

TA2 钛合金板的阳极氧化工艺

孙书英¹, 吴政道², 郭雪梅², 邓超¹

(1. 西部钛业有限责任公司, 西安 710016;
2. 汉达精密电子科技有限责任公司, 昆山 215300)

摘要: 研究 TA2 钛合金板的阳极氧化处理工艺, 并提出一种以阳极氧化法为基础, 结合网版印刷和蚀刻技术, 在钛及其合金表面制备复杂颜色组合图案的工艺。结果表明: 随着电解电压的升高, 氧化钛膜的厚度增加, 表面呈现出不同的颜色。

关键词: 钛合金; 阳极氧化; 着色; 图案

中图分类号: TG 177 文献标志码: A

Anodization technique of TA2 titanium alloy plate

SUN Shu-ying¹, WU Zheng-dao², GUO Xue-mei², DENG Chao¹

(1. Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710016, China;
2. Mitac Precicion Technology Co., Ltd., Kunshan 215300, China)

Abstract: The anodization of TA2 was studied. Based on anodizing, printing and etching, process was proposed to prepare complex colors on Ti and Ti alloys. The results show that with the increase of the voltage, the thickness of oxide layer increases, which results in different colors on the surface.

Key words: titanium alloy; anodization; color; pattern

钛及钛合金的突出特性是密度小、比强度高。但是, 钛及钛合金对氢、热盐应力腐蚀比较敏感, 与其他材料搭配使用时易产生电位腐蚀^[1]。近 30 年来, 很多国家都加强了对钛合金表面处理技术的研究。在各种表面处理技术中, 阳极氧化处理由于工艺简单、制备出的氧化膜耐磨性好、抗接触腐蚀和防氢脆性强^[2-4], 在工业生产中应用较多。同时, 阳极氧化处理后, 钛合金表面生成透明的氧化膜, 通过控制电解条件可以控制膜的厚度, 由于光的干涉作用, 从而可以呈现出各种绚丽夺目的色彩^[5-6]。而且, 阳极氧化工艺和印刷、蚀刻工艺相配合, 有可能在同一个钛表面制备出各种颜色图案的组合, 在装饰用品和 3C 行业具有广阔的应用前景。

本文作者以阳极氧化法为基础, 结合网版印刷和蚀刻技术, 研究了在 TA2 钛合金板表面制备复杂颜色

组合图案的工艺。

1 实验

1.1 工艺流程

TA2 钛合金板表面的阳极氧化着色工艺流程如下: 石油醚中超声波清洗→5%HF(体积分数, 下同)水溶液酸洗(I)→水洗→1%HF+10%H₂O₂+3%HNO₃水溶液酸洗(II)→水洗→阳极氧化→水洗→后处理→烘干。

该工艺是在大量前期实验结果的基础上设计出的。其中, 石油醚中超声波清洗是为了去除材料表面的油脂; 酸洗(I)是为了降低表面粗糙度, 控制酸洗时间可以获得良好的精处理表面; 酸洗(II)是为了增加钛材的表面活性, 促进阳极氧化反应进行。酸洗时要对

酸洗液进行搅拌, 保证反应均匀进行。后处理可以显著提高氧化膜的表面抗污性、颜色稳定性和耐磨性, 关于后处理的工艺在此不再详述。

1.2 阳极氧化工艺

阳极氧化实验装置示意图见图 1。

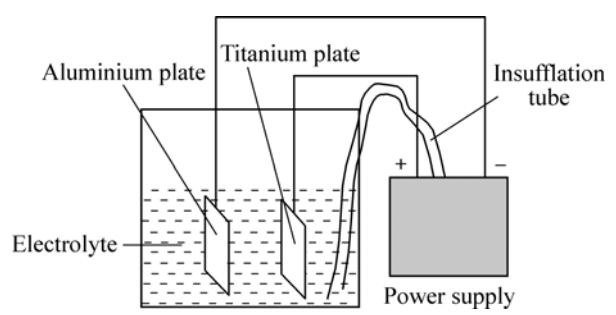


图 1 阳极氧化实验装置示意图
Fig.1 Schematic of anodizing equipment

实验采用铝板做阴极, 以钛合金板为阳极, 阴极面积与阳极试样的面积相同。通过电压控制电流密度, 电压为 10~45 V, 随着通电时间延长, 表面颜色发生变化, 当超过一定时间后, 由于钝化作用, 氧化膜厚度基本保持不变, 颜色基本稳定, 阳极氧化处理时间设定为 10 min。电解液为 1%磷酸+2.5%硫酸水溶液, 为了提高试样表面颜色均匀度, 必须向电解液中通入气体充分搅拌, 使电解液混合均匀。

