

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0806-04

重铬酸钾对钛合金表面微等离子体氧化陶瓷膜 结构和耐蚀性的影响^①

吴晓宏, 姜兆华, 王福平, 辛世刚, 贾洪奇

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

[摘要] 在钛合金表面用微等离子体氧化能产生一层陶瓷膜。将重铬酸钾引入磷酸盐电解液将使钛合金微等离子体氧化过程的槽电压升高, 经对所得微等离子体氧化陶瓷膜表面和截面进行扫描电镜(SEM)形貌观察, 发现重铬酸钾的加入使陶瓷膜的致密性增加。XRD 分析表明, 不同电解液中所得膜层都是以锐钛矿型 TiO₂ 为主晶相, 同时还含有少量的金红石型 TiO₂, 重铬酸钾的加入使锐钛矿型 TiO₂ 的含量增加。对膜层进行电偶电流和循环伏安测试表明, 重铬酸钾的加入使所得的膜层对金属的接触腐蚀降低, 抗点腐蚀能力大大提高。

[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

钛合金具有独特的力学性能和良好的压力加工性能, 且无磁性、密度小、比强度高、耐蚀性优异, 它在现代航天、航空和船舶等领域中的应用越来越广泛^[1~3]。但钛在空气中易钝化, 表面有一薄层致密的二氧化钛, 使钛的标准电极电位急剧地移向正极区, 当钛合金与钢、铜基合金管道及附件在电解液中(包括在海水中)接触时会产生接触腐蚀, 而且这一薄层自然膜的耐磨、硬度、厚度等各方面的综合性能都不能达到实际应用需要, 从而限制了钛合金的应用^[4]。

提高钛合金的耐蚀性、硬度和耐磨性及避免钛的接触腐蚀的有效方法, 是在其表面产生涂层。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。微等离子体氧化又称微弧氧化, 是将 Al, Ti, Mg, Zr, Ta 和 Nb 等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^[5~7]。目前, 国内外对铝合金微弧氧化研究较多^[8~10], 对钛合金微弧氧化研究较少, 且多为基础研究^[11, 12]。

作者在磷酸盐体系中, 用微等离子体氧化在钛表面上产生陶瓷膜, 为进一步提高膜层抗腐蚀能力, 尝试了向电解液中加入重铬酸钾, 对所得膜层形貌、相组成和抗腐蚀性能进行比较。

1 实验方法

选用 TA2 钛板, 厚 1 mm, 用玻璃胶绝缘控制反应区为 20 mm × 10 mm。试样作阳极, 不锈钢电解槽作阴极, 装置由电解槽、搅拌器、冷却装置和电源组成, 装置图见参考文献[13]。样品经除油后, 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 3 A/dm² 不变, 进行恒流微弧氧化反应, 装置温度保持在 20 °C 左右。反应进行 1.5 h。对比试验为向磷酸盐电解液中加入少量的重铬酸钾, 同尺寸的样品在以上反应条件下, 进行微等离子体氧化反应。

用日立 S-580 型扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的表面和界面形貌。用日本理光 D/maxB 自动 X 射线衍射仪(铜靶, K_α 射线)研究表面相组成。用电偶电流法测在 3% NaCl 溶液中用微等离子体氧化法处理过的钛对铜的腐蚀电流。用循环伏安法测定微等离子体氧化法处理过的钛在 3% NaCl 溶液中的抗点腐蚀能力。

2 结果与讨论

2.1 电压随时间的变化

对上述两种体系反应过程中的电压随时间变化

① [收稿日期] 2000-12-13; [修订日期] 2001-04-16

[作者简介] 吴晓宏(1977-), 女, 博士研究生。

作图(如图 1), 曲线 1 是未加 $K_2Cr_2O_7$ 的电压—时间曲线图, 曲线 2 是加 $K_2Cr_2O_7$ 的电压—时间曲线图。从图中可看出, 在反应前期 10 min 电压随时间上升速度都较快, 但之后, 曲线 1 的电压基本保持不变, 它的维持电压约为 480 V, 而曲线 2 的电压继续上升, 加入 $K_2Cr_2O_7$ 时的维持电压值高达 540 V, 说明在有 $K_2Cr_2O_7$ 的电解液中所形成的膜层的电阻值较大, 这是由于重铬酸钾的封孔作用, 使所得膜层更加致密。

