

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.010

Ti-6Al-4V 钛合金环保型阳极氧化及封闭处理研究

苏奥^{1*}, 苏运娟²

(1. 河北机电职业技术学院 材料与建筑工程系, 河北 邢台 054000; 2. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249)

摘要: 选用 Ti-6Al-4V 钛合金作为基体在环保型电解液中制备阳极氧化膜, 然后分别浸没在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中对阳极氧化膜进行封闭处理。采用扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射仪表征和分析未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的微观形貌、化学成分与物相结构, 并配制酸性氯化钠溶液作为腐蚀介质, 研究未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的耐腐蚀性能。结果表明: 与未封闭阳极氧化膜相比, 在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜中微孔数量减少, 化学成分发生变化, 耐腐蚀性能进一步提高, 但封闭处理未影响阳极氧化膜的物相结构。在乙酸钙溶液中封闭过程中发生化学反应, 生成水合二氧化钛、氢氧化钛、氢氧化钙和钛酸钙等多种产物, 达到协同封闭效果, 赋予封闭处理后阳极氧化膜良好的表面致密性, 其耐腐蚀性能好于在沸水、氟锆酸铵溶液中封闭处理后阳极氧化膜, 对钛合金的防护作用更强。

关键词: Ti-6Al-4V 钛合金; 环保型阳极氧化; 封闭处理; 氟锆酸铵溶液; 乙酸钙溶液

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A

Study on environmentally friendly anodizing and sealing treatment of Ti-6Al-4V titanium alloy

Su Ao^{1*}, Su Yunjuan²

(1. Department of Materials and Building Engineering, Hebei Institute of Mechanical and Electrical Technology, Xingtai 054000, China; 2. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The anodic oxide film was prepared on Ti-6Al-4V titanium alloy from environmentally friendly electrolyte, and then it was sealed by immersing in boiling water, ammonium fluozirconate solution and calcium acetate solution. The microstructure, chemical composition and phase structure of unsealed and sealed anodic oxide films were analyzed by scanning electron microscopy, energy disperse spectroscopy and X-ray diffractometer. Furthermore, the corrosion resistance of unsealed and sealed anodic oxide films was studied using acid sodium chloride solution as the corrosion medium. The results show that, compared with unsealed anodic oxide film, the anodic oxide films after sealing treatment in boiling water, ammonium fluozirconate solution and calcium acetate solution have fewer micropores, the chemical composition changes and the corrosion resistance is further improved. However, sealing treatment has no effect on the phase structure of the anodic oxide film. Various products such as hydrated titanium dioxide, titanium hydroxide, calcium hydroxide and calcium titanate are generated by chemical reaction during the sealing process in calcium acetate solution to achieve synergic sealing effect. The anodic oxide film after sealing treatment in calcium acetate solution has good surface densifi-

收稿日期: 2023-09-25

修回日期: 2023-10-09

作者简介: 苏奥(1988—), 硕士, 讲师, 主要研究方向: 金属材料化学分析、腐蚀与防护等, email: suao0921@126.com。

cation, and its corrosion resistance is better than that of the anodic oxide film after sealing treatment in boiling water and ammonium fluozirconate solution, and the protective effect on titanium alloy is stronger.

Keywords: Ti-6Al-4V titanium alloy; environmentally friendly anodizing; sealing treatment; ammonium fluozirconate solution; calcium acetate solution

钛合金是一种性能优异的结构和功能材料,被大量应用在诸多领域。由于化学性质活泼,钛合金表面极易生成一层很薄的自然氧化膜,但这层膜的结合强度不高,并且孔隙多,在外力作用下一旦破损易发生电偶腐蚀,导致防护作用下降^[1-2]。因此,钛合金的耐腐蚀性能难以满足苛刻工况下使用要求,有必要进行表面改性。在适用于钛合金表面改性的所有技术中,阳极氧化因工艺简单、成本较低、可控性好并且可大规模应用而受到青睐^[3-6]。

目前,有关钛合金阳极氧化的报道较多。研究表明,虽然通过调控电解液成分或优化阳极氧化工艺参数能获得具有良好耐腐蚀性能的阳极氧化膜,从而对钛合金起到防护作用,但由于钛合金阳极氧化膜同样具有多孔性特征,孔隙处会逐步转变成腐蚀敏感区域,从而缩短阳极氧化膜的使用寿命。借鉴铝合金阳极氧化膜封闭处理思路,已有学者尝试对钛合金阳极氧化膜进行封闭处理,获得了较好效果,但到目前为止相关研究报道很少^[7-8]。

钛合金阳极氧化通常采用酸性电解液,含有硫酸、氢氟酸等成分会造成环境污染。在倡导绿色环保的背景下,研究适用于钛合金阳极氧化的环保型电解液具有重要价值。本文选用 Ti-6Al-4V 钛合金作为基体,在以草酸钠、氢氧化钠和硅酸钠为主要成分的环保型电解液中制备阳极氧化膜,然后采用环保型封闭液对阳极氧化膜进行封闭处理,以期进一步提高其耐腐蚀性能。

1 实验材料、试剂与方法

1.1 材料与试剂

实验材料为厚度 1 mm 的 Ti-6Al-4V 钛合金板,裁切若干 45 mm×2 mm 的试样,其化学成分如表 1 所示。预处理和实验阶段使用的试剂主要有氢氧化钠、磷酸钠、硅酸钠、双氧水、盐酸、氯化钠、草酸钠、磷酸二氢钠、氟锆酸铵和乙酸钙等。

