

Ti-6Al-4V 表面等离子渗锆及锆合金层的性能

陈凯¹, 刘小萍¹, 范文娟¹, 安康¹, 邹鹏远¹, 姚文苇²

(1. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024;

2. 陕西学前师范学院, 西安 710100)

摘要: 目的 通过等离子表面合金化渗锆, 提高 Ti-6Al-4V 的表面硬度及在还原性酸中的耐蚀性能。方法 分别在 800, 850, 900 °C 渗锆, 分析研究锆合金层的成分、相组成、显微硬度及在为 10% (质量分数) H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为, 并与未处理的基材进行对比。结果 Ti-6Al-4V 在三种温度下渗锆后, 形成的表面合金层主要由锆在 α -Ti 或 β -Ti 中形成的固溶体组成, 元素组成呈梯度分布, 表面粗糙度随渗锆温度的提高而增加, 硬度由表及里呈梯度下降, 表面硬度比未处理的 Ti-6Al-4V 提高了约 200HV0.1。与未处理的基材相比, Ti-6Al-4V 渗锆后, 在 10% H₂SO₄ 溶液中的自腐蚀电位均正移, 钝化电流密度均有所减小。结论 Ti-6Al-4V 渗锆后, 硬度和耐蚀性较基体有所提高, 其中, 900 °C 渗锆后的耐蚀性最好, 800 °C 与 850 °C 渗锆试样的耐蚀性次之。

关键词: Ti-6Al-4V; 锆合金层; 硬度; 耐蚀性

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)03-0031-06

Plasma Surface Zirconium Alloying of Ti-6Al-4V and the Performance of the Zr-alloy

CHEN Kai¹, LIU Xiao-ping¹, FAN Wen-juan¹, AN Kang¹, ZOU Peng-yuan¹, YAO Wen-wei²

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the surface hardness and corrosion resistance of the Ti-6Al-4V in reducing acid solution by plasma surface zirconium alloying. **Methods** The chemical composition, phase structure and micro-hardness of the Zr-alloyed layer obtained at 800 °C, 850 °C and 900 °C were studied. The electrochemical behaviors of alloyed and untreated matrix in 10 % H₂SO₄ solution were also studied. **Results** The alloyed layers formed at three different temperatures exhibited a gradient composition and mainly consisted of α (Ti, Zr) and β (Ti, Zr). The surface roughness of Zr-alloyed alloy increased with alloying temperature. The hardness of the alloyed layer was increased by about 200HV0.1 compared with untreated Ti-6Al-4V and was gradually decreased along the alloyed depth. The corrosion potential of the alloyed layer shifted markedly to positive direction in contrast to the untreated matrix, while the passivation current density was decreased. **Conclusion** The micro-hardness and the corrosion resistance of Zr-alloyed Ti-6Al-4V were improved compared with the untreated titanium alloy. Among the temperatures tested, the corrosion resistance of the alloyed layer treated at 900 °C was the best, followed by the alloyed layer treated at 800 °C and 850 °C.

收稿日期: 2013-12-31; 修订日期: 2014-02-14

Received: 2013-12-31; Revised: 2014-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(51341006, 51071106); 山西省自然科学基金(2012011021-4, 2011011020-3)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51341006, 51071106) and the Provincial Natural Science Foundation of Shanxi (2012011021-4, 2011011020-3)

作者简介: 陈凯(1985—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要研究方向为钛合金表面改性。

Biography: CHEN Kai (1985—), Male, from Lingyi, Shandong, Master student, Research focus: surface modification on titanium alloy.

KEY WORDS: Ti-6Al-4V; Zr-alloyed layer; hardness; corrosion resistance

Ti-6Al-4V 合金具有密度小、比强度高、耐大气腐蚀性好等优点,已被广泛用于航空航天、能源化工、汽车等领域^[1-3],但其硬度和强度较低,在 HCl, H₂SO₄ 等还原性介质中的耐腐蚀性能较差,因此在耐磨或非氧化性酸等领域的应用受到限制^[4-6]。为提高其表面硬度和摩擦学性能,人们采用表面微弧氧化、薄膜沉积改性等技术^[7-8]对钛合金表面进行处理,但这些传统的涂层或薄膜普遍存在与基体结合强度差的问题,特别是在疲劳载荷作用时,涂层易因剥落而失效。应用等离子表面合金化技术对金属材料进行表面处理后,形成的表面合金层成分梯度分布,且与基体呈冶金结合,可以有效避免剥落或开裂等现象。

