

钛合金彩色阳极化

国营洪都机械厂 彭仁明

一、前言

钛合金因其比强度高、耐腐蚀性好而在宇航工业中广泛应用。但因其易于磨损、擦伤和接触腐蚀等倾向又限制了它的充分利用。

为了防止和减轻钛合金的磨损和接触腐蚀,六十年代国外在这方面做了大量的试验研究工作^[1-3],七十年代末,加拿大的“钛和钛合金的阳极化”^[4]已列为国际标准并在西方国家中推广应用。这些方法主要用于标记,对防腐和抗磨只是有些改善。当前,国外应用于钛合金阳极化材料的主要是Ti-6Al-4V和Ti26V。

我国从七十年代后期对钛合金阳极化作了不少试验研究,并取得了一些成果。

根据我厂新产品设计和使用要求,我们从八十年代开始对钛合金彩色阳极化进行试研工作。本文重点介绍作为工艺装饰品和标记的彩色阳极化膜及其抗磨损和接触腐蚀的性能。

二、试验方法

1. 钛合金彩色阳极化

(1) 配方工艺的拟定(见表1)。

(2) 试验条件

阳极化配方工艺试验用钛合金牌号有47121、TC4、TC1、TC1M、TC2、TA2六种,规格有10×10、50×100、100×150mm三种,以47121为主,在三升的烧杯中进行。

阳极化试生产试验用47121钛合金高锁螺栓零件,直径为5mm而长短不同规格的有二十余种,在三十升的不锈钢槽中进行。

(3) 基本工艺程序

有机溶剂除油→装挂→化学除油→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→阳极化→冷水洗→热水处理→干燥→拆挂→检验→包装。

2. 抗接触腐蚀试验

(1) 盐雾腐蚀条件

★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★

我们在较短时间内完成了四种类型单曲率钛合金蜂窝壁板。这些蜂窝壁板是目前国内最大的,钎焊后均经过目视、敲击声和X射线透视检验等无损检测方法检查,质量良好。

四、结论

1. 钎焊陶瓷模采用低电压大电流供电效果良好。电阻丝采用单根短螺旋丝按孔配置,能灵活有效地调节加热功率和温度场,而且使用安全。

2. 铝基钎料厚度的增加可减小蜂窝芯条方

向对壁板机械性能的影响,特别是能明显地降低钛蜂窝壁板机械性能对钎焊规范的敏感性。这对大型钛蜂窝壁板的制造有重要意义。

3. 夹芯制造技术、焊前清洗、装配工艺、止焊技术、钎焊热循环与负压控制等都是单曲率钛蜂窝结构制造的主要工艺环节,它们对保证壁板质量有重要作用,必须严格执行。

参考文献

- (1) 钎焊蜂窝设备与工艺研究(六二五所技术报告), 1979年10月。
- (2) Weld. J., 1973, Vol. 52, No. 10, 425-432.

表 1 钛合金彩色阳极化成分工艺

配 方 号		8101	8102	8103	8104	8105	8107
槽液基 本成分		硫 酸	硫酸盐	硫酸、盐酸、 硝酸、高氯酸	硫 酸 磷 酸	中 性 磷酸盐	碱 性 硅 硼 酸 盐
工 艺 条 件	pH值	—	—	—	—	7.0~8.0	10.0~11.5
	温度, °C	18~24	18~22	18~30	20~22	18~54	18~38
	电流, A/dm ²	—	—	<0.5	0.3	—	—
	电压, V	20~25	15~20	<45	30~70	<75	<95
	电压升高率, V/min	8	8	8	8	8	8
	时间, min	20	20	20	>20	20	20
	阴极材料	钛板	碳 板	47121钛板	47121钛板	铅板或钛板	碳 板
阴阳极面积比		≤2:1	≤2:1	—	—	>2:1	2:1

试验在120型盐雾试验箱中进行,盐雾成分为5%NaCl溶液, pH值为6.8~7.2,喷雾周期为喷30min停30min,连续喷雾四十五昼夜。

(2) 喷盐雾接触腐蚀

1) 试片:按六种配方工艺对47121钛合金进行阳极化,试片规格为10×10mm板材与对应的裸体LY12CZ、阳极化的LY12CZ、裸体30CrMnSiA、镀锌钝化30CrMnSiA、碳/环复合材料五种标准拉片,用市售木夹夹紧悬挂于腐蚀箱中进行喷盐雾接触腐蚀试验。

