

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20620071150895

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钛及钛合金表面阳极氧化着色的研究

The study of Anodizing and Coloring on the Titanium and
Titanium Alloys

指导教师姓名: 王周成 教授

专业名称: 化 学 工 艺

论文提交日期: 2010 年 06 月

论文答辩时间: 2010 年 06 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 06 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

为了在钛材表面获得装饰性高，功能性强的涂层，本文采用阳极氧化法和微弧氧化法对钛材进行氧化着色处理。利用 XRD，SEM，EDS，RST 等手段对三种工艺下获得的涂层进行表征，综合分析了涂层的外观颜色、微观形貌、组织结构、化学组成，以及临界载荷。详细探讨了各工艺条件对着色氧化膜的影响规律，并优选出可获得质量满意的颜色层的工艺参数。

研究表明：

将电解抛光引入钛及钛合金彩色阳极氧化工艺中，不仅解决了传统工艺中氢氟酸的污染问题，还大大改善了着色表面形貌，提高了氧化膜的抗污性能。在电解抛光工序中，电压，阳极电流密度，电解时间，电解液成分等是影响电解抛光质量的主要因素；在阳极氧化工序中，电压、氧化时间、电解成分等对膜层的颜色和质量有影响，其中电压是决定膜层颜色的最主要因素，颜色随电压呈规律性变化。

在钛合金黑色阳极氧化工艺中，通过改进电解液配方，可解决传统工艺中六价铬的污染问题；电压、氧化时间、电解液成分（尤其是硫酸锰浓度），槽液温度等是影响膜层的颜色和质量主要因素；氧化后经适当地热处理，可大大改善氧化膜表面形貌，提高其质量。初步探讨黑色阳极氧化的形成机理，发现锰元素对氧化膜呈黑色贡献较大。

同一电解液中，微弧氧化膜的生长速度与组织结构主要由电源提供的能量决定，调节电压，电流密度，通电时间均可改变该能量，从而可影响涂层的微观组织结构和质量。

关键词：钛 钛合金 着色 阳极氧化

厦门大学博硕士

Abstract

In order to acquire coatings with well decoration and functionality, the colored coatings were prepared by anodic oxidation and Micro-arc oxidation (MAO) in this paper. The appearance, morphology, structure, chemical composition, and the critical load of the colored coatings were characterized by using XRD, SEM, EDS and RST technique. Effects of processing parameters on each colored oxidation film were examined in detail. And the appropriate parameters were obtained.

The results show that the introduction of electropolishing into the anodizing process of Ti, not only improved the traditional process in hydrofluoric acid pollution, has greatly enhanced the surface morphology of the colored coatings, and improved anti-fouling properties of oxide film. In the electropolishing process, the voltage, anode current density, electrolysis time, electrolyte composition, etc. are the main factors that affect the quality of electropolishing. In the anodic oxidation process, the color of the anodic oxide films is influenced by voltage, which is the most important factor, in addition to operation time and electrolyte composition.

In the black anodized process, by improving the electrolyte, solve the problem of the traditional process in Cr^{6+} pollution. Voltage, operation time, the electrolyte components (especially MnSO_4 concentration), bath temperature, are the main factors that affect the color and quality of the anodic oxide film. After appropriate heat treatment, the surface morphology of oxide film can greatly improve. In addition, discussed the formation mechanism of black anodized, found that the appearance of blackness may be due to Mn.

In the same electrolyte, the growth rate and microstructure of the micro-arc oxidation coatings are mainly dependent on energy from the power. Adjusting the voltage, current density, operation time, which can change the energy, can affect microstructure and quality of the coatings.

Keywords: Titanium; Titanium Alloys; Anodizing; Coloring

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 钛及钛合金简介	1
1.1.1 钛及钛合金的基本性质.....	2
1.1.2 钛及钛合金应用.....	4
1.2 钛及钛合金表面处理技术.....	7
1.2.1 钛及钛合金表面处理的目的是意义.....	8
1.2.2 钛及钛合金表面处理技术及其特点.....	9
1.3 钛及钛合金表面氧化着色.....	14
1.3.1 气氛加热氧化法.....	14
1.3.2 化学氧化法.....	15
1.3.3 阳极氧化法.....	15
1.3.4 氧化膜发色机理.....	16
1.4 钛及钛合金表面阳极氧化着色.....	17
1.4.1 彩色阳极氧化.....	17
1.4.2 黑色阳极氧化.....	19
1.4.3 微弧氧化.....	20
1.5 选题目的及研究内容.....	21
1.5.1 选题目的.....	21
1.5.2 研究内容.....	22
参 考 文 献	24
第二章 实验材料、方法与仪器	24
2.1 实验主要试剂与实验基材.....	29
2.1.1 实验主要试剂.....	29