锆是钛合金中重要的合金化元素,它在周期表上与钛同族,具有与钛相同的外层电子结构和晶格类型,原子半径也接近,与 α -Ti 和 β -Ti 均能无限互溶^[9]。锆的加入不仅可以细化晶粒,还可以改善钛合金的电化学腐蚀行为^[10]。文中选择锆为合金化元素,采用等离子表面合金化技术在 Ti-6Al-4V 合金表面制备锆合金层,研究等离子合金化温度对锆合金层表面形貌、组织、成分及相组成的影响,并对锆合金层的硬度及耐腐蚀性能进行分析。

1 实验

基体材料为尺寸 $\phi 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 Ti-6Al-4V 合金,先经 360[#], 600[#], 800[#], 1000[#], 1500[#] 水砂纸逐级打磨,再用抛光机抛光,最后超声波清洗,干燥后,备用。源极材料为 70 mm \times 30 mm \times 5 mm 的纯锆板。

等离子渗锆设备为自制的双辉等离子渗金属炉,内部装置如图 1 所示,其中源极和工件为阴极,炉内壁为阳极。源极电源为直流电源,工件(试样)电源为脉冲电源。将 Ti-6Al-4V 试样放入渗金属炉中,保持源极、试样阴极间距为 18 mm,以产生空心阴极效应^[11]。先将真空室抽至极限真空度,再通入氩气起辉,进行预轰击清洗,活化试样表面,30 min 后,缓慢升高源极电压,同时调整气压为 35 Pa,选择 800, 850, 900 $^{\circ}\text{C}$ 为渗锆加热温度,源极-试样电压差为 250 V。工件到温后保温 3 h,保温结束后继续通气体,并随炉冷却至室温。

用 Axiovert 25 CA 光学显微镜观察合金层截面组织及表面形貌,用 Nano SEM 430 附带的能谱仪测定

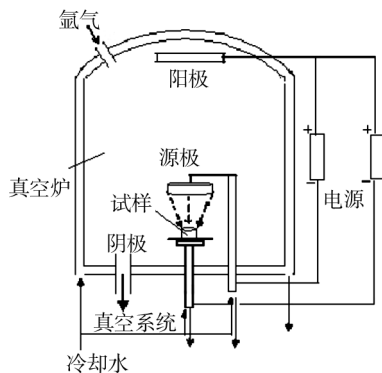


图 1 双辉渗金属炉示意

Fig. 1 Schematic diagram of plasma alloying furnace

渗层成分,用 Shimadzu HMV-2T 显微硬度仪检测沿渗层方向的显微硬度,用 DX-2700 X 射线衍射仪分析渗层物相。

电化学测量由 CS350 电化学工作站完成,腐蚀液为 10% (质量分数,后同) H₂SO₄ 溶液。动电位极化测试采用三电极体系:待测试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。将工作电极在溶液中静置至自腐蚀电位稳定(30 min)后,以 0.5 mV/s 的扫描速率进行动电位极化,扫描范围 -500 ~ 1500 mV,实验温度是 26 ~ 27 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果及分析

2.1 渗锆合金层组织

图 2 和图 3 分别是 Ti-6Al-4V 合金经不同温度渗锆后的截面组织及合金层成分分布。图 2 中,箭头所指部分即为合金层,可以看出,合金层与基体之间均无明显的界限,结合牢固。合金层中都分布着条状组织,并且随着温度的升高,条状组织增多并接近表面。当渗锆温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,合金层厚度约为 40 μm ; 850 $^{\circ}\text{C}$ 时,合金层厚度约为 60 μm ; 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,合金层厚度约为 80 μm 。如图 3 所示,不同温度下形成的合金层中元素分布呈现出相同的趋势:锆元素含量在表面最高,从表面到内部逐渐降低,到基体时接近于零,即沿渗层方向呈现出梯度递减分布;其他三种元素——钛、铝、钒沿合金层的变化趋势与锆元素相反,即表面含量最低,沿渗层方向梯度递增,最后达到基体中的含量。从图 3 还可以看出,不同渗锆温度得到的合金

