

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.12.008

预处理对 TA1 纯钛阳极氧化膜颜色及微观形貌的影响

夏亚锋^{1,2*}, 燕琪^{1,2}, 赵婧^{1,2}, 潘敏娜^{1,2}, 冯鹏博^{1,2}

(1. 西安秦钛思捷科技有限公司, 陕西 西安 710016; 2. 西安秦钛智造科技有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 为了探究预处理对TA1纯钛阳极氧化膜层的影响, 采用不同预处理工艺并对其进行阳极氧化, 对比了不同预处理条件下阳极氧化膜的颜色和表面形貌。结果表明: 经过预处理后, 阳极氧化膜层颜色色差降低、饱和度提高, 颜色均一性得到改善; 阳极氧化膜层表面簇状氧化物消失, 呈现颗粒状氧化物, 形貌均匀性得到改善; 随着预处理次数增多, 过度氧化和溶解导致阳极氧化膜层形貌均匀性下降, 此时膜层颜色色差增加至1.92、颜色均一性降低。

关键词: TA1纯钛; 预处理; 阳极氧化; 颜色; 表面形貌

中图分类号: TG178; TQ153.6 **文献标识码:** A

Effects of pretreatment on the color and microscopic morphology of TA1 pure titanium anodic oxide films

Xia Yafeng^{1,2*}, Yan Qi^{1,2}, Zhao Jing^{1,2}, Pan Minna^{1,2}, Feng Pengbo^{1,2}

(1. Xi'an QinTi Sijie Technologies Co., Ltd., Xi'an 710016, China; 2. Xi'an QinTi Intelligent Manufacturing Technologies Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: In order to investigate the effect of pretreatment on the anodic oxidation film of TA1 pure titanium, the samples were anodized after different pretreatment processes, and the color and surface morphology of the anodic oxidation film under different pretreatment conditions were compared. The results show that the color difference of TA1 pure titanium anodic oxide film decreases, the saturation increases, and the color uniformity is improved after pretreatment. The cluster-type oxide on the surface of TA1 pure titanium anodic oxidation film disappears, presenting granular oxides, and the morphological uniformity is improved. With the increasing number of pretreatments, the morphological uniformity of the film decreases as a result of over-oxidation and dissolution, and the color difference of the film is increased by 1.92, and the color uniformity is reduced.

Keywords: TA1 pure titanium; pretreatment; anodic oxidation; color; surface morphology

钛及钛合金密度低、比强度高、耐蚀性好、抑菌性优异^[1-5], 近年来被广泛应用于民用生活品领域^[6-7]。钛经阳极氧化后具有卓越的装饰性能^[8], 表面

可形成丰富多彩的氧化膜, 被用于日常的筷子、水杯、梳子等日用品。钛合金阳极氧化处理研究可以分为预处理、阳极氧化、后处理3个阶段^[9-13]。其中, 国

收稿日期: 2025-03-05 修回日期: 2025-04-15

通信作者: 夏亚锋(1983—), 男, 学士, 工程师, 研究方向为钛及钛合金表面处理, email: 383098326@qq.com

引用信息: 夏亚锋, 燕琪, 赵婧, 等. 预处理对 TA1 纯钛阳极氧化膜颜色及微观形貌的影响[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(12): 57-62.

Xia Yafeng, Yan Qi, Zhao Jing, et al. Effects of pretreatment on the color and microscopic morphology of TA1 pure titanium anodic oxide films[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(12): 57-62.

