钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜的制备及性能研究

叶君[1]，杜楠[1]，王力强[2]，尹茂生[2]，周国华[2]，王帅星[1]

（1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室，南昌 330063；
2. 成都飞机工业(集团)公司，成都 610092）

摘 要：目的 研究一种钛合金化学转化工艺，增强钛合金表面防护能力及其与涂层的结合能力。**方法** 通过单因素实验确定TC1钛合金氟化物-磷酸盐转化工艺，采用SEM，EDS，XRD分析膜层的微观形貌及成分，同时测试转化膜的有关性能。**结果** 在Na_3PO_4 40 g/L，NaF 15 g/L，酸度调节剂A 25 mL/L，pH控制在4.4～4.6之间，温度30 ℃条件下，可在TC1钛合金表面获得均匀一致的灰色转化膜。转化膜由许多细小的球状晶粒组成，主要相成分为Na_3TiOF_5及Na_2TiF_6。转化膜的摩擦系数仅为0.3～0.5，明显低于TC1基体。转化膜与TB06-9底漆的干性附着力为0级，浸泡48 h后的湿态附着力仍可达1级，远远好于TC1基体。**结论** 氟化物-磷酸盐转化膜可以降低TC1钛合金的摩擦系数，提高其与有机涂层的附着力。

关键词： 钛合金；转化膜；摩擦系数；附着力
中图分类号： TG174.45 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2015)02-0038-05
DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.008

Preparation and Properties of Fluoride-Phosphate Conversion Coating Formed on Titanium Alloy

YE Jun[1], *DU Nan*[1], *WANG Li-qiang*[2], *YIN Mao-sheng*[2], *ZHOU Guo-hua*[2], *WANG Shuai-xing*[1]

(1. National Defense Key Disciplines Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. Chengdu Aircraft Industrial Group Co., Chengdu 610092, China)

ABSTRACT: Objective A chemical conversion technique was researched to enhance the protective ability of titanium alloy surface and the adhesion between titanium alloy and organic coating. **Methods** The preparation technique of fluoride-phosphate conversion coating formed on TC1 alloy was determined by the single-factor experiments. The microstructure and composition of conversion coating were analyzed by SEM, EDS and XRD. Besides, the related properties of the conversion coating were researched. **Results** A uniform, coherent and gray conversion coating could be obtained on the surface of TC1 alloy when Na_3PO_4, NaF, Acidity Regulator A, pH and temperature were 40 g/L, 15 g/L, 25 mL/L, 4.4～4.6 and 30 ℃, respectively. The microstructure of the coating showed many small spherical grains. The main phase components were Na_3TiOF_5 and Na_2TiF_6. The friction coefficient of the fluoride-phosphate conversion coating was only 0.3～0.5, which was significantly lower than that of TC1 alloy. The dry adhesion

收稿日期： 2014-10-14；**修订日期：** 2014-11-15
Received: 2014-10-14; **Revised**: 2014-11-15
作者简介： 叶君(1989—)，男，赣州人，硕士生，主要研究方向为有色金属表面改性。
Biography: YE Jun (1989—), Male, from Ganzhou, Master graduate student, Research focus: surface modification of non-ferrous metal.
通讯作者： 杜楠(1956—)，男，教授，主要研究方向为材料腐蚀监测及表面改性。
Corresponding author: DU Nan(1956—), Male, Professor, Research focus: material corrosion monitoring and surface modification.

level between conversion coating and TB06-9 organic coating was 0, and the wet adhesion level after 48 h immersion could still reach 1, both were far better than those of the TC1 alloy substrate. **Conclusion** Fluoride-phosphate conversion coating could reduce the friction coefficient TC1 titanium alloy, and improve the adhesion between TC1 alloy and organic coating.