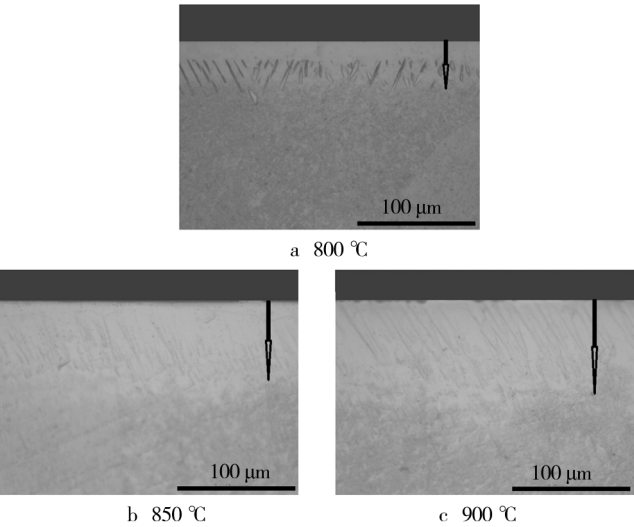


图 2 Ti-6Al-4V 在不同温度渗锆后的截面组织

Fig.2 Cross-section of Zr-alloyed Ti-6Al-4V treated at different temperatures

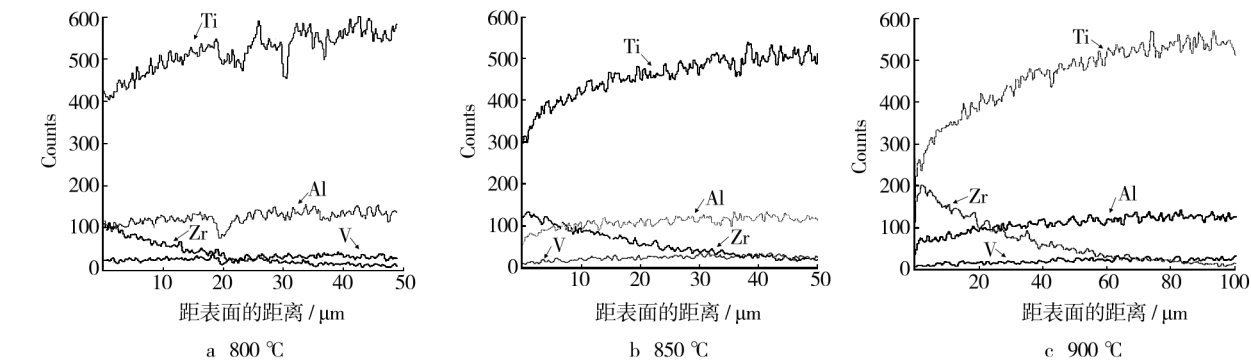


图 3 Ti-6Al-4V 在不同温度渗锆后的合金层成分分布

Fig.3 Concentration distribution of Zr-alloyed layer formed on Ti-6Al-4V at different temperatures

2.2 渗锆合金层结构

图 4 是 Ti-6Al-4V 在不同温度下渗锆后的表面 XRD 图谱。钛合金经 800,850,900 ℃ 等离子渗锆后,合金层均由锆在 α -Ti 或 β -Ti 中形成的固溶体组成,只是各物相的相对强度有所差别。随渗锆温度的升高, α 相峰值强度逐渐增大,而 β 相峰值强度则减小。未处理的 Ti-6Al-4V 合金在室温下为 α + β 双相组织,当加热到一定温度时,会发生 α 相向 β 相的转变,纯钛的相转变温度为 882 ℃。当表面渗入锆元素后,由 Ti-Zr 二元相图^[14]可知,当锆的质量分数在 0 ~ 5% 范围内时, α → β 转变温度随着锆含量的增加而降低;因此温度加热至 800 ℃ 以上时,由于锆元素的扩散进入,钛合金表面均发生了不同程度的 α 相→ β 相转变,而在随后的冷却过程中, β 相又转变为 α 相。由

