

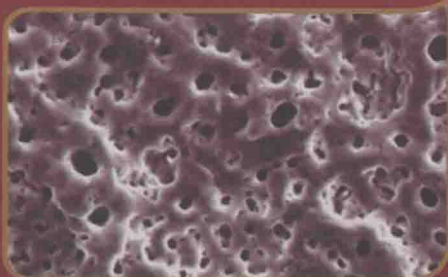


Application and Technology on Surface
Treatment of Titanium and Titanium Alloys

钛及钛合金

表面处理技术和应用

屠振密 李宁 朱永明 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

钛及钛合金表面处理 技术和应用

Application and Technology on Surface
Treatment of Titanium and Titanium Alloys

屠振密 李宁 朱永明 编著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

钛及钛合金表面处理技术和应用/屠振密, 李宁, 朱永明
编著. —北京: 国防工业出版社, 2010. 11

ISBN 978-7-118-06969-3

I. ①钛... II. ①屠... ②李... ③朱... III. ①钛-
金属表面处理②钛合金-金属表面处理 IV. ①TG175.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 172074 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 850 × 1168 1/32 印张 12½ 字数 316 千字

2010 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 46.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

此书同时获得

总装备部国防科技图书出版基金资助

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评

审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第六届评审委员会组成人员

主任委员	王 峰			
副主任委员	宋家树	蔡 镛	程洪彬	
秘 书 长	程洪彬			
副 秘 书 长	邢海鹰	贺 明		
委 员	于景元	才鸿年	马伟明	王小谟
(按姓氏笔画排序)	甘茂治	甘晓华	卢秉恒	邬江兴
	刘世参	芮筱亭	李言荣	李德仁
	李德毅	杨 伟	肖志力	吴有生
	吴宏鑫	何新贵	张信威	陈良惠
	陈冀胜	周一宇	赵万生	赵凤起
	崔尔杰	韩祖南	傅惠民	魏炳波

作者简介



屠振密 河北省辛集市人,1952年毕业于南开大学化学系,毕业后在哈尔滨工业大学任教,1968年转入“电化学专业”,从事电化学方面的教学和科研工作,1980年招收硕士研究生,1990年退休。2003起在哈工大威海校区应用化学系,继续从事电化学专业的科研和教学工作。主要研究方向:电化学工程、腐蚀与防护、表面技术和电镀等方面的基础理论和新工艺

研究。

发表学术论文200余篇,国外杂志论文20余篇,国际会议论文15篇,其中多篇被SCI收录;获得省部级科技进步奖14项;主编、主审专著、教材9部,参编专著及大型手册7部,获得国家发明专利2项。1992年开始享受国家政府特殊津贴。

“钛及钛合金上直接电镀工艺研究”、“电镀锌镍合金在军品上的应用研究”、“代镉镀层电镀锡锌合金工艺研究”、“电沉积锌钴合金工艺研究”、“三价铬电镀工艺研究”和“离心机电铸筛网研究”等获得国防科工委、航空航天部及轻工业部科技进步奖14项。

主编专著有《电镀合金原理与工艺》、《电镀锌及锌合金》(获“机械工业出版社高水平著作出版基金”资助)、《防护装饰性镀层》、《电镀合金实用技术》、《电沉积纳米晶技术和应用》和《钛及钛合金表面处理和应用》(已获得“国家科学技术学术著作出版基金”和“国防科技图书出版基金”两项资助);参编的教材和大型手册有《电镀工艺学》、《表面处理技术》、《电镀手册》、《电镀工程手册》、《材料工程大典》等。



李宁 女,环境工程博士。现任哈尔滨工业大学化工学院应用化学系教授以及博士生导师。兼任中国表面工程协会特种涂层副理事长,中国表面协会山东省表面工程分会副理事长,并担任《材料科学与工艺》、《电镀与精饰》、《电镀与涂饰》、《材料保护》、《表面技术》等杂志编委。现主要研究领域为表面处理以及金属腐蚀与防护。已在 SCI、EI 以及中文核心期刊上发表了大量论文,注册专利十余项,出版的专著有《电沉积纳米晶材料技术》、《电化学测量》、《电镀理论与技术》、《防护装饰性镀层》、《化学镀实用技术》、《化学镀镍基合金理论与技术》、《电镀材料和设备手册》、《电镀合金实用技术》。主持参与国家级、省部级和企业课题数十项,并获航天科技进步奖三等奖,黑龙江省科技一等奖。



朱永明 1977 年生于安徽淮南。2000 年毕业于西北工业大学;2003 年硕士毕业于德国 Kiel 大学材料科学与工程专业;2007 年博士毕业于德国 Kiel 大学固态离子组,同年进入哈尔滨工业大学应用化学系从事材料电化学方面的教学与科研工作。至今发表论文十余篇,其中数篇被 SCI 收录。

