

文章编号: 1671-6833(2005)01-0079-04

非化学计量一氧化钛抗变色和耐腐蚀性能研究

李庆奎¹, 钟 晖², 关绍康¹, 钟海云²

(1. 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了非化学计量一氧化钛用作仿金材料可能接触的不同环境中的抗变色和耐腐蚀性能, 并与现用仿金材料进行了比较. 结果表明, 一氧化钛在室外大气、家庭气氛、泥土、人工汗液、18K Au 腐蚀剂、氯化钠溶液、浓氨水中皆有优异的抗变色能力, 其化学稳定性和抗变色性能明显优于 TiN 基金属陶瓷仿金材料和仿金铜; 在稀硫酸和稀盐酸中腐蚀缓慢, 不变色.

关键词: 一氧化钛; 仿金材料; 抗变色性能; 耐腐蚀性

中图分类号: TG 174.453 **文献标识码:** A

0 引言

一氧化钛是一种较稳定的钛的非化学计量中间氧化物, 笔者对其颜色及其随氧指数的变化规律已经作了较详细的研究. 结果表明, 氧指数在 1.14~1.16 范围内的一氧化钛, 颜色非常接近 24K 黄金, 较现用仿金材料——仿金铜和 TiN 的颜色与 24K 黄金更为接近. 而作为优良的仿金材料, 不仅要具有美丽的金黄色, 而且还要求其在家庭气氛、室外大气(包括雨水)中不变色、不褪色; 某些用途的仿金材料, 如打火机壳、表壳、表带、纽扣、按钮、首饰及工艺美术品等, 需经常接触人体, 能够经受人体体液(汗液)的腐蚀, 保持原有美丽的光泽同样是其所必备的性能; 在一些常见腐蚀性溶液(如氯化钠、氨水等)中有较强的耐腐蚀性能, 也是我们所希望的. 因此, 抗变色能力和耐蚀性的好坏, 是衡量仿金材料性能优劣的重要标准. 但针对一氧化钛, 此方面的详细研究还鲜见资料报道. 为了确定一氧化钛是否可以作为一种新型仿金材料使用, 必须研究其在仿金材料有可能接触的环境中抗变色能力和耐腐蚀性.

1 试验方法

将不同氧指数的一氧化钛粉未经压制烧结得到较致密的陶瓷块体, 并将表面抛光. 将样品分别放置在室外、室内和埋在室外泥土中, 定期观察其

颜色, 用分光光度法定量测量其颜色变化, 并将其抛光面进行 X 射线衍射分析, 确定有无一氧化钛以外的新相生成; 分别将抛光面浸泡在人工汗液、18K 金腐蚀剂、氯化钠溶液和氨水中, 确定其腐蚀和变色时间; 将一氧化钛块体分别浸入稀盐酸和稀硫酸中, 用重量法计算其减重, 确定其腐蚀速度.

2 结果与讨论

2.1 室外、家庭气氛、泥土中抗变色性能

将悬挂于室外、住室和埋于室外泥土中的 TiO_{1.14} 及 TiO_{1.16} 样品用水、无水酒精洗净、烘干. 颜色定期观察结果列于表 1(与新制备样品比较). 结果表明, 放置前后未观察到颜色变化和腐蚀迹象; X 射线衍射分析结果表明, 放置 24 个月的各种样品抛光面均无其他新相生成(图 1 是 TiO_{1.16} 在家庭气氛中放置 24 个月后抛光面 X 射线衍射图, 所有衍射峰均为一氧化钛峰).

为了定量精确地比较放置前后一氧化钛的颜色, 利用分光光度法分别测定了不同一氧化钛样品和 24K Au 对不同波长单色光的反射率, 进而由式(1)求得不同样品颜色的三刺激值 X, Y, Z.

$$\begin{cases} X = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta \lambda \\ Y = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta \lambda \\ Z = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta \lambda \end{cases} \quad (1)$$

收稿日期: 2004-09-17; 修订日期: 2005-01-07

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(237-00Y2011)

作者简介: 李庆奎(1966-), 男, 河南省范县人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事特种金属材料方面的研究.

表1 室外、住室和泥土中一氧化钛颜色定期观察结果
Tab.1 Color results of titanium monoxide in air, room and soil

样品	室外环境			家庭气氛			泥土中		
	6个月	12个月	24个月	6个月	12个月	24个月	6个月	12个月	24个月
TiO _{1.14}	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色
TiO _{1.16}	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色	不变色

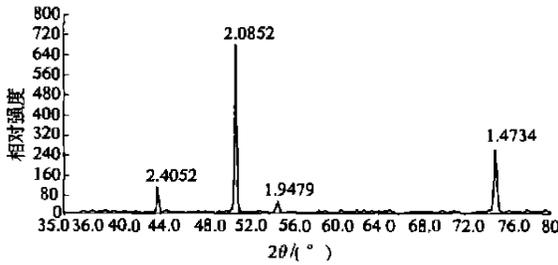


图1 TiO_{1.16}在家庭气氛中放置24个月
后抛光面X-射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of TiO_{1.16} preserved
for 24 months in room