KEY WORDS: titanium alloy; conversion coating; friction coefficient; adhesion

钛合金密度小,比强度高,耐蚀性好,被广泛用作飞机蒙皮[1—2]。一般情况下,钛合金表面的自然氧化膜很薄且极易损伤,不利于保护钛合金基体,也不利于与蒙皮涂料的结合,因此在使用前必须对钛合金进行适当的表面处理,以提高其防护性能和与涂层的结合性能。其中,化学转化膜技术因处理工艺简单、膜层性能良好而备受亲睐[3—4]。

钛合金化学转化多采用与铝合金类似的铬酸盐转化膜及磷化膜技术[5—8]。铬酸盐转化技术因槽液稳定、膜层耐蚀性好、结合力高而广泛应用,但随着环保意识的增强,铬酸盐转化技术正在逐步淘汰。磷化膜技术由于综合性能优良、经济效益好而继续广泛使用,并且伴随使用要求的变化,出现了三价铬-磷酸盐转化膜、氟化物-磷酸盐转化膜等技术[9—11]。此外,对铝合金有效的稀土金属盐转化、有机硅烷化工艺也可在钛合金表面有效成膜[12—14]。目前,氟化物-磷酸盐转化膜技术在钛合金的表面处理上使用越来越广,但有关钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜制备工艺及相关性能的报道甚少。本文研究钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜的制备工艺,并测试转化膜的相关性能,以期为钛合金的应用提供参考。

1　实验

实验中采用 TC1 钛合金,其主要组成(以质量分数计)为:Al 1.0% ~2.5%,Mn 0.7% ~2.0%,Fe 0.30%,Si 0.11%,Ti 余量。试样尺寸为 25 mm×20 mm×3 mm。

钛合金化学转化工艺流程为:试样准备(打磨)→除油(Oakite90 碱清洗剂,60 ~70 ℃,3 ~5 min)→热水清洗→冷水清洗→酸洗(HNO_3 200 mL/L, HF 40 mL/L,室温,2 ~3 min)→纯水清洗→化学转化→纯水清洗→冷风吹干→性能测试。

钛合金化学转化液主要成分为:Na_3PO_4,NaF,酸度调节剂 A。实验前确定了钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜的制备工艺。化学转化过程中,采用增量法测量膜质量的增加。

将化学转化后的试样,按规范喷涂 TB06-9 底漆,然后按照 GB/T 9286—1998,采用划格法测定转化膜与漆膜之间的干性附着力和湿性附着力。湿性附着力是将漆膜在纯水中浸泡 24 h 后,再划格进行评价。

室温下,利用 HT-1000 型摩擦磨损试验机测定化学转化膜的摩擦磨损性能。摩擦副为 ϕ5 mm 的 Si_3N_4 球(硬度为 65HRC),转速为 200 r/min,载荷为 2 N,摩擦时间为 10 min。摩擦系数由试验机自动记录,每秒采集一次。摩擦后,采用 KH-7700 型三维视频显微镜观察试样的磨损形貌。

采用 Nova Nano-SEM 450 场发射扫描电镜观察钛合金化学转化膜表面微观形貌;利用 INCA 250 型电子能谱仪分析转化膜表面的元素成分;通过 Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析膜层相结构。

2　结果与讨论

2.1　转化膜制备工艺对膜质量的影响

在钛合金化学转化工艺中,影响成膜的主要因素有 Na_3PO_4 浓度、NaF 浓度、pH 值、温度等,图 1 给出了这些因素与转化膜质量的关系。

由图 1a 可知,在氟化物-磷酸盐化学转化体系中,Na_3PO_4 作为成膜主盐,对化学转化膜的形成有一定影响。Na_3PO_4 含量过少,成膜速度慢,膜层薄,适当增加有助于膜层生长,但过高易导致膜层粗糙起粉。综合考虑成膜速度和膜层表面状况,Na_3PO_4 质量浓度为 40 g/L。

由图 1b 可知,在该转化体系中,NaF 作为成膜促进剂,显著影响钛合金的化学转化行为。起初,随着 NaF 质量浓度的提高,成膜速度明显加快;15 g/L 时,膜质量最大;继续增加 NaF 质量浓度,由于成膜速度较快,造成膜层疏松,成膜不均匀,使膜质量明显下降;当 NaF 质量浓度达到 25 g/L 时,疏松的膜层覆盖了整个表面,致使膜质量又略有增加,但此时膜层表面粗糙。综合考虑成膜速度和膜层性能,NaF 质量浓度最佳为 15 g/L。

由图 1c 可知,pH 值对钛合金化学转化至关重要。pH>5.0 或者 pH<4.0 时,钛合金表面均不能有效成膜;只有在 pH=4.3 ~4.8 范围内,化学转化过程才能顺利进行。分析表明,pH 值过低时,钛合金表面

