

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.01.014

草酸钛钾在铝合金微弧氧化过程中的着色机制

张苏雅¹, 蒋百灵¹, 房爱存²

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210000; 2. 南京浩穰环保科技有限公司, 南京 210000)

摘 要: 在六偏磷酸钠电解液体系中添加草酸钛钾, 利用微弧氧化技术, 在铝合金表面制备有色陶瓷层。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱仪(EDS)及光电子能谱仪(XPS)等, 对不同草酸钛钾添加量制备的铝合金微弧氧化陶瓷层截面元素分布及物相组成进行测试并分析, 进而探讨草酸钛钾在铝合金微弧氧化过程中的着色机制。结果表明: 脉数 500, 脉宽 80 μs , 电流密度 5 A/dm^2 , 微弧氧化 15 min, 草酸钛钾浓度 6 g/L 时, 陶瓷层外观质量较好, 呈现蓝色; 蓝色陶瓷层主要元素 Al、O、Ti 均匀分布于陶瓷层中, 陶瓷层呈现蓝色主要是由 Al_2O_3 和 TiO_2 共同作用的结果。

关键词: 微弧氧化; 铝合金; 着色机制

中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)01-0090-06

Coloring Mechanism of $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ in Micro-arc Oxidation Process on Aluminum Alloy

ZHANG Su-ya¹, JIANG Bai-ling¹, FANG Ai-cun²

(1. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210000; 2. Nanjing HaoRang Environment Science & Technology Co., Ltd., Nanjing 210000)

Abstract: Colour ceramic coating can be prepared on the aluminum alloy surface by micro-arc oxidation(MAO) in the $(\text{NaPO}_3)_6$ electrolyte system with $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ addition. The sectional element distribution and phase composition of the MAO ceramic coating with different $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ addition on the aluminum alloy were analyzed by SEM, EDS, XPS and other methods. The coloring mechanism of $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ during the MAO process were discussed. The results show that: the ceramic coating has better surface quality with 6 g/L $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ addition under the established parameters when the number of pulses is 500, pulse width is 80 μs , current density is 5 A/dm^2 , and MAO is for 15 min. The main elements Al, O, Ti uniformly distribute in the blue ceramic layer. Blue in the ceramic coating is mainly caused by the combined effects of Al_2O_3 and TiO_2 .

Keywords: micro-arc oxidation(MAO); aluminum alloy; coloring mechanism

0 引 言

铝合金因其良好的性能, 被广泛应用于日常生活的各个领域。但铝合金制品颜色过于单一, 限制了其在装饰性和在光学设备方面的应用。因此在保持高硬度、良好耐磨耐蚀性能的同时, 使铝合金材料具有更多的颜色以获得色彩丰富的产品, 已经成为值得重视的研究方向。传统的

铝合金着色方法主要有^[1-4]: 化学着色法、电解着色法及粉末喷涂着色法。其中工业中较常用的为电解着色。该工艺采用二步着色法, 着色质量严重依赖铝合金成分和阳极氧化膜的质量, 工艺复杂, 生成的膜层较薄, 易脱落, 在紫外光照射下容易变色和掉色^[5], 且其耐磨性、耐蚀性较差。

微弧氧化是近年来新兴的表面处理技术^[6-8],

收稿日期: 2014-05-12; 修回日期: 2014-12-24

通讯作者: 蒋百灵(1960-), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料的表面处理; Tel: (025) 5813 9329; E-mail: jiangbail@vip.163.com

网络出版日期: 2015-01-05 17:01; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150105.1701.005.html>

引文格式: 张苏雅, 蒋百灵, 房爱存. 草酸钛钾在铝合金微弧氧化过程中的着色机制 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 90-95. Zhang S Y, Jiang B L, Fang A C. Coloring mechanism of $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ in micro-arc oxidation process on aluminum alloy [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(1): 90-95.

