

磷酸盐—重铬酸钾体系中钛合金 微等离子体表面陶瓷化

Ti Alloy Surface Ceramics of Micro-plasma Oxidation in the
Solution of Phosphate-potassium Dichromate

姜兆华, 吴晓宏, 王福平, 辛世刚, 李益民
(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

JIANG Zhao-hua, WU Xiao-hong, WANG Fu-ping, XIN Shi-gang, LI Yi-min
(Department of Applying Chemistry, Harbin Institution of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用微等离子体氧化技术在钛合金表面原位生长一层陶瓷膜。在以磷酸盐体系为电解液的基础之上, 为进一步提高膜层的抗腐蚀性能, 尝试向电解液中添加重铬酸钾, 对所得陶瓷膜与前者进行比较膜层的致密性增加; 经 XPS 分析, 发现膜层中磷元素增加而且有少量的铬元素出现; 经循环伏安测试, 表明陶瓷膜的抗点腐蚀能力明显增强, 并分析了重铬酸钾对所得陶瓷膜的影响作用。

关键词: 陶瓷膜; 微等离子体氧化; 抗腐蚀能力

中图分类号: TG 174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 06-0034-03

Abstract: In order to improve the properties of corrosion-resistance and wear-resistance of Ti alloy, a layer of ceramic film grown on the surface of Ti alloy with micro-plasma oxidation technology (MPOT) was studied. Based on the electrolyte of phosphate, potassium dichromate was added into the solution of phosphate in order to enhance its property of anticorrosion. When the thus produced film is compared with former one, the following results are found: First, it becomes more condensed. Second, by analyzing both the films with XPS, it is found that the amount of phosphor increases and very small amount of Chromium appears. Third, anti-point corrosion property of it is greatly improved because of the addition of potassium dichromate. So, the effect of potassium dichromate on the mechanism of micro-plasma oxidation reaction is studied.

Key words: ceramic film; micro-plasma oxidation; anti-corrosion property

微等离子体氧化技术是一种简便、成本低、生产效率高的涂层新工艺, 是将 Al, Ti, Mg, Zr, Ta, Nb 等贵金属或其合金置于电解质溶液中, 利用电化学方法, 使该材料表面产生火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学共同作用下, 生成陶瓷膜层的阳极氧化方法^[1]。使用微等离子氧化方法, 在保证基体金属的强度、塑性、韧性、抗疲劳性不变的前提下, 使金属表面陶瓷化。极大地提高了金属耐磨损、耐腐蚀、绝缘性能及抗接触腐蚀能力。金属钛由于它具有独特的力学性能、无磁性, 具有低密度、高熔化温度、在各种介质中耐蚀性、良好加工性能、能进行切割与焊接 (在惰性介质中)、低温下不脆、加热到 400 °C 时仍保持其各项力学性能, 被广泛应用于航天、汽车、医疗和潜艇制造业中。但是钛的耐磨性差, 极易发生高温氧化和吸氢现象而导致塑性和强度降低, 从而影响钛的应用^[2]。用微等离子体氧化技术处理钛合金, 在

钛合金表面原位生长一层陶瓷膜, 能够提高膜层的抗磨性和抗腐蚀性。目前, 国内外对铝合金微弧氧化研究较多^[3-5], 对钛合金微弧氧化研究较少, 报道多为基础研究^[6,7]。

本研究在磷酸盐体系中, 用微等离子体氧化法在钛表面上生长陶瓷膜, 在此基础之上, 为进一步提高膜层的致密性和抗点腐蚀能力, 尝试了向电解液中加入重铬酸钾, 对所得膜层形貌、元素组成和抗腐蚀性能进行比较, 进而分析了重铬酸钾对所得陶瓷膜的影响作用。

1 实验方法

选用 TA2 钛板, 厚 1mm, 用玻璃胶绝缘控制反应区为 20mm × 10mm。试样作阳极, 不锈钢作阴极, 装置由电解槽、变压器、搅拌器、冷却装置和电源组

成^[8]。样品经除油后先放入装有磷酸盐电解液的电解槽中,调节变压器保持电流密度不变,进行恒流微弧氧化反应,装置温度保持在 20 左右。反应进行 1.5h 停止反应。从外观上看,在基体钛表面产生一层灰色均匀膜层。向电解液中加入少量的重铬酸钾,同尺寸的样品进行微等离子体氧化反应,反应条件同上,钛表面生成了一层淡黄色的膜层。

用扫描电镜(SEM)、XPS 和循环伏安分别对两膜层截面形貌、元素组成及含量和抗点腐蚀能力进行测试和比较。

2 结果与讨论

2.1 膜层致密性

对上述两种体系反应过程中的电压随时间变化作图,如图 1,从图中可看出,在反应前 10min,电压随时间上升速度都较快,这说明基体表面没有产生致密的电阻层;再延长时间,曲线 B 的电压基本保持不变,它的维持电压约为 480V,而曲线 C 的电压缓慢上升,维持电压值高达 540V。电压趋于恒压,是由于生成膜层的电阻值基本不变,但在相同的电流密度下,维持电压的升高说明膜层的电阻值增大,推测所得膜层更加致密,这一点可通过 SEM 测试来验证。