内外学者对钛阳极氧化过程中的电解液成分、pH值、温度、电压、电流密度等影响因素^[14-18]，以及后处理阶段的工艺、溶液成分^[19-20]等做了大量研究。然而，预处理对钛阳极氧化的影响机制尚不明确。

钛电极电位低，极易于空气中的氧反应生成自然钝化膜^[21]。这层氧化膜中含有25%~30%热力学不稳定低价氧化膜^[22]，且钛制品加工、运输过程会导致氧化膜存在油渍、尘粒等污染物，进而影响阳极氧化着色^[23]。因此，在阳极氧化之前需要进行预处理去除钝化膜。目前采用的喷砂、酸蚀、机械研磨、化学抛光等氧化预处理方法^[24-29]，虽然有一定效果，但存在一定局限性，如膜层的厚度、均匀性、膜层色泽亮度等不能满足实际要求^[30-32]。本文通过改变TA1纯钛预处理工艺参数并进行阳极氧化，研究氧化膜层颜色和微观结构的变化规律，从而得出一种制品用钛的合理预处理工艺，为钛制品表面处理提供参考。

1 实验材料及方法

1.1 不同预处理下钛阳极氧化膜的制备

选用TA1纯钛，尺寸为70 mm×50 mm×1 mm，试样均经砂纸打磨→去离子水冲洗→丙酮除油→去离子水超声清洗→干燥处理。实验设置3组试样，分别采用不同预处理工艺后进行阳极氧化：A0组直接进行阳极氧化；A1组试样在活化液中浸泡50 s，经去离子水冲洗30 s、50 °C烘干10 min后进行阳极氧化；A2组重复2次上述活化→清洗→烘干过程，最后进行阳极氧化处理。其中，活化液组成及体积比为HF : HNO₃ : H₂SO₄ : H₂O=2 : 3 : 3 : 10。阳极氧化处理时，钛片为阳极、304不锈钢为阴极，阳极与阴极表面积比为1 : 6。阳极氧化溶液为磷酸和葡萄糖酸钠混合溶液，其体积比为H₃PO₄ : C₆H₁₁NaO₇ : H₂O=2 : 1 : 7。使用DXK-150V/30 A型直流稳压电源对其进行阳极氧化，采用恒电位模式，在70 V恒电位下氧化处理10 s。

表1 TA1 纯钛各元素的质量分数(wt.%)

Tab.1 Mass fraction of each element of TA1 pure titanium (wt.%)

元素	O	N	C	H	Fe	Ti
含量	0.18	0.03	0.08	0.01	0.20	余量

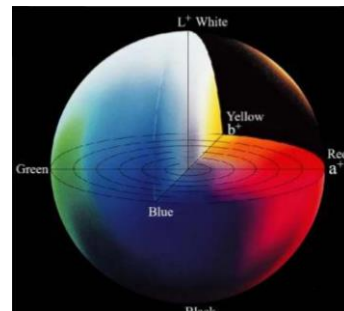
1.2 表征方法

1.2.1 膜层表面颜色分析

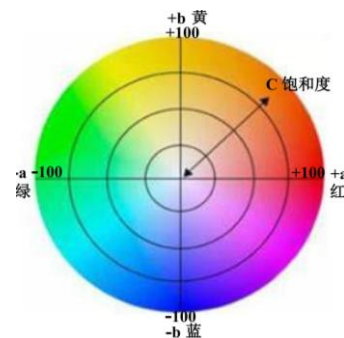
通过X-rite 530型分光密度计对膜层颜色进行

测定，采用CIE Lab色模式评价。图1为Lab模式和颜色平面图。图1(a)是三维色彩空间模型，由L、a、b 3个维度组成，能够直观展示所有不同明度和色度的颜色；图1(b)是Lab的二维平面图，展示了同一明度下的颜色分布。L代表明度，L值越大，膜层颜色明亮程度越高；a代表从绿到红色的范围，a值越大，膜层颜色含红色成分越高，当a值越大、b值越接近0时，膜层呈现正红色；b代表从蓝到黄色的范围，b值越大，膜层含黄色成分越高，当b值越大、a值越偏近0时，膜层呈现正黄色。在样品表面取3个点测量Lab值，分别取其平均值作为膜层色值。C代表色饱和度，含色成分越大，饱和度越大，色彩越鲜艳，其计算公式(1)如下：