该技术可以在铝、镁、钛等金属表面原位生长一层陶瓷层,提高基体的耐磨和耐蚀性能,从而扩大了轻质合金的应用范围^[9-10]。根据色泽要求不同,在基础电解液中加入相应的添加剂^[5],在一定的微弧氧化工艺条件下通过化学和电化学作用,使膜层中形成某种金属氧化物,使得陶瓷层具有一定的颜色。该陶瓷层与基体铝合金之间属于冶金结合^[11],膜层附着力较好,颜色不易脱落,工艺流程简单;且由于微弧氧化膜的多孔特性,陶瓷层呈现“亚光色”。当前,研究较多的“亚光黑色及亚光草绿色^[12]”铝合金微弧氧化陶瓷层,因其优异的耐候性,已引起相关国防配套企业的高度关注。而手机壳等生活消费类铝制品利用微弧氧化着色处理,获得亚光彩色陶瓷层,可以减少光污染,亦是铝制外观件色彩化处理的变化趋势。

文中尝试以 6061 铝合金为研究对象,利用微弧氧化技术在铝合金表面制备出蓝色陶瓷层,分析陶瓷层膜层元素及物质组成,探讨着色剂在微弧氧化成膜过程中的作用机制,为今后铝合金的微弧氧化着色工艺研究提供理论依据。

1 试验与方法

试样为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 6061 铝合金薄圆片,其主要元素及其含量如表 1 所示。微弧氧化处理采用自行研制的 MAO-100A 型微弧氧化电源。基础电解液由去离子水、六偏磷酸钠和氢氧化钠组成。弱碱性溶液^[13]有利于微弧氧化过程的进行,且其对环境几乎无污染。因此,试验过程中去离子水体积固定为 10 L,六偏磷酸钠、氢氧化钠的比例为 80 : 3。

表 1 6061 铝合金的元素组成

Table 1 Element contents of the 6061 aluminum alloy (w/%)

Element	Cu	Si	Fe	Mn	Ti
Content	0.15-0.4	0.4-0.8	0.7	0.15	0.15
Element	Mg	Cr	Zn	Al	
Content	0.8-1.2	0.04-0.35	0.25	Bal.	

由于着色剂草酸钛钾呈现弱酸性,在试验过程中需要适时补充氢氧化钠以保证电解液呈弱碱性。在基础溶液中分别添加 0、2、4、6、8 和 10 g/L 的草酸钛钾,进行微弧氧化 15 min,在试样

表面制备有色陶瓷层,试样依次记为 1~6 号。微弧氧化过程采用恒流模式,脉数 500,脉宽 $80 \mu\text{s}$,电流密度为 5 A/dm^2 。电解液温度利用冷却水系统控制在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下。

利用 TT230 涡流测厚仪测量陶瓷层厚度;采用 JSM-5900 扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪观察铝合金样品表面蓝色陶瓷层微观形貌及截面元素分布;通过光电子能谱仪进行陶瓷层表面各元素价态和结合能分析。

2 结果与讨论

2.1 有色陶瓷层宏观形貌及厚度

1~6 号试样陶瓷层宏观形貌如图 1 所示:采用基础溶液制备的 1 号试样陶瓷层呈现灰白色;随着草酸钛钾浓度由 2 g/L 增加至 10 g/L ,陶瓷层蓝色明显加深,由淡蓝色(图 1(b))逐渐过渡到

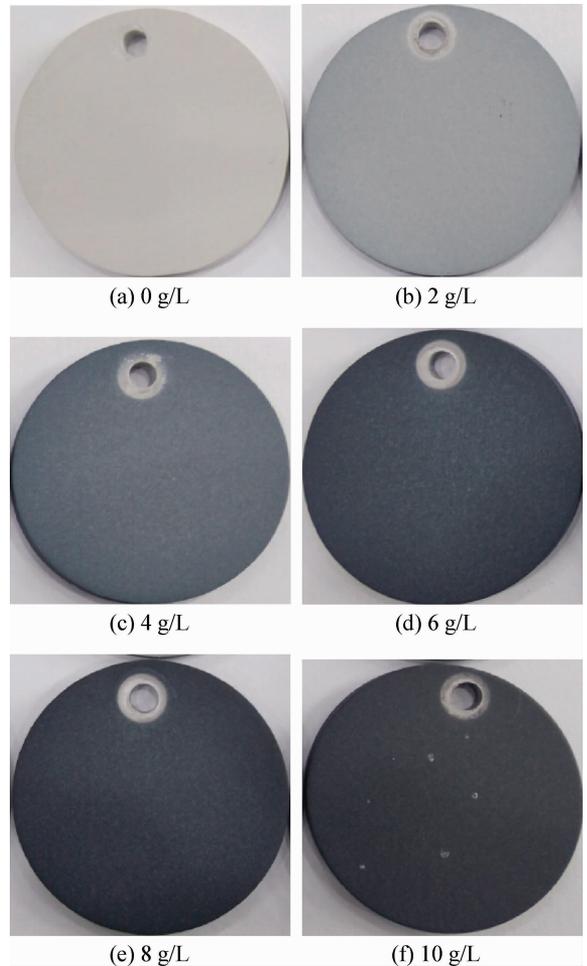


图 1 不同草酸钛钾添加量对陶瓷层颜色的影响
Fig. 1 Effects of different $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ additions on the color of ceramic coatings