层的锆扩散深度约在 40 ~ 90 μm 之间,基本上与图 2 观察到的合金层厚度相对应。

Ti-6Al-4V 表面钎合金层的形成是合金化元素锆与基材元素钛、铝、钒互扩散的结果。合金层中元素的扩散通常取决于空位的迁移。一方面,渗锆前,高温下 Ar^+ 的预轰击使工件表面形成高的空位浓度,为合金层的形成提供了条件;另一方面,渗锆过程中,空心阴极效应产生的高能量 Ar^+ 轰击试样表面,使从源极溅射出来的活性锆原子或离子吸附到钛合金表面,形成一个锆的高浓度密集区,在高温下通过空位扩散机制进入基体。温度是影响元素扩散的一个非常重要的因素,渗金属温度越高,原子的动能越大,越容易迁移,因而扩散系数越大^[12-13]。因此在其他工艺参数一定的情况下,在较低温度(800 ℃)渗锆时得到的合金层厚度较低,随着温度升高,合金层逐渐增厚。

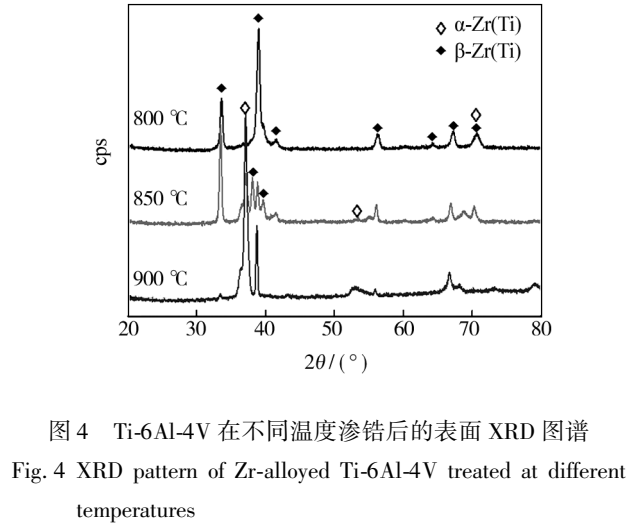


图 4 Ti-6Al-4V 在不同温度渗锆后的表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of Zr-alloyed Ti-6Al-4V treated at different temperatures

于 800 ℃ 形成的渗层中锆含量较低, β 相→ α 相转变温度相对较高,在相同冷却速度下冷却到室温时,较

多 β 相被保留下来,表现在 XRD 谱中为 β -Zr(Ti) 相的峰值强度较高。随着渗锆温度的升高,表面锆含量增加,随着 β 相 $\rightarrow\alpha$ 相转变温度的降低,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 渗锆后形成以 α -Zr(Ti) 相为主的合金层。

2.3 渗锆合金层表面粗糙度

图 5 是 Ti-6Al-4V 在不同温度下渗锆后的表面形貌。显然,随着渗锆温度的升高,合金层表面的粗糙度增大。等离子合金层表面形貌与表面晶粒生长及溅射有关。渗金属时,活性锆原子或离子首先在钛合金工件表面低能的缺陷处形核,在晶粒长大的同时,由于源极锆元素的连续供给,表面不断沉积新的活性锆粒子。晶核通常是在一定晶粒取向向下沿某一部位优先生长,这种择优取向必然造成表面粗糙化,而表面粗糙化又受到择优溅射的影响^[15]。此外,渗金属过程中试样表面的反溅射也是影响表面粗糙度的因素之一。由于源极、试样阴极之间的电位差参数相同,提高渗金属温度需通过同时增加源极和试样电压才能得到保证,而阴极电压的提高往往会导致试样表面反溅射作用增强,从而使渗层表面粗糙度增加。在 800 $^{\circ}\text{C}$ 渗锆时,由于温度较低,对锆原子在钛合金表面的沉积生长影响较小,同时由于表面反溅射作用较弱,因此形成了较平整的表面,如图 5a 所示。当渗锆温度升高至 850 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,沉积到工件表面的锆原子在高温下由于具有较大的扩散驱动力而易于渗入基

体,加之表面相对较强的反溅射,使沉积在试样表面的锆原子在高温下不仅能够充分渗入工件表面形成一定厚度的合金层,而且在表面平行扩散速度也被加快,在择优生长和溅射的择优取向双重作用下,晶粒生长速度加快,表面原子更加容易发生聚合,导致晶粒变得粗大,如图 5b 和 c 所示。