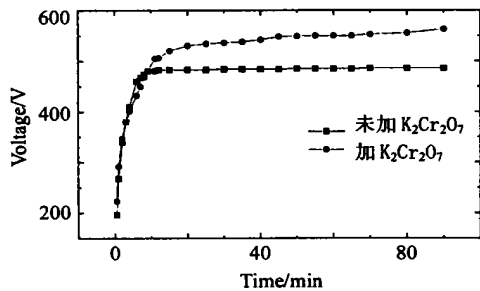


图 1 不同电解液体系电压—时间曲线图

Fig. 1 Voltage to time curves in different electrolytes

图 2 是加入 $K_2Cr_2O_7$ 时和不加入 $K_2Cr_2O_7$ 时所得膜层的截面 SEM 图,从图中可看出,膜层都是由致密层和疏松层组成,所得膜层厚度差不多都为 $20\mu m$ 左右,但是加入 $K_2Cr_2O_7$ 时的膜层更加致密,而且紧密层的厚度达 $15\mu m$ 左右,而不加入 $K_2Cr_2O_7$ 的紧密层只有 $10\mu m$ 左右。从膜层上看,加入 $K_2Cr_2O_7$ 的较为均匀,与基体结合也较为紧密。说明 $K_2Cr_2O_7$ 的加入,使基体钛的惰性增强,发生击穿所需的电压值增大,钛表面的电场强度增大,氧化能力增强,因而钛表面生成的膜层较致密,致密膜层的电阻值也较大,所以所需的恒流电压较高,这一点与图 1 相吻合。

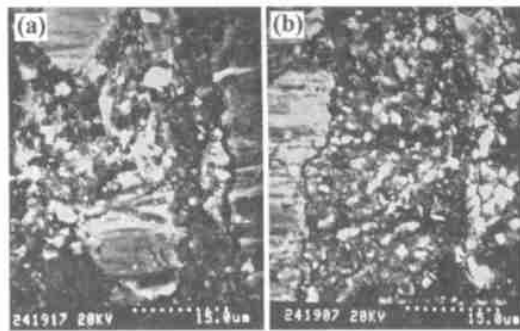


图 2 陶瓷膜层的截面 SEM 图

(a) 未加 $K_2Cr_2O_7$; (b) 加 $K_2Cr_2O_7$ (2000 \times)

Fig. 2 SEM photographs of ceramic films

(a) without $K_2Cr_2O_7$; (b) with $K_2Cr_2O_7$ (2000 \times)

2.2 膜层 XPS 分析

对磷酸盐体系和磷酸盐—重铬酸钾体系所得膜层进行元素组成分析,表 1 是所得膜层被刻蚀 15min 后的元素个数的相对百分含量分析比较结果,从表中可看出,重铬酸钾的加入使膜层中 Ti 和 O 的相对含量减少, P 的相对含量明显增加,膜层中有少量 Cr 的元素出现。膜层中磷元素增加,是由于重铬酸钾的加入使得基体钛的惰性增强,基体钛的溶解减少,表面膜层的恒流状态下电压加大,溶液中磷酸根向阳极表面的扩散速度加大,从而有更多的磷酸根发生微等离子体氧化反应,所以膜层中的磷元素增多,钛元素相对减少。Cr 元素的存在说明重铬酸钾参加了微等离子体氧化反应。如图 3 是 Ti 的解谱比较图,从图中可看出 Ti 主要以 $Ti()$ 的 TiO_2 形式存在,在图 3a 图中有少量的 $Ti()$ 的 Ti_2O_3 和 $Ti()$ 的 TiO ,而在图 3b 图中没有 $Ti()$ 的 TiO 出现,这也是由于 $K_2Cr_2O_7$ 的加入使微等离子体氧化反应的恒流状态下电压增大,从而对基体钛的氧化更加完全。

2.3 抗点腐蚀能力评价

图 4 是不添加 $K_2Cr_2O_7$ 和添加加入 $K_2Cr_2O_7$ 时,所

表 1 膜层中元素个数的相对百分含量比较表

Table 1 Relative percent content of element in the produced films

元 电 解 液 素	磷酸盐体系	磷酸盐-重铬酸钾体系
Ti	14.52	10.87
O	77.62	72.86
P	7.86	13.74
Cr	—	2.53

得膜层放在 3% NaCl 水溶液中的循环伏安测试曲线图,从图中可看出 a 曲线的腐蚀电位低于 b 曲线,根

据 Ti-H₂O 系电位-pH 平衡图, 在碱性条件下, 不同价态的钛氧化物的耐蚀性为, TiO₂> Ti₂O₃> TiO, 由 XPS 分析可知, 重铬酸钾的加入使钛被氧化的更加完