蓝色(图 1(d))至黑褐色(图 1(f))。同时,随着草酸钛钾浓度的增加,1~6 号试样的膜层厚度也呈增长趋势,分别为 12、14、16、17、18 和 19 μm ,表明草酸钛钾的加入不仅可以在膜层表面生成蓝色陶瓷层,还可以加快陶瓷层成膜速率,促进膜层增厚。

草酸钛钾 6 g/L 时(图 1(d)),可获得外观质量较好的蓝色陶瓷层;继续增加草酸钛钾含量至 10 g/L 时,陶瓷层表面出现烧蚀斑(图 1(f)),此现象不利于陶瓷层的继续生长,且其色泽已偏离蓝色,故不再继续增加草酸钛钾的含量。

2.2 蓝色陶瓷层成分

2.2.1 蓝色陶瓷层表面元素

选取草酸钛钾着色剂浓度间隔较大的 2、4 及 6 号试样进行蓝色陶瓷层表面 Ti 元素的含量测试,其 Ti 元素的质量分数分别为 0.96%、6.17%和 13.3%。陶瓷层中 Ti 元素含量随电解液中草酸钛钾浓度的增加而增加;结合图 1 陶瓷

层宏观形貌,Ti 元素含量增加,试样表面陶瓷层颜色亦随之加深;因此,Ti 元素是铝合金微弧氧化陶瓷层呈蓝色的关键元素,其含量直接影响陶瓷层颜色的变化。

2.2.2 蓝色陶瓷层截面元素分布

既定参数下,草酸钛钾浓度为 6 g/L 时(4 号试样),陶瓷层表面颜色较好。对 4 号试样进行截面元素线扫描,其各元素线分布如图 2 所示。

从图中可以看出:铝合金基体与陶瓷层有明显的分界线(图 2(a));Al 元素主要存在于基体中,且其含量分布相对均匀(图 2(b));在分界线处,Al 元素含量突然降低,其在陶瓷层中的含量明显低于基体中的含量,但其分布依旧较均匀。而元素 O 和 Ti 在膜层中的含量明显高于基体(图 2(c)(d)),且在陶瓷层中的分布较为均匀。陶瓷层中各元素的均匀分布有利于提高各元素反应生成物在膜层的均匀分布和膜层色泽的均匀性。

