

钛合金阳极氧化膜的 XPS研究

杜志惠^{1,2} 崔振铎² 朱胜利² 杨贤金²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 天津大学材料科学与工程学院,天津 300072)

文 摘 利用 XPS分析了 TC4钛合金经阳极氧化处理后,表面氧化膜的成分和结构及其随深度的变化。研究表明,钛合金阳极氧化膜表面为单一的 TiO_2 ,并以晶态和非晶态的形式存在于氧化膜中。随着氧化膜厚度的增加,内部氧化越来越不充分, TiO_2 的含量减少,并逐渐出现 Ti_2O_3 、 TiO ;并且阳极氧化处理明显增厚了表面氧化膜。

关键词 钛合金,阳极氧化,XPS

XPS Study of Anodic Oxide Film on Ti Alloy

Du Zhihui^{1,2} Cui Zhenduo² Zhu Shengli² Yang Xianjin²

(1 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(2 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Surface elements and valence state of the anodic oxide films on Ti6Al4V (TC4) alloy were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the surface of the oxide films of TC4 alloy is uniform TiO_2 , and it exists in oxide films in crystal or non-crystal state. As the thickness of the oxide films is increasing, the oxidation inside and the TiO_2 content become less and less, Ti_2O_3 and TiO appear gradually and the thickness of surface oxide film after anodic oxidation is evidently increased.

Key words Titanium alloy, Anodic oxide film, XPS

0 引言

由于钛合金良好的生物相容性,在人工股关节、膝关节等矫形外科方面得到了广泛地应用^[1]。在生物医学应用中,通过阳极氧化法,在钛合金表面获得一层致密的阳极氧化膜,可改善合金的表面性能,提高钛合金基体的耐蚀性,在一定程度上解决金属离子溶出问题,降低金属离子对生物体的损坏作用。这一方面的研究已经引起了人们的高度重视。

当金属材料植入到生物体内后,植入材料和生物体的相互作用仅发生在表面的几个原子层,所以金属生物材料的表面成分和结构就显得十分重要^[1]。XPS表征的是材料表面大约 10 nm 深度范围的成分。由于对材料表面化学特性的高度识别能力,成为材料表面结构和成分的重要分析方法之一^[2~4]。本文采用 XPS研究了 TC4钛合金经阳极氧化处理后,表面氧化膜的成分和结构及其随厚度的变化。

1 实验

1.1 材料

TC4钛合金,尺寸为 12 mm × 5 mm。

1.2 测试

对钛合金阳极氧化处理前后的表面氧化膜成分进行了测试。试样为未经阳极氧化处理的 TC4合金和在 0.1 mol/L 室温 H_3PO_4 溶液中阳极氧化 5 min 后得到的 TC4合金,测试前首先用去离子水进行超声波清洗。实验所用 X射线光电子能谱仪为 PHI 1600 型,以 Mg K 靶为 X射线源,分辨率为 0.85 eV,掠射角 30°;样品室和分析室真空度为 2.0×10^{-10} Pa,以 C—C键的结合能 (284.6 eV)为校正标准。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化前后合金表面氧化膜的 XPS分析

由于氧化膜表面,氧和钛所处的状态以及吸附层分子的状态较为复杂,首先对氧化物薄膜进行光电子能谱的全谱分析(图 1)。可知,阳极氧化后合金表面的主要元素有 C、O 和 Ti,质量分数分别为 54.2%、

收稿日期:2008-12-17

作者简介:杜志惠,1979年出生,工程师,主要从事有色金属材料及工艺研究。lingie_1979@sina.com

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2009年 第6期

— 67 —

32.4%、6.6%，并有少量的 Ca、N、F、S。由于 X 射线光电子能谱测定对表面污染非常灵敏，Ca 等其他微量元素可能均来自样品处理过程中的污染。从 C1s 的 XPS 谱图 (图 2) 可以见，C 的峰位在 284.6 eV，其结合形式为 C=O 及 C-H 键，同样也来自样品表面的污染。