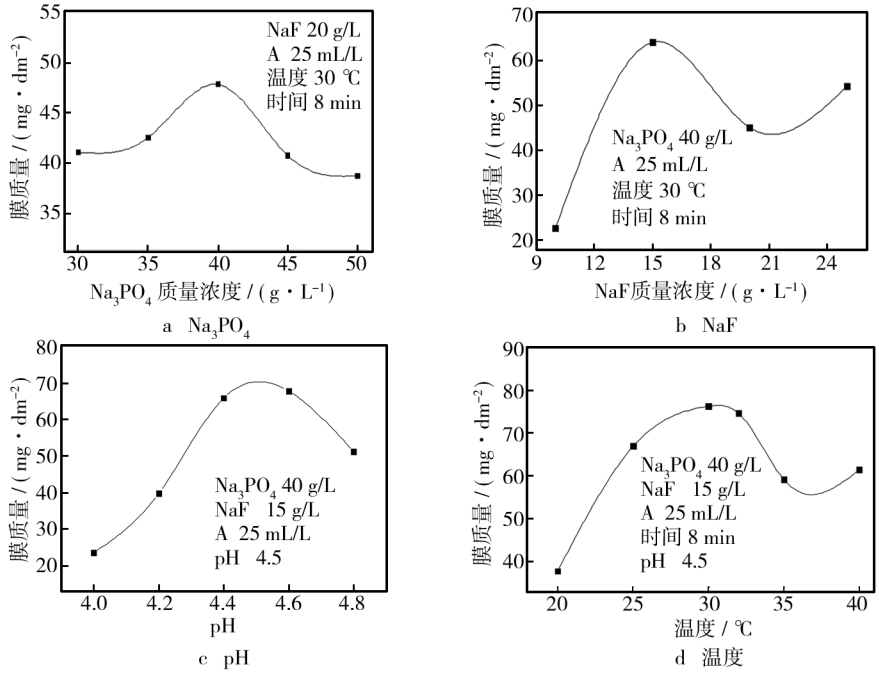


图 1 各因素对钛合金化学转化膜厚度的影响

Fig. 1 Effects of various factors on the thickness of conversion coating formed on TC1 alloy

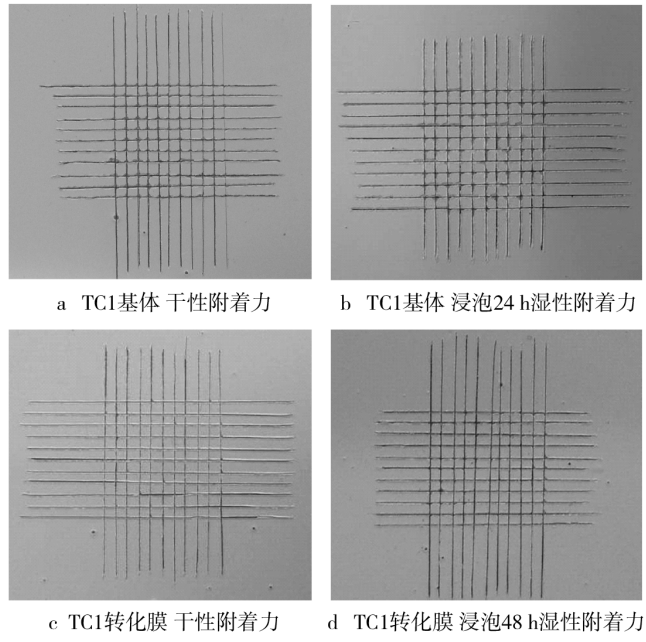
溶解会使阴极析氢过多而阻碍化学转化液与 Ti 基体的接触,使成膜困难,同时低 pH 值还会导致初期转化膜溶解,造成膜层粗糙;pH 值过高,阴极反应受阻,阳极溶解反应不易启动,形成的 Ti^{4+} 减少,膜层生长速率减慢。因此,在钛合金化学转化过程中,pH 值宜控制在 4.4 ~ 4.6 之间。

由图 1d 可知,在 20 ~ 30 ℃内,转化膜质量随温度线性增加;超过 32 ℃后,温度增加对成膜不利。分析表明,温度较低时,反应活性低,成膜速度较慢,表现为较难在钛合金表面形成完整、均匀的转化膜;温度升高,反应活性加大,成膜速度加快,膜厚增加;但温度过高,槽液溶解度增加,造成膜层溶解加快,使膜厚下降,且化学转化过程中会发生严重的析氢反应,导致膜层疏松、不连续,表现为 40 ~ 45 ℃时形成的转化膜表面粗糙、起粉。综合考虑,化学转化温度为 27 ~ 30 ℃。