2 结果与分析

2.1 阳极氧化电压对 TA2 钛合金板表面颜色的影响
TA2 钛合金板在不同电压下经过 10 min 的阳极氧

化处理后, 表面呈现出了不同的色彩, 形成的典型颜色见表 1。

表 1 阳极氧化电压对 TA2 钛合金板表面颜色的影响

Table 1 Effect of voltage on the color of TA2				
Voltage/V	10	15	25	45
Color	Yellow	Purple	Blue	Golden yellow

钛及钛合金表面氧化后生成一层透明、绝缘的氧化膜, 根据光的干涉原理, 膜上表面的一次反射光波与膜下表面的二次反射光波相交, 进而形成光的干涉色, 不同厚度的氧化膜将得到不同颜色的干涉光。阳极氧化过程中, 当电解液的成分、浓度在一定范围内变化时, 只会改变氧化膜孔径, 对稳定后的膜厚度影响极小^[7], 颜色基本不变。影响膜厚的最主要因素是电流密度^[8-9], 实际应用通常通过调节电压来控制。随电压上升, 稳定后的膜厚度呈线性增加, 由于对光的干涉作用差异, 表面呈现出不同的色彩。

同时还发现, 在低电压下处理后的表面在高电压下继续处理时不稳定, 颜色还会继续变化, 而在高电压下处理后的表面在低电压下继续处理时保持稳定, 颜色基本不变。这一结果为在同一个试样表面制备复杂的多种颜色组合的图案提供了一种思路。

2.2 复杂颜色组合图案的制备

基于以上研究结果, 结合网版印刷和蚀刻工艺, 在 TA2 板表面制备多种颜色组合的复杂图案的工艺流程见图 2, 该工艺可以简单概括为高压—低压制备法:

步骤 1 在 45 V 电压下进行阳极氧化处理 10 min, 得到金黄色矩形区域。

步骤 2: 使用耐蚀刻油墨印刷, 留下圆形区域未被油墨覆盖, 接着使用 1%HF 水溶液腐蚀圆形区域的

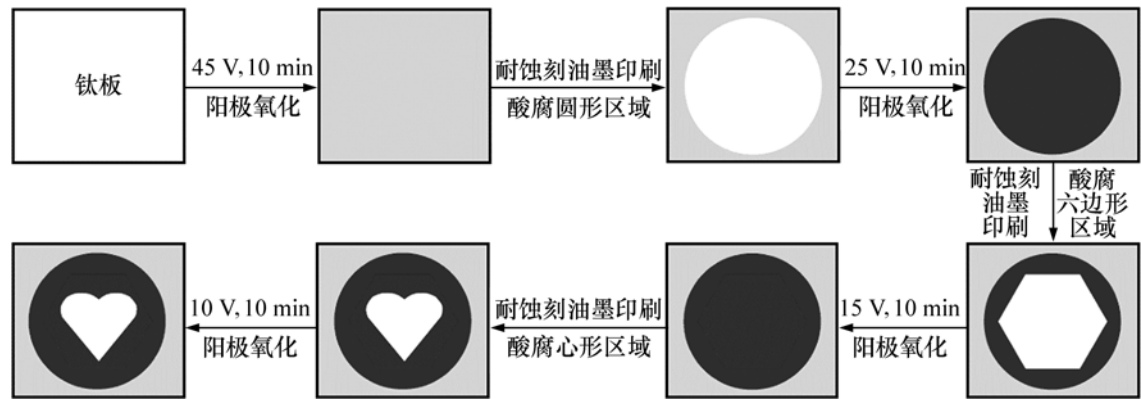


图 2 多种颜色组合的复杂图案制备示意图
Fig.2 Schematic diagram of preparation of patterns with different colors