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \tag{1}$$



(a) Lab 模式



(b) 颜色平面图

图1 Lab 模式和颜色平面图

Fig.1 Lab model and colour planes

ΔE 代表色差， ΔE 越小，膜层颜色越均匀，取3个点中差异最大的两个点对色差进行计算，其计算公式(2)如下：

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2} \tag{2}$$

1.2.2 膜层表面形貌分析

通过光学显微镜对制品用钛阳极氧化膜的表面进行观察，探究不同预处理下阳极氧化膜的宏观颜色及其均一性。通过GeminiSEM 360蔡司扫描电子显微镜(SEM)观察不同预处理前后样品的表面形

貌,分辨率为0.7 nm,电压为15 kV,放大倍数为50 000倍。

1.2.3 膜层表面粗糙度分析

通过DLSURF-DR160型表面粗糙度仪对样品的表面粗糙度进行测量。扫描方式为线扫描,滑行速度为0.5 mm/s,精度为0.001 μm 。测量前,将试样待测面与设备进行高度校零,在正反面各取6个位置进行测量,取平均值作为样品表面粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 预处理对钛阳极氧化膜颜色的影响

图2为不同预处理条件下钛阳极氧化膜的宏观颜色。由图2(a)可知,未经预处理的阳极氧化膜呈现较浅的紫红色、宏观颜色分布不均匀且色泽暗淡。图2(b)可观察到,经过1次预处理后的阳极氧化膜呈现较深的紫红色、宏观颜色分布均匀且色泽鲜明。如图2(c)所示,经过2次预处理后的阳极氧化膜呈现金黄色、色泽饱满,但边缘处隐约可见红色区域。

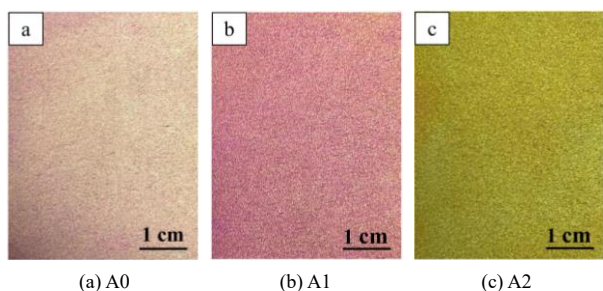


图2 不同预处理条件下钛阳极氧化膜的宏观照片

Fig.2 Macroscopic photographs of titanium anodic oxide film under different pretreatment conditions

由于样品的宏观颜色会受到光线和个体的影响从而产生误差,为了对阳极氧化膜的颜色进行更加精确的表征,对不同预处理状态下阳极氧化膜层的色值进行了测量,并对色差 ΔE 和饱和度 C 进行了

计算。表2为不同预处理条件下钛阳极氧化膜的 L 、 a 、 b 、 ΔE 和 C 值。由表2可知,不同预处理条件下的阳极氧化膜均同时具有红色相和黄色相。未经预处理的阳极氧化膜 L 较高、且 a 值大于 b 值,因此颜色偏向明度较高的红色。预处理1次后的阳极氧化膜 L 值降低、 a 值增大、 b 值减小至0.27,因此膜层几乎不存在黄色、且红色深于未经预处理膜层,呈现暗红色。预处理2次后的阳极氧化膜 L 值低于未处理氧化膜,同时 a 值减小、 b 值增大,且 b 值远大于 a 值,因此膜层表面偏向暗黄色。随着预处理次数增加, ΔE 呈现先下降后略上升的趋势,说明经过预处理后阳极氧化膜层色差整体减小,但预处理2次后膜层色差略有增加,这可能是预处理次数增大导致局部过度侵蚀引起的。随着预处理次数增加, C 值逐渐增大,说明预处理可以提高阳极氧化膜层颜色饱和度。

表2 不同预处理条件下钛阳极氧化膜的色值

Tab.2 The color value of titanium anodic oxide film under different pretreatment conditions

试样	L	a	b	ΔE	C
A0	70.68	12.58	7.79	3.74	14.80
A1	63.96	23.15	0.27	1.35	23.15
A2	65.94	9.93	29.58	1.92	31.20