2.4 渗锆合金层硬度

Ti-6Al-4V 经不同温度表面等离子锆合金化处理,表面硬度均达到 600HV0.1 以上,比未处理的钛合金基材高出约 200HV0.1,并且合金层硬度呈梯度分布。由于不同温度渗锆后的硬度值差别较小,并且硬度变化趋势相似,因此只给出了 800 $^{\circ}\text{C}$ 渗锆后合金层的硬度分布,如图 6 所示。可以看出,Ti-6Al-4V 经过渗锆处理后,合金层硬度保持在 408 ~ 600HV0.1 范围内,表层硬度最高,硬度由表及里逐渐降低,与合金层中锆成分分布相对应。Ti-6Al-4V 合金渗锆后的表面硬化主要归因于锆与钛形成了置换固溶体,使钛的晶格发生了畸变,从而增加了位错运动的阻力^[16]。另外,合金层硬度的梯度分布也可以提高压头压入时的承载能力,这也是使表面硬度增加的一个原因。

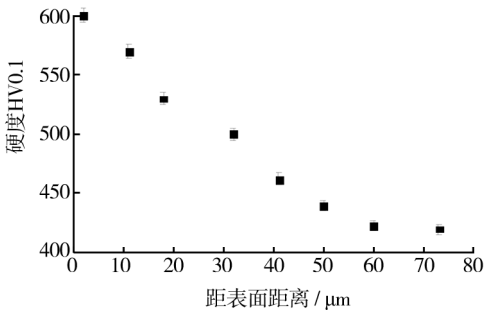


图 6 Ti-6Al-4V 经 800 $^{\circ}\text{C}$ 渗锆后合金层硬度分布

Fig. 6 Micro-hardness distribution of Zr-alloyed Ti-6Al-4V treated at 800 $^{\circ}\text{C}$

2.5 渗锆合金层电化学性能

图 7 所示为 Ti-6Al-4V 基材及在不同温度渗锆后的动电位极化曲线,由此确定的自腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J_{corr} 见表 1。可以看出,与未处理的 Ti-6Al-4V 基材相比,锆合金化后的 E_{corr} 明显提高, J_{corr} 减小。从电化学腐蚀热力学角度分析, E_{corr} 正移的幅度越大,说明腐蚀倾向越小。在不同温度渗锆处理的三组试样中,800 $^{\circ}\text{C}$ 渗锆试样的 E_{corr} 正移最大,约 233 mV;900 $^{\circ}\text{C}$ 渗锆试样的 E_{corr} 正移最小,为 208 mV;850 $^{\circ}\text{C}$ 渗锆试样的 E_{corr} 则介于两者之间。但单纯依据

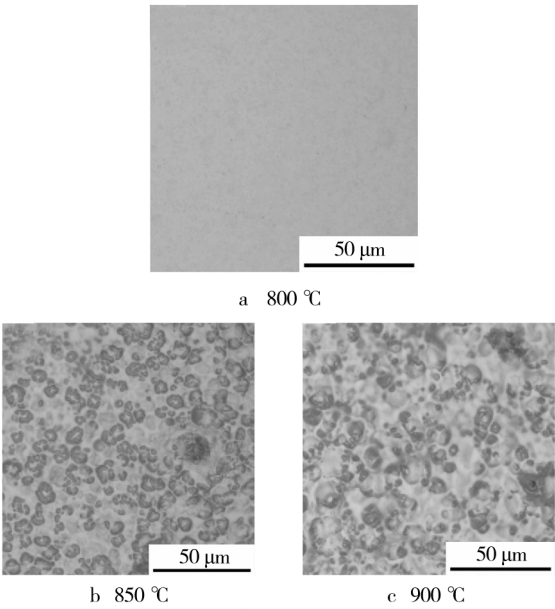


图 5 Ti-6Al-4V 在不同温度渗锆后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of Zr-alloyed Ti-6Al-4V treated at different temperatures