2.2 膜层截面形貌比较

图 2 是加入 $K_2Cr_2O_7$ 和不加入 $K_2Cr_2O_7$ 所得膜层的 SEM 图, 图 2(a), (b) 是膜层的表面 SEM 图, 从图中可看出, 加入 $K_2Cr_2O_7$ 时所得膜层表面孔明显减小, 这一点和其反应时火花大小相一致, 当有

$K_2Cr_2O_7$ 时反应火花变小, 显示了 $K_2Cr_2O_7$ 有一定

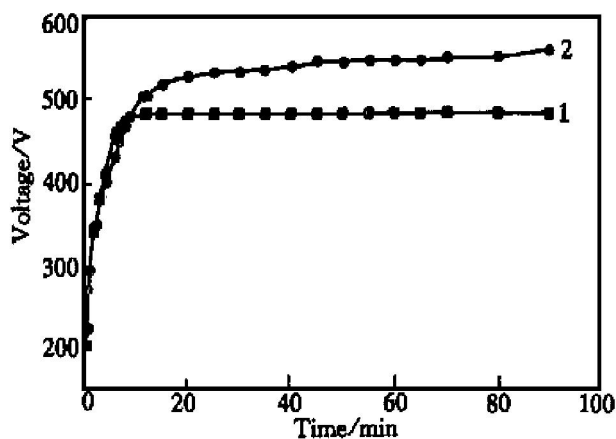


图 1 不同电解液体系电压—时间曲线图

Fig. 1 Voltage—time curves in different electrolytes

1—Without $K_2Cr_2O_7$; 2—With $K_2Cr_2O_7$

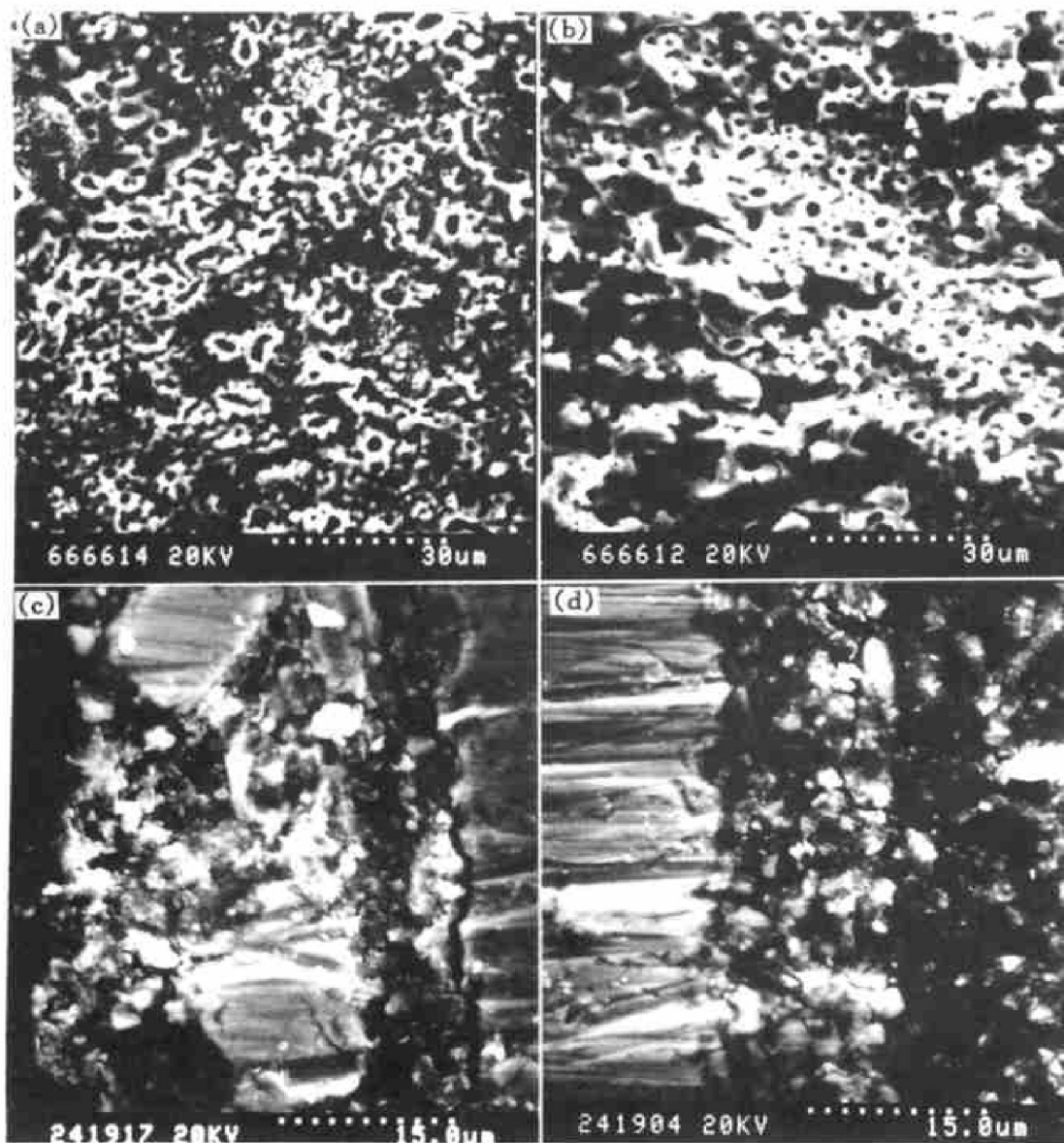


图 2 陶瓷膜层的表面和截面 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs of surface((a), (b)) and section ((c), (d)) of ceramic films

