

Ti-6Al-4V 钛合金黑色氧化膜的制备工艺*

夏成宝, 涂明武, 潘庆军

(空军第一航空学院, 河南 信阳 464000)

摘要: 为提高 Ti-6Al-4V 钛合金表面的消光和耐腐蚀性能, 研究了以铬酸盐复合钛为促进剂的黑色氧化膜制备工艺。用扫描电镜、X 射线衍射仪等分析了膜层的形貌、结构、组成。用显微硬度计、TPE 盐雾试验箱等检测了膜层的硬度、耐腐蚀性能。结果表明, 获得的由锐钛矿型 TiO_2 和部分金红石型 TiO_2 组成的厚为 $5.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 的黑色氧化膜膜层是均匀、稳定, 多孔性的。与基体相比, 显微硬度和耐腐蚀性能有显著提高, 耐腐蚀性能达到七级, 满足了武器装备中钛合金部件表面改性处理的要求。

关键词: 钛合金; 阳极氧化; 黑色氧化膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)04-0034-04

Preparation Processes of Black Oxidation Film on Ti-6Al-4V Titanium Alloy

XIA Cheng-bao, TU Ming-wu, PAN Qing-jun

(The First Aeronautic Institute of Air Force, Xinyang 464000)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance and extinction performance of Ti-6Al-4V Titanium Alloy, the surface modification technique was used, and the process of making black oxidation film on the surface of Ti-6Al-4V Titanium Alloy was studied. The morphology, structure, and composition of the oxidation film were analyzed by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The hardness and corrosion-resistance of the film were evaluated. It was found that the oxidation film on the surface of Ti-6Al-4V Titanium Alloy substrate was uniform, stable, and porous. The results showed that the black oxidation film was $5.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ thick and was composed of anatase TiO_2 as the major phase and a small amount of rutile TiO_2 . Compared with Ti-6Al-4V Titanium Alloy substrate, the micro-hardness and corrosion-resistance has a remarkable increase, with corrosion resistant up to the seventh and can meet the demands of surface modification of the Ti-6Al-4V Titanium Alloy for weapons and equipment.

Key words: titanium alloy; anodizing; black oxidation film; corrosion-resistance

0 引言

Ti-6Al-4V 钛合金是一种质量轻, 强度高, 疲劳性能好, 且在氯化物、硫化物等工作环境下不易发生点蚀的优质材料, 在航空航天、化工和海洋等领域得到了广泛应用^[1]。而阳极氧化工艺一般能用于提高钛合金的耐蚀性、耐磨性、润滑性及改变钛合金材料的外观色调等^[2-3]。且经过黑色阳极氧化后, 可以改变钛合金表面特性, 能提高产品的防护及消光性能。

在已有的阳极氧化工艺研究中, 有人在质量分数为 $5\% \text{H}_2\text{CrO}_4$ 中添加 NH_4F , 得到了钛合金表面从淡蓝色—浅棕色—深棕到蓝色的氧化

膜^[4]; 而在 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$ 的体系中, 钛合金表面可得到从淡浅绿到深绿的氧化膜^[5]。

为提高 Ti-6Al-4V 钛合金表面的消光和耐腐蚀性能, 文中研究了以铬酸钾 K_2CrO_4 为氧化剂和 Ti-1 为促进剂的氧化工艺, 经过试验确定了溶液成分及相关工艺参数, 以期得到均匀、稳定, 多孔性的黑色氧化膜。

1 试验方法

1.1 氧化工艺

1.1.1 工艺流程

有机溶剂除油 → 水洗 → 喷砂或酸活化 → 冷水洗 → 黑色阳极氧化 → 冷水洗 → 热水洗 → 封闭 (蒸馏水 $50 \sim 70^\circ\text{C}$) → 干燥 ($50 \sim 90^\circ\text{C}$) → 交验 → 包装。

1.1.2 表面预处理

如果用于需要消光的表面,采用干式喷砂法,如果用于不需要消光的表面,选用酸洗工艺,酸洗液配方:硝酸 HNO_3 (68%),化学纯,120 mL/L;氢氟酸 HF(60%),化学纯,80 mL/L;余量为蒸馏水或去离子水。室温,酸洗时间 0.5~1 min。

1.2 氧化溶液配方及工艺参数

试验依据航空修理工艺要求,参考相关工艺方法^[5],通过原理实验,初步确定了氧化溶液的基本成分。试验采用了 $L_9(3^4)$,对关键因素进行了考察,到得了氧化溶液的成分和工艺参数,见表1。由表1可知,在铬酸钾(氧化剂)为 25 g/L、Ti-1(促进剂)8 g/L、温度为 15℃时,黑色氧化膜的厚度最大。在此基础上,保持这3个参数不变,考察了其它参数如氧化时间、工作电压和 pH 值与氧化膜层厚度的关系,以确定工艺配方及参数。