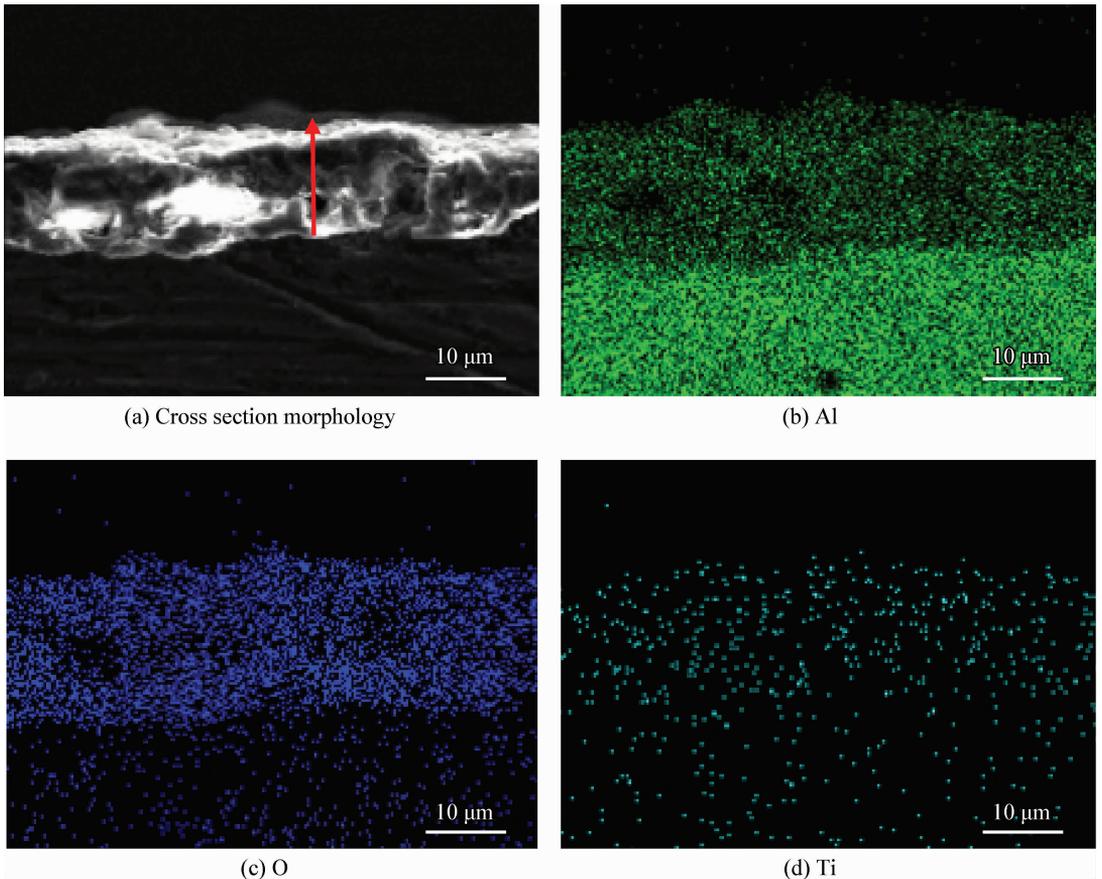


图 2 蓝色陶瓷层截面主要元素面分布

Fig. 2 Cross section distribution of the main elements of blue ceramic coating

2.2.3 蓝色陶瓷层物相

图 3 为 4 号试样蓝色陶瓷层表面的全谱图及主要元素的高分辨谱图。由 XPS 分析发现:试样表面主要由 Al、O、Ti 和 P 4 种元素组成,另外还含有 C 元素,这是吸附 C,一般情况下在 XPS 样品的分析测试中都能找到 C 元素峰,这是因为试样比较容易吸附空气中或清洗酒精中 C 原子的缘故。

对 Al 2p、Ti 2p、O 1s 和 P 2p 的高分辨谱图采用 XPS Peak 软件进行分峰拟合。Al 2p 的高分辨谱图(图 3(b))拟合后出现了 3 个亚峰,对应的结合能分别为 73.65、74.28、和 74.65 eV。根据结合能手册资料(下称资料):Al(OH)₃ 对应的 Al 2p 结合能为 73.6 eV,Al₂O₃ 的为 74.3 eV,AlPO₄ 的为 74.52 eV,结合膜层所含元素,可以认为这 3 个亚峰与这 3 种物质相互对应。Ti 2p 的高分辨谱图(图 3(c))出现两个与标准图谱极吻合的亚峰,资料显示 TiO₂-Al₂O₃ 的结合能为 458.7 eV,故可判定 Ti 存在于 TiO₂ 及 TiO₂-

Al₂O₃ 混合相中,这与 O 1s 高分辨谱图(图 3(d))的分析结果一致。TiO₂ 的 O 1s 标准结合能为 529.9 eV,TiO₂-Al₂O₃ 为 530.6 eV,O 1s 高分辨谱图中出现的亚峰 530.02 和 530.63 eV 可分别对应这两种物质。另外两个亚峰 531.31 和 532.32 eV 则对应 Al₂O₃(标准结合能为 531.3 和 532.3 eV),与 Al 2p 的分析结果一致。P 2p 高分辨谱图(图 3(e))中出现的 3 个亚峰,结合元素分析,可认为 P 的存在状态分别是标准结合能为 132.9 eV 的 Na₂HPO₄,和 134.4、134.5 eV 对应的 (NaPO₃)_x。