表 1 Ti-6Al-4V 钛合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of Ti-6Al-4V titanium alloy

元素	Al	V	Ti
质量分数/wt. %	5.5~6.75	3.5~4.5	余量

1.2 Ti-6Al-4V 钛合金阳极氧化

Ti-6Al-4V 钛合金阳极氧化之前必须进行预处理,流程如下:依次使用 1000#、2000#砂纸打磨试样表面→浸没在丙酮中超声波清洗 6 min→去离子水漂洗→浸没在 60 °C 的除油液(氢氧化钠 45 g/L、磷酸钠 30 g/L、碳酸钠 20 g/L)中静置 20 min 取出→浸没在 50 °C 的活化液(氢氧化钠 10 g/L、双氧水 50 mL/L)中静置 10 min 取出→去离子水漂洗→吹风机烘干。

预处理后的钛合金试样作为阳极,铅板作为阴极,通过导线与直流稳压型阳极氧化电源接通,在自制电解槽中进行实验。电解液主要成分为:草酸钠 25 g/L、氢氧化钠 20 g/L、硅酸钠 10 g/L、磷酸二氢钠 5 g/L,温度调控在 15±1 °C。电流密度设定为 3 A/dm²,阳极氧化过程持续 60 min。实验过程中持续搅拌电解液以保证成分均匀,同时加速阳极氧化过程中产生的热量散失。

1.3 阳极氧化膜封闭处理

将阳极氧化后钛合金试样分别浸没在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中,对阳极氧化膜进行封闭处理,不同溶液的成分及封闭工艺参数如表 2 所示。

1.4 表征与性能测试

将阳极氧化后钛合金试样置于 Leica EM SCD005 型溅射镀膜仪中进行喷金处理以增强导电性,然后采用 Quanta FEG450 型扫描电镜表征未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的微观形貌。调节工作电压和视场放大倍数,采用 XFlash 5030 型能谱仪进行面扫描,测定未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的化学成分。

采用 PANalytical X'Pert 型 X 射线衍射仪并结

表2 不同溶液的成分及封闭工艺参数

Tab.2 Composition of different solutions and sealing process parameters

溶液类型	试剂及工艺参数				
	去离子水/(mL·L ⁻¹)	氟锆酸铵/(g·L ⁻¹)	乙酸钙/(g·L ⁻¹)	温度/°C	时间/min
沸水	1000	—	—	100	15
氟锆酸铵溶液	974	30	—	70	15
乙酸钙溶液	985	—	20	90	15

合 Jade 软件表征未封闭及封闭处理后阳极氧化膜物相结构,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描角度范围 30°~90°,扫描速度为 4°/min。

阳极氧化后钛合金试样依次经过裁切、轻度抛光、焊接导线和封装处理制成工作电极,与饱和甘汞电极和铂电极组成三电极体系。鉴于钛合金本身具有良好的耐腐蚀性能,通过阳极氧化并对阳极氧化膜进行封闭处理有望进一步提高其耐腐蚀性能。选用常规氯化钠溶液作为腐蚀介质研究钛合金及阳极氧化膜的耐腐蚀性能可能对比效果不明显,为了突出阳极氧化膜对钛合金的腐蚀防护作用,配制酸性氯化钠溶液(质量分数 3.5% 的氯化钠+体积分数 5% 的盐酸+去离子水)作为腐蚀介质,并将三电极体系在酸性氯化钠溶液中浸泡 1 h 以达到稳定开路电位状态。室温条件下,采用 Parstat2273 型电化学工作站恒速扫描(1 mV/s)测试极化曲线,并施加恒定幅值的正弦波激励信号(10 mV)测试阻抗谱,扫描频率范围 10⁵~10² Hz。采用 PowerSuite 软件解析拟合极化曲线测试数据,并采用 ZSimpWin 软件解析拟合阻抗谱测试数据。

为进一步研究钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜在酸性氯化钠溶液中的耐腐蚀性能,待极化曲线和阻抗谱测试完毕,对试样测试区域进行清洗和烘干处理,重新浸没在酸性氯化钠溶液中静态浸泡 240 h。采用 JC-TP110-5A 型电子天平称重,并通过计算获得钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的腐蚀速率。

2 结果与讨论

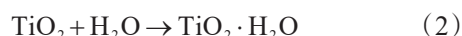
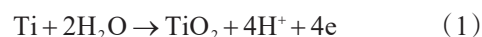
2.1 微观形貌与化学成分分析

