

钛基pH电极表面离子轰击处理的研究

吕帝康 丰达明

摘要：采用离子轰击技术对钛基pH电极进行表面处理，在其表面生成以 δ 相和 ε 相为主的组织结构。离子氮化后再引入微量氧可使渗层结构中有部分氧化钛，对pH的响应好。经该工艺处理的钛基pH电极与玻璃pH电极测量pH的结果一致，而且克服了玻璃pH电极容易破碎的缺点。采用本工艺可生产性能优良的pH传感器。

关键词：钛；氮化钛；离子轰击；金属电极；pH值

中图分类号：TG156.8 **文献标识码：**A

Study on the ion bombardment for surface treatment of titanium-base pH electrode

LU Dikang, FENG Daming

(Research & Development Center for Materials & Surface Engineering Technique under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: When ion bombardment technique is applied for the surface treatment of the titanium-base pH electrode, the structure with δ phase and ε phase as dominance will be formed on the surface. After ion nitridation and the introduction of micro amount of oxygen, part of Ti oxide can be formed in the osmotic layer structure, which has a good response to pH. The measurement result obtained by such Ti-base pH electrode is coincident with that obtained by glass pH electrode which is easy to be broken. High quality pH sensor can be produced by applying this process.

Key words: titanium; titanium nitride; ion bombardment; metal electrode; pH value

用玻璃pH电极测量pH值已有70多年的历史，是目前国内外测量pH值的传感器之一。但玻璃电极的主要缺陷是其敏感部分玻璃球泡只有0.1mm厚，容易破碎，尤其是测某些含固体的浆液的pH值，由于固体颗粒、搅拌器等的撞击容易使玻璃球泡破裂，影响连续监测的进行。此外，玻璃pH电极内阻很高，约为 $10^9\Omega$ ，需要有高阻抗输入的专用测量仪表配合使用。

钛具有强度高、耐腐蚀、耐高温等优良性能，是一种较为理想的pH传感器基体材料。为增强其表面性能，我们采用离子轰击表面处理技术，对钛基pH电极进行表面处理。本文提出了合理的离子轰击工艺参数，在离子轰击6h后引入微量氧，钛基pH电极表面获得更为理想的表面渗层，对pH的响应好，耐蚀性能好。

1 试验方法

1.1 试验条件

试样采用退火的TA₂钛片或钛丝(钛片尺寸为15mm×8mm,厚1mm, 钛丝直径为3mm), 按电极要求的规格制作.采用LD₂-50A型离子轰击炉对钛基pH电极进行表面处理, 同炉附有研究试样.温度为870℃, 处理时间为6h, 工作气压为800Pa, 气体总流量控制为160L/h.选用N₂和H₂作为反应气体, 分压比分别为P_{N₂}:P_{H₂}=2:1和P_{N₂}:P_{H₂}=1:3.反应气体经净化后送入预抽真空至2~3Pa的炉膛, 以保持试验所需求的工作气压与气体分压比恒定, 保证炉膛内辉光放电所形成的等离子体稳定, 温度均匀.经上述工艺处理后, 再引入微量含氧气氛, 使渗层呈棕黑色.

1.2 性能检测

用2%HF+12%HNO₃水溶液处理金相试样, 显示渗层和基体组织, 用Neopht-2型金相显微镜进行金相分析.在100g负荷下测定渗层显微硬度.用日产D/max-RC X射线衍射仪进行渗层的相成分分析, 采用铜靶, $\lambda=0.154\text{nm}$.以GD型固体电极作为参比电极, 温度控制用TC-30型恒温电热水浴锅.

2 结果与讨论

2.1 离子轰击处理钛基pH电极表面渗层相的组成

在处理温度870℃, 工作气压约800Pa, 分别采用P_{N₂}:P_{H₂}=2:1和P_{N₂}:P_{H₂}=1:3, 经过6h离子轰击处理试样, 其氮化层的X射线衍射结果分别见图1a和图1b.