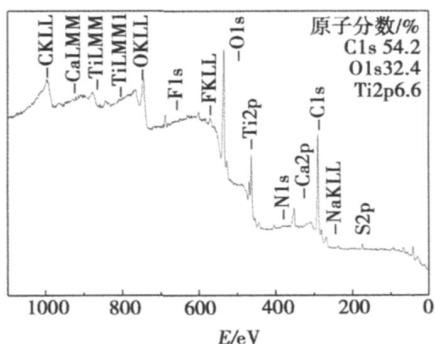
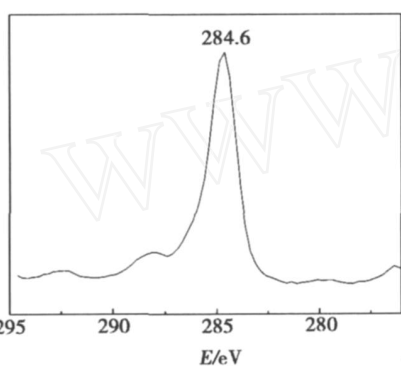
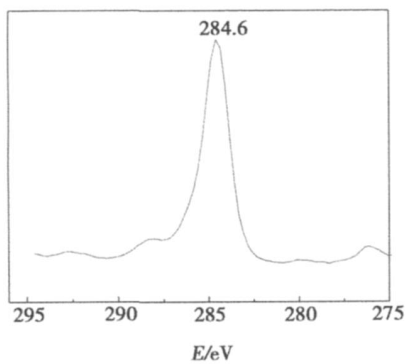


图 1 阳极氧化膜的 X 光电子谱图

Fig 1 XPS spectrum of TC4 alloy anodic oxide film



(a) 阳极氧化后



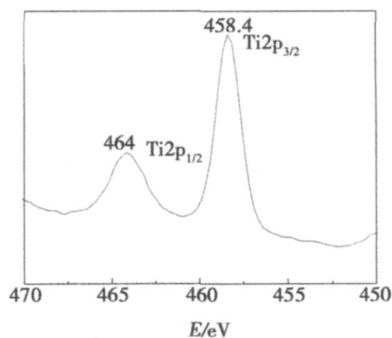
(b) 阳极氧化前

图 2 TC4 合金表面阳极氧化前后氧化膜 C1s 的 XPS 谱图

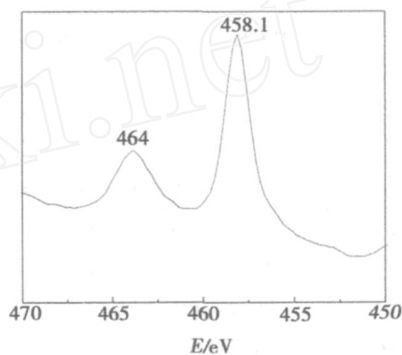
Fig 2 XPS spectra of oxide films of TC4 alloy before and after anodic oxidation

在 XPS 图谱中，由于电子的自旋-轨道耦合使 Ti2p 能级分解为两个能级，即 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2}。图 3 为 Ti2p 的 XPS 谱图，Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的峰分别在

458.4 及 464 eV，这与标准的 TiO₂ 单晶谱图一致，因此可以说明经阳极氧化处理后的 TC4 合金表面 Ti-O 之间的价键结构为 TiO₂；但 Ti2p_{3/2} 谱峰的半高宽为 1.43 eV，明显高于标准的单晶 TiO₂ 的 1.1 eV^[5]，这说明薄膜中存在非晶态的 TiO₂。



(a) 阳极氧化后



(b) 阳极氧化前

图 3 Ti2p 轨道的 XPS 谱图

Fig 3 XPS spectra of Ti2p

为进一步证明 Ti 是以氧化钛的形式存在，实验进一步测量了 O1s 的结合能 (图 4)，O1s 的峰位主要在 529.7 eV，来自于 TiO₂ 键，这证明了氧化膜表面的 Ti 是以 TiO₂ 的形式存在。此外，结合能为 531.9 eV 的谱峰对应与羟基 -OH，氧化钛薄膜表面羟基 -OH 的存在与 TiO₂ 薄膜的亲水性有关。529.7 和 531.9 eV 的谱峰面积分别为 5.6109 和 5.5596，根据其面积比可得出羟基 -OH 和 TiO₂ 的相对含量比为 1:1，即样品表面的氧有一半来自吸附的水分。