式(1)中: $S(\lambda)$ 为光源相对光谱功率分布; $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ 为 $1\sim 4^\circ$ 视场 CIE 标准色度观察者光谱三刺激值 (x, y, z 分别为观察者对红、绿、蓝三原色的刺激值); $\Delta(\lambda)$ 为测量时所选定的波长间隔; $R(\lambda)$ 为测得的样品光谱反射率; k 为调整因子,

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta(\lambda)} \quad (2)$$

由此求得颜色在 CIE 色度图中的色度坐标:

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X+Y+Z} \\ y = \frac{Y}{X+Y+Z} \end{cases} \quad (3)$$

根据两颜色的色度坐标,求得两颜色间的色度差:

$$\text{色度差} = [(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2]^{1/2} \quad (4)$$

求得的放置前和放置24个月,各样品颜色与 24KAu 的色度差列于表2.可见一氧化钛样品在不同环境中放置前后与 24KAu 之间的色度差基本没有发生变化,这就定量地说明了放置前后一氧化钛的颜色没有发生变化^[1].

表2 各样品颜色与 24KAu 的色度差

Tab.2 Chromatism between 24KAu and titanium monoxide

样品	放置前	室外24个月	家庭气氛24个月	泥土中24个月
TiO _{1.14}	0.0046	0.0046	0.0046	0.0047
TiO _{1.16}	0.0049	0.0049	0.0049	0.0050

材料所必备的性能.以上结果表明,一氧化钛在室内、外气氛和泥土中性能稳定,24个月后被未侵蚀,仍保持原有的金黄色光泽.我国研制的、在汉城奥运会期间制成熊猫仿金纪念币,被运动员和当地市民抢购一空,引起汉城商人极大兴趣的优质铜基合金仿金材料,也只能保证“在室内环境中大气腐蚀二年基本不变色”.上海工业大学的唐多光等研究了铜基合金仿金材料在大气中的变色行为,将各种铜基合金仿金材料在大气中悬挂30d后,用电子探针检测其发黑部分,在不同铜基合金仿金材料的表面发现了 Cu_2S 、 CuS 、 NiS 、 SnS 、 SnS_2 以及 Cu_2O 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 MnO 、 Al_2O_3 等化合物^[3],说明大气中的 O_2 、 HS 、 SO_2 等气体在自然条件下可与 Cu 基合金仿金材料中的某些元素(特别是 Cu)发生反应,造成其变色.

虽然由于时间关系,我们观察研究的最长时间还只有24个月,但已经可以说明,一氧化钛在室内、外环境中的抗变色能力优于铜基合金仿金材料.

2.2 人工汗液浸泡试验

某些用途的仿金材料,如打火机壳、表壳、表带、扭扣、按钮、首饰及工艺美术品等,需经常接触人体.能够经受人体体液的腐蚀,保持原有美丽的光泽同样是仿金装饰材料所必备的性能.各国的铜基合金仿金材料,日本等国的氮化钛基金属陶瓷仿金材料都将人工汗液浸泡试验作为其性能检验的最基本方法之一.根据人体汗液的成份,用去离子水和化学纯化学试剂配制的人工汗液的化学成分列于表3,其 $\text{pH} = 4.13$.一氧化钛的室温和 40°C (恒温水浴中)人工汗液浸泡结果及现用仿金材料浸泡试验资料报道值分别列于表4和表5.

为了加速实验,我们又采用了用于K金变色试验的腐蚀剂进行浸泡实验,其成分质量分数为0.987%氯化钠,0.0257%硫化钠,0.173%尿素,0.022%葡萄糖,0.107%乳酸,腐蚀温度同文献[2],为 20°C .试验结果及资料报道值同时列于表6.

在自然环境中具有优良的抗变色能力是仿金

表 3 人工汗液化学成分

Tab.3 Chemical composition of artificial sweat

成份	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	尿素	葡萄糖	乳酸	H ₂ O
质量含量/%	0.465	0.037	0.011	0.010	0.015	0.002	0.035	99.425

表 4 人工汗液室温浸泡试验结果与相关文献比较

Tab.4 Soaking results in artificial sweat at room temperature compared with the results reported

材料	TiO _{1.14}	TiO _{1.16}	申金 2 号铜基仿金材料 铬酸盐钝化处理后 ^[3]	重庆铜基稀土 仿金材料 ^[3]	美国 C43000 铜基 合金仿金材料 ^[3]	日本 Cu-7Al-3Ni ^[3]
变色时间	>6 个月	>6 个月	>24h	20d	3d 变红	31d 变黑

表 5 人工汗液 40℃ 浸泡试验结果与相关文献比较

Tab.5 Soaking results in artificial sweat at 40℃ compared with the results reported

材料	TiO _{1.14}	TiO _{1.16}	TiN 基金属陶瓷仿金材料 ^[3]
变色时间	>30d	>30d	>24h

表 6 K 金腐蚀剂 20℃ 浸泡试验结果及资料报道值

Tab.6 Soaking results in corrosive for gold at 20℃ and results reported

材料	TiO _{1.14}	TiO _{1.16}	我国 IG01 ^[3]
变色时间	>12d	>12d	30 min

由此可以充分说明,一氧化钛具有十分优异的耐人工汗腐蚀性能,在汗液中的抗变色能力大大超过铜基合金仿金材料与 TiN 基金属陶瓷仿金材料.