E_{corr} , 并不能确定材料的耐腐蚀性能。根据金属腐蚀的混合电位理论, 在阴极过程相似的情况下, 如果 J_{corr} 越小, 则自腐蚀速率就越小^[17]。由于锆的活性非常高, 在硫酸溶液中表面易形成一层致密的 ZrO_2 氧化膜, 这层 ZrO_2 惰性膜使得锆及其合金具有优良的耐腐蚀性能^[18-19]。从维钝电流密度来看, 800 °C 与 850 °C 渗锆试样相近, 900 °C 渗锆试样最小。维钝电流密度越小表明试样的耐腐蚀性能越好, 它比自腐蚀电位更能准确地反应出材料的耐蚀性能^[20]。同时, 文献[21]证实锆的致钝电位比钛更低, 文献[22]证实 α 相比 β 相具有更好的耐蚀性。综合考虑钝化电流密度、自腐蚀电位、维钝电流密度和电压及结构的影响, 可以判定钛合金渗锆后的耐蚀性较基体均有一定程度提高, 其中 900 °C 形成的合金层由于锆及 α 相含量较高, 显示出最好的耐蚀性, 800 °C 与 850 °C 渗锆试样的耐蚀性次之且基本相同。

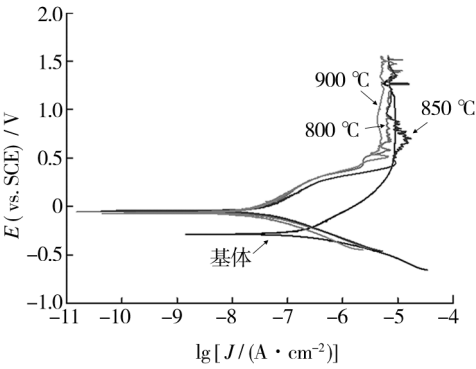


图 7 Ti-6Al-4V 基材及在不同温度渗锆后试样的极化曲线
Fig. 7 Polarization curves of untreated and Zr-alloyed Ti-6Al-4V

表 1 电化学性能
Tab. 1 Polarization parameters

渗锆温度	E_{corr} (vs. SCE)	J_{corr}	J_{p}
/°C	/mV	/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
未渗锆	-280	3.50×10^{-1}	8.90
800	-47	8.82×10^{-3}	6.27
850	-50	8.82×10^{-3}	6.33
900	-72	8.82×10^{-3}	3.27

为进一步比较 Ti-6Al-4V 渗锆前后电化学性能的变化, 测试了 Ti-6Al-4V 基体与渗锆试样的电化学阻抗谱(EIS), 如图 8 所示。由图 8a 可知, 随着浸泡时间的延长, 所有试样的阻抗值均增大。渗锆试样与 Ti-6Al-4V 基体的阻抗谱形状基本一致, 都呈现出 1 个容抗弧, 但是渗锆试样容抗弧的直径明显更大, 说

明其耐蚀性更好。900 °C 渗锆试样的容抗弧最大, 800 °C 与 850 °C 渗锆试样的容抗弧半径次之且无明显差异。由图 8b 可知, 所有试样在 100 kHz ~ 10 mHz 频率范围内仅有 1 个时间常数, 并且随着浸泡时间的延长, 所有试样的阻抗值均增大。频率较低时, 渗锆试样的阻抗值大于 Ti-6Al-4V 基体。另外, 渗锆试样的 Bode 图均在 Ti-6Al-4V 基体上方, 并且 900 °C 渗锆试样的 Bode 图在最上方, 这表示渗锆试样腐蚀后的弥散效应比较小, 因此渗锆试样的耐腐蚀性能较基体明显提高。上述结论与极化曲线得出的结论十分吻合。

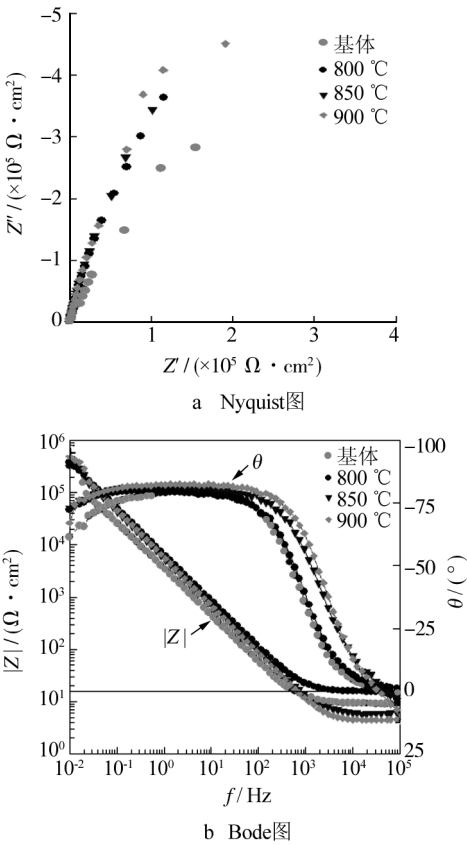


图 8 Ti-6Al-4V 基材与在不同温度渗锆后试样的电化学阻抗谱
Fig. 8 Impedance diagrams of zirconium alloyed layer and Ti-6Al-4V