(a), (c) —Without $K_2Cr_2O_7$; (b), (d) —With $K_2Cr_2O_7$

的封孔作用。图 2(c), (d) 是膜层的截面 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 μm 左右, 但是加入 K₂Cr₂O₇ 的膜层更加致密, 而且紧密层的厚度达 15 μm 左右, 而在不加 K₂Cr₂O₇ 的电解液中, 所得膜层的紧密层只有 10 μm 左右。从膜层上看, 加入 K₂Cr₂O₇ 的较为均匀, 与基体结合也较为紧密。微等离子体氧化陶瓷膜的生成是由于介电膜击穿和修复的结果, 击穿电压的升高, 说明重铬酸钾的加入使介电膜增厚而且惰性增强, 使得击穿火花小且均匀, 所以得到的膜层均匀且致密。

2.3 膜层 XRD 分析比较

图 3 是磷酸电解液中和不加 K₂Cr₂O₇ 时所得膜层的 XRD 图, 从图中可看出, 两个膜层都含有金红石型二氧化钛和锐钛矿型二氧化钛, 但是它们的含量比有所不同, 加入 K₂Cr₂O₇ 时所得膜层中锐钛矿型对金红石型 TiO₂ 含量比为 3: 1, 而不加 K₂Cr₂O₇ 时, 他们的含量比为 2.5: 1, 晶相中不含铬化合物。在相同的实验条件下, 重铬酸钾的加入使膜层中锐钛矿型 TiO₂ 的含量增多。

