

文章编号: 1000-6893(2001) 05-0478-03

钛合金稀土阳极化成膜过程的电化学研究

刘建华, 吴 昊, 李松梅, 王宾杰

(北京航空航天大学 103 教研室, 北京 100083)

ELECTROCHEMICAL STUDY ON PROCESS OF RARE-EARTH OF Ti-ALLOY ANODIZATION

LIU Jian-hua, WU Hao, LI Song-mei, WANG Bing-jie

(Faculty 103, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘 要: 对钛合金稀土阳极氧化的电化学反应过程进行了研究; 重点研究了钛合金稀土阳极氧化的成膜过程; 分析了不同硫酸浓度, 不同成膜电压条件下, 电化学反应参数的变化, 讨论了稀土阳极氧化膜的成膜机理; 通过对阳极氧化膜的 SEM 微观形貌图及其他电化学反应参数的分析, 推断氧化膜为分层结构; 在一定温度和电压下, 对电极电位的变化进行了研究, 探讨了稀土阳极氧化膜的成膜过程和导电机制; 提出了稀土阳极氧化膜是由具有一定半导体特性和电容性的致密层与多孔层构成的, 整个成膜过程中导电是由空穴、铈盐离子和溶液离子共同完成的。

关键词: 钛合金; 稀土; 阳极化; 氧化膜; 电化学反应

中图分类号: TG 174.41 文献标识码: A

Abstract: The electrochemical study was presented on the process of a rare-earth Ti-alloy anodic oxidation. The formation of a rare-earth Ti-alloy anodization film was studied. At different concentrations of sulfuric acid and different applied voltages, the variation of electrochemical parameters was analyzed respectively. The process of rare-earth Ti-alloy anodization was discussed, based on the variation of the current density. With the analysis of SEM micrograph of the oxide film and other electrochemical parameters, the construction of the oxide film by layers was presented. The process of the formation and the conductive tissue of the rare-earth Ti-alloy anodization film were investigated by studying the variation of the potential at a certain temperature and applied voltage. A model of the formation of the rare-earth Ti-alloy anodization film was described. The film was composed of the porous layer and the compact layer with semiconductivity as well as capacity. The conduction current of rare-earth Ti-alloy anodization included hole conduction, ion Ce conduction and electrolyte ions conduction.

Key words: titanium alloy; rare earth; anodization; oxide film; electrochemistry

钛及钛合金是近几年来发展起来的一种新型材料, 它有 2 个极其优越的性能: 高的比强度和高温强度; 较强的耐腐蚀能力和易钝化性能^[1, 2]。但钛合金也不是十全十美的, 其抗强氧化性或还原性介质腐蚀的能力和阻燃性、耐磨性能受到一定限制^[3]。因此, 近年来, 出现了将稀土元素应用于钛合金阳极化, 以提高氧化膜的性能。

对于钛合金的稀土阳极氧化研究多在氧化工艺的研究, 有关其成膜过程的研究还较少。研究稀土阳极化成膜过程对深入认识钛合金稀土阳极化的规律, 改进阳极化工艺, 提高阳极氧化膜性能都有重要的意义。本文通过阳极氧化过程中电流及电极电位变化的规律, 探讨了稀土阳极氧化的成膜过程。

1 实验材料、设备和步骤

试验材料采用 TC4 钛合金, 合金成分为 Ti-6Al-4V, 其中(质量百分数) Fe 0.30, Si 0.15, C 0.10, O 0.15, N 0.05。试样采用片材和棒材 2 种, 片材尺寸 50mm × 15mm × 1mm, 棒材尺寸为 $\varnothing 10\text{mm} \times 10\text{mm}$, 用环氧树脂封样。

试样要先打磨, 抛光, 之后进行前处理和阳极化。

实验仪器: JWY-30C 电源; DR-HW-2 型水浴恒温槽; HDV-7 型晶体管恒电位仪; LZ3-204 型函数记录仪; S-530 扫描电镜。

实验内容: ①电压为 20V, 温度 23℃, 适量铈盐时, 改变 H₂SO₄ 浓度为 100g/L, 200g/L, 300g/L, 测定电流随时间的变化; ②硫酸浓度 200g/L, 适量铈盐时, 温度 23℃, 改变电压为 18V, 24V, 30V, 测定电流随时间的变化; ③硫酸

浓度 200g/L, 适量铈盐, 温度 23 ℃, 电压 20V, 采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为标准电极, 测定钛合金表面电极电位的变化。用扫描电镜观察不同电压下的钛合金稀土阳极化膜的微观形貌。所有实验药品均采用分析纯。