表1 溶液成分及工艺参数对膜层厚度的影响

Table 1 Effect of parameters on thickness of oxidation film

试验号	因素			膜层厚度/ μm
	K_2CrO_4 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ti-1/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度/ ℃	
1	15	4	20	4
2	15	6	15	4
3	15	8	25	3
4	20	4	15	5
5	20	6	25	4
6	20	8	20	6
7	25	4	25	4
8	25	6	20	7
9	25	8	15	8
I	11	13	17	
II	15	15	17	
III	19	17	11	
极差	8	4	6	

1.3 膜层性能

目视观察膜层颜色;工艺过程中用 MINIT-EST 2000(选涡流探头)测量膜厚,精确测量用金相显微镜;用 MH-5-VM 显微硬度计测量基体和膜层的硬度,载荷 0.1 N;用 Quanta 600 扫描电镜(SEM)观察膜层微观形貌(环境温度 12℃,相对湿度:39%,GB/5698);用 RINT 2000 型

XRD 型衍射仪分析膜层相组成(环境温度 12℃,相对湿度:39%,GB/3654);耐腐蚀性用 TPE 盐雾试验箱测定(环境温度 50℃,盐雾沉降率:2 g,GB/6548-86)。

2 结果与讨论

2.1 电解液成分的作用

重铬酸钾是一种氧化剂,浓度为 15~25 g/L。其作用是在电流的作用下,氧化 Ti-6Al-4V 钛合金使其在表面形成以 TiO_2 为主的氧化膜。含量过高,膜层脆性增加;含量过低,成膜速度慢,膜层耐磨性差。

促进剂 Ti-1 是一种含有 Mn^{2+} 和 Ce^{3+} 的化合物,浓度为 5~8 g/L,其作用是促进形成黑色阳极氧化膜。含量过高,膜层颜色加深,粗糙,易成粉末状;含量过低,成膜速度慢,膜层耐磨性差。

2.2 工艺参数对氧化过程的影响

2.2.1 氧化膜厚度与氧化时间的关系

固定工作电压为 15 V,电流密度 1 A/dm²,pH 值为 5 时,考察氧化膜厚度与氧化时间的关系,结果见图 1。

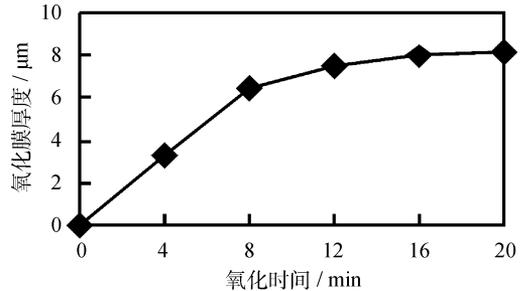


图1 氧化膜厚度与氧化时间的关系

Fig. 1 The relationship between thickness of oxidation film and oxidation time

图1表明,在工艺范围内设定电压后,随着时间的延长,氧化膜的厚度也随着增加。但是,当氧化膜生长到一定厚度后,生长速度会减慢下来。其原因是在氧化膜生长的初期,电化学生长过程占主导地位;一段时间后,由于膜厚增加,使电阻增大,电流减小,膜生长速度减慢;而相比之下,氧化膜的化学溶解速度显著加快,从而导致氧化膜生长速度减慢。

