

钛及钛合金化学转化膜处理

钛及钛合金具有许多优良的特性，密度小，它是重要的工业、国防、航空材料。然而钛及钛合金化学活性高，在空气中生成一层极薄的致密的氧化保护膜，表现出极强的抗蚀性。

表面光滑的钛对硝酸具有很好的稳定性，这是由于硝酸能快速在钛表面生成一层牢固的氧化膜，但是表面粗糙，特别是海绵钛或粉末钛，可与次、热稀硝酸发生反应，高于 70℃ 的浓硝酸也可与钛发生反应；常温下，钛不与王水反应。温度高时，钛可与王水反应生成 $TiCl_2$ 。

钛及钛合金表面防护有化学氧化和电化学氧化两种方法。钛及钛合金表面有一层天然的氧化膜，结构极致密，当在其表面涂有机涂层时，这层氧化膜会导致涂层与基体的结合力很差，因此常采用钛合金的化学氧化或磷化来达到提高结合力的目的。同时钛合金的磷化也常用于塑性加工。经电化学氧化的钛合金件其抗蚀性能将大幅度提高，可用于提高高温成形加工的润滑性。

第一节 钛及钛合金的化学氧化处理

钛及钛合金可在铬酸盐或氟化物等溶液中获得化学氧化膜。根据零件的材料、使用要求选择其氧化方法。

(一) 钛及钛合金化学氧化工艺规范(见表 9—5—1)

表 9—5—1 钛及钛合金化学氧化工艺规范

序号	溶液 配方	工 艺 条 件		
	成分	含量/ $g \cdot L^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$	时间/min
1	重铬酸钠 氟化钠	30 2	20	10
2	磷酸三钠 氟化钠 醋酸	45 30 65	15 ~ 30	5 ~ 15
3	磷酸三钠 氟化钾 氢氟酸(50%)	50 20 25mL/L	25	2 ~ 3

(二) 溶液的配制和调整

(1) 溶液的配制。在槽中注入总体积 1 / 3 的去离子水，分别加入计算量的化学药品，加热或室温下搅拌至完全溶解，然后稀至总体积搅匀，分析调试合格后投产。

(2) 溶液调整。溶液中氢氟酸、醋酸、铬酸盐等是主要消耗材料。氢氟酸和醋酸消耗较为明显。要根据化学分析的结果和溶液的氧化能力，适时补加药品。

(三) 溶液成分和工艺参数的影响

(1) 铬酸盐、磷酸盐。是形成膜的主要成分。含量过少，形成膜的速度慢，膜层薄；含量过高，导致成膜速度减慢。

(2) 氟化物。主要起表面活化作用，促进膜的生成。

(3) 醋酸。主要起调节酸度的作用。

(4) 温度。温度高反应速度快，容易生成疏松的氧化膜；温度低反应速度慢、膜薄。

(5) 时间。要根据溶液的氧化能力而定。当溶液的氧化能力强，氧化时间可以短些，反之要长些。

第二节 钛及钛合金的电化学氧化(阳极氧化) 处理

钛及钛合金可以在酸性或碱性溶液中，用电化学方法氧化，获得抗蚀性能极高的膜层。

阳极氧化膜也可用于高温成形加工，膜层具有良好的耐磨性。还可根据钛合金氧化工艺参数的调整，得到不同颜色的氧化膜外观，其化学稳定性也较好，有较高的装饰及实用价值。

(一) 钛及钛合金电化学氧化工艺规范(见表 9—5—2)

表 9—5—2 钛及钛合金阳极氧化工艺规范

类型	溶液配方	备 注				
	成分	含量 /g · L ⁻¹	处理时间 /min	电流密度 /A · dm ⁻²	温度/℃	膜层特性
酸性 溶液	硫酸(98%) 草酸	200 10	4 ~ 5	2	15 ~ 35	外观颜色随电压和温度的变化而变化(见表 9-5-3)
碱性 溶液	氢氧化钠 双氧水	200 40mL/L ~ 60mL/L	30 ~ 40	3 ~ 15	23 ~ 28	

(二) 溶液的配制

(1) 酸性溶液。在槽中放入总体积 1 / 3 的去离子水，然后将硫酸加入槽中。再将草酸溶解后加入槽中，稀至总体积搅匀即可试用。

(2) 碱性溶液的配制。先将氢氧化钠溶解后，待溶液冷却到室温后再将计算量的双氧水加入槽中。稀至总体积搅匀即可试用。

(三) 阳极氧化电压与颜色的关系

阳极氧化电压与颜色的关系见表 9—5—3。

表 9—5—3 阳极氧化电压与颜色的关系

电压 /V	5	7	10	15	17	20	25	30	40	50	55	60	65	70	85	90
颜色	灰黄	褐色	茶色	紫色	群青	深蓝	浅蓝	海蓝	灰蓝	黄色	红黄	玫瑰红	金黄	浅黄	粉绿	绿色

(四) 钛及钛合金着色

由钛及钛合金阳极氧化着黑色的工艺规范见表 9—5—4。阳极氧化的过程中，外观颜色的变化有一过程，通常的变化过程为：钛及钛合金金属本色-浅棕-深棕-褐色-深褐-浅黑-深黑。变色的时间为：开始通电的 2min~5min 形成的膜为浅棕色，经过 5min 后，膜层颜色变深，呈深棕或褐色。8min~10min 呈深褐色至浅黑色。12min~15min 呈黑色至深黑色。

(五) 钛及钛合金着黑色工艺规范(见表 9—5—4)

表 9—5—4 钛及钛合金着黑色工艺规范

溶 液 配 方		工 艺 条 件					阴极材料 S _阴 :S _阳
成分	含量/g · L ⁻¹	pH	温度 /℃	电流密度 /A · dm ⁻²	电压/V	时间 /min	
重铬酸钾 硫酸锰 硫酸铵	20 ~ 30 15 ~ 20 20 ~ 30	3.5 ~ 4.5 (用硼酸调整)	15 ~ 28	0.05 ~ 1.0	初始:3 终止:5	15 ~ 30	不锈钢: 3 ~ 5: 1