为了表征不同预处理对阳极氧化膜颜色均匀性的影响,对不同预处理条件下钛阳极氧化膜进行了光镜分析。图3为不同预处理条件下钛阳极氧化的光镜照片。由图3(a)可知,未经预处理的阳极氧化膜存在浅黄色、浅红色和深红色3种颜色的膜层,样品表面色彩分布杂乱且不均匀。图3(b)可观察到,经过1次预处理后,阳极氧化膜表面仅存在红色膜层,色彩统一且均匀。如图3(c)所示,经过2次预处理的阳极氧化膜表面主要分布着浅黄色膜层,同时均匀

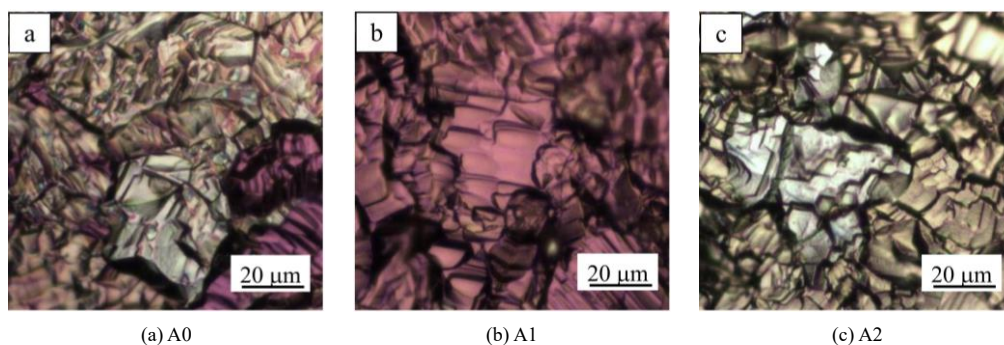


图3 不同预处理条件下钛阳极氧化膜光镜照片

Fig.3 Photomicrographs of titanium anodic oxide film under different pretreatment conditions

弥散分布着细小的浅红色区域。随着预处理次数的增大，阳极氧化膜层颜色均匀性先增大后略有降低，这与表1中 ΔE 的变化趋势保持一致；当预处理次数为1次时，阳极氧化膜层颜色均一性最高。

2.2 预处理对钛阳极氧化膜微结构的影响

不同预处理条件下钛阳极氧化膜的表面形貌如图4所示。由图4(a)和图4(b)可知，未经预处理的钛基体表面存在较多尺寸不一的颗粒状及颗粒团聚型氧化物，阳极氧化后样品表面生成一层氧化膜，同时表面不均匀分布着簇型氧化物。图4(c)和图4(d)可观察到，预处理1次后，钛基体表面片状氧化物被去除，呈现出颗粒状的均匀形貌，直径尺寸为50 nm左右，经过阳极氧化后样品表面形成了一层均匀的氧化膜，同时表面均匀分布着氧化物颗粒。如图4(e)和图4(f)所示，预处理两次后，钛基体表面颗粒状氧化物被溶解，呈现出“不规则状”和小颗粒状氧化物均匀分布的形貌，经过阳极氧化后样品表面形成了一层较为均匀的氧化膜，但表面分布着的氧化物颗粒尺寸增大、大小不一。