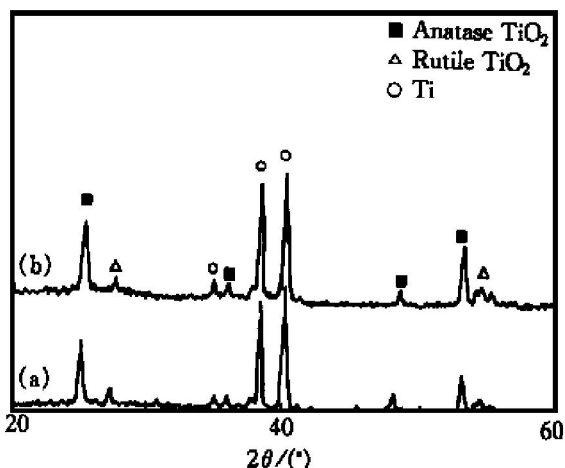


图 3 陶瓷膜层的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of ceramic films

(a) —Without K₂Cr₂O₇; (b) —With K₂Cr₂O₇

2.4 抗接触腐蚀分析

图 4 是加 K₂Cr₂O₇ 和不加 K₂Cr₂O₇ 及空白样对 Cu 的电偶电流—时间曲线图, 图中曲线 A, B 和 C 分别是基体 Ti 对铜的接触腐蚀电流曲线、未加添加剂时所得膜层对铜的接触腐蚀电流曲线和添加 K₂Cr₂O₇ 时所得膜层对铜的接触腐蚀电流曲线。从图中可看出, 基体 Ti 对铜的腐蚀电流最大, 随着时间的延长腐蚀电流不断增加, 用微等离子体氧化产生膜层后, 对铜的腐蚀电流大大降低; 电解液中加入 K₂Cr₂O₇, 所产生膜层对铜的腐蚀进一步降低,

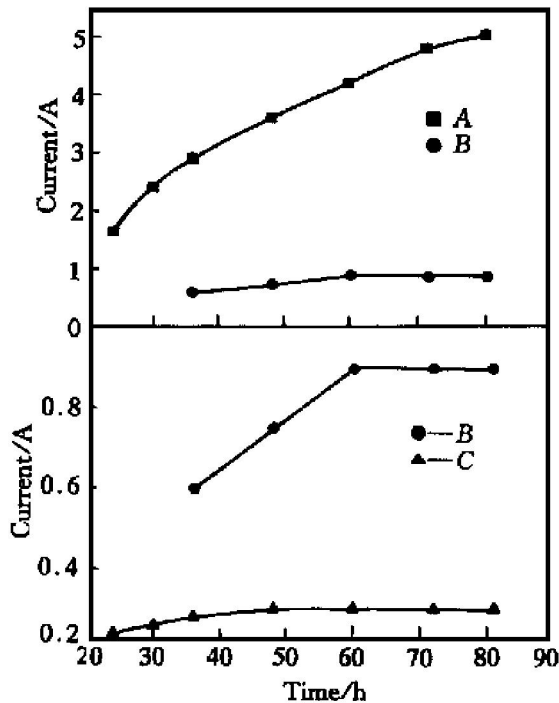


图 4 电偶电流—时间曲线图

Fig. 4 Relation between time and corrosive current

A —Substrate Ti; B —Without K₂Cr₂O₇;

C —With K₂Cr₂O₇

而且腐蚀电流在一定时间后不再增加。用微等离子体氧化在钛基体上生成的陶瓷膜对铜的接触腐蚀速度降低了 80%, 而且重铬酸钾的加入使其降低了 95% 以上, 这与俄罗斯中央科学研究院复合材料研究所, 用热氧化法形成氧化膜降低对铜的接触腐蚀速度相一致^[4]。这说明微等离子体氧化法可降低对铜的接触腐蚀, 而且当电解液中加入 K₂Cr₂O₇ 时, 由于 K₂Cr₂O₇ 的封孔作用使膜层的致密性增加, 同时, 使膜层的致密层增厚, 锐钛矿型 TiO₂ 含量增加, 又进一步降低了钛合金对铜的接触腐蚀。

2.5 抗点腐蚀能力比较

图 5 是所得膜层在 3% NaCl 水溶液中的循环伏安测试曲线图, 从图中可看出, 它们的腐蚀电位不同, 随着电位的增加, 在不加 K₂Cr₂O₇ 的电解液中所得膜层其电压—电流曲线上升较快。通过切线法可估计, 曲线 a(不加 K₂Cr₂O₇ 的膜层) 的腐蚀电位约为 3.7 V, 而 b(加入 K₂Cr₂O₇) 的腐蚀电位约为 4.2 V。从循环情况上看, 不加 K₂Cr₂O₇ 的回路曲线与上升曲线相距较远, 循环曲线所围成的面积较大, 说明膜层抗点腐蚀能力较差; 加 K₂Cr₂O₇ 的膜层电流随电位降低的曲线变化与随着电位升高时的扫描曲线在扫描范围内可完全重合, 这说明其抗