图 1(a)为 Ti-6Al-4V 钛合金微观形貌,图 1(b)为未封闭阳极氧化膜的微观形貌,图 1(c)~(e)为封闭处理后阳极氧化膜的微观形貌。

从图 1(a)看出,Ti-6Al-4V 钛合金表面存在沟槽状划痕,局部还出现轻度剥落,形成一些微小坑洞。

从图 1(b)看出,未封闭阳极氧化膜表面较平整,密集分布着孔径约 100~300 nm 的微孔。从图 1(c)~图 1(e)看出,在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的微观形貌显著不同,与未封闭阳极氧化膜相比微孔数量明显减少。但封闭处理后阳极氧化膜表面均存在凸起物,形状各异并且分布不均匀。分析认为,凸起物是在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭过程中反应产物不均匀沉积在阳极氧化膜表面形成。阳极氧化膜在沸水中封闭过程中,二氧化钛与水发生化学反应生成水合二氧化钛(见反应式(2)),还可能生成氢氧化钛(见反应式(3))^[9]。高温条件下,逐步沉积的水合二氧化钛由于体积膨胀达到填充封闭阳极氧化膜中微孔的效果,氢氧化钛逐步沉积在微孔中也能达到填充封闭效果,但其不均匀沉积在阳极氧化膜表面导致局部形成凸起物。阳极氧化膜在氟锆酸铵溶液中封闭过程中可能发生化学反应,生成氢氧化锆和含氟钛氢氧化物(见反应式(4)),逐步沉积在阳极氧化膜的微孔中,达到填充封闭效果。阳极氧化膜在乙酸钙溶液中封闭过程中既发生二氧化钛的水合反应生成水合二氧化钛(见反应式(2)),同时也生成氢氧化钛和氢氧化钙(见反应式(3)和(5)),而氢氧化钙又会与封闭液中的钙离子发生化学反应生成钛酸钙(见反应式(6))。水合二氧化钛由于体积膨胀起到填充封闭阳极氧化膜中微孔的效果,氢氧化钛、氢氧化钙和钛酸钙则逐步沉积在微孔中,达到协同封闭效果。

在氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭过程中生成的反应产物不均匀沉积也会导致封闭处理后阳极氧化膜表面形成凸起物,但在乙酸钙溶液中能达到协同封闭效果,明显好于在沸水、氟锆酸铵溶液中单一封闭效果。因此,在乙酸钙溶液中能较好封闭阳极氧化膜中微孔,封闭处理后阳极氧化膜表面致密性更好。



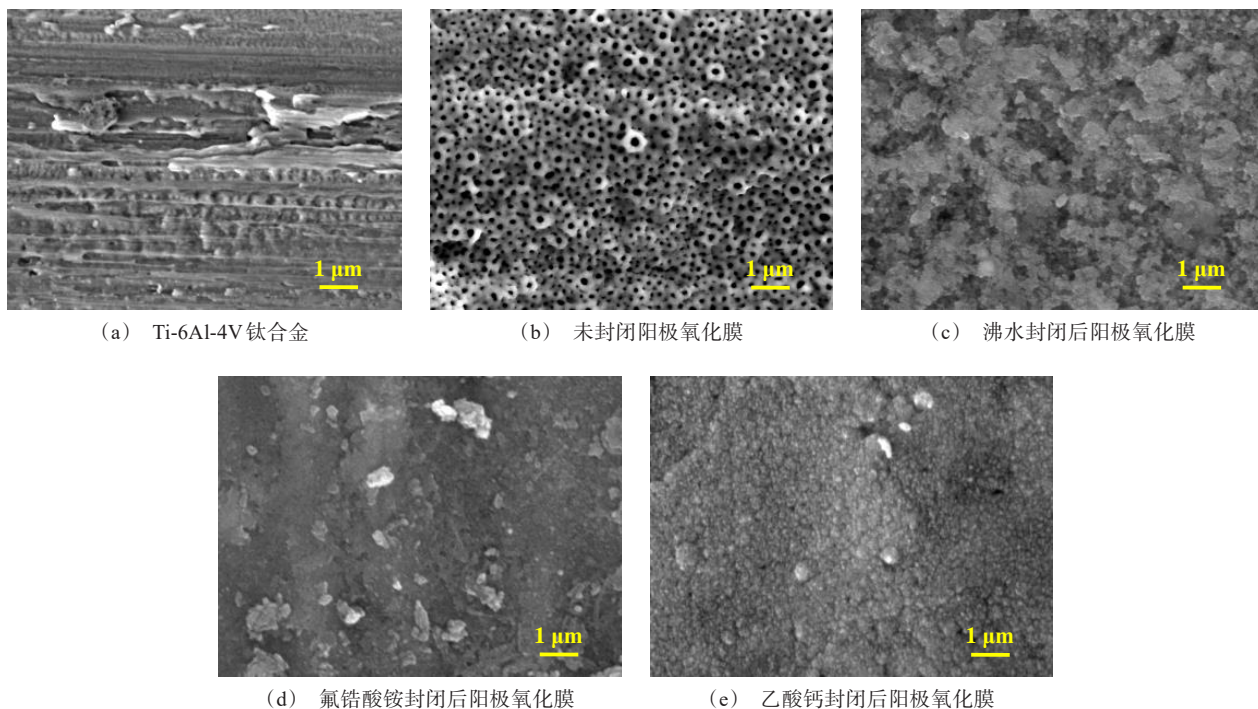
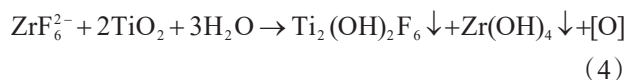


图 1 Ti-6Al-4V 钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的微观形貌
Fig.1 Microstructure of Ti-6Al-4V titanium alloy, unsealed and sealed anodic oxide films