2.2.2 氧化膜厚度与工作电压的关系

固定电流密度为 1A/dm² 和其余工艺参数(电流密度为 1 A/dm²,氧化时间为 10 min,pH 值为 5),试验不同工作电压下的膜厚,结果见图 2。

膜厚随工作电压的升高而增大,电压与膜厚呈近似线性关系。实际生产中可以绘制不同牌号钛合金材料的电压-氧化膜厚度关系曲线,制定相应的工艺参数,以精确控制膜的厚度。

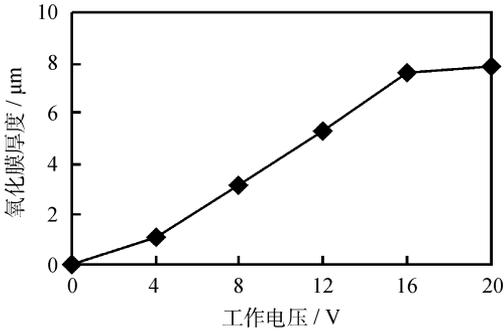


图2 氧化膜厚度与工作电压的关系

Fig. 2 The relationship between thickness of oxidation film and voltage

观察试件外观颜色可知,当槽压太低,氧化膜呈紫色发彩,即使延长也不会生成黑色氧化膜。槽压对黑色阳极氧化膜层的形成很重要,终止槽压低于 15 V,不能形成黑色膜层。

2.2.3 氧化膜厚度与 pH 值的关系

当 pH 值为 3~6 时,其余参数(工作电压为 15 V,电流密度为 1 A/dm²,氧化时间为 10 min)固定不变,氧化膜的色彩均匀,鲜艳。当 pH 值小于 3 时,膜溶解速度加快,膜的生成速度相对地减小。当 pH 值大于 6 时,氧化剧烈,槽液变浑浊,得不到均匀的颜色。

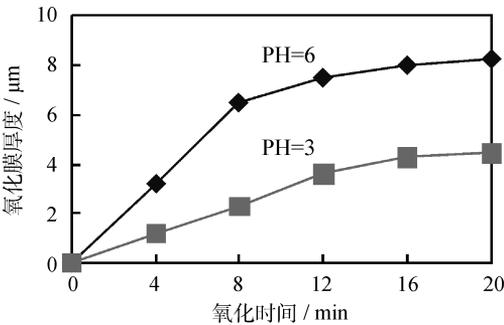


图3 氧化膜厚度与 pH 值的关系

Fig. 3 The relationship between thickness of oxidation film and pH

从图3可以看出,在相同条件下,pH=3时的厚度小于pH=6的。主要原因是,pH=3时,溶液中酸度较高,氧化膜的溶解酸度较大。

2.2.4 氧化后封闭对膜色的影响

试验中发现,刚氧化出槽的氧化膜经清洗、吹干后,用手触摸,膜易被污染。污染后的膜再水洗吹干,不能恢复原有鲜艳色彩。氧化后经蒸馏水 50~90 °C 填充 10~20 min 后吹干,氧化膜不易被污染。即使用脏手触摸污染后,经水洗吹干后亦能恢复原有的鲜艳色彩。上述现象的原因是由于在氧化膜表面有大量微孔,活性较大(见图4),易吸附皮肤表面的油脂而被污染。经蒸馏水填充后,微孔被封闭,所以,氧化膜不易被污染。

归纳上述试验结果,确定了氧化溶液配方(见表2),氧化膜厚度可达 9.0 μm ,当改变工艺参数时,正常情况下可得到 5.0~9.0 μm 氧化膜。

表2 氧化溶液配方

Table 2 Composition of oxidizing solution

成分	含量	作用
铬酸钾 K_2CrO_4	25 g/L	氧化剂
Ti-1	8 g/L	促进剂
温度	15 °C	
时间	20 min	
电压	16 V	
pH 值	6	
$S_{\text{阴}} : S_{\text{阳}}$	(3~5) : 1	
阴极板	不锈钢板 3Cr13 或 1Cr18Ni9	

2.3 膜层结构与性能

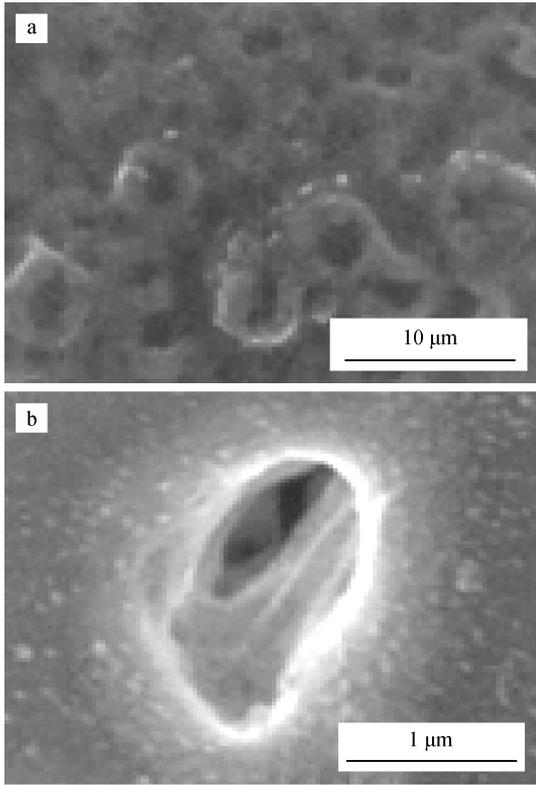
2.3.1 膜层外观与形貌分析

钛合金氧化膜的颜色呈黑色,可随工作电压的不同由蓝黑色转向黑色的。氧化膜的 SEM 形貌见图4。

从图4(a)可以看出,氧化膜表面有大量微孔,其大小及分布均匀;从图4(b)可以看出,微孔直通基体,这是反应过程中放电通道冷凝后形成的。在氧化结束时应该采取必要的封孔措施封闭表面,以提高氧化膜的防腐蚀能力。

