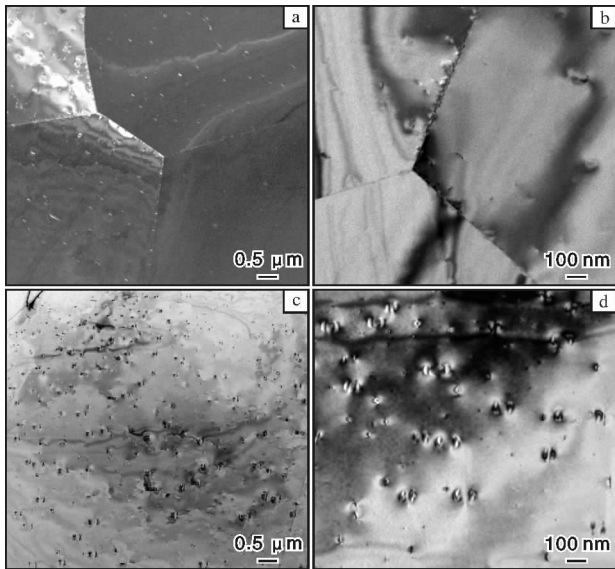


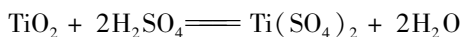
图 7 纯钛的 TEM 照片

Fig. 7 TEM images of pure titanium: (a, b) grain boundaries; (c, d) precipitated phase

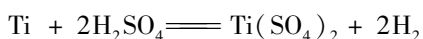
2.7 蚀刻机理分析

综上所述, 可以将纯钛试样在硫酸溶液中的蚀刻过程分为以下 3 个阶段。

(1) 钛基体表面存在致密的 TiO_2 钝化膜, 腐蚀前期的主要反应为氧化膜溶解^[20]。由于 TiO_2 较钛基体更耐腐蚀, 因此前期反应速率较慢, 具体反应过程如下:

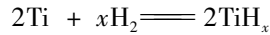


(2) 随着氧化膜逐渐溶解, 钛基体暴露在溶液中, 与硫酸反应速率较快, 一方面, 随着蚀刻时间的延长钛材表面呈现多孔状, 显著增加了反应区域的比表面积, 故反应速率加快; 另一方面, 反应过程中有大量气泡产生, 加速了硫酸溶液的流动, 进一步促进了反应的进行, 具体反应过程如下:



(3) 随着蚀刻的进行, 反应产生的氢气不断向

基体内部扩散, 在纯钛试样表面逐渐形成氢化物 (TiH_x) 吸气层^[21], 降低了相界面释放氢气的速率, 从而减缓蚀刻速率, 且随着蚀刻时间的延长, 小孔洞逐渐连通长大, 比表面积降低, 在一定程度上导致反应速率下降。该过程反应如下:



3 结论

(1) 纯钛试样在硫酸溶液中的腐蚀可以分为 3 个阶段: ① 表面氧化膜与硫酸反应, 此过程反应速率较慢, 表面粗糙度缓慢增大, 表面微形貌呈现不均匀的浅凹坑状; ② 钛基体与硫酸反应, 此过程反应速率较快, 表面逐渐形成丰富均匀的多孔形貌, 粗糙度快速增大; ③ 随着反应的进行, 逐渐形成氢化物吸气层, 纯钛腐蚀速率降低。

(2) 纯钛在冷轧和再结晶退火过程中大部分晶粒偏离 c 轴方向从而呈现出不同的取向, 导致蚀刻后的纯钛表面形成具有取向性的腐蚀形貌; 另一方面, 纯钛含有 Fe、C、N、O 等微量杂质元素, 在退火过程中杂质元素从晶界扩散到晶粒内部, 在钛基体内部析出纳米粒子, 导致蚀刻后纯钛表面形成丰富的多孔结构。