图 2 和表 3 为未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的能谱分析结果。从图 2 看出,未封闭阳极氧化膜主要含有 Ti、O 元素及少量 C 元素,C 元素可能是未封闭阳极氧化膜表面被污染引入。在沸水中封闭处理后阳极氧化膜也含有 Ti、O 元素及少量 C 元素。在氟锆酸铵溶液中封闭处理后阳极氧化膜含有 Ti、O、Zr、F 和 C 元素,Zr 和 F 元素完全来源于封闭液,C 元素同样是污染元素。但 Zr 元素的存在证实在氟锆酸铵溶液中封闭过程中发生化学反应,生成含锆化合物。在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜含有 Ti、O、Ca 和 C 元素,虽然 Ca 元素的质量分数明显低于 Ti 和 O 元素,但其存在证实了在乙酸钙溶液中封闭过程中发生化学反应生成含钙化合物。

图 3 为在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜表面元素分布情况。从图 3 看出,Ti、O 和 Ca 元素亮点密集,在阳极氧化膜表面分布较均匀,未出现元素偏聚现象。这表明在乙酸钙溶液中封闭过程中生成

的反应产物较均匀的沉积和填充阳极氧化膜中微孔。

2.2 物相结构分析

图 4 为未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的 XRD 衍射图谱。从图 4 看出,4 种阳极氧化膜的 XRD 衍射图谱均显示多个尖锐的特征峰,并且各个特征峰位置基本相同。其中,两个较高强度的特征峰(2θ 分别为 38.4° 、 40.1°)和两个低强度衍射峰对应于 Ti 相,即基体的特征峰。其余四个低强度的特征峰则对应于锐钛矿晶型 TiO_2 相和金红石晶型 TiO_2 相,这是钛合金阳极氧化膜特有的物相^[10-12]。相比之下,锐钛矿晶型 TiO_2 相对应的特征峰强度相对较高,表明该物相在阳极氧化膜物相组成中所占比例高于金红石晶型 TiO_2 相。然而,在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的 XRD 衍射图谱均未显示水合二氧化钛、氢氧化钛、氢氧化锆、含氟钛氢氧化物、氢氧化钙和钛酸钙等在封闭过程中