图 5 为未经阳极氧化处理的 TC4 合金表面自然氧化膜的 X 光电子能谱全谱图。由图可知，合金表面主要元素有 C、O、Ti，各元素的原子分数分别为：C 49.0%，O 36.8%，Ti 8.5%。C 的峰位如图 2 所示，也在 284.6 eV，因此同样是样品表面从外界吸附的 C。其他的微量元素也均可能是在样品处理过程扩散到氧化薄膜表面形成的。与经氧化处理的结果相比，其表面成分基本没有变化。同时，从图 3 可以看

出,其表面物质仍为 TiO_2 ,这表明阳极氧化前后,其表面成分基本一致,由此也可以进一步证明 Ti和 O具有很强的亲和力,在空气中放置的钛合金极易被氧化,在表面生成 TiO_2 。

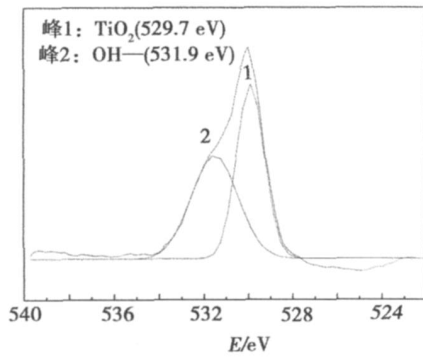


图 4 表面阳极氧化处理后的 O1s 的 XPS图谱
Fig 4 O1s XPS spectrum of anodic oxide film

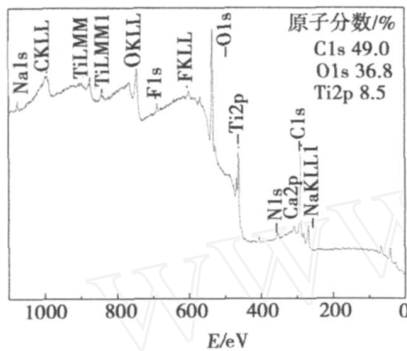


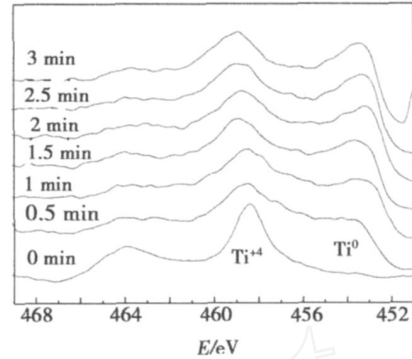
图 5 TC4合金表面自然氧化膜 X光电子能谱图
Fig 5 XPS spectrum of TC4 alloy surface

2.2 阳极氧化前后 XPS溅射结果分析

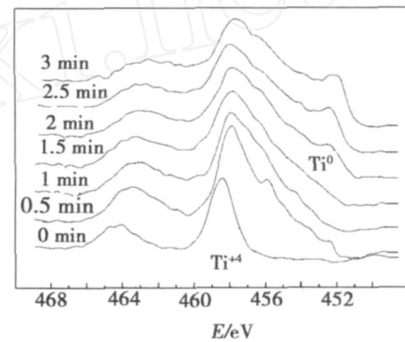
钛合金在阳极氧化前后表面成分基本没有变化,对阳极氧化前后的试样进行 XPS溅射,图 6 为不同溅射时间的未经阳极氧化和 20 V 电压下阳极氧化 5 min 后所得试样 Ti2p 的 XPS 谱图。每溅射 0.5 min 采集一次数据,最后一条曲线的溅射时间为 3 min。由图 6 (a) 可知未经阳极氧化的合金表面的 Ti 为 Ti^{4+} ,即以 TiO_2 的形式存在。当溅射 0.5 min 时有 TiO 峰出现,而且随着溅射时间的延长,峰的强度也逐渐增加,同时, TiO_2 的峰逐渐减小。当溅射时间仅为 0.5 min 时, $\text{Ti}2p_{1/2}$ 的峰已基本消失,而当溅射时间达到 3 min 时, TiO_2 的面积与 Ti 的面积已基本相同,这说明未经阳极氧化的合金表面为 TiO_2 ,随着深度的增加, TiO_2 的含量逐渐减少,而 Ti 的含量逐渐增加,当溅射时间达到 3 min 时,两者的含量已基本相等。