综合以上拟合结果,蓝色陶瓷层主要成分为 TiO₂、Al₂O₃ 以及 (NaPO₃)_x。不添加着色剂时,六偏磷酸钠体系基础配方制备的膜层主要成分为 Al₂O₃ 和 (NaPO₃)_x,膜层呈现灰白色;加入草酸钛钾着色剂后,陶瓷层表面生成了 TiO₂,同时陶瓷层呈现蓝色。因此,可以认为,膜层呈现蓝色是 TiO₂ 和 Al₂O₃ 共同作用的结果。

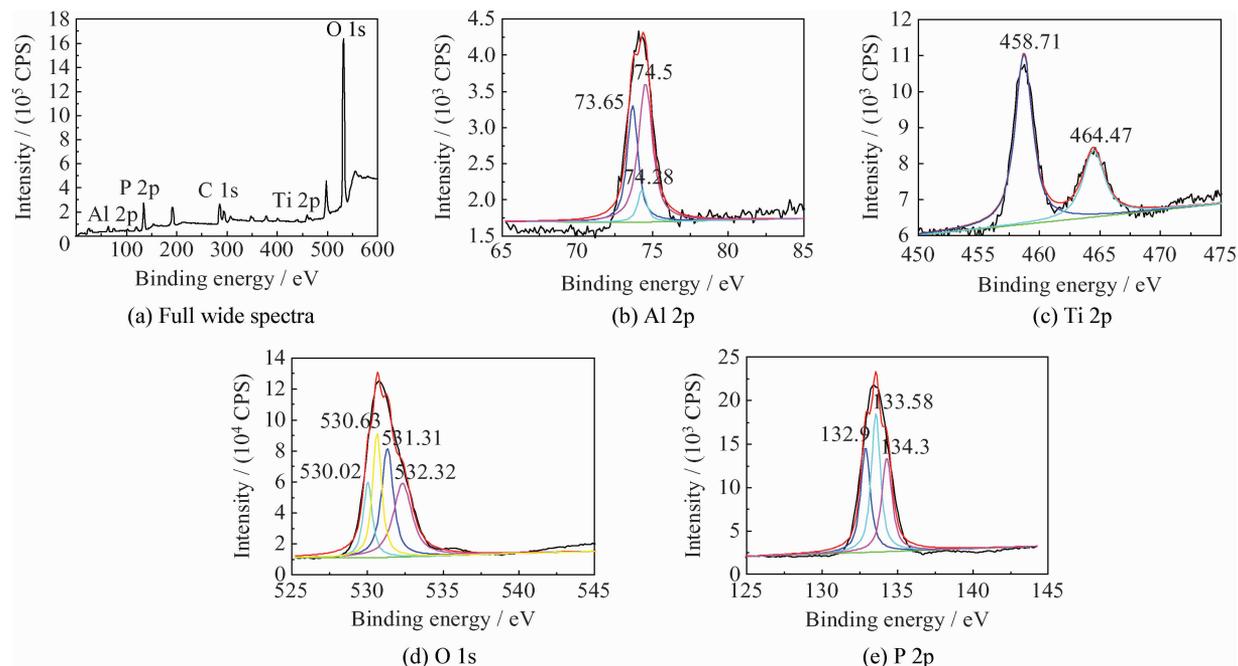


图 3 蓝色陶瓷层全谱图及主要元素高分辨谱图

Fig. 3 Full wide spectra and high-resolution spectra of the main elements of blue ceramic coating

2.3 着色机制

不添加草酸钛钾时,陶瓷层呈现灰白色;加入草酸钛钾之后,陶瓷层颜色发生如下转变:淡蓝色——蓝色——深蓝——黑褐色。此现象说明,草酸钛钾添加对蓝色陶瓷层的制备有决定性的作用。基于 2.1 及 2.2 部分的分析结果,结合

微弧氧化技术特性^[14-16],进一步探讨草酸钛钾在铝合金表面微弧氧化过程中的着色机制。

微弧氧化过程中,电源输出的高压对阴阳极施加了一个强电场,溶液中的阴离子向阳极(即铝合金试样)表面迁移。电解液中添加的着色剂草酸钛钾为络合物,[TiO(C₂O₄)₂]²⁻络离子在强