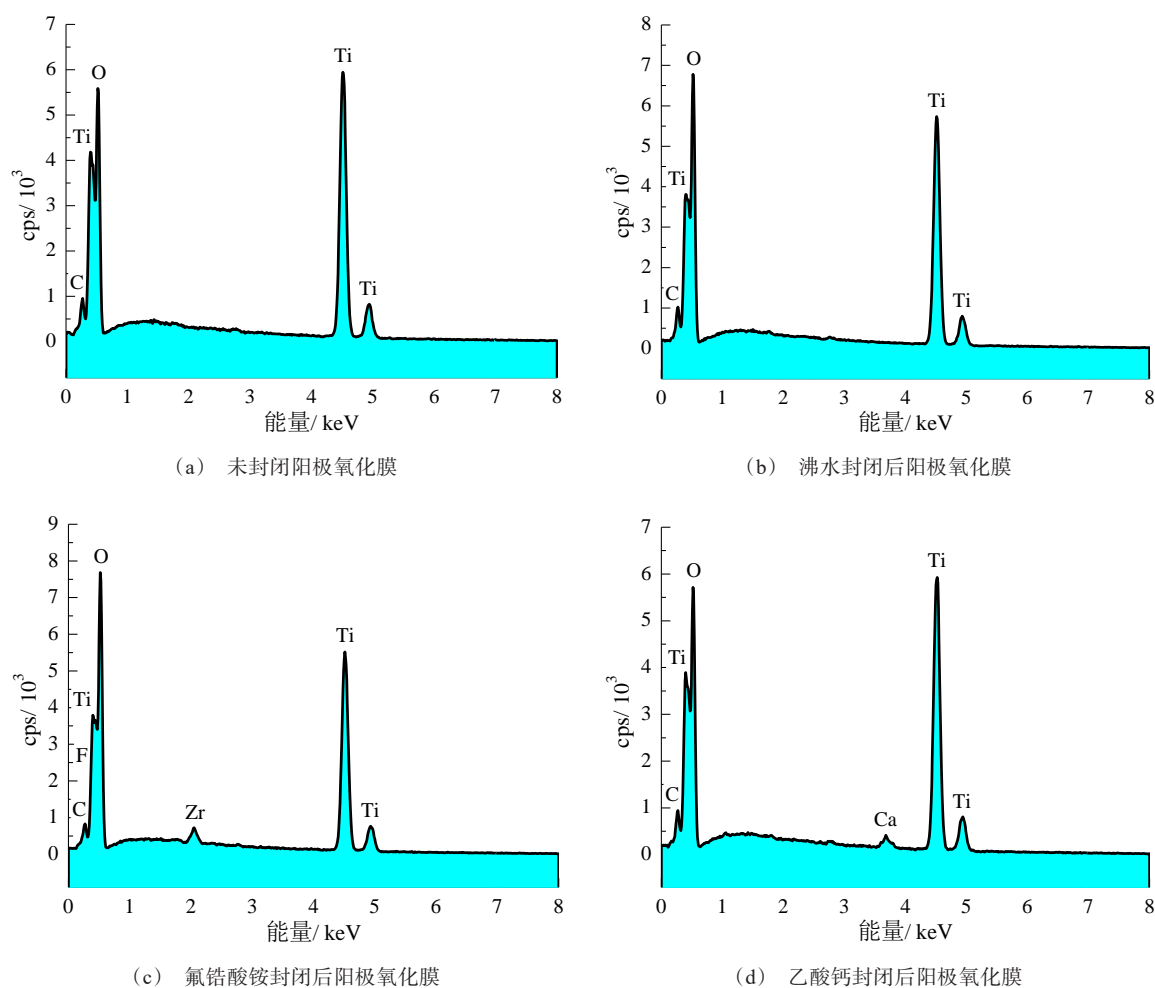


图2 未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的EDS谱

Fig.2 EDS spectra of unsealed and sealed anodic oxide films

表3 未封闭及封闭处理后阳极氧化膜中各元素的质量分数

Tab.3 Mass fraction of each element in unsealed and sealed anodic oxide films

试样	质量分数/wt. %					
	Ti	O	C	Zr	F	Ca
未封闭阳极氧化膜	69.25	23.14	7.61	—	—	—
沸水封闭后阳极氧化膜	66.39	27.07	6.54	—	—	—
氟锆酸铵封闭后阳极氧化膜	64.25	23.43	5.98	2.74	3.60	—
乙酸钙封闭后阳极氧化膜	65.38	24.85	5.64	—	—	4.13

生成的反应产物相关的特征峰,可能由于这些物相含量低于X射线衍射仪检测限值。根据XRD衍射图谱推断,封闭处理对阳极氧化膜的物相结构无显著性影响。

2.3 耐腐蚀性能分析

图5为Ti-6Al-4V钛合金、未封闭及封闭处理后

阳极氧化膜的极化曲线,表4为极化曲线解析拟合结果。从图5看出,与钛合金相比,未封闭阳极氧化膜以及在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的极化曲线阳极分支和阴极分支均朝腐蚀电位增大并且腐蚀电流密度降低的方向偏移,表明这4种阳极氧化膜均能增大腐蚀阻力,从而抑制腐蚀反应,提高钛合金在酸性氯化钠溶液中的耐腐蚀性能。

在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的腐蚀电位相比于未封闭阳极氧化膜依次增大约13 mV、25 mV、36 mV,腐蚀电流密度的降低幅度不同,这表明封闭处理能进一步提高阳极氧化膜的耐腐蚀性能。其原因是在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭过程中发生不同化学反应,

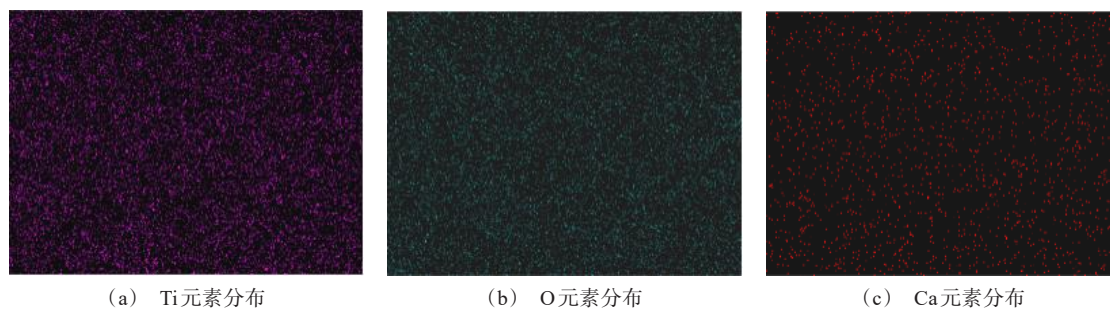


图 3 在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜表面元素分布情况

Fig.3 Distribution of elements on the surface of the anodic oxide film after sealing treatment in calcium acetate solution

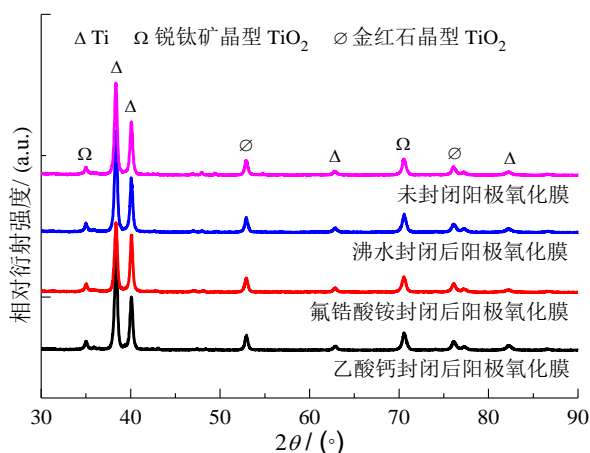


图 4 未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的 XRD 衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of unsealed and sealed anodic oxide films

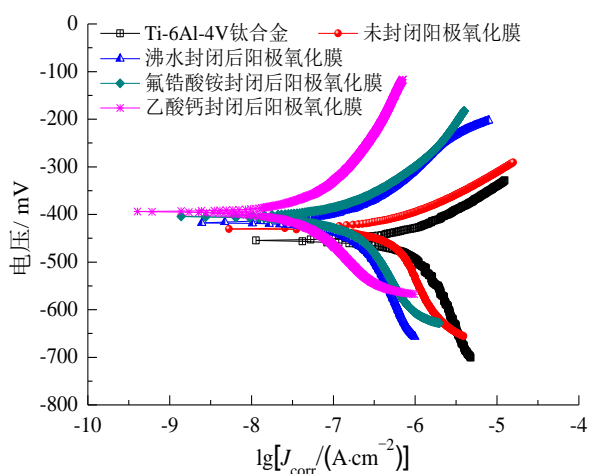


图 5 Ti-6Al-4V 钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Ti-6Al-4V titanium alloy, unsealed and sealed anodic oxide films