前 言

随着国防工业现代化的发展,轻金属材料的应用越来越广泛。由于钛及钛合金具有特殊的优良特性,如比强度高、低密度、无磁性、抗高温、热膨胀系数小以及耐蚀性高等优点,其在国民经济中的应用已经越来越广泛,尤其在航空航天工业中占有极重要的地位。但钛及钛合金也存在一些缺陷,如耐磨性差、易氧化、对黏着磨损敏感、对涂层附着力差等,为了进一步提高其使用性能,克服其缺点,常需要对钛及钛合金进行表面强化处理。化学和电化学法在表面处理技术方面是极重要的手段之一。对钛及钛合金进行有效的表面处理,能大大提高其在国民经济及国防工业中的应用特性,这也是进一步扩大其使用范围的最有效途径。本书主要对钛及钛合金电化学表面处理技术的原理、工艺、膜层特性和应用等进行了全面论述,并结合应用实例进行了详细介绍。

本书结合作者的科研工作,主要阐述了钛及钛合金的化学及电化学表面处理技术,既包含了表面处理方面的最新科研成果,又较全面的搜集了国内外电化学表面处理方面的有关资料,注意理论联系实际,积极采用新工艺、新技术、新设备,并兼顾环境保护。内容论述全面、重点突出、资料新颖、具体和实用,其另一特点是尽量结合国防工业和科研,该书的出版将对国防科技和生产有较大的推动作用。至今在国内外尚未查阅到相同类型的书籍出版。

本书主要内容包括:①钛及钛合金特性及应用;②表面处理前准备;③表面化学氧化及阳极化处理;④表面陶瓷化处理;⑤表面化学镀及电沉积;⑥表面转化膜处理;⑦表面电化学加工;⑧表面电泳涂装;⑨表面纳米化处理;⑩表面处理技术的应用及发展。

全书由屠振密教授主编,李宁教授统稿;第一章由屠振密和朱永明编写;第二、三章由屠振密编写;第四章由朱永明编写;第五、六章由屠振密和李宁编写;第七、八章由朱永明编写;第九章由屠振密编写;第十章由屠振密和李宁编写。

本书在编写过程中参阅了大量国内外同行的文章、数据和插图以及李荫初同志的大量科研数据;并得到了我校曹立新、胡会利、于元春、高鹏、毕四富、刘海萍和孙化松等老师的积极支持和帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,疏漏之处在所难免,诚恳地希望读者提出宝贵意见。

作者

于哈尔滨工业大学

2010年5月

目 录

第一章 钛及钛合金特性及应用	1
第一节 钛及钛合金的历史及其特性	1
一、金属钛的发展简史	1
二、金属钛的基本性质	2
三、钛合金的发展简史	6
四、钛合金的分类、功能及特性	7
第二节 钛及钛合金的应用	12
一、钛及钛合金在航空、航天方面的应用	13
二、钛及钛合金在舰船方面的应用	22
三、钛及钛合金在电解、电镀方面的应用	25
四、钛及钛合金在医药、卫生方面的应用	27
五、钛及钛合金在其他方面的应用	29
参考文献	30
第二章 钛及钛合金表面处理前准备	33
第一节 表面机械处理	33
一、喷砂及喷丸	33
二、磨光及机械抛光	34
第二节 脱脂	41
一、有机溶剂脱脂	41
二、化学脱脂	42
三、电化学脱脂	47
四、超声波脱脂	51

五、乳化液脱脂	51
第三节 浸蚀	52
一、概述	52
二、常用浸蚀剂及其作用	53
第四节 抛光	56
一、化学抛光	56
二、电化学抛光	57
第五节 钛及钛合金的前处理	58
一、表面粗化处理	59
二、表面脱脂	59
三、表面浸蚀	59
四、钛及钛合金抛光	62
五、钛及钛合金钝化及活化	64
参考文献	65
第三章 钛及钛合金表面化学处理及阳极氧化	67
第一节 钛及钛合金表面化学处理及化学氧化	67
一、在铬酸盐、磷酸盐及氟化物电解液中化学处理	68
二、在草酸溶液中化学处理	69
三、在氢氧化钠和过氧化氢溶液中化学处理	71
四、钛基材无氟无铬化学处理	73
五、钛基材其他几种化学处理方法	77
第二节 钛及钛合金表面阳极氧化处理	78
一、阳极氧化概述	78
二、钛及钛合金阳极氧化工艺的实际应用	86
三、钛及钛合金阳极氧化膜的退除	124
参考文献	124
第四章 钛及钛合金表面微弧氧化	127
第一节 微弧氧化技术概述	127