3 结论

1) 采用等离子表面合金化技术在 Ti-6Al-4V 合金表面制备出了组织均匀、致密的钎合金层, 该合金层主要由锆在 α -Ti 或 β -Ti 中形成的固溶体组成。随着渗锆温度的提高, 合金层厚度和表面粗糙度均增加。

2) 渗钎合金层的硬度较 Ti-6Al-4V 基材表面硬度提高约 200HV0.1, 并且由表及里, 硬度逐渐降低。其硬度变化趋势与合金层中钎元素的分布相一致。

3) Ti-6Al-4V 表面渗钎后, 与未处理的基材相比, 自腐蚀电位得到不同程度的提高, 腐蚀电流密度和维钝电流密度降低, 在 10% H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性得到明显改善。其中, 900 °C 渗钎后的耐蚀性最好, 800 °C 与 850 °C 渗钎试样的耐蚀性次之且无明显差异。

参考文献

- [1] 杨闯, 马亚芹, 王亮. TC4 钛合金真空脉冲渗氧化层的组织与性能[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 38—41.
YANG Chuang, MA Ya-qin, WANG Liang. Microstructure and Properties of Vacuum Pulse Oxidation Hardening Layer on TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 38—41.
- [2] 田晓东, 王利捷, 郑文娟. TC4 钛合金表面辉光离子渗 Mo 渗 S 复合处理涂层的组织和摩擦学性能[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 4—6.
TIAN Xiao-dong, WANG Li-jie, ZHENG Wen-juan. Microstructure and Tribological Properties of Coatings Prepared by Glow Plasma Deposition Mo and S on TC4 Titanium Alloys[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 4—6.
- [3] MELLO C B, UEDAA M, SILVAC M M, et al. Tribological Effects of Plasma Immersion Ion Implantation Heating Treatments on Ti6Al4V Alloy[J]. Wear, 2009, 267: 867—873.
- [4] TIAN Y S, CHEN C Z, CHEN L B, et al. Wear Properties of Alloyed Layers Produced by Laser Surface Alloying of Pure Titanium with B₄C and Ti Mixed Powders[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 4387—4390.
- [5] BUDINSKI K G. Tribological Properties of Titanium Alloys[J]. Wear, 1991, 151: 203—217.
- [6] WANG Z X, HE Z Y, WANG Y Q, et al. Microstructure and Tribological Behaviors of Ti6Al4V Alloy Treated by Plasma Ni Alloying[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 10267—10272.
- [7] 吴进明. 钛金属表面生物陶瓷涂层研究的现状[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(7): 692—697.
WU Jin-ming. Bioceramic Coatings on Titanium Surfaces[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(7): 692—697.
- [8] 李文梅, 何家文. 气相沉积 TiN 和 Ti(C, N) 镀层的热磨损性能[J]. 摩擦学报, 1994, 14(3): 205—212.
LI Wen-mei, HE Jia-wen. Wear of Vapor Deposited TiN and Ti(C, N) at Elevated Temperature[J]. Tribology, 1994, 14(3): 205—212.
- [9] KHAN M A, WILLIAMS R L, WILLIAMS D F. In-vitro Corrosion and Wear of Titanium Alloys in the Biological Environment[J]. Biomaterials, 1996, 17: 2117—2126.
- [10] DANIELLE Q, MARTINS, WISLEI R, et al. Effects of Zr Content on Microstructure and Corrosion Resistance of Ti-30Nb-Zr Castings Alloys for Biomedical Applications[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 2809—2817.
- [11] 徐江, 谢锡善, 徐重, 等. 双层辉光离子渗 Ni-Cr-Mo-Cu 合金的工艺[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(6): 623—626.
XU Jiang, XIE Xi-shan, XU Zhong, et al. Double Glow Plasma Surface Alloying Technique by Ni-Cr-Mo-Cu Alloys[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24(6): 623—626.
- [12] 包永千. 金属学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986.
BAO Yong-qian. Fundamentals of Metallography[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1986.
- [13] RIISING J, HERZIG C. Concentration and Temperature Dependence of Titanium Self-diffusion and Inter Diffusion in the Intermetallic Phase Ti₃Al[J]. Intermetallic, 1996(4): 647—657.
- [14] 长崎诚三, 平林真. 二元合金状态图集[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
NAGASAKI Makotomi, PING Lin-zhen. Alloy Phase Diagram[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004.
- [15] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
YU Yong-ning. Principles of Metallography[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2005.
- [16] 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华, 等. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010.
HU Gen-xiang, CAI Xun, RONG Yong-hua, et al. Fundamentals of Materials Science[M]. Shanghai: Press of Shanghai Jiaotong University, 2010.
- [17] 杨德钧, 沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
YANG De-jun, SHEN Zhuo-shen. Metal Corrosion Science[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2003.
- [18] 王伟伟, 孙腾, 侯健. 5083 铝合金在模拟淡水海水中的电化学行为研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 10—12.
WANG Wei-wei, SUN Teng, HOU Jian. Study on Electrochemical Corrosion Behavior of 5083 Aluminum Alloy in Simulating Diluted Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 10—12.
- [19] 王善作. 钎——大有前途的优异耐腐蚀材料[J]. 稀有金属, 1982, 6(2): 75—80.