生成水合二氧化钛、氢氧化钛、氢氧化锆、含氟钛氢氧化物、氢氧化钙和钛酸钙等产物,它们由于体积膨胀或逐步沉积达到填充封闭阳极氧化膜中微孔的效果,从而有效堵截腐蚀介质向阳极氧化膜内部渗透,通过延长扩散路径使腐蚀反应阻力增大。因此,封闭处理后阳极氧化膜的腐蚀倾向减弱,在酸性氯化钠溶液中的腐蚀速度明显慢于未封闭阳极氧化膜。相比之下,在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜具有最正的腐蚀电位 -394.3 mV 和最低的腐蚀电流密度 $1.08\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$,较钛合金的腐蚀电流密度降低超过一个数量级,该阳极氧化膜在酸性氯化钠溶液中表现出更好的耐腐蚀性能。其原因是在乙酸钙溶液中封闭过程中生成水合二氧化钛、氢氧化钛、氢氧化钙和钛酸钙等多种产物达到协同封闭效果,赋予封闭处理后阳极氧化膜良好的表面致密性,更有效堵截腐蚀介质渗透和在局部区域汇聚。因此,在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜表现出更好的抗点蚀和抑制腐蚀过程发展的能力。

表 4 极化曲线解析拟合结果

Tab.4 Analysis and fitting results of polarization curves

试样	腐蚀电位/ mV	腐蚀电流密度/ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Ti-6Al-4V 钛合金	-454.8	1.46×10^{-6}
未封闭阳极氧化膜	-430.0	6.95×10^{-7}
沸水封闭后阳极氧化膜	-416.7	4.31×10^{-7}
氟锆酸铵封闭后阳极氧化膜	-404.9	2.24×10^{-7}
乙酸钙封闭后阳极氧化膜	-394.3	1.08×10^{-7}

图 6 为 Ti-6Al-4V 钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的阻抗谱。从图 6(a)看出,钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的 Nyquist 谱均呈现

容抗弧特征,并且容抗弧形状相似,但半径明显不同。研究表明,容抗弧半径与膜层的耐腐蚀性能呈正相关关系^[13-16]。未封闭阳极氧化膜以及在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的容抗弧半径逐渐变大,表明通过阳极氧化和封闭处理能明显提高钛合金在酸性氯化钠溶液中的耐腐蚀性能。在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的容抗弧半径均大于未封闭阳极氧化膜,证实了封闭处理能进一步提高阳极氧化膜在酸性氯化钠溶液中的耐腐蚀性能。

采用 $R_s[R_f-CPE_f(R_{ct}-CPE_{dl})]$ 等效电路解析拟合阻抗谱,结果见表5。该电路是溶液电阻(R_s)与膜层电阻(R_f)和常相位元件(CPE_f)以及电荷转移电阻(R_{ct})和常相位元件(CPE_{dl})的并联电路。其中, R_f-CPE_f 构成的电路用于描述阳极氧化膜的电化学特

性, $R_{ct}-CPE_{dl}$ 构成的电路则用于描述钛合金基体与酸性氯化钠溶液反应的电化学特性。通常选取膜层电阻和电荷转移电阻作为评价膜层耐腐蚀性能的参考指标,即膜层电阻越大,膜层堵截腐蚀介质渗透的能力越强,腐蚀速度越慢。电荷转移电阻越大,膜层表面发生腐蚀反应的难度越高,能更有效抑制腐蚀过程发展^[17-20]。

由表5可知,在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的膜层电阻和电荷转移电阻均最大,分别为 $955.4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $9.72\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,其次为在沸水、氟锆酸铵溶液中封闭处理后阳极氧化膜,钛合金的膜层电阻和电荷转移电阻均最低。因此,在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的耐腐蚀性能好于在沸水、氟锆酸铵溶液中封闭处理后阳极氧化膜。