综上可知,在 Na_3PO_4 40 g/L,NaF 15 g/L,酸度调节剂 A 25mL/L,pH 值为 4.4 ~ 4.6,温度 30 ℃的条件下,TC1 钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜成膜性能良好。

2.2 转化膜与涂层的附着力分析

图 2 为 TC1 钛合金及化学转化膜与 TB06-9 底漆之间附着力测试图。由图 2 可知,未经处理的 TC1 钛合金与 TB06-9 底漆的干性附着力为 1 级;浸泡 24 h 后,划格时漆膜有轻微剥落,湿性附着力降为 2 级。经氟化物-磷酸盐转化处理后,TC1 钛合金与 TB06-9 底漆的干性、湿性附着力均明显提高,干性划格时几



a TC1基体 干性附着力　b TC1基体 浸泡24 h湿性附着力

c TC1转化膜 干性附着力　d TC1转化膜 浸泡48 h湿性附着力

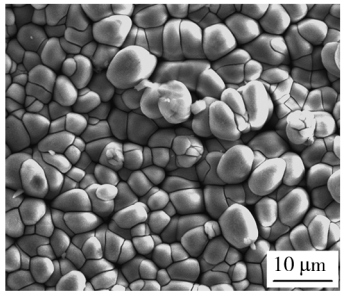
图 2 TC1 基体及化学转化膜与 TB06-9 底漆之间的附着力

Fig. 2 Adhesion between TC1 alloy (or fluoride-phosphate conversion coating) and TB06-9 organic coating: a) TC1 alloy, dry adhesion; b) TC1 alloy, wet adhesion 24 h; c) conversion coating, dry adhesion; d) conversion coating, wet adhesion 48 h

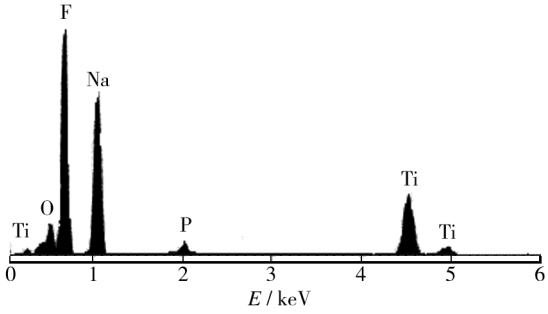
乎无涂层剥落,附着力为 0 级;浸泡 48 h 后,划格时边缘处有很轻微剥落,湿性附着力仍可评为 1 级。综合可知,氟化物-磷酸盐处理可以显著提高 TC1 钛合金与有机涂层的附着力,尤其是湿性附着力。

2.3　转化膜的微观结构及组成分析

图 3 为钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜的表面 SEM 照片和 EDS 图谱,图 4 为转化膜的 XRD 图谱。由图 3a 可知,转化膜由许多细小的球状晶粒组成,膜层结晶均匀,晶粒大小相近,同时晶粒之间存在微小间隙。此结构既能保证膜层具有良好的表面形态,又有助于提高化学转化膜与漆膜之间的附着力。



a　转化膜的表面SEM像



b　转化膜的表面EDS图谱

图 3　钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜形貌与组成分析

Fig. 3 Surface morphology (a) and chemical composition (b) of fluoride-phosphate conversion coating formed on the surface of TC1 alloy

由图 3b 可知,转化膜的主要化学组成(以质量分数计)为: Ti 17.00%, O 5.64%, F 54.12%, Na 22.11%, P 1.13%。分析认为,F 和 Na 元素可能在成膜过程中从转化液中引入膜层;Ti 与 O 元素的存在说明转化过程中,可能形成了钛氧化物。图 4 显示,除了基底 Ti 外,转化膜中存在大量的 Na_3TiOF_5 相和 Na_2TiF_6 相,而未出现钛氧化物特征峰。由此可以推测,基体中的 Ti 与成膜过程中析出的 O 反应生成钛氧化物,同时成膜液中的 Na,F 共同参与了成膜反应,从而形成了 Na_3TiOF_5 相及 Na_2TiF_6 相。