参考文献 References

- [1] 王小磊, 高珊. 氯碱设备离子膜电解槽及阳极的应用现状和发展方向[J]. 石油和化工设备, 2018, 21(2): 19-22.
- [2] 肖凤. 钛基析氧阳极材料的制备及应用[D]. 成都: 西南科技大学, 2019.
- [3] 黄永昌. 贵金属氧化物涂层钛阳极的进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(12): 1108-1113.
- [4] 王革, 程祥荣. 钛及其合金表面钝化膜的特点及其形成机理[J]. 中国口腔种植学杂志, 2000, 5(1): 37-39.
- [5] Lukaszewska-Kuska M M, Idzior-Haufa M, Dorocka-Bobkowska B. Evaluation of human osteoblast metabolic activity in modified titanium-conditioned medium[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H, Journal of Engineering in Medicine, 2020, 234(6): 603-611.
- [6] Hung K Y, Lin Y C, Feng H P. The effects of acid etching on the nanomorphological surface characteristics and activation energy of titanium medical materials[J]. Materials, 2017, 10(10): 1164-1168.
- [7] Ban S, Iwaya Y, Kono H, et al. Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid[J]. Dental

- Materials, 2006, 22(12): 1115–1120.
- [8] Hayakawa T, Kawashita M, Takaoaka G H. Coating of hydroxyapatite films on titanium substrates by elect rodeposition under pulse current[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116(1349): 67–73.
- [9] 徐浩, 延卫, 游莉. 不同酸处理对钛基体性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(9): 1550–1554.
- [10] Egoshi T, Taira Y, Soeno K, et al. Effects of sandblasting, H₂SO₄/HCl etching, and phosphate primer application on bond strength of veneering resin composite to commercially pure titanium grade 4[J]. Dental Materials Journal, 2013, 32(2): 219–227.
- [11] Zhang D G, Cheng H M, Wang Y J, et al. Effect of different acid treatment on surface characteristics of titanium alloy [J]. Materials Science Forum, 2011, 694(6): 490–496.
- [12] Chrcanovic B R, Martins M D. Study of the influence of acid etching treatments on the superficial characteristics of Ti [J]. Materials Research, 2014, 17(2): 373–380.
- [13] Chrcanovic B R, Wennerberg A, Martins M D. Influence of temperature and acid etching time on the superficial characteristics of Ti[J]. Materials Research, 2015, 18(5): 963–970.
- [14] 陈溪强. 轧制工艺对工业纯钛组织性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(4): 16–20.
- [15] 徐国富, 周丽旗, 李旭, 等. 微量杂质在工业纯钛中的存在形式及其对力学性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(5): 672–677.
- [16] 陈翔, 龚明, 夏源明. 工业纯钛高温动态拉伸力学行为的微观机制[J]. 中国科学技术大学学报, 2009, 39(6): 619–626.
- [17] 申发磊, 夏维龙, 娄殿军, 等. 热处理对增材制造生物纯钛力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(1): 232–240.
- [18] 余存焯. “铁”对钛制化工设备使用影响的讨论[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(9): 407–410.
- [19] 杨东, 郭金明. 钛合金的腐蚀机理及耐蚀钛合金的发展现状[J]. 钛工业进展, 2011, 18(2): 4–7.
- [20] 杜继红. 钛在硫酸中的阳极保护及腐蚀行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1992, 21(3): 27–32.
- [21] 王凯. 脱硫烟囱用 GFRP 与钛板耐硫酸腐蚀性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.

2021 年 1—6 月日本海绵钛产销数据统计

日期	海绵钛产量/t	国内海绵钛出货量/t	国外海绵钛出货量/t	海绵钛出货量合计/t
2021 年 1 月	2646	886	1137	2023
2021 年 2 月	2429	986	1566	2552
2021 年 3 月	2763	1852	1883	3735
2021 年 4 月	2937	1334	2695	4029
2021 年 5 月	2859	1074	2166	3240
2021 年 6 月	2895	1016	2322	3338
合计	16 529	7148	11 769	18 917

2021 年 4—9 月日本钛锭产量及钛材产销数据统计

日期	钛锭产量/t	国内钛材出货量/t	国外钛材出货量/t	钛材出货量合计/t
2021 年 4 月	1057	216	581	797
2021 年 5 月	963	261	367	628
2021 年 6 月	885	243	676	919
2021 年 7 月	809	361	576	937
2021 年 8 月	1183	377	604	981
2021 年 9 月	976	523	694	1217
合计	5873	1981	3398	5479