2 结果与讨论

(1) 硫酸浓度对成膜过程的影响 电压为 20V, 温度 23 ℃, 适量铈盐时, 硫酸浓度的变化对电流密度-时间曲线的影响如图 1 所示。

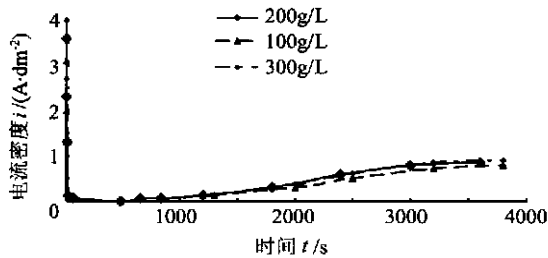


图 1 硫酸浓度对电流与时间关系的影响

Fig.1 Effects of concentration of sulfuric acid on current density

硫酸在阳极氧化过程中有 2 个作用: 增强溶液的导电作用; 对已生成的阳极氧化膜有溶解作用。由于是恒电压操作, 成膜过程中的电流密度主要与膜层的电阻和溶液的电导性有关。从图中可以看出, 几种硫酸浓度下电流密度的变化趋势基本是相似的, 硫酸浓度的不同只是造成电流的峰值不同以及稳定阳极化条件下的电流大小不同。这说明硫酸在成膜初期, 主要是离子传输作用。初期的电流主要是离子流, 随着浓度的提高, 参与传输的离子增多, 所以电流峰值增加。当钛合金表面形成一层具有一定电阻的致密氧化膜后, 电流密度迅速下降, 直到为 0。由于硫酸溶解作用以及成膜电压的作用, 在氧化膜的薄弱处被击穿, 又可以进行离子传输, 因而又产生电流。这时的电流一方面是离子流构成, 另一方面是由氧化膜的结构发生了一些转变, 膜中的导电机制比如氧化膜中的原子空位和进入膜中的铈盐离子参与导电构成电流。因此决定电流大小的因素不仅仅是硫酸浓度。200g/L, 300g/L 的硫酸其电流密度差别是很小; 而且电流在一定时间后趋于稳定可以间接说明这一点。这是由于氧化膜的溶解与生成达到了平衡, 以及氧化膜的导电载体数量相对稳定, 使得进行离子流传输的电流稳定。

(2) 成膜电压对成膜过程的影响 硫酸浓度 200g/L, 铈盐适量, 温度 23 ℃ 时, 不同成膜电压

对电流密度-时间曲线影响如图 2 所示。

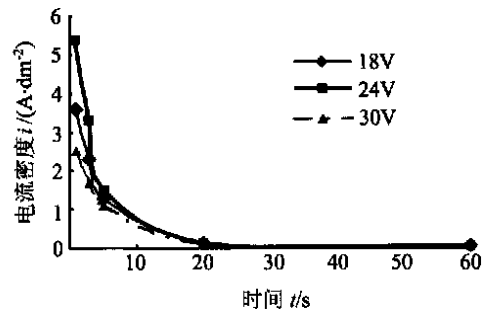


图 2 成膜电压对电流密度-时间曲线的影响

Fig.2 Effects of applied voltage on current density

从图 2 可以看出, 不同的成膜电压下电流密度与时间的变化关系呈现出相同的变化趋势。最初电流迅速下降, 到零电流后又有所上升。对于这种现象可以有如下的解释: 当阳极化开始加电压时, 在钛合金表面迅速生成一层有一定电阻且致密的氧化膜, 因此电流迅速下降; 之后随着氧化膜被溶解和被外加电压击穿, 钛合金表面的氧化膜发生某种结构变化, 如原子缺损, 形成具有一定半导体特性的结构, 又重新有电流通过。同时, 铈盐进入氧化膜中提高了氧化膜的导电性。外加电压的作用是影响膜的半导体特性和铈盐进入氧化膜的量。

图 3~图 5 所示为不同成膜电压下, 钛合金稀土阳极化膜的 SEM 形貌图。从图中可以看出随成膜电压的升高, 氧化膜的多孔结构越明显。一般认为成膜电压越高, 氧化膜就越厚, 由于氧化膜的生成是溶解和生成同时存在的动态平衡, 所以会出现多孔结构。结合上述的不同成膜电压下电流变化的一致性, 可以推断在多孔层下有一层具有半导体特性的致密氧化膜, 这层氧化膜决定着氧化膜的导电性。