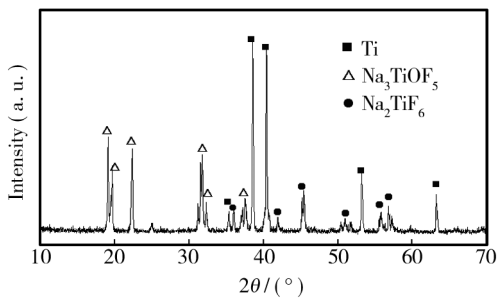
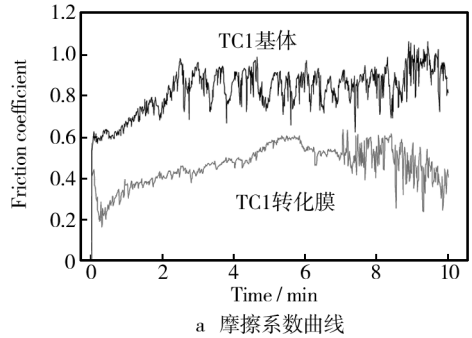


图 4　钛合金表面氟化物-磷酸盐转化膜的 XRD 谱

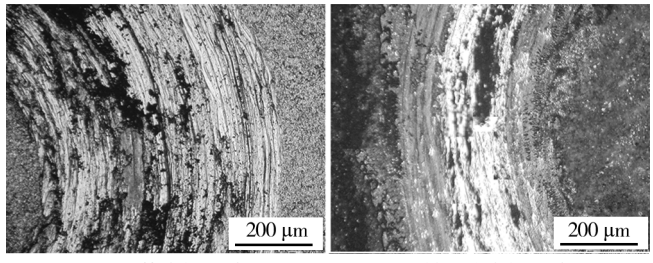
Fig. 4 XRD spectrum of fluoride-phosphate conversion coating formed on the surface of TC1 alloy

2.4　转化膜的摩擦行为

图 5a 为 TC1 基体及氟化物-磷酸盐转化膜与 Si_3N_4 球对磨时的摩擦系数曲线,图 5b,c 为相应的磨损形貌图。由图 5a 可知,TC1 基体的摩擦系数较大且不稳定,在 0.6 ~ 0.9 之间振荡;摩擦 10 min 后,基底表面布满了粘着磨损引起的剥落坑及由磨粒磨损造成的深浅不一的犁沟(如图 5b 所示)。经氟化物-磷酸盐转化处理后,TC1 钛合金的摩擦系数大幅降低至 0.3 ~ 0.5,但不同摩擦阶段,摩擦系数表现不同,初始摩擦系数相对稳定,后期摩擦系数又开始呈现剧烈振荡;对磨 10 min 后,TC1 转化膜表面仍然存在粘着



a　摩擦系数曲线



b　基体磨损形貌　　c　转化膜磨损形貌

图 5　TC1 钛合金及氟化物-磷酸盐转化膜的耐磨性分析(摩擦副 Si_3N_4)

Fig. 5 Wear resistance of TC1 alloy and fluoride-phosphate conversion coating against Si_3N_4 ball: a) friction coefficient curves, b) morphology of wear tracks of TC1 alloy, c) morphology of conversion coating

剥落坑和犁沟,但粘着效应和犁沟深度明显比 TC1 基体轻。分析表明,未处理的钛合金基体剪切抗力较低,且表面氧化膜的保护作用较差,在摩擦过程中,自然氧化膜极易剥落,同时表面的微凸体在剪切应力的作用下易于发生塑性变形并断裂形成磨削,从而造成粘着剥落和犁沟[15]。化学转化处理后,钛合金表面形成了一层完整均匀的转化膜,这有效增大了摩擦界面接触面积,减轻了载荷的作用强度;另外,转化膜在一定程度上可以提高材料的硬度和塑性抗力;因而在初始摩擦阶段,摩擦系数较低且相对稳定。但由于化学转化膜较薄,摩擦一段时间后,转化膜被逐渐破坏,此时 Si_3N_4 直接接触 TC1 基体,摩擦系数又开始呈现剧烈振荡。

3 结论

1) 在 Na_3PO_4 40 g/L,NaF 15 g/L,酸度调节剂 A 25 mL/L,pH 4.4 ~ 4.6,温度 30 ℃ 的条件下,可在 TC1 钛合金表面制备出均匀的灰色转化膜。

2) 氟化物-磷酸盐转化膜可以大幅提高 TC1 钛合金与有机涂层的附着力。转化膜与 TB06-9 底漆的干性附着力为 0 级,浸泡 48 h 后的湿态附着力仍可达 1 级,远远好于 TC1 钛合金。