2.1.2 实验基材.....	29
2.2 钛及钛合金表面阳极氧化着色方法.....	30
2.2.1 阳极氧化法制备彩色氧化膜.....	31
2.2.2 阳极氧化法制备黑色氧化膜.....	31
2.2.3 微弧氧化法制备灰黑色氧化膜.....	32
2.3 氧化膜性能表征.....	32
2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM)	32
2.3.2 X 射线粉末衍射 (XRD)	32
2.3.3 能量色散谱仪 (EDS)	33
2.3.4 划痕测试 (RST)	33
参 考 文 献	34
第三章 钛及钛合金表面彩色阳极氧化研究.....	35
3.1 引言.....	35
3.2 实验方法.....	35
3.2.1 彩色氧化膜制备过程.....	35
3.2.2 氧化膜性能表征.....	36
3.3 实验结果与讨论.....	36
3.3.1 优化电解抛光的工艺条件.....	36
3.3.2 优化阳极氧化的工艺条件.....	39
3.3.3 氧化膜的表征.....	41
3.3.4 本工艺较传统工艺的讨论.....	43
3.4 本章小结.....	45
参 考 文 献	47
第四章 钛合金表面黑色阳极氧化研究.....	49
4.1 引言.....	49
4.2 实验方法.....	49
4.2.1 黑色氧化膜制备过程.....	49
4.2.2 氧化膜性能表征.....	50
4.3 实验结果与讨论.....	50

4.3.1 电解液配方的确定.....	50
4.3.2 工作电压对黑色氧化膜的影响.....	51
4.3.3 氧化时间对黑色氧化膜的影响.....	54
4.3.4 槽液温度对黑色氧化膜的影响.....	56
4.3.5 电流密度对黑色氧化膜的影响.....	57
4.3.6 优化工艺条件.....	58
4.3.7 热处理对黑色氧化膜的影响.....	59
4.3.8 初步探讨黑色阳极氧化的机理.....	61
4.4 本章小结.....	62
参 考 文 献	63
第五章 微弧氧化法制备灰黑色钛氧膜的研究.....	65
5.1 引言.....	65
5.2 实验方法.....	65
5.2.1 灰黑色钛氧膜的制备过程.....	65
5.2.2 氧化膜性能表征.....	65
5.3 实验结果与讨论.....	66
5.3.1 电解液的选择与确定.....	66
5.3.2 工作电压对微弧氧化膜的影响.....	66
5.3.3 电流密度对微弧氧化膜的影响.....	72
5.3.4 氧化时间对微弧氧化膜的影响.....	75
5.3.5 优化微弧氧化膜工艺条件.....	79
5.4 本章小结.....	80
参 考 文 献	81
第六章 本文主要结论与研究展望	83
6.1 本文主要结论.....	83
6.2 拟进一步开展的研究.....	84
在读期间发表论文情况	87
致 谢.....	89

Table of Contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief Introduction to Titanium and Titanium Alloys	1
1.1.1 Basic properties of Titanium and Titanium Alloys	2
1.1.2 Application of Titanium and Titanium Alloys	4
1.2 Surface treatment Technology of Titanium and Titanium Alloys	7
1.2.1 Purpose and meaning of Surface treatment on Ti	8
1.2.2 Properties of Surface treatment Technology on Ti.....	9
1.3 Oxidation and Coloring on Titanium and Titanium Alloys	14
1.3.1 Heating Oxidation.....	14
1.3.2 Chemical Oxidation	15
1.3.3 Anodic Oxidation.....	15
1.3.4 The principle of Coloring of the anodic film	16
1.3 Anodizing and Coloring on Titanium and Titanium Alloys	14
1.4.1 Anodizing and Coloring.....	17
1.4.2 Black Anodic Oxidation.....	19
1.4.3 Micro-Arc Oxidation	20
1.5 Objectives and Contents of the Dissertation	21
1.5.1 Objectives of the Dissertation.....	21
1.5.2 Contents of the Dissertation.....	22
Reference	24
Chapter 2 Material, Instrument and Method Used in Experiment	24
2.1 Experimental Reagents and Substrate	29
2.2.1 Reagents.....	29