2) 组合件:用六种配方工艺阳极化47121钛螺栓与普通阳极化LY11CZ铝螺帽把规格为50×30×10mm的上述五种材料的块状试样分别用上述螺栓螺帽连接为一组合件,平放于腐蚀箱中进行喷盐雾接触腐蚀试验。

3. 实际装机试验

按设计规定试生产的孔雀蓝色47121钛合金高锁螺栓零件共一千六百多只分别装上两架飞机,一架做静力试验,另一架做飞行试验。

三、试验结果讨论

1. 钛合金彩色阳极化

钛合金彩色阳极化膜的基本特性见表2。

(1) 色彩:本文介绍的钛合金阳极化工艺对六种钛合金都可以生成色彩鲜艳、色调分明的紫色、紫罗兰、普鲁士蓝、天蓝、金黄、粉红、玫瑰红、茄色、孔雀蓝、翠绿、苹果绿等十多种彩色阳极化膜,而且膜层表面平整、光滑、连续、均匀、致密,并且与基体金属结合得牢固。但从膜的色调品种、色泽鲜艳度和均匀性方面看,最好的算是47121钛合金阳极化膜。

(2) 彩色膜厚度与颜色之间的关系:在美洲ESCA-AES-550型多功能电子能谱仪上测得的彩色阳极化膜厚:普鲁士蓝的为800 Å,金黄色的为2000 Å,苹果绿的为8200 Å。根据测得的阳极化膜颜色与厚度之间的关系曲线,可以对照出各过渡色的大致厚度。当膜厚>10000 Å时,彩色膜逐渐消失。因此,在实际试验与生产过程中,可以通过控制不同膜色来达到控制其厚度的目的。

(3) 彩色膜的化学组成与槽液成分、膜色和膜厚之间的关系:选择六种配方工艺在终止电压下生成的彩色膜(指47121)在电子能谱仪上分别测定了不同颜色膜的化学组成。测试结果发现:不同颜色、厚度的阳极化膜的主要

表 2 钛合金彩色阳极化膜基本特性

项目 配 方 特 性	8101	8102	8103	8104	8105	8107
外 观	平整、光滑、 连续、均匀、致密	同8101	同8101	基本同，比 8101稍显粗糙	同8101	同8101
最终膜色	天 蓝 色	普鲁士蓝	金 黄 色	彩 红 色	玫瑰红	苹 果 绿
膜厚, Å		800	2000			8200
化 学 成 分	以 TiO_2 为主, 有稍多的 Al_2O_3 、 C、S等杂质	同8101	属 标 准 纯 TiO_2 , 有微量的 Al_2O_3 、C、S杂质	以较纯 TiO_2 为主, 有少量的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及C、P杂质	同8104	以较纯 TiO_2 为主, 有少量的 Al_2O_3 及V、C杂质
含 氢 量 %	原 材 料 中 :		0.0070			
	去油、酸洗 (30s/60s)后:		0.0070/0.0075			
	去油、酸洗并阳极化后:		0.0063			

化学组成均为 TiO_2 ，所不同的 仅仅是纯度不一（这里主要是指① TiO_2 的含量有差别；②Ti与 O_2 的克原子比率不完全符合标准纯——1:2；③ TiO_2 中含有少量杂质）。这说明彩色膜的化学组成与膜色和膜厚无关，仅与槽液成分有关。膜中除含原材料中微量元素的氧化物外，还夹杂着微量的硫、磷等非金属元素。根据对槽液性质的分析表明，在强酸和强碱溶液中混入膜中的槽液成分极微，而只有在中性或弱酸性溶液中混入膜中的稍多一点。同时，根据喷盐雾接触腐蚀四十五昼夜的结果表明：硫的进入膜层为有害杂质，而磷的进入不仅无害，反而有利。正如8105槽液所得玫瑰红色阳极化膜虽然比8107槽液（无磷成分）所得苹果绿色阳极化膜要薄一半，但其抗蚀性能却高。这是由于磷的进入起到了填充膜孔洞的作用。这正如英国专利^[5]介绍 铝合金阳极化用 磷酸盐封闭表面而提高其耐蚀性一样，在钛合金阳极化中也有类似作用。

(4) 关于 氢脆问题：根据 美国联合飞机公司的报告^[6]，它们对阳极化的钛合金零件进行了抗拉强度、磨损特性、高低频疲劳等全面试验证明：阳极化本身不会产生氢脆性，只