氧化膜, 去除该区域内的金黄色。

步骤 3: 在 25 V 电压下进行阳极氧化处理 10 min, 得到蓝色圆形区域镶嵌在金黄色矩形区域内的双色组合图案。

步骤 4: 重复以上步骤, 逐步减小电压, 最终便可得到多种颜色组合的复杂图案。

在本工艺中, 着色是实验中的难点与重点。着色完成后, 配合网版印刷和蚀刻工艺, 图案制备工艺很容易完成。

该工艺不受钛制品形状、图案形状限制, 适合于在笔记本计算机、手机、相机等 3C 行业中钛及钛合金的各种外观件上制备彩色图案。

3 结论

1) 根据钛及钛合金的阳极氧化着色特点, 结合网版印刷和蚀刻工艺, 按照电压由高到低的顺序对 TA2 钛合金板依次进行阳极氧化处理, 制备出复杂颜色组合的图案。该工艺操作简单, 成本低, 图案效果好, 在装饰业和 3C 行业具有广阔的应用前景。

2) 在低电压范围内, 在实验室规模下研究了这一工艺的可行性和可操作性。在实际生产中, 可以在铝合金阳极氧化产线上进行钛及其钛合金的阳极氧化着色处理, 从而节约成本。

REFERENCES

- [1] 朱彦海, 刘风雷. 钛合金阳极氧化膜厚度检测方法探讨[J]. 航空制造技术, 2005(6): 104–106.
ZHU Yan-hai, LIU Feng-lei. Inquire into testing method of titanium alloy anodic oxidation film thickness[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2005(6): 104–106.
- [2] 刘天国, 张海金. 钛及钛合金阳极氧化[J]. 航空精密制造技

术, 2004, 40(4): 17–18.

LIU Tian-guo, Zhang Hai-jin. Oxygenation of titanium and titanium alloy on the anode[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2004, 40(4): 17–18.

- [3] 武朋飞, 李谋成, 沈嘉年, 肖美群, 刘东. 阳极氧化法制备光电化学防腐蚀二氧化钛薄膜[J]. 电化学, 2004, 10(3): 353–358.

WU Pen-fei, LI Mou-cheng, SHEN Jia-nian, XIAO Mei-qun, LIU Dong. Preparation of photo-electrochemical anticorrosion TiO₂ films by anodization method[J]. Electrochemistry, 2004, 10(3): 353–358.

- [4] da FONSECA C, TRAVERSE A, TADJEDDINE A, BELO M C. A characterization of titanium anodic oxides by X-ray absorption spectroscopy and grazing X-ray diffraction[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 388(1/2): 115–122.

- [5] 张果金, 刘文来, 魏天际, 何平. 钛合金阳极氧化膜的生长规律[J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(5): 86–89.

ZHANG Guo-jin, LIU Wen-lai, WEI Tian-ji, HE Ping. Growth behaviour of anodic oxide film on titanium alloy[J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 2000, 22(5): 86–89.

- [6] 张永德. 钛的着色工艺原理及其应用[J]. 表面技术, 2001, 30(2): 33–34, 43.

ZHANG Yong-de. Coloring principle and application of titanium[J]. Surface Technology, 2001, 30(2): 33–34, 43.

- [7] OH H J, LEE J H, JEONG Y, KIM Y J, CHI C S. Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 198(1/3): 247–252.

- [8] YANG B C, UCHIDA M, KIM H M, ZHANG X D, KOKUBO T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment[J]. Biomaterials, 2004, 25(6): 1003–1010.

- [9] 戴正宏, 王玉林, 何宝明. 钛阳极氧化膜的着色研究[J]. 材料保护, 2004, 37(3): 25–27.

DAI Zheng-hong, WANG Yu-lin, HE Bao-ming. Study on coloring of anodic oxide film on titanium alloy[J]. Journal of Materials Protection, 2004, 37(3): 25–27.

(编辑 赵俊)