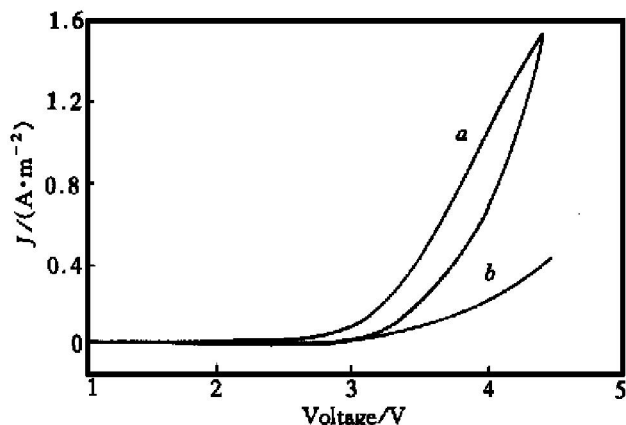


图 5 膜层的循环伏安图

Fig. 5 Circling volt-ampere curves of ceramic films
a—Without $K_2Cr_2O_7$; b—With $K_2Cr_2O_7$

点腐蚀能力强。这是由于重铬酸钾的加入使所得膜层的致密性增加, 膜层对基体的保护性能增强, 所以膜层的抗腐蚀性能增强。

3 结论

1) 重铬酸钾的加入使在钛基体上微等离子体氧化所得陶瓷膜的致密层厚度增加, 锐钛矿型 TiO_2 含量增加;

2) 重铬酸钾的加入使所得膜层对铜的接触腐蚀进一步降低, 自身抗点蚀能力明显增强。

[REFERENCES]

- [1] Gorynin I V. Titanium alloy for marine application [J]. Materials Science and Engineering, 1999, 263: 112–116.
- [2] Williams J C. Alternate materials choices—some challenges to the increased use of Ti alloys [J]. Materials Science and Engineer, 1999, 263: 107–111.
- [3] HUANG Xu(黄旭), CAO Chun-xiao(曹春晓), MA Jī-min(马济民). 航空发动机钛燃料及阻燃钛合金 [J]. Materials Engineering(材料工程), 1997, (7): 11–15.
- [4] ZHAO Shu-ping(赵树萍). 钛合金微弧氧化的应用 [J]. Foreign Metal Heat Treatment(国外金属热处理), 1999, (6): 22.
- [5] Yerokhin A L, Nie X. Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surface and Coating Technology, 1999, 122: 73–93.
- [6] Gnednikov S V, Khrisanfova O A. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123: 24–28.
- [7] LIU Fen-ling(刘凤岭), LUO Geng-xin(骆更新). 微弧氧化与材料表面陶瓷化 [J]. Material Protection(材料保护), 1998, 3(3): 22–24.
- [8] Malyshev V. Mikrolichtbogen oxidation [J]. Metaloberfläche, 1995, 49(8): 606–608.
- [9] DENG Zhī-bin(薛文斌), LAN Your-chun(来永春), DENG Zhi-wei(邓志威). LY12 铝合金微等离子体氧化陶瓷膜及显微硬度分析 [J]. Material Science and Technology(材料科学与工艺), 1999, 7(2): 18–21.
- [10] XUE Wen-bin, DENG Zhī-wei, LAI Yong-chun, et al. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(5): 1365–1368.
- [11] Dyer C K, Leach J S L. Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium [J]. J Electrochem Soc, 1978, 7: 1032–1038.
- [12] 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.
- [13] JIANG Zhao-hua(姜兆华), XIN Shi-gang(辛世刚), WANG Fu-ping(王福平), et al. 铝合金在水玻璃-KOH- $NaAlO_2$ 体系中的微等离子体氧化 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(3): 178–181.

Effect of potassium dichromate on structure and anticorrosive properties of ceramic film grown on Ti alloy by micro-plasma oxidation

WU Xiao-hong, JIANG Zhao-hua, WANG Fu-ping, XIN Shi-gang, BENG Hong-qi

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] A layer of ceramic film can be grown on Ti alloy by the micro plasma oxidation. In order to improve the properties of ceramic film, potassium dichromate is added into the solution of phosphate. SEM, XRD and circling volt-ampere were employed to characterize the ceramic film. It is found that ceramic film with $20\mu m$ becomes more compact; it consists of anatase and rutile TiO_2 , and anatase TiO_2 is dominant; its anti-point corrosive property is greatly improved and its contact corrosion to Cu decreases because of the addition of potassium dichromate.

[Key words] ceramic film; micro-plasma oxidation; anticorrosive property

(编辑 吴家泉)