钛活性高，极易与氧结合^[33]，钛原子与氧原子在界面处通过扩散形成TiO₂晶核，为降低表面能，晶核倾向于收缩形成颗粒状^[34]，因此未经预处理的钛基体表面会存在一些颗粒状氧化物及其团聚体。在阳极氧化过程中，氧原子持续与基体反应生成TiO₂膜层，尺寸较小的颗粒状氧化物会逐步被后续生长的膜层包覆，尺寸较大的颗粒团聚体则引入了更多缺陷位置，在颗粒团聚位置电流密度增加^[35]、大量氧原子被迅速吸引^[36]。由于在缺陷位置TiO₂形成速率高于其他位置，因此阳极氧化后的表面呈现出簇状氧化物。簇状氧化物的存在对光的干涉产生了影响，因此呈现出的颜色不均匀。经过预处理后，自然氧化物在酸的作用下进行溶解，同时由于HNO₃具有强氧化性，因此钛基体表面形成均匀细小的氧化物晶核。阳极氧化过程中，预处理产生的细小晶核促进Ti⁴⁺与O²⁻发生反应，生长形成连续致密的氧化膜^[37]。由于氧化时间较短，氧化膜厚度较薄，因此细小晶核未能完全生长，在样品表面依然存在较小的氧化物颗粒，此时膜层表面均匀，因此呈现出的颜色均一性最高。当预处理2次时，钛基体表面的氧化物颗粒持续增长的同时，F⁻和SO₄²⁻的协同作用导致局部腐蚀电流密度提高^[38]，引发腐蚀-氧化动力学失衡和表面能分布不均^[39]，部分氧化物非均匀生长进而呈现出不规则状，阳极氧化处理后样

品表面同样生成了连续膜层，但基体仍然存在较大的颗粒状氧化物，且由于不规则氧化物部分覆盖住基体，电解液通过氧化膜与基体接触的阻力增大，因此膜层表面形貌均匀性略有降低，根据薄膜干涉显色原理^[40]可知，呈现出的颜色均一性也有所下降。

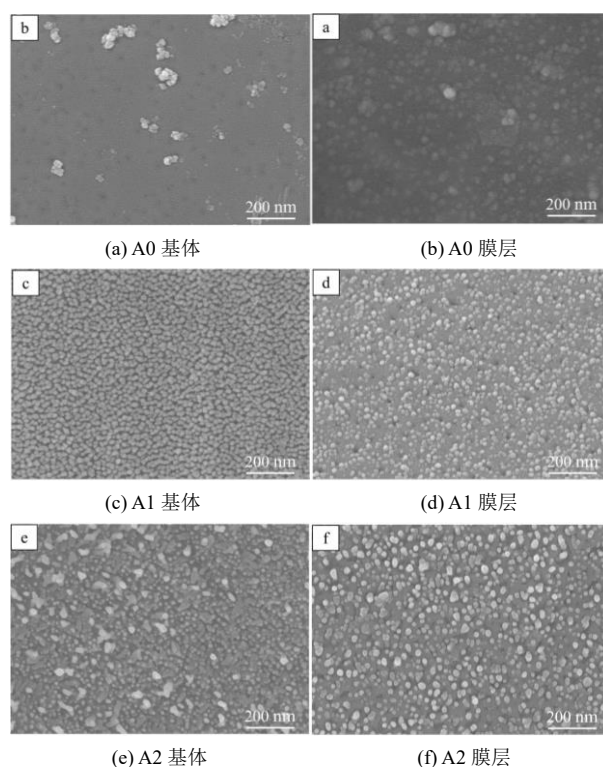


图4 不同预处理条件下钛基体和阳极氧化膜表面形貌
Fig.4 Surface morphology of titanium substrate and anodic oxide film under different pretreatment conditions

图5为不同预处理条件下钛基体和阳极氧化膜的粗糙度。由图5可知，随着预处理次数增加，钛基体表面粗糙度略有增大、表面起伏趋势显著降低。这是由于经过预处理后自然形成的颗粒状及颗粒

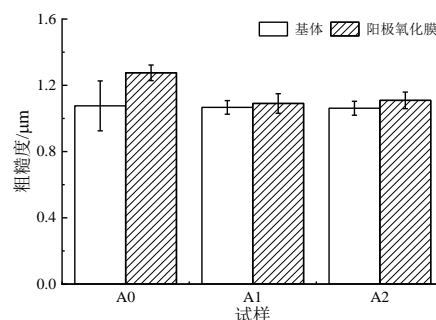


图5 不同预处理条件下钛基体和阳极氧化膜粗糙度
Fig.5 Roughness of titanium substrate and anodic oxide film under different pretreatment conditions