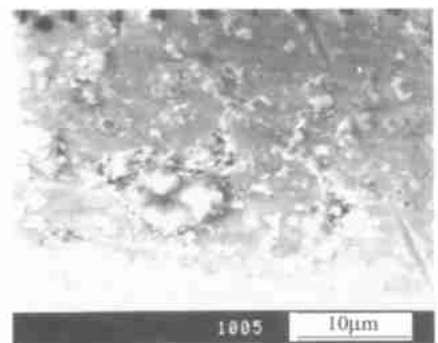


图 3 成膜电压 18V 时氧化膜的 SEM 形貌

Fig.3 SEM micrograph of oxide film at 18V

(3) 成膜过程中电极电位的变化 温度为

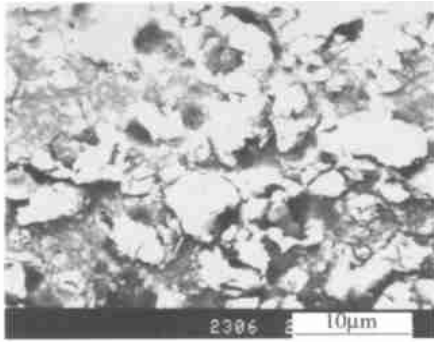


图4 成膜电压24V时氧化膜的SEM形貌
Fig. 4 SEM micrograph of oxide film at 24V

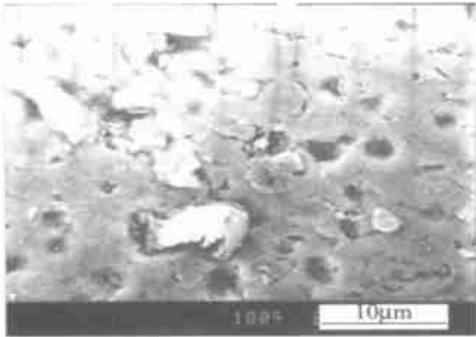


图5 成膜电压30V时氧化膜的SEM形貌
Fig. 5 SEM micrograph of oxide film at 30V

23, 成膜电压20V时, 电极电位变化如图6所示。图中可以看到电极电位最初上升, 即形成致密氧化膜阶段, 之后随着氧化膜被击穿, 电极电位随之下降, 此时氧化膜发生重新构型, 当氧化膜完整后, 电极电位上升。电位变化主要是由于阳极氧化中氧化膜发生溶解和击穿, 其构形发生变化所造成。结合前面对电流变化的研究, 推断在加电压的初期, 所形成的氧化膜有一定的电容性, 开始时外界向氧化膜充电, 电极电位升高, 当电容所载的电荷达到一定即电流为0时, 电容被击穿, 发生膜层重构, 显示一定的半导体性有电流通过, 电极电位下降。应当说, 此时的氧化膜仍有一定的电容性。

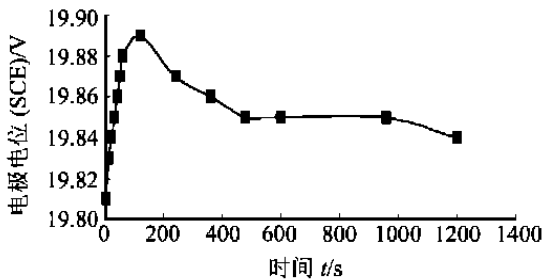


图6 恒压阳极氧化中电极电位的变化

Fig. 6 The variation of potential of anodization at 20V

稀土阳极化成膜过程建立如下模型。在外加电压之初, 迅速生成一层致密的有一定电容性的氧化膜, 外界对电容进行充电, 形成电流, 直至电流为0, 电容充电完毕。一段时间后, 电容被击穿, 膜层由于溶解和外加电压的原因发生结构变化, 出现原子空位等缺陷, 同时由于稀土铈盐进入氧化膜中, 具有一定的半导体特性。此时, 氧化膜可以进行空穴导电和离子导电, 产生电流, 使得氧化膜不断增厚, 这时氧化膜的生成和溶解是一个相互对立的动态过程。当此过程达到动态平衡时, 膜层厚度稳定, 电流维持稳定。氧化膜的生长不断变换位置, 加之溶解作用, 形成多孔性的氧化膜。可以认为, 氧化膜是凡具有一定半导体特性和电容性的致密层与多孔层所共同构成的。在整个氧化膜生成过程中, 不同阶段导电机制有所不同, 最初靠溶液离子导电给氧化膜充电形成电流, 之后导电是由空穴、铈盐离子和溶液离子共同完成的。

参 考 文 献

- [1] 草道英武(日). 金属钛及其应用[M]. 程敏, 赵克德, 屈翠芬译. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 314-317.
- [2] 王金友, 葛志明, 周彦邦. 航空用钛合金[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 2-3.
- [3] 朱祖芳, 高亢之, 王本仁, 等. 有色金属的耐腐蚀性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 96-99.

作者简介:



刘建华(1957-) 男, 湖南人, 北京航空航天大学材料系教授, 博士生导师, 1991年日本获材料科学博士, 1993年-1995年加拿大NRCC高级访问学者, 主要从事电化学、材料腐蚀与防护、隐身材料等方面的研究。
联系电话: 82317103, E-mail: jianhliu@263.net.



吴 昊(1975-) 男, 安徽省蚌埠人, 北京航空航天大学材料系在读博士生, 1996年在华南理工大学获得硕士学位, 主要从事钛合金阳极化, 化学复合镀, 高温腐蚀等方面的研究。

李松梅(1964-) 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 北京航空航天大学材料系副教授, 博士, 1990年毕业于北京师范大学化学系, 主要从事电化学及金属腐蚀与防护方面的教学与研究。

(责任编辑: 蔡 斐)