全, 所以膜层的抗腐蚀性增强。从循环情况看, a 膜层被腐蚀较严重, 即其抗点腐蚀能力较差; b 膜层抗点腐蚀能力的增强, 正是由于重铬酸钾的加入, 所得膜层

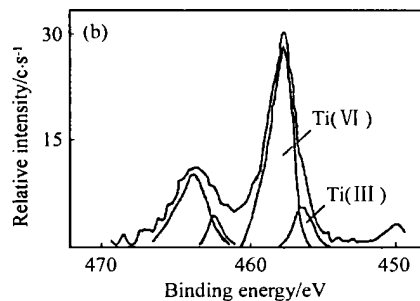
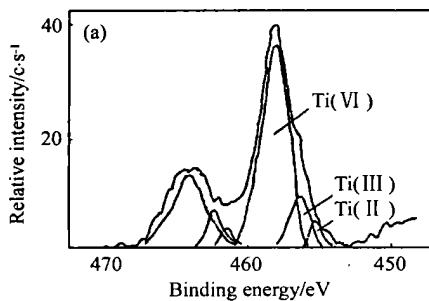


图3 膜层中Ti2p的XPS解谱图

Fig.3 XPS spectra of the Ti2p region

(a) 未加 K₂Cr₂O₇; (b) 加 K₂Cr₂O₇

(a) without K₂Cr₂O₇; (b) with K₂Cr₂O₇

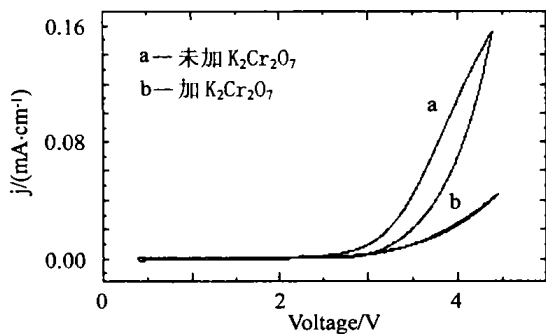


图4 膜层的循环伏安图

Fig.4 Circulating volt-ampere curves of ceramic films

的致密性增大, 使得对基体钛的保护性能增强。

3 结论

采用微等离子体氧化法在钛合金表面上原位制备陶瓷膜时, 在磷酸盐电解液中加入重铬酸钾, 可使陶瓷膜厚度增加; 钛的氧化较为完全, 生成的陶瓷膜更加致密, 且其抗点腐蚀能力增强。

参考文献

- [1] LIU Fengling, LUO Gengxin. Micro-arc Oxidation and Surface Ceramics of Materials [J]. Materials Protection, 1998, 3 (3): 22- 24.
- [2] SUN Hanmin. Surface treatment technology of Ti alloy [J]. Materials Protection, 1992, 25 (12): 12- 17.
- [3] MALYSHEV V. Mikrolitbogen Oxidation [J]. Metalloberfläche, 1995, 49 (8): 606- 608.
- [4] XUE Wenbin, et al. Phase and micro-hardness analysis for Micro-plasma Oxidation Ceramic Films on LY12Al [J]. Materials Science and technology, 1999, 7 (2): 18- 21.
- [5] XUE Wenbin, et al. Analydid of Phade Distribution for Ceramic Coations Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy

[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81 (5): 1365- 1368.

- [6] DYER C K, LEACH J S L. Breakdown and Efficiency of Anodic Oxide Growth on Titanium [J]. J Electrochem Soc, 1978, (7): 1032- 1038.
- [7] JOUVE G, LEACH J S L. The Increase in Temperature of The Anodic Film Formed on Titanium During Growth in Acid Media [J]. Thin Solid Film, 1983, 110: 263- 273.
- [8] JIANG Zhaohua, XIN Shigang, WU Xiaohong. The Study on Micro-plasma Oxidation of Ti Alloy [J]. Rare Metal, 2000, 24 (3): 178- 181.

收稿日期: 2001-03-01

作者简介: 姜兆华 (1956-), 男, 博士, 哈尔滨工业大学应用化学系系主任, 教授兼博导, 主要研究方向为界面物理化学, 陶瓷化学, 1995年10月~1997年4月去日本千叶工业大学化学学科清水研合作研究, 在 J Ceram So Japan 杂志上发表论文四篇, 联系地址: 哈尔滨工业大学应用化学系 (150001)。

(上接第9页)

参考文献

- [1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1988, 258- 264.
- [2] HUYETT R A, et al. Transparent Polymer Development and Modeling for Improved Helicopter Blast/Fragmentation Barriers [C]. The American Helicopter Society 51st Annual Forum, Forth Worth, Texas, May 9-11, 1995: 266- 271.
- [3] 钱伟长. 穿甲力学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [4] 航空制造工程手册总编委会. 航空制造工程手册 [M]. 北京: 航空工业出版社, 1996, 284- 295.

收稿日期: 2001-12-14

作者简介: 陈宇宏 (1969-), 男, 湖北蕲春人, 工学学士, 工程师, 主要从事透明材料的研究和开发, 联系地址: 北京市 81 信箱 12 分箱 (100095)。