2.3 氯化钠溶液、浓氨水、硫酸、盐酸腐蚀试验

分别将 TiO_{1.14} 和 TiO_{1.16} 样品表面抛光后在室温下浸泡于质量分数为 3% 的 NaCl 溶液和 28% 的浓氨水中,试验结果和文献 [3] 报道的铜基合金仿金材料耐腐蚀性能同时列于表 7.

盐酸和硫酸腐蚀试验是将 TiO_{1.14} 和 TiO_{1.16} 样品表面抛光后,分别浸入 M(HCl) = 2 的溶液和 M(H₂SO₄) = 3 的溶液,放入 40℃ 恒温水浴中,定期称量样品重量,观察其颜色变化,并用光学显微镜观察表面腐蚀情况.称量前将样品用去离子水冲洗干净,120℃ 烘干 2h.减重、变色情况列于表 8.

以上实验结果表明,一氧化钛在氯化钠、氨水中有较强的抗腐蚀和抗变色能力,其稳定性远高于铜基合金仿金材料.稀硫酸和稀盐酸可以侵蚀一氧化钛,但腐蚀速度非常缓慢,而且腐蚀后一氧化钛的颜色不变.

表 7 氯化钠溶液、浓氨水腐蚀试验结果及资料报道值

Tab.7 Corrosive results in sodium chloride and ammonia

材料	TiO _{1.14}	TiO _{1.16}	申金 2 号铜基仿金材 料铬酸盐钝化处理后 ^[3]	重庆铜基稀 土仿金材料 ^[3]	美国 C43000 铜 基合金仿金材料 ^[3]	日本 Cu-7Al-3Ni ^[3]
3%NaCl	6 个月不腐 蚀不变色	6 个月不 腐蚀不变色	—	20d 不变色	16d 变红	6d 变绿
28%氨水	>8h 不腐 蚀不变色	>8h 不腐 蚀不变色	>100s 不腐 蚀不变色	>100s 不腐 蚀不变色	>100s 不腐 蚀不变色	>100s 不腐 蚀不变色

表 8 盐酸、硫酸腐蚀试验结果

Tab.8 Corrosive results in M(HCl) = 2 and M(H₂SO₄) = 3

样品	减重/(mg·cm ⁻²)										颜色
	12h		24h		36h		72h		132h		
	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	
TiO _{1.14}	0.008	0.017	0.009 2	0.039	0.010 5	0.062	0.058	0.168	0.110	0.240	不变色
TiO _{1.16}	0.008	0.016	0.009 0	0.036	0.010 2	0.060	0.056	0.100	0.112	0.210	不变色

3 结论

(1) 非化学计量一氧化钛在室内、外大气和泥土中的性能稳定,抗侵蚀和抗变色时间在2年以上.

(2) 非化学计量一氧化钛在人工汗液、K金腐蚀剂、氯化钠溶液、浓氨水中皆有优异的耐腐蚀性能和抗变色能力,明显优于TiN基金属陶瓷和铜基合金仿金材料.

(3) 非化学计量一氧化钛在稀盐酸、稀硫酸中腐蚀缓慢,不变色.

(4) 金黄色的一氧化钛在仿金材料可能接触的环境中具有优异的抗变色性能和化学稳定性,

是一种新型的仿金材料候选材料.

参考文献:

- [1] 荆其诚,焦书兰,喻柏林,等.色度学[M].北京:科学出版社,1979.
- [2] 唐多光,周自强,葛建生,等.抗变色仿金合金的研究[J].金属科学与工艺,1991,10(1):77~82.
- [3] 许贤超,雷广孝.铜基稀土仿金材料的研究及应用[J].四川有色金属,1992,(3):22~25.
- [4] EP.0 520 465 A [P],1992-06-26.
- [5] 丁一刚,韩秀丽,郑家荣.液固流动引起的腐蚀和磨损的数学描述[J].郑州大学学报(工学版),2002,23(2):63~66.

Investigation of the Corrosion Resistance and Discoloration resisting Properties of Nonstoichiometric Titanium Mnoxide

LI Qing-kui¹, ZHONG Hai², GUAN Shao-kang¹, ZHONG Hai-yun²

(¹School of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China ;²Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract : The corrosion resistance and discoloration resisting properties of nonstoichiometric titanium monoxide in the environment that imitated gold may meet are investigated , and the comparison with conventional imitated gold is made . The results show that titanium monoxide is characterized by excellent discoloration resisting property in air , clay , human sweat , corrosive for ¹⁸KAu , sodium chloride and thick ammonia , its chemic stabilities and discoloration resisting properties are markedly better than TiN and Cu based imitated gold . Its corrosion is very slow and the color does not change in diluent H₂SO₄ and HCl .

Key words : titanium monoxide ; imitated gold ; discoloration -resisting ; corrosion resistance