3) SEM,EDS 及 XRD 分析表明,转化膜由许多细小的球状晶粒组成,主要相组成为 Na_3TiOF_5 及 Na_2TiF_6。

4) 氟化物-磷酸盐转化膜可以降低 TC1 钛合金的摩擦系数,改善其磨损行为。与 Si_3N_4 对磨时,转化膜的摩擦系数仅为 0.3 ~ 0.5,低于 TC1 基体的摩擦系数(0.6 ~ 0.9);摩擦后,表面粘着效应和犁沟深度也比 TC1 基体轻。

参考文献

[1] PETERS M,KUMPFERT J,WARD C H,LEYENS C. Titanium Alloys for Aerospace Applications[J]. Engineering Material,2003,5(6):419—427.

[2] 李重河,朱明,王宁. 钛合金在飞机上的应用[J]. 稀有金属,2009,33(1):84—91.
LI Chong-he,ZHU Ming,WANG Ning. Application of Titanium Alloy in Airplane[J]. Chinese Journal of Rare Metal,2009,33(1):84—91.

[3] 李鑫庆,陈迪勤. 化学转化膜技术与应用[M]. 武汉:机械工业出版社,2005.
LI Xin-qing,CHEN Di-qin. Chemical Conversion Technique and Application[M]. Wuhan:China Machine Press,2005.

[4] KULINICH S A,ARHTAR A S. Conversion Coating Treatments to Replace Chromating for Al Alloys:Recent Developments and Possible Future Directions[J]. Russian Journal of Non-ferrous Metals,2012,53(2):176—203.

[5] 朱永明,屠振密,李宁. 钛及钛合金环保型转化膜的应用和发展[J]. 电镀与环保,2010,30(3):1—3.
ZHU Yong-ming,TU Zhen-mi,LI Ning. Application and Development of Environment-friendly Conversion Coating on Titanium and Its Alloy [J]. Electroplating and Pollution Control,2010,30(3):1—3.

[6] HENKEL A. Non-chrome Conversion Coating[C]// 2004 Aerospace Coatings Removal and Coatings Forum,2004.

[7] LOWTHER S E,PARK C,CLAIR T L S. A Novel Surface Treatment for Titanium Alloys[R]. [s. l.]:NASA Langley Research Center,1999.

[8] MATSUSHIMA Y,TANAKA S,AOKI T. Process for Applying Conversion Coatings on Titanium:EP,19880202291[P]. 1989-04-19.

[9] United Technologies Corporation. Process for Forming a Halogen-free Trivalent Chromium Conversion Coating: EP, 2010001020[P]. 2010-12-22.

[10] NEUDER H,LIU CHHIU T. Chrome-free Single-step In-situ Phosphatizing Coatings on a Ti6Al4V Titanium Alloy [J]. Journal of Coatings Technology,2002,74:37—42.

[11] SAE. Conversion Coating of Titanium Alloys in Fluoride-phosphate Type[R]. [s. l.]:AMS 2486D,2004.

[12] 李红玲,刘清玲. 6061 铝合金表面无铬稀土镧转化膜性能的研究[J]. 表面技术,2013,42(3):42—45.
LI Hong-ling,LIU Qing-ling. Research on Performance of Chrome-free Rare Earth Lanthanum Conversion Coating on 6061 Aluminum Alloy Surface [J]. Surface Technology,2013,42(3):42—45.

[13] PALOMINO L E,PASZTI Z. Comparative Investigation of the Adhesion of Ce Convesion Layers and Silane Layers to AA 2024-T3 Substrate Through Mechanical and Electrochemical Test[J]. Materials Research,2007,10(4):399—406.

[14] 刘倞,胡吉明,张鉴清. 金属表面硅烷化防护处理及其研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(1):59—64.
LIU Liang,HU Ji-ming,ZHANG Jian-qing. Progress in Anti-corrosion Treatment of Metals by Silanization[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2006,26(1):59—64.

[15] 姚小飞,谢发勤,韩勇. 温度对 TC4 钛合金磨损性能和摩擦系数的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2012,41(8):1463—1466.
YAO Xiao-fei,XIE Fa-qin,HAN Yong. Effects of Temperature on Wear Properties and Friction Coefficient of TC4 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2012,41(8):1463—1466.