团聚型氧化物被去除, 钛基体表面形成均匀形貌。随着预处理次数增加, 阳极氧化膜粗糙度先下降后略有增加, 这与表面形貌的变化趋势一致。

3 结论

(1) 使用本文的预处理工艺可以去除钛基体表面形成的自然氧化物, 同时在表面形成均匀晶核, 改善了阳极氧化后膜层的均匀性, 进而提高了阳极氧化膜层的颜色饱和度和均一性。

(2) 使用本文的预处理工艺对样品预处理1次时, 膜层表面形貌最均匀, 其宏观颜色均一性最高。

(3) 随着预处理次数增多, 钛基体表面晶核发生长大和溶解, 部分连续的氧化膜提高了离子反应的阻力、影响了阳极氧化膜层的均匀性, 反而使得膜层颜色均一性降低、颜色发生改变。

参考文献

- [1] 伍俐, 付天琳, 于晓华, 等. 工业纯钛的阳极氧化特性及其抗腐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 161-164, 167.
- [2] 彭西洋, 李雪峰. 钛合金在汽车工业中的应用现状及前景展望[J]. 汽车工艺师, 2023(4): 56-59.
- [3] 瞿群. 钛合金研究新进展及应用现状[J]. 钛工业进展, 2008(2): 23-27.
- [4] Zheng H M, Xu L, Jiao Y, et al. Fabrication and surface characterization of titanium dioxide nanotubes on titanium implants[J]. *Frontiers in Materials*, 2023, 10: 1325997.
- [5] Otadi M, Borhani E, Faghihi S. Combined bulk nanostructuring and surface modifications of titanium substrate for improved corrosion behavior[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 493(2): 131229-131229.
- [6] 盛利. 钛材在新材料领域的新应用[J]. 中国有色金属, 2017(18): 35.
- [7] 黄海广, 肖寒, 熊汉城, 等. 钛材低成本生产技术的开发和应用[J]. 云南冶金, 2020, 49(6): 59-67.
- [8] Ge M Z, Cao C Y, Huang J Y, et al. Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2016, 5(1): 75-112.
- [9] 姜超平, 孙飞娟, 邢亚龙. 钛合金阳极氧化的研究进展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16): 7-12.
- [10] 邢俊恒, 夏正斌, 张燕红, 等. 阳极氧化参数对 TiO₂ 薄膜结晶行为影响的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 592-598.
- [11] Renna G, Attolico M A, Moramarco V, et al. The role of peening processes as a pre-treatment to anodizing on fatigue behavior of aircraft aluminum alloy[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2024, 47(4): 1312-1330.
- [12] Ye Y Y, Zou Q, Xiao Y N, et al. Effect of interface pretreatment of Al alloy on bonding strength of the laser joined Al/CFRTP butt joint[J]. *Micromachines*, 2021, 12(2): 179.
- [13] 苏奥, 苏运娟. Ti-6Al-4V 钛合金环保型阳极氧化及封闭处理研究[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(3): 66-74.
- [14] 王倩, 何代华, 刘平, 等. 阳极氧化电解质的组分对钛基体和表面涂层的影响[J]. 材料研究学报, 2018, 32(4): 301-308.
- [15] Asoh H, Fukumoto S, Shishido K, et al. Anodization of aluminum in a sodium hydroxide solution: effect of pH on chemical dissolution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2024, 171(12): 123504.
- [16] Avalos-Hernández E E, Hernández-Torres J, Zamora-Peredo L, et al. Effect of temperature and incorporation of Cr on the microstructure and hardness of titanium anodized with HCl and glycerol[J]. *Surface Review and Letters*, 2023, 30(12): 2350088.
- [17] Xie C Y, Chen Y S, Liu X L, et al. Effect of voltage and time on microstructure and corrosion resistance of anodic oxidation film on Al-5.5Zn-0.03In-1Mg-0.03Ti-0.08Sn alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1009: 176740.
- [18] Pham V H, Duc D M, Hung N D, et al. Influence of current density on the morphology and structure of silver nanoparticles on anodized titanium for biomedical implant applications[J]. *Key Engineering Materials*, 2024, 1002: 55-62.
- [19] Su K X, Zhang J W, Cui G D, et al. Effects of sealing and prior shot peening treatments on fatigue behavior of sulphuric acid anodic oxidation coated 6082-T6 aluminium alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2024, 183: 108251.
- [20] Sapoletova N A, Kushnir S E, Ulyanov A N, et al. Effect of post-treatment on photocatalytic activity of anodic titania photonic crystals[J]. *Optical Materials*, 2023, 144: 114350.
- [21] Choi Y, Jeong C. Investigating the influence of pore-widening time control in electrochemical anodization for