是在酸性槽液中不外加电流的情况下，或在预处理工序如酸洗会有渗氢现象，而在中性槽液中长期浸润，外加或不外加电流均不产生氢脆性。我们对47121钛合金原材料酸洗不同时间、去油酸洗并阳极化后分别测定了含氢量，测试结果见表2。按照我们的酸洗配方工艺，含氢量不会明显增加。可以认为：在本配方工艺条件下的钛合金阳极化不会存在氢脆问题。

2. 彩色阳极化膜的抗接触腐蚀性能

通过对六种配方工艺条件下所形成的不同色彩的47121钛合金阳极化膜与不同方法处理的五种结构材料之间的抗盐雾接触腐蚀的试验结果见表3。由表3可见，它们之间的抗接触腐蚀性能各不相同。

(1) 外观：接触腐蚀与非接触腐蚀比较，相互接触材料之间的耐蚀性显著降低。比如，非接触腐蚀的钢试样表面均匀腐蚀；而接触腐蚀的钢试样接触面出现严重的腐蚀凹坑，并有大量的腐蚀产物局部堆积。同时，阳极化后的抗接触腐蚀性能明显提高。例如按8105配方工艺阳极化的47121钛合金试样，无论是单对偶或双对偶接触腐蚀四十五昼夜均无变化，光亮如新；而未阳极化的钛试样，除了本身腐蚀发黑外，

表 3 组合件模拟装机喷雾
四十五昼夜情况

连接件组合形式	接触腐蚀情况记录
裸体47121钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与裸体LY12CZ铝垫块组合	裸体47121钛螺栓与阳极化铝螺帽之间有腐蚀产物堆积, 铝垫块表面全面腐蚀
按8107阳极化47121钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与裸体LY12CZ铝垫块组合	除裸体铝垫块全面腐蚀外, 其它件均无明显变化
裸体47121钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与极阳极化LY12CZ铝垫块组合	裸体47121钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽之间有大量腐蚀产物堆积, 其它无明显变化
按8107阳极化47121钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与阳极化LY12CZ铝垫块组合	阳极化的钛螺栓、铝螺帽和铝垫块均无明显变化
裸体47121钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与碳/环复合材料垫块组合	裸体47121钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽处有少量腐蚀产物, 碳/环复合材料无明显变化
按8102 阳极化 47121 钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与碳/环复合材料垫块组合	钛螺栓与铝螺帽上有大量腐蚀产物堆积, 铝螺帽全裂开, 另一对裂开一半, 碳/环复合材料无变化
按8105 阳极化 47121 钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与碳/环复合材料垫块组合	阳极化的钛螺栓、铝螺帽和碳/环材料上均无变化, 光亮如新
按8107 阳极化 47121 钛螺栓与阳极化LY11CZ铝螺帽与碳/环复合材料垫块组合	钛螺栓、铝螺帽上均有大量腐蚀产物, 铝螺帽半边裂开, 碳/环复合材料无变化, 但其上有腐蚀产物

更主要的是加速了与它接触的其它材料的腐蚀。不同配方工艺比较, 单从钛阳极化膜本身腐蚀外观看并没有十分明显的差别, 但对与它接触的五种材料比较, 其抗接触腐蚀性能的顺

序为: 阳极化的LY12CZ铝合金相当于碳/环复合材料 > 裸体的LY12CZ > 镀锌钝化的30CrMnSiA钢 > 裸体的30CrMnSiA钢。从综合性能考虑, 8105配方是较理想的钛合金阳极化槽液。

(2) 抗拉强度损失: 与阳极化钛合金接触的五种材料, 抗拉强度损失都不明显, 几乎无变化。

(3) 腐蚀增重: 耐蚀性最好的是与阳极化钛合金接触的阳极化的LY12CZ铝合金, 在经过四十五昼夜的连续喷盐雾接触腐蚀后, 表面腐蚀产物增重只有 $3 \sim 6 \times 10^{-5} \text{g/cm}^2$, 最差的是30CrMnSiA钢, 表面腐蚀产物增重为 $440 \sim 1300 \times 10^{-5} \text{g/cm}^2$, 即在相同条件下裸体钢的抗接触腐蚀性能仅有阳极化铝的近二分之一和阳极化钛的三百分之一左右。

(4) 抗接触腐蚀的综合评定等级: 根据航标HB5033—77中“不同材料和镀层相互接触时的接触腐蚀等级”标准划分原则, 结合本试验之一——以单对偶接触腐蚀四十五昼夜后试样外观为主要依据, 同时参考了抗拉强度、腐蚀增重等多种性能而定: 阳极化的47121钛合金与阳极化的LY12CZ铝合金和碳/环复合材料之间不产生接触腐蚀, 评定等级为0级(见表4)。