图 6 (b) 可以看出,随着溅射时间的增加,氧化膜表面 TiO_2 的峰强也逐渐减小。所不同的是,经过阳

极氧化处理后的氧化膜,当溅射时间为 1.5 min 时,才出现 TiO 的峰,并且峰的强度很弱,当溅射时间为 3 min 时, Ti 峰的强度略有增加,但与未经阳极氧化处理的合金试样溅射 3 min 后的结果相比,峰的强度仍要小的多,由此可以看出,经过阳极氧化处理后的合金表面氧化膜明显比阳极氧化前的膜厚增加了,这也是阳极氧化处理耐蚀性明显增加的原因。



(a) 未经阳极氧化处理



(b) 在 20 V 电压下阳极化 5 min

图 6 不同溅射时间的 Ti2p 的 XPS 图谱

Fig 6 Ti2p XPS spectra at different sputter time

图 7 为 TC4 合金 20V 电压下阳极化 5 min 所得氧化膜溅射时间 1.5 min 的 Ti2p 的 XPS 谱图。图中出现 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的峰三个,说明 Ti 以三种状态存在,其结合能分别为 458.5、457.5、456.3 eV。和标准数据对照可知,分别为 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO 的峰。根据 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO 三者的面积可推算出它们的相对含量分别为 49.91%、42.74%、7.35%。上述结果表明,当溅射时间为 1.5 min 时,与此相对应的阳极氧化膜的主要成分为 TiO_2 ,其中含有一部分 Ti_2O_3 和少量 TiO 。

上述溅射 1.5 min 时的氧化膜 XPS 分析结果显示,在氧化膜表面 Ti 的化学态很单一,但随着溅射时间的增加,谱线 $\text{Ti}2p$ 峰不再呈对称分布。 $\text{Ti}2p$ 谱线变得比较复杂,表明 Ti 的化学状态也比较复杂。为了进一步分析 Ti 的化学状态随氧化膜深度的变化,对氧化膜继续进行溅射,图 8 TC4 合金 20 V 电压下阳极极化 5 min 所得氧化膜溅射时间 3 min 的 $\text{Ti}2p$ 的

XPS谱图,可以看出, Ti2p的峰宽比较大,并且峰形不对称,这意味着氧化膜中 Ti的化学状态也不止一种,图中标有 1、2、3、4、5的对称峰型即为谱峰分解的结果。文献 [6]表明,根据钛氧化程度的不同, Ti会出现不同的价态即 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} ,采用不同方法得到的结合能也不唯一,结合能在 458 ~ 459.2 之间均属于 TO_2 的 $Ti2p_{3/2}$ 峰。结合能的不同是由于 TO_2 结构的不同造成的。根据拟合的结果,图 8 中的 3、4 峰结合能分别为 459.2 (锐态矿、金红石)、458.4 eV,因此二者均属于 TO_2 的 $Ti2p_{3/2}$ 峰,而峰 1 为 TO_2 的 $Ti2p_{1/2}$ 峰 (结合能为 464 eV)。从定量分析的结果看出,3号峰的相对含量为 32.95%,因此氧化膜中的 TO_2 并不是全部为锐态矿和金红石结构,而是以晶态和非晶态的形式存在于氧化膜中。同时氧化膜中还出现了分别属于 TO 和 Ti_2O_3 的 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} ,其结合能分别为 462、457.5 eV。