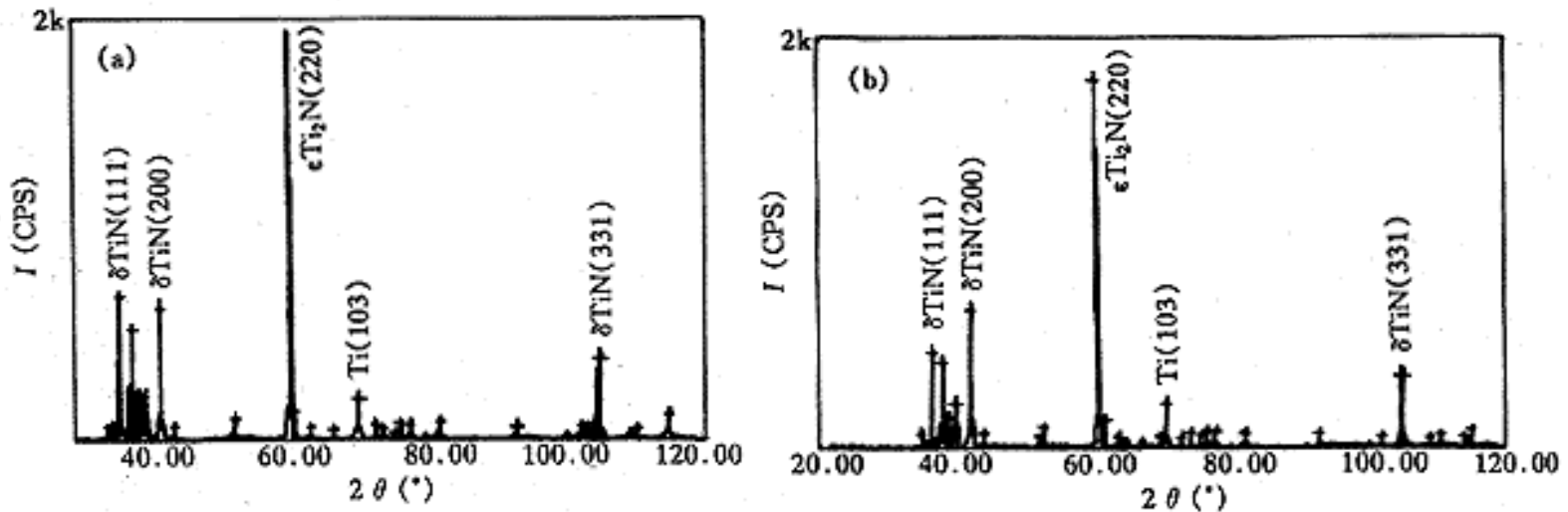


图1 试样表面氮化层的X射线衍射图
(a)气体分压比P_{N₂}:P_{H₂}=2:1; (b)气体分压比P_{N₂}:P_{H₂}=1:3

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the nitridation layer on the sample surface
(a)partial pressure ratio P_{N₂}:P_{H₂}=2:1; (b)partial pressure ratio P_{N₂}:P_{H₂}=1:3

由图1可见, 分别采用以上两种分压比, 对钛基pH电极进行离子轰击处理, 所生成的氮化物层中主要由 ϵ 相(Ti₂N)和 δ 相(TiN)组成, 在氮化层中 ϵ 相(220)面的X射线衍射相对强度比 δ 相(111)面、 δ 相(200)面和 δ 相(331)面的X射线衍射相对强度要强些.图1(a)中的 ϵ 相(Ti₂N)面的X射线衍射强度比图1(b)中的 ϵ 相(Ti₂N)面的X射线衍射强度高, 即衍射曲线的面积比值要大, 从而看出, 分压比为P_{N₂}:P_{H₂}=2:1的工艺优于P_{N₂}:P_{H₂}=1:3的工艺.

2.2 引入微量氧对渗层相组成的影响

通常的氮化钛渗层呈金黄色，对pH的响应不好 [1] .在制备钛基电极时，采用温度870℃，气压约800Pa， $P_{N_2} : P_{H_2} = 2 : 1$ ，对样品处理6h后，引入微量含氧气氛，最后得到的渗层为棕黑色.试样棕黑色渗层的X射线衍射结果见图2.图2表明，棕黑色渗层的X射线衍射有明显的 TiO_2 峰.这证明电极的表面渗层除 ϵ 相、 δ 相两种物相以外，还有Ti/ TiO_2 物相的组成.经检测棕黑色渗层对pH的响应很好.

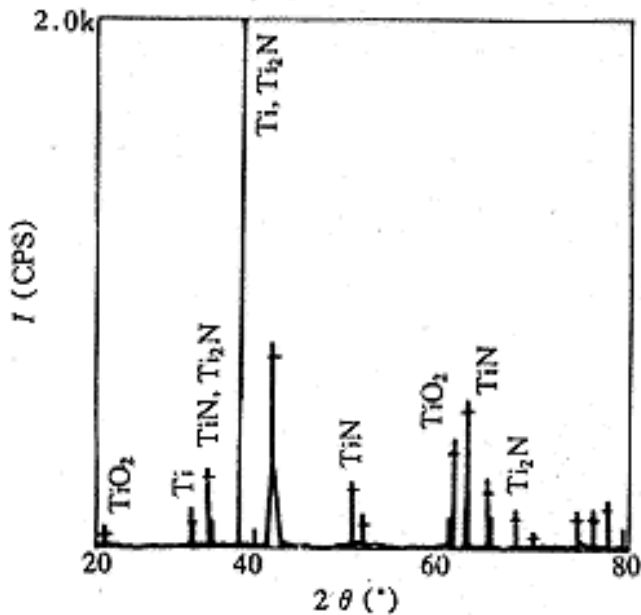


图2 离子轰击后引入微量氧处理的试样的X射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of the sample after ion bombardment and introduction of micro amount of oxygen

2.3 引入微量氧对渗层硬度的影响

离子轰击渗氮后，适当引入微量的含氧气氛处理试样，在其表面渗层中有Ti/ TiO_2 物相的生成，对其表面进行硬度测试，其表面硬度见表1.由表1看出，离子轰击渗氮后，再适当地引入微量的含氧气氛，对钛基pH电极表面轰击处理，表面硬度有所提高.