(5) 组合件的模拟装机试验: 因其组成了双对偶腐蚀, 与单对偶腐蚀比较情况比较复杂。由表4可见, 按8105配方工艺阳极化的47121钛合金与普通阳极化的LY11CZ铝合金和碳/环复合材料所组成的连接件抗接触腐蚀性能最好, 经四十五昼夜喷盐雾试验, 组合件各种材料均无任何腐蚀迹象, 包括表面颜色也无任何变化, 光亮如新。因此, 阳极化的47121钛合金是它们之间理想的连接紧固材料, 可以试用于生产。

3. 实际装机考核情况

(1) 装机静力试验: 1984年试生产了八百多只阳极化的47121钛合金零件, 全部通过了装机静力试验的考核。

表 4 抗接触腐蚀等级评定

接触材料 处理 方法	裸 体 LY ₁₂ CZ 铝 合 金	阳 极 化 LY ₁₂ CZ(LY ₁₁ CZ) 铝 合 金	裸 体 30CrMnSiA 钢	镀锌钝化 30CrMnSiA 钢	碳/环 复 合 材 料
裸体 47121 钛合金	$\frac{1 \sim 2}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0 \sim 1^-}$	$\frac{2}{0 \sim 1}$	$\frac{2}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0}$
按8101阳极化 钛合金	$\frac{1 \sim 2^-}{0 \sim 1^-}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2}{0 \sim 1^-}$	$\frac{2^-}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0}$
按8102阳极化 钛合金	$\frac{1 \sim 2^-}{0 \sim 1^-}$	$\frac{0(2^+)}{0}$	$\frac{2}{0 \sim 1^-}$	$\frac{2^-}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0}$
按8103阳极化 钛合金	$\frac{1 \sim 2^-}{0 \sim 1^-}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2}{0 \sim 1^-}$	$\frac{2^-}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0}$
按8104阳极化 钛合金	$\frac{1 \sim 2^-}{0 \sim 1^-}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2}{0 \sim 1^-}$	$\frac{2^-}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0}$
按8105阳极化 钛合金	$\frac{1 \sim 2^-}{0 \sim 1^-}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2}{0 \sim 1^-}$	$\frac{2^-}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0}$
按8107阳极化 钛合金	$\frac{1 \sim 2^-}{0}$	$\frac{0(2^+)}{0}$	$\frac{2}{0 \sim 1^-}$	$\frac{2^-}{0 \sim 1}$	$\frac{0}{0}$

注：1. 数字右上角的“+”、“-”分别表示该等级的较重或较轻的程度差别。

2. 等级中 (2⁺) 表示两个特例，即表示阳极化的LY₁₁CZ螺帽接触腐蚀后开裂。

3. 表中分子为横栏所示材料的腐蚀等级；分母为竖栏所示材料的腐蚀等级。

4. 接触腐蚀等级说明：0级一表示不引起接触腐蚀；

1级一表示引起接触腐蚀但不严重；

2级一表示引起严重接触腐蚀。

(2) 实际飞行试验：八五年又试生产了八百多只阳极化的47121钛合金零件，全部通过了装机实际飞行试验，性能良好。

四、结 语

1. 在酸性、中性和碱性溶液中进行47121钛合金彩色阳极化膜的鲜艳度和均匀性最好。

2. 从彩色膜的性能等多种因素综合考虑，中性的8105配方简单稳定，工作范围较宽，对多种钛合金彩色阳极化适应性较强，使用寿命长，是理想的钛合金彩色阳极化槽液。

3. 按8105配方工艺阳极化的47121钛合金是普通阳极化LY₁₂CZ铝合金和碳/环复材

料之间理想的连接紧固材料，可以试用于生产。

4. 本工艺可以在同一槽液中调整某一工艺参数，以便对钛合金进行多色化阳极化处理。

注：本课题试验的主要参与者还有陈前、湛水泉、谢忠明、吴清源等同志。

参考文献

- [1] 美国专利 3, 338, 805, (1967)。
- [2] 特许公报 昭42—13364, (1967. 7)。
- [3] 美国专利 3, 840, 442, (1974. 10)。
- [4] 加拿大咨询委员会“钛和钛合金阳极化处理标准第二稿”，ISO/TC20/SC11N214。
- [5] 英国专利 1, 528, 834, (1978. 10)。