一、微弧氧化技术概述	127
二、微弧氧化技术及膜层的特点	128
第二节 钛及钛合金表面微弧氧化膜层的增长机理	130
一、微弧氧化膜层增长的基本原理	130
二、微弧氧化膜层增长机理的物理化学过程	130
第三节 微弧氧化陶瓷膜的制备方法	133
一、酸性电解液氧化法	133
二、碱性电解液氧化法	133
三、直流氧化法	138
四、交流和脉冲氧化法	138
第四节 微弧氧化制备陶瓷膜层的影响因素	138
一、工件材料及表面状态的影响	138
二、电解液及其组分的影响	139
三、处理电压和电流密度的影响	139
四、电解液的温度和搅拌的影响	140
五、处理时间及阴极材料的影响	140
第五节 钛及钛合金微弧氧化工艺、特性及应用	142
一、在硫酸电解液中微弧氧化工艺、特性及应用	142
二、磷酸盐—重铬酸钾体系中微弧氧化工艺、 特性及应用	147
三、铝酸钠溶液体系中微弧氧化工艺、特性 及应用	148
四、硅酸钠—磷酸钠体系中微弧氧化工艺、 特性及应用	150
五、硅酸钠体系中微弧氧化工艺、特性及应用	155
六、甘油磷酸钙—乙酸钙混合电解液体系中微弧 氧化工艺、特性及应用	157
七、磷酸钠—钨酸钠混合电解液体系中微弧氧化工艺、 特性及应用	161
参考文献	165

第五章 钛及钛合金表面化学镀及电镀	167
第一节 镀层结合强度测试方法	167
一、定性测试法	167
二、定量测试法	168
第二节 钛及钛合金镀前准备	169
一、脱脂	169
二、净化和粗化	170
三、浸蚀	170
四、活化及活性膜处理(齿合处理)	173
五、钛及钛合金表面无酸无铬环保化前处理	184
第三节 钛及钛合金表面化学镀	186
一、在 TA6、TC1 和 TC4 上化学镀镍或铜	186
二、钛合金(TC6)上化学镀 Ni-P 合金	187
三、纯钛板 TA2 上化学镀 Ni-P 合金	188
四、钛合金(Ti6Al4V)退火板材上化学镀 Ni-P 合金	191
五、钛合金(Ti6Al4V)上化学镀镍	192
六、在 Ti,Zr-基储氢合金材料粉体上化学镀铜	192
七、化学镀的后处理	195
第四节 钛及钛合金表面电沉积	195
一、钛及钛合金上直接电镀	195
二、钛合金(TC11)脉冲电沉积镍工艺	201
三、钛及钛合金表面电沉积实例	204
四、钛及钛合金镀覆层的后处理	217
第五节 电沉积合金及复合镀层	217
一、电沉积合金	217
二、复合电镀	227
第六节 钛及钛合金上电沉积化合物	231
一、钛上电沉积磷酸钙陶瓷	231
二、钛上脉冲电沉积羟基磷灰石	234

三、钛合金上电沉积磷酸钙膜层	239
参考文献	245
第六章 钛及钛合金表面转化膜处理	249
第一节 钛及钛合金铬酸盐转化膜与无铬转化膜	250
一、铬酸盐转化膜	250
二、无铬转化膜	253
第二节 钛及钛合金三价铬转化膜	259
一、提高结合强度的三价铬转化膜	259
二、环保型三价铬转化膜	260
三、三价铬转化膜溶液的稳定剂	263
第三节 钛及钛合金磷酸盐转化膜	265
一、钛合金原位(in-situ)磷酸盐转化膜	266
二、钛合金氟化物-磷酸盐转化膜	270
三、金属表面磷酸盐-高锰酸钾转化膜	271
四、磷酸盐处理前的钛盐处理	272
第四节 钛及钛合金稀土元素转化膜	273
一、金属稀土转化膜处理工艺及发展	273
二、稀土转化膜的实际应用	276
第五节 钛及钛合金的其他转化膜	284
一、高锰酸盐转化膜	284
二、氢氧化钙转化膜	286
三、硅烷转化膜	288
四、硅烷转化膜和稀土转化膜特性比较	293
参考文献	294
第七章 钛及钛合金的电化学加工	297
第一节 钛及钛合金电化学加工技术概述	297
一、电化学加工简介	297
二、电化学加工的特点	298

三、钛合金的电化学加工	299
第二节 钛合金电化学加工技术的影响因素	300
一、钛合金电化学加工中电解液的影响	300
二、钛合金电化学加工中阴极设计的影响	302
三、钛合金电化学加工中电流密度的影响	303
四、钛合金电化学加工中电源的影响	304
第三节 钛合金电化学加工技术的应用	305
参考文献	307
第八章 钛及钛合金表面电泳涂装	309
第一节 电泳涂装及分类	309
一、电泳涂装概述	309
二、电泳涂装的工艺及特点	310
三、电泳涂装所用设备简述	311
四、影响电泳涂装的主要工艺参数	312
第二节 阳极电泳	313
一、阳极电泳涂漆的原理	314
二、阳极电泳涂漆的工艺条件	314
三、阳极电泳涂漆的主要设备	315
四、影响阳极电泳涂漆的主要因素	316
第三节 阴极电泳	318
一、阴极电泳原理	319
二、阴极电泳的特点	319
三、阴极电泳涂装工艺	320
第四节 电泳涂装的发展及应用	322
参考文献	326
第九章 钛及钛合金表面纳米化处理	328
第一节 金属表面电化学沉积纳米化处理	328
一、电沉积单金属纳米晶膜层	329