2.3.2 膜层相组成

膜层的 XRD 分析结果见图5。从图5可看出,氧化膜中锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰和四个晶面的金红石型 TiO_2 的衍射峰都比较明显,说明氧化膜是以钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO 为主的强化膜。由于膜的稳定性较高,且还可进一步提高,抗各种化学物质、紫外线的能力增强;氧化物导致膜的绝缘性也提高。



(b)为(a)的放大图

图 4 钛合金氧化膜的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of oxidation film on Ti-6Al-4V titanium alloy

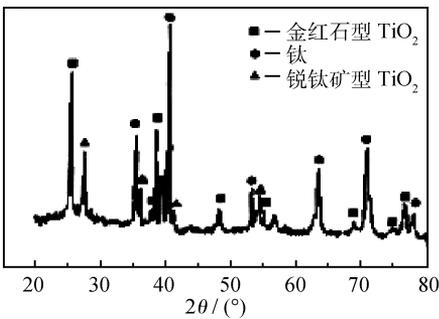


图 5 氧化膜 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of black oxidation film

2.3.3 硬度

试样经金相砂纸打磨抛光后,分别在基体和膜的选择 3 点测其显微硬度,结果见表 3。从表 3 可以看出,膜层的硬度比基体有显著提高。这主要是钛合金氧化物的生成,使膜的硬度得以提高。

2.3.4 耐腐蚀性能

未经氧化和经氧化处理(膜厚 6 μm)的试片(尺寸 100 mm×50 mm×2 mm)分别放在 TPE 盐雾试验箱中,连续试验 30 个周期(天),结果见表 4。

表 3 Ti-6Al-4V 钛合金基体与氧化膜的显微硬度(MPa)

Table 3 Micro-hardness of the substrate and oxidation film (MPa)

类别	1	2	3	平均值
基体硬度	3.166	3.212	3.177	3.185
氧化膜硬度	3.245	3.432	3.522	3.400

表 4 Ti-6Al-4V 钛合金基体及氧化膜的耐腐蚀性能

Table 4 Corrosion-resistance of the substrate and oxidation film

类别	1	2	3	4	平均值
基体腐蚀点/个	0	0	0	0	0
膜层腐蚀点/个	3	5	7	9	6

氧化膜表面的腐蚀点为 0 个,达到耐腐蚀七级标准。未经氧化的基体试样表面出现六个腐蚀点,耐腐蚀标准为五级。很明显,氧化膜的耐腐蚀性能是优于基体的。其原因可能是膜表面贯穿至基体的微孔经封闭后,腐蚀气体不能通过氧化膜与基体接触,则达到了防腐蚀的效果。

3 结论

(1) Ti-6Al-4V 钛合金黑色氧化膜层厚度可由电压、时间和 pH 值控制,也可由电压一个参数控制。

(2) Ti-6Al-4V 钛合金黑色氧化膜的颜色呈黑色,可随工作电压的升高由蓝黑色转向黑色的。膜层表面有大量微孔,膜层厚度均匀,结构致密。膜层由锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 组成。

(3) Ti-6Al-4V 钛合金黑色氧化膜的显微硬度比基体有显著提高,耐腐蚀性能达到七级。

参考文献

[1] 赖焕生,李煜佳,轩福贞,等. Ti-6Al-4V 钛合金长寿命疲劳试验 [J]. 南京工业大学学报, 2009, 31 (5): 15-19.

[2] 任清,杨长玉,冯继红等. 金属钛黑色阳极氧化工艺的应用 [J]. 新技术新工艺, 1989, 7: 27-28.

[3] 幸泽宽,唐恩母,段睿,等. TC4 钛合金微弧阳极氧化膜层结构与性能的研究 [J]. 材料保护, 2005, 38 (12): 54-57.

[4] 张果金,刘文来,魏无际等. 钛合金阳极氧化膜的生长规律 [J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(5): 86-87.

[5] 赵晴,杜楠,王元正,等. H₃PO₄ + C₆H₁₁NaO₇ 体系中钛合金阳极氧化着色工艺研究 [J]. 南昌航空工业学院学报, 2000, 14(1): 47-49.