电场作用下向铝合金表面迁移,在阳极区周围形成 $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 的富集区,从而在阴阳极之间形成了浓度梯度。同时,铝合金试样和溶液界面形成的高化学势有利于 $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 吸附到试样表面。由于试样表面微弧放电瞬间会产生巨大的热量,吸附在试样表面的 $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 在高能量的作用下,与溶液中的溶质离子及铝合金发生一系列反应,在铝合金表面生成了具有高阻抗性质的陶瓷层 Al_2O_3 和 TiO_2 。试验过程中还发现,草酸钛钾的加入,提高了阳极试样表面微弧氧化陶瓷层的成膜速率。且草酸钛钾浓度越高,其成膜速率增加越明显。草酸钛钾浓度10 g/L时,成膜速率由0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 增加至1.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

图4是恒流模式下的微弧氧化过程中反应体系电压-时间曲线。随着微弧氧化过程的进行,体系电压不断上升,而阳极试样表面形成高阻抗陶瓷层,使得阳极电压也不断升高,阴阳极之间电场强度增大,微等离子体的放电强度也增大,溶液中 $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 离子的迁移量增加,各物质之间反应加快,反应生成的氧化物增多,在高能量下熔融烧结使膜层的厚度不断增加,膜层颜色逐渐加深,从而获得所需要的蓝色陶瓷层。

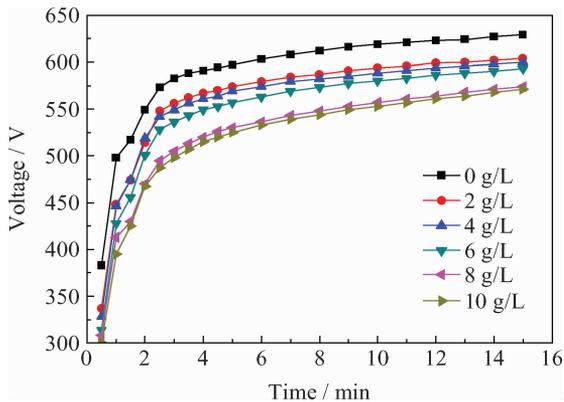


图4 不同草酸钛钾浓度下阳极试样的时间-电压曲线
Fig. 4 Voltage-time curves of the anode samples under different concentrations of $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

微弧氧化过程中,经过一系列反应生成的 TiO_2 和 Al_2O_3 ,在高能量及其相互作用下,可能导致二者内部物质结构发生改变^[17],电子跃迁能级改变,进而对光的选择吸收发生变化,吸收其他不同频率范围的光,而对蓝光未能吸收仅进行反射,使得陶瓷层最终呈现蓝色。此理论尚有待进一步研究确认。

3 结论

(1) 在恒流模式下(50 A),脉宽80 μs ,脉数500,微弧氧化时间15 min,草酸钛钾浓度6 g/L时,获得的陶瓷层外观质量较好,呈蓝色。

(2) 蓝色陶瓷层主要含有Al、O、Ti和P 4种元素,其中Ti是膜层呈现蓝色的关键元素。

(3) 着色离子 $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 在强电场作用下吸附于铝合金试样表面,微弧放电瞬间产生的巨大热量使 $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 与电解液中其他物质发生化学、电化学反应生成 TiO_2 ,与 Al_2O_3 共同熔融、沉积在膜层中,最终使得膜层呈现蓝色。

参考文献

- [1] 张海霞,李淑英. 铝合金阳极氧化膜电解着色及功能膜应用[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(4): 10-13, 15.
Zhang H X, Li S Y. Electrolysis coloration and applications of aluminum alloy anodic oxidation film [J]. Total Corrosion Control, 2006, 20(4): 10-13, 15 (in Chinese).
- [2] 曾台彪,李立清. 铝及其合金阳极氧化及电解着色工艺的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(5): 21-24.
Zeng T B, Li L Q. Research progress of anodizing and electrolytic coloring technology for aluminum and its alloy [J]. Plating and Finishing, 2007, 29(5): 21-24 (in Chinese).
- [3] 苑金生. 建筑装饰用铝合金表面处理技术[J]. 现代涂料与涂装, 1998(4): 33-35.
Yuan J S. Surface treatment technology on aluminum alloy for construction and fitting [J]. Modern Paint And Finishing, 1998(4): 33-35 (in Chinese).
- [4] 潘复生,张丁非. 铝合金及应用[M]. 初版,北京:化学工业出版社, 2006.
Pan F S, Zhang D F. Aluminum and its applications [M]. First edition, Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).
- [5] 杜广建,胡正前,马晋,等. 铝合金微弧氧化着色处理[J]. 包装世界, 2006(4): 36-37.
Du G J, Hu Z Q, Ma J, et al. Coloring treatment on aluminum alloy by microarc oxidation [J]. Packaging World, 2006(4): 36-37 (in Chinese).
- [6] Kadary V, Klein N. Electrical breakdown during the anodic growth of tantalum pentoxide [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1980, 127(1): 139-151.
- [7] Gordiyenko P S, Skorobogatova T M, Hrisanfiva O A, et al. Steel-titanium bimetal corrosion prevented with microarc oxidizing [J]. Zashch Metal (in Russian), 1992, 28(1): 117-121.
- [8] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报,