2.2.2 Substrate.....	29
2.2 Anodizing and Coloring on Titanium and Titanium Alloys	30
2.2.1 Preparation of Colorful Coatings on Ti by Anodizing	31
2.2.2 Preparation of Colorful Coatings on Ti by Anodizing.....	31
2.2.3 Preparation of Colorful Coatings on Ti by Anodizing.....	32
2.3 Characterization of Properties of The Oxide coatings.....	32
2.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)	32
2.3.2 X-ray Diffraction (XRD)	32
2.3.3 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)	33
2.3.4 Revetest Scratch Test (RST)	33
Reference.....	34
Chapter 3 Study of Anodizing and Coloring on the surface of Ti...35	
3.1 Introduction	35
3.2 Experimental Methods.....	35
3.2.1 Preparation Process of The Colorful Oxide films.....	35
3.2.2 Characterization of Properties of The Colorful Oxide films.....	36
3.3 Results and Discussion	36
3.3.1 Optimization the Condition of Electropolishing.....	36
3.3.2 Optimization the Condition of Anodizing.....	39
3.3.3 Characterization of Properties of The Oxide films	41
3.3.4 Discussion of Comparing with Traditional Technology	43
2.4 Summary	45
Reference	45
Chapter 4 Study of Black Anodic Oxidation on the surface of Ti...49	
4.1 Introduction	49
4.2 Experimental Methods.....	49
4.2.1 Preparation Process of The Black Oxide coatings.....	49
4.2.2 Characterization of Properties of The Black Oxide coatings.....	50
4.3 Results and Discussion	50

4.3.1 Optimization the Electrolyte	50
4.3.2 The Effects of Voltage On The Black Oxide Coatings	51
4.3.3 The Effects of Electrolysis Time On The Black Oxide Coatings	54
4.3.4 The Effects of Bath Temperature On The Black Oxide Coatings.....	56
4.3.5 The Effects of Current Density On The Black Oxide Coatings.....	57
4.3.6 Optimization the Conditon of Black Anodic Oxidation	58
4.3.7 Influence of Heating Treatment In Black Anodizing.....	59
4.3.8 Discussion of The Formation Mechanism of Black Anodizing.....	61
4.4 Summary	62
Reference.....	63
Chapter 5 Study of Micro-Arc Oxidation on the surface of Ti.....	65
5.1 Introduction	65
5.2 Experimental Methods.....	65
5.2.1 Preparation Process of The MAO coatings.....	65
5.2.2 Characterization of Properties of The MAO coatings	65
5.3 Results and Discussion	66
5.3.1 Optimization the Electrolyte	66
5.3.2 The Effects of Voltage On The MAO Coatings	66
5.3.3 The Effects of Current Density On The MAO Coatings.....	72
5.3.4 The Effects of Electrolysis Time On The MAO Coatings	75
5.3.5 Optimization the Conditon of MAO	79
5.4 Summary	80
Reference.....	81
Chapter 6 Conclusions and Future Work.....	83
6.1 Conclusions	83
6.2 Future Work.....	84
Publications	87
Acknowledgements	89

第一章 绪论

1.1 钛及钛合金简介

1791年英国牧师W·格雷戈尔(Gregor)在黑磁铁矿中首先发现了钛元素;1795年德国化学家M·H·克拉普鲁特(Klaproth)在研究金红石时也发现了该元素,并以希腊神Titans(Titans是希腊之神乌拉斯诺田[Uranus]和Gaea大地之子,太阳神,又称巨人)命名之。1910年美国科学家M·A·亨特(Hunter)首次用钠还原 $TiCl_4$ 制取了纯钛。1940年卢森堡科学家W·J·克劳尔(Krall)用镁还原 $TiCl_4$ 成功地制取了海绵钛,在用水冷铜坩埚和氩气中电弧熔炼,获得了具有可锻性的金属纯钛。从此克劳尔法便奠定了钛工业生产的基础。其后,克劳尔将该技术转让给美国,以美国矿山局为主成功地实现了工业化^[1-2]。

虽然钛较早被发现,但是第二次世界大战以后,钛才登上了世界工业舞台,是金属材料王国中的一颗新星。随着技术的进步,到20世纪40年代末,钛及钛合金已发展成为一类新型的功能材料和重要的生物材料;成为一种尖端科学技术材料,并具有强大的生命力。其主要特点是比强度高、耐腐蚀、良好的低温性能,并具有某些特殊的物理、化学、生物学特性和技术功能(超导、超弹、储氢、高阻尼、形状记忆),因此,在航天航空、化工、石油、冶金、电力、舰船、轻纺及医疗器械等工业上获得日益广泛的应用。从工业价值、资源寿命和发展前景看,它是继铁、铝之后,被誉为正在崛起的“第三金属”。五十年代以“空中金属”著称,六十年代又以“陆用金属”著称,七十年代更以“海洋金属”而崛起。世界各国的经济发展表明,先进的钛工业是综合国力的重要标志。从钛的使用意义上看,一个国家使用钛的多少,标志着国家的科技水平、军事实力和经济实力的强弱。因此大力发展钛工业对巩固国防和国民经济建设具有极其重大的战略意义。

从上世纪五十年代开始,世界上就有许多国家和研究机构致力于钛及钛合金的研究,到目前为止,已研制出的钛合金有数百种,最著名的合金有20~30种,可以分为 α 、 β 、 $\alpha+\beta$ 型合金及钛铝金属间化合物四类,最常用的有Ti-6Al-4V、

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