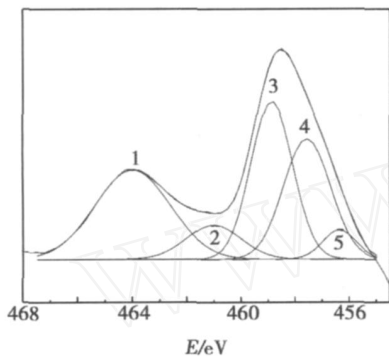


图 7 氧化膜溅射时间 1.5 min 的 $Ti2p$ 的 XPS 谱图
Fig 7 $Ti2p$ XPS spectrum of oxide film prepared for 1.5 min sputter

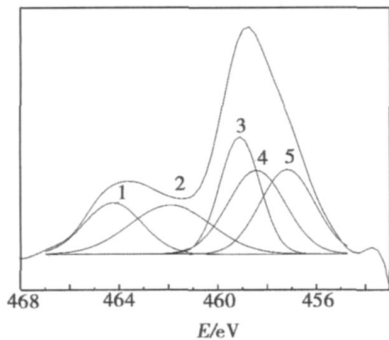


图 8 氧化膜溅射时间 3 min 的 $Ti2p$ 的 XPS 谱图
Fig 8 $Ti2p$ XPS spectrum of a oxide film prepared for 3 min sputter

另外从溅射 3 min 后 $O1s$ 的谱峰分解的结果 (图 9) 可以看出 O 的化学态与表面的相比,变得复杂。1 峰为 TO_2 ,而 2 峰的结合能为 531.5 eV,由于 $-OH$ 、 Ti_2O_3 、 TO 的结合能分别为 531.9、530.8、531.4 与 531.5 eV 的差值均小于 XPS 能谱仪的分辨率 0.7

eV,此时 O 的化学态可能存在以上三种形式,这也证实了对 $Ti2p$ 峰分析的结果。

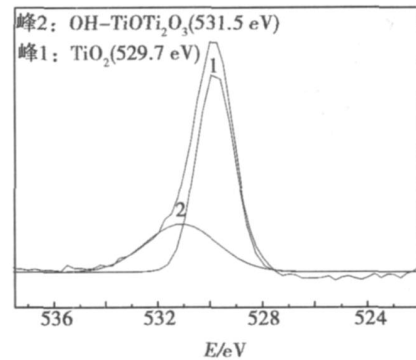


图 9 氧化膜溅射时间 3 min 的 $O1s$ 的 XPS 谱图
Fig 9 $Ti2p$ XPS spectrum of the oxide film prepared for 3 min sputter

3 结论

以上的分析结果表明钛合金阳极氧化膜表面为单一的 TO_2 ,但 TO_2 并不是全部为锐态矿和金红石结构,而是以晶态和非晶态的形式存在于氧化膜中。随着氧化膜厚度的增加,内部氧化越来越不充分, TO_2 的含量减少,并逐渐出现 Ti_2O_3 、 TO ,并且阳极氧化后明显增厚了表面氧化膜。

参考文献

- Gardella, Joseph A Jr, Hemandez D G et al Determination of structure and reactivity at the surface of materials used in biology: needs and requirements for electron and ion spectroscopy for surface analysis *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1996; 81: 227 ~ 236
- Zeng Haitong, Lacefield, William R. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters *Biomaterials*, 2000; 21 (1): 23 ~ 30
- Polzonetti G, Lucci G, Frontini A et al Surface reactions of a plasma-sprayed $CaO - P_2O_5 - SiO_2$ based glass with albumin, fibroblasts and granulocytes studied by XPS, fluorescence and chemiluminescence *Biomaterials*, 2000; 21 (15): 1531 ~ 1539
- Milobev I, Metikos H M, Strehblow H H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy *Biomaterials*, 2000; 21 (20): 2103 ~ 2113
- Ong J L, Lucas L C, Halkar G N et al *J Mater Sci Mater Med*, 1995; (6): 113
- Wagner C D, Riggs W M, Davis L E et al *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* Eden Prairie: Perkin Elmer Corporation, 1978

(编辑 任涛)