- 2002, 12(3): 454-457.
- Jiang B L, Zhang S F, Wu G J, et al. Microstructure defects, phase composition and corrosion resistance of magnesium alloy ceramic layer by micro-arc oxidation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 454-457 (in Chinese).
- [9] Verdier S, Boinet M, Maximovitch S, et al. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodizing [J]. Corrosion Science, 2005, 47(6): 1429-1444.
- [10] Wu K, Wang Y Q, Zheng M Y. Effects of microarc oxidation surface treatment on the mechanical properties of Mg alloy and Mg matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 447(1/2): 227-232.
- [11] 席晓光. 微弧氧化技术述评 [J]. 表面技术, 2007, 4(36): 66-68, 75.
Xi X G, Review on micro-arc oxidation [J]. Surface Technology, 2007, 4(36): 66-68, 75(in Chinese).
- [12] 李佳庆. 铝合金表面不同颜色微弧氧化陶瓷层的制备工艺研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2011: 21-29.
Li J Q. Preparation process of micro-arc oxidation ceramic coatings with different colors on aluminum alloy surface [D]. Jilin: Jilin University, 2011: 21-29(in Chinese).
- [13] 蒋百灵, 白力静, 蒋永峰, 等. 铝合金微弧氧化技术 [J]. 西安理工大学学报, 2000, 16(2): 138-142.
Jiang B L, Bai L J, Jiang Y F, et al. The technique of microarc oxidation on aluminum alloy [J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2000, 16(2): 138-142 (in Chinese).
- [14] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1977, 56(6): 563-566.
- [15] Krysmann W, Kurze P, Dittich K H, et al. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge [J]. Crystal Research and Technology, 1984, 19(7): 973-979.
- [16] Kurze P, Krysmann W, Schreckenbach J, et al. Coloured ANOF layers on aluminium [J]. Crystal Research and Technology, 1987, 22(1): 53-58.
- [17] 于海燕. 分子内价电子与物质颜色的关系 [J]. 中国科技信息, 2011, 1(8): 31-32.
Yu H Y. Relations between the valence electron and molecular substance color [J]. China Science and Technology Information, 2011, 1(8): 31-32 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)

• 本刊讯 •

《中国表面工程》加入中国科技期刊开放获取平台(COAJ)

开放获取(Open Access, OA)是基于数字技术和网络技术,在尊重创作者知识产权的前提下,一种更便于用户获取和使用相关信息的开放式传播方式,是在公益出版的理念下发起的,即作者付费出版,读者免费使用。OA 出版不仅可以使科技信息的传播广度、深度、效度和速度得到提高,还可以促进科技信息在全世界范围的交流和应用。中国科技期刊开放获取平台(COAJ)正是基于 OA 理念发起的。

此外,中国科学院、中国国家自然科学基金委也于 2014 年 5 月 15 日正式发布公共资金资助的科研论文开放获取的政策声明,要求受资助或承担资助项目产生的已发表的科研论文通过机构知识库开放存储、并不晚于发表后 12 个月内公开发布。开放获取模式已经引起了国内出版界和学术界的广泛关注。

《中国表面工程》积极响应 OA 出版模式,已于 2014 年 11 月加入中国科技期刊开放获取平台(COAJ),从 2015 年起所有文章实行 COAJ 平台的 C 级开放获取模式,论文出版后立即缴存至 COAJ 平台,读者和作者可从 COAJ 平台或者我刊采编平台首页免费获取论文全文,从而为广大读者和作者更好的服务。

(本刊编辑部 供稿)