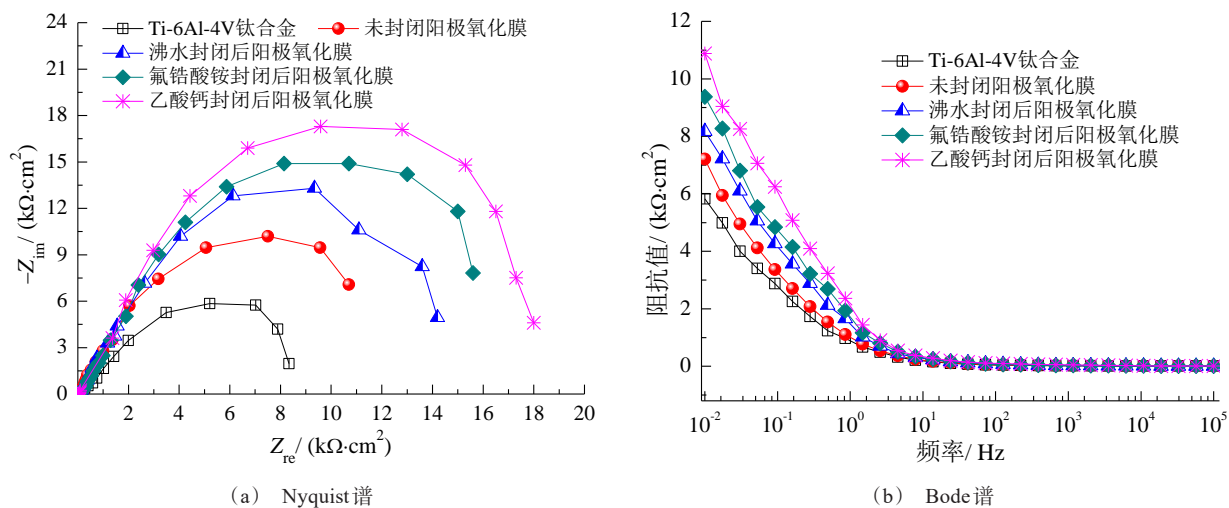


图6 Ti-6Al-4V 钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的阻抗谱

Fig.6 Impedance spectra of Ti-6Al-4V titanium alloy, unsealed and sealed anodic oxide films

表5 阻抗谱解析拟合结果

Tab.5 Analysis and fitting results of impedance spectra

试样	膜层电阻/ $(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	电荷转移电阻/ $(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Ti-6Al-4V 钛合金	304.5	4.50
未封闭阳极氧化膜	463.3	5.78
沸水封闭后阳极氧化膜	634.2	7.67
氟锆酸铵封闭后阳极氧化膜	814.9	8.42
乙酸钙封闭后阳极氧化膜	955.4	9.72

从图6(b)看出,钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的阻抗值均在低频区间($10^{-2}\sim 10^0\ \text{Hz}$)达到最高值,而在中频区间($10^0\sim 10^3\ \text{Hz}$)呈现明显降低

趋势,在高频区间($10^3\sim 10^5\ \text{Hz}$)逐渐趋于稳定。通常选取低频 $10^{-2}\ \text{Hz}$ 对应的阻抗值($|Z|_{0.01}\ \text{Hz}$)作为评价膜层耐腐蚀性能的参考指标,即 $|Z|_{0.01}\ \text{Hz}$ 数值越大,

膜层堵截腐蚀介质与基体接触的能力越强^[21-22]。未封闭阳极氧化膜以及在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的 $|Z|_{0.01}$ Hz依次增大,证实了封闭处理能进一步提高阳极氧化膜堵截腐蚀介质与钛合金基体接触的能力,从而对钛合金起到良好的防护作用。相比之下,在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜具有最高的 $|Z|_{0.01}$ Hz,其值达到 $10.88 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,因此阳极氧化膜对钛合金的防护作用更强。

图7为Ti-6Al-4V钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的腐蚀速率。

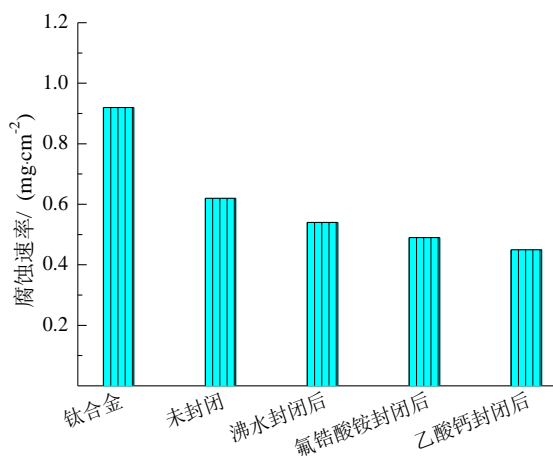


图7 Ti-6Al-4V钛合金、未封闭及封闭处理后阳极氧化膜的腐蚀速率

Fig.7 Corrosion rate of Ti-6Al-4V titanium alloy, unsealed and sealed anodic oxide films

从图7看出,钛合金的腐蚀速率最高,达到 0.92 mg/cm^2 。未封闭阳极氧化膜的腐蚀速率为 0.62 mg/cm^2 ,约为钛合金腐蚀速率的2/3。在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的腐蚀速率依次降低,进一步证实封闭处理使阳极氧化膜在酸性氯化钠溶液中的耐腐蚀性能提高。这是由于在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭过程中均会发生化学反应,生成不同产物,因体积会膨胀或逐步沉积在微孔中,达到填充封闭效果,减少了与腐蚀介质的接触面积并延长扩散通道,因此腐蚀速率降低。相比之下,在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的腐蚀速率最低,仅为 0.42 mg/cm^2 ,低于钛合金腐蚀速率的1/2,约为未封闭阳极氧化膜腐蚀速率的3/4。由于在乙酸钙溶液中封闭过程中生成了多种产物,从而达到协同封闭效果,封闭处理