表1 离子轰击渗氮与离子轰击渗氮后引入微量氧处理的试样表面硬度的对比

Table1 Comparison between the hardness of the sample obtained by ion bombardment nitridation and that obtained by introducing micro amount of oxygen after ion bombardment nitridation

工艺	$H_{V_{0.1}}/GPa$		
	1号试样	2号试样	3号试样
离子轰击渗氮	11.0~11.5	10.0~11.5	11.0~12.0
离子轰击渗氮后， 引入微量氧	13.0~15.0	14.0~15.0	12.5~15.0

2.4 钛基pH电极测量pH值的结果

为了比较钛基pH电极和玻璃pH电极的测定结果，取7种不同酸碱度的溶液在不同日期分别用这两个电极同时测量，测得的结果见表2.取固体样品如土壤和梨分别用这两种电极测量，结果见表3.

表 2 两种pH电极测不同溶液的pH值的结果比较

Table 2 Comparison between results measured by the two different electrodes in different solutions

试样编号	玻璃pH电极测得pH值						平均值	标准偏差
1	2.04	2.00	1.99	1.99	1.99	2.00	2.00	0.019
2	4.31	4.00	4.29	4.23	4.23	4.24	4.25	0.037
3	5.08	4.98	4.95	4.98	5.00	4.96	4.99	0.047
4	6.19	6.16	6.05	6.11	6.16	6.10	6.13	0.051
5	6.97	6.91	6.86	6.87	6.92	6.88	6.90	0.041
6	9.20	9.21	9.17	9.22	9.25	9.16	9.20	0.033
7	13.34	12.93	12.79	12.82	12.89	12.79	12.93	0.021
试样编号	钛基pH电极测得pH值						平均值	标准偏差
1	2.03	2.00	2.01	2.03	2.03	2.04	2.02	0.015
2	4.30	4.25	4.22	4.23	4.24	4.26	4.25	0.028
3	5.03	5.00	4.98	4.98	4.99	5.03	5.00	0.025
4	6.13	6.12	6.07	6.09	6.10	6.13	6.11	0.024
5	6.89	6.92	6.85	6.86	6.86	6.92	6.88	0.031
6	9.05	9.11	9.03	9.00	9.03	9.07	9.05	0.038
7	12.99	13.10	13.04	12.99	12.94	13.04	13.02	0.055

表3 两种pH电极测得固体样品的pH值

Table 3 pH value of solid samples measured by the two different electrodes

试样	测得pH值	
	钛基pH电极	玻璃pH电极
土壤	6.6±0.2 ¹⁾	6.48
梨	4.1±0.1 ¹⁾	4.2

1)不同部位pH值略有差异

从表2、表3可见，用玻璃pH电极和钛基pH电极测量样品的pH值，结果基本一致.但用玻璃电极测量土壤和梨的pH值时，需将土壤制成水的浸出液，将梨榨汁，才能测量，而采用钛基pH电极则可

直接插入样品测量(参比电极置于表面), 这一点钛基pH电极优于玻璃pH电极.

3 结论

(1)用离子轰击对钛基pH电极进行表面处理, 最佳工艺条件: $P_{N_2} : P_{H_2} = 2 : 1$, 温度为870°C, 炉压为800Pa, 气体总流量控制为160L/h, 时间为6h, 然后引入微量氧.

(2)钛基pH电极经离子轰击处理, 在其表面氮化物层中生成 ε 相(Ti_2N)和 δ 相(TiN)后, 适当引入微量的含氧气氛处理, 可获得棕黑色的Ti/ TiO_2 物相, 对pH的响应好.

(3)本工艺处理的钛基pH电极与玻璃pH电极测定样品pH的结果一致, 但钛基电极强度大, 耐腐蚀, 克服了玻璃pH电极容易破碎的缺点.

承蒙分析测试研究中心戴惠英高级工程师和张心红工程师作表面硬度分析; 李扬工程师作X射线衍射图谱, 谨此致谢.

作者简介: 吕帝康(1947-), 男, 广东吴川人, 中山大学毕业, 高级工程师. 文章编号: 1003-7837(1999)02-0141-04

作者单位: 广州有色金属研究院材料表面工程技术研究开发中心, 广东 广州 510651

参考文献:

[1] 丰达明. 化学传感器, 1997, 17(4): 310~311.

收稿日期: 1999-05-13