- the formation of hybrid titanium nanostructures with enhanced superhydrophobicity for improved corrosion resistance efficiency[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 492: 144380.
- [22] Aida S, Stefan R, Zinonas E, et al. Predictability and outcome of titanium color after different surface modifications and anodic oxidation[J]. *Dental Materials Journal*, 2022, 41(6): 930-936.
- [23] 徐照英, 张腾飞, 苏永要, 等. 钛合金表面阳极氧化着色及摩擦学特性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2020, 40(8): 734-740.
- [24] Wu L K, Bao Y T, Jiang M Y, et al. Insights into the surface pretreatment on the oxidation behavior of anodized TiAl alloy[J]. *Corrosion Science*, 2022, 207: 110571.
- [25] 李宁波. 医用钛及钛合金表面微—纳尺度生物活性氧化膜的感应加热制备及其生物学行为[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [26] 王志文, 刁瑞佳, 付天林, 等. TA2 表面阳极氧化膜机械研磨调控技术及耐腐蚀行为[J]. *材料热处理学报*, 2018, 39(5): 100-107.
- [27] Sowa M, Greń K, Kukharensko A I, et al. Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 42: 529-537.
- [28] Li W S, Zhang S Q, Li F. Effect of chemical polishing on the formation of TiO₂ nanotube arrays using Ti mesh as a raw material[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(23): 1893.
- [29] Wang Z W, Diao R J, Yuan Z T, et al. Surface mechanical attrition treatment and corrosion resistance behavior of TA2 anodic oxide film[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(5): 4411-4423.
- [30] 李玉海, 万智来, 蒋国瑜, 等. TA2 纯钛材阳极氧化着色工艺[J]. *材料保护*, 2011, 44(4): 38-40.
- [31] 超敏, 肖胜辉, 熊辉, 等. 钛合金阳极氧化工艺过程及其应用态势[J]. *能源研究与管理*, 2012(2): 52-55.
- [32] 郑志军, 何蕊, 陈均焕, 等. 纯钛表面超疏水性着色膜的制备及性能[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(3): 61-70.
- [33] Jiang Z L, Dai X, Norby T, et al. Investigation of pitting resistance of titanium based on a modified point defect model[J]. *Corrosion Science*, 2010, 53(2): 815-821.
- [34] 辛富生, 陶麒麟, 田汉清, 等. 预氧化对于 HDH 钛粉钝化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(4): 940-950.
- [35] 杜青. 喷砂酸蚀(SLA)钛表面生物活化及性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [36] 王雨晨. 多孔钛材的表面改性对其耐蚀性及导电性的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [37] 付天琳, 梅长云, 陈飞帆, 等. 表面纳米化对纯钛阳极氧化膜组织及特性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(3): 835-842.
- [38] 孔玢, 李丽, 刘正乔, 等. 工业纯钛在硫酸中的腐蚀行为及其机理研究[J]. *钛工业进展*, 2022, 39(2): 18-23.
- [39] Li X, Wang L, Fan L, et al. Understanding the effect of fluoride on corrosion behavior of pure titanium in different acids[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 109812.
- [40] 张斌英. TC4 钛合金阳极氧化彩色膜的耐久性研究[D]. 西安: 长安大学, 2020.