后阳极氧化膜中孔洞很少,进一步减少了与腐蚀介质的接触面积,因此其腐蚀速率最低。

3 结论

(1)在Ti-6Al-4V钛合金表面制备出平整性较好的阳极氧化膜,密集分布着孔径约 $100 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 的微孔。在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜中微孔数量减少,化学成分发生变化,在酸性氯化钠溶液中的耐腐蚀性能进一步提高。由于在沸水、氟锆酸铵溶液、乙酸钙溶液中封闭过程中生成不同反应产物,因体积膨胀或逐步沉积在微孔中达到填充封闭效果,因此封闭处理后阳极氧化膜能更有效堵截腐蚀介质渗透,明显增大腐蚀反应阻力。

(2)封闭处理对阳极氧化膜的物相结构无显著性影响。在乙酸钙溶液中封闭过程中发生化学反应,生成水合二氧化钛、氢氧化钛、氢氧化钙和钛酸钙等多种产物,达到协同封闭效果,赋予封闭处理后阳极氧化膜良好的表面致密性,其腐蚀电流密度和腐蚀速率仅为 $1.08 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、 0.42 mg/cm^2 ,膜层电阻、电荷转移电阻、低频 10^{-2} Hz 对应的阻抗值分别达到 $955.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $9.72 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $10.88 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在乙酸钙溶液中封闭处理后阳极氧化膜的耐腐蚀性能好于在沸水、氟锆酸铵溶液中封闭处理后阳极氧化膜,对钛合金的防护作用更强。

参考文献

- [1] 王烨,陈晨,朱晓清,等.模拟体液中医用钛合金阳极氧化膜的摩擦行为[J].表面技术,2022,51(9):113-121.
- [2] 梁顺星,刘凯洋,尹丽霞,等.高强韧异质钛合金的研究进展[J].特种铸造及有色合金,2022,42(2):138-143.
- [3] 周琦,李想,崔席郡,等.掺杂白刚玉粉体的钛合金阳极氧化膜性能研究[J].沈阳理工大学学报,2023,42(1):49-54.
- [4] Izmir M, Ercan B. Anodization of titanium alloys for orthopedic applications[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2019, 13: 28-45.
- [5] Jaquez-Munoz J M, Gaona-Tiburcio C, Gaona-Tiburcio J, et al. Electrochemical corrosion of titanium and titanium alloys anodized in H_2SO_4 and H_3PO_4 solutions[J]. Coatings, 2022, 12(3): 325-335.
- [6] 徐晓梅,陈同彩,张玉清,等.氧化电压对钛合金彩色阳极氧化膜性能的影响[J].电镀与精饰,2022,44(6):1-6.

- [7] 刘磊. Ti-10V-2Fe-3Al 钛合金环保阳极氧化工艺, 封闭及耐磨机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [8] Liu J H, Wu L, Yu M, et al. Effects of sealing process on corrosion resistance and roughness of anodic films of titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18: 1795-1801.
- [9] 吴量. Ti-10V-2Fe-3Al 钛合金复合阳极氧化膜层性能增强机制及成膜、封闭机理研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2014.
- [10] 王建民, 汪景奇, 苏勇, 等. 电压和氟化钠浓度对钛合金阳极氧化膜性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(7): 35-38.
- [11] 严继康, 杨钢, 唐婉霞, 等. 阳极氧化电压对钛合金 TC4 阳极氧化 TiO_2 膜层表面的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(12): 895-903.
- [12] 龙东平, 薛建荣, 晏智鑫. 阳极氧化法制备 TiO_2 薄膜的力学性能与摩擦磨损性能[J]. 机械工程材料, 2015, 39(5): 67-72.
- [13] 李敏, 张胜健, 曹秋菊. 桐油覆膜 Ni-Co- SiO_2 纳米复合涂层的制备及防腐性能研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(1): 8-15.
- [14] Wu S, Zhao Y M, Zhang L, et al. Effect of C doping on structure and properties of TiAlCrN coatings by filter cathode vacuum arc deposition[J]. Vacuum, 2022, 201: 111093.
- [15] Wang D, Ma C, Liu J Y, et al. Corrosion resistance and anti-soiling performance of micro-arc oxidation/graphene oxide/stearic acid superhydrophobic composite coating on magnesium alloys[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30: 1128-1139.
- [16] 刘鹏, 杨吉春, 李安鑫, 等. Ce 含量对 X100 管线钢显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2023, 56(5): 106-114.
- [17] 夏星帆, 高飞, 赵匡, 等. 不同温度下 CO_2 对管线钢母材/焊缝腐蚀行为研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(2): 27-34.
- [18] 程建国, 刘震, 赵士光, 等. 17-4PH 不锈钢在不同浓度 HCl 环境中的电化学腐蚀行为[J]. 材料保护, 2021, 54(10): 29-37.
- [19] Zhang Y J, Shen X L. Facile fabrication of robust superhydrophobic coating for enhanced corrosion protection on AZ91 magnesium alloy by electroless Ni-B/GO plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 455(25): 129213.
- [20] 周清欢, 宓保森, 蔡锦钊, 等. 316L 不锈钢双极板磁控溅射不同厚度石墨涂层的耐蚀性和导电性[J]. 材料保护, 2022, 55(4): 1-6.
- [21] 周勇, 苏李惠子, 陈俊, 等. 镁合金表面硅烷化预处理对水性聚氨酯涂层附着力和早期防护性能的影响[J]. 材料保护, 2022, 55(3): 1-7.
- [22] 段体岗, 黄国胜, 马力, 等. 碳钢基自修复涂层的制备和耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 344-352.