trochemical Dissolution of the Oxide Barrier Layer of Porous Anodic Alumina Fabricated by Hard Anodization [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 632: 139—142.

[4] 赵永岗, 吕红军. 铝合金导电化学氧化工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 67—69.

ZHAO Yong-gang, LYU Hong-jun. Study on the Technology of Electric Chemical Oxidation Coating of Aluminum Alloy [J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 67—69.

[5] WEI Xiao-wei, DENG Li-hong. Preparation of PTFE Composite Anodic Film on Aluminum Alloy 6061 Using Electrophoretic Process[J]. Tribology, 2010, 4(2): 74—77.

[6] HOU Peng-xiang, LIU Chang, SHI Chao, et al. Carbon Nanotubes Prepared by Anodic Aluminum Oxide Template Method [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57: 187—204.

[7] KIM Hyo-sang, KIM Dae-hyun, LEE Woo, et al. Tribological Properties of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Film [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(5): 1431—1437.

[8] 江小雪, 赵乃勤. 多孔氧化铝膜的制备与形成机理的研究概况[J]. 功能材料, 2005(4): 487—494.

JIANG Xiao-xue, ZHAO Nai-qin. Review of Fabrication and Formation Mechanisms for Anodic Aluminum Oxide [J]. Journal of Functional Materials, 2005(4): 487—494.

[9] GONG Yun-lan, WANG Wei, WANG Hui, et al. The Analysis of Self-organizing Process of Anodic Alumina Films with Nano-pore Array Structure [J]. Acta Phy-Chim Sin, 2004, 20(2): 199—201.

[10] BESSONE J, MAYER C, JUETTNER K, et al. AC-impedance Measurements on Aluminum Barrier Type Oxide Films [J]. Electrochimica Acta, 1983, 28: 171—175.

[11] SKONECZNY W. Model of Structure of Al₂O₃ Layer Obtained Via Hard Anodising Method [J]. Surface Engineering, 2001, 17: 389—392.

[12] 庞国星, 陈志勇, 李忠磊, 等. 氧化时间对硬铝合金硬质阳极氧化膜性能的影响 [J]. 表面技术, 2010, 36(6): 87—89.

PANG Guo-xing, CHEN Zhi-yong, LI Zhong-lei, et al. The Effect of Oxidation Time on Property of Hard Anodic Oxidation Film on Hard Aluminum Alloy [J]. Surface Technology, 2010, 36(6): 87—89.

[13] 超敏, 周佳, 周雅, 等. 2024 铝合金硬质阳极氧化电参数对膜生长规律的影响 [J]. 材料保护, 2012, 45(9): 5—8.

CHAO Min, ZHOU Jia, ZHOU Ya, et al. Influence of Electric Parameters on the Membrane Growth Rule of 2024 Al Alloy Hard Anodic Oxidation [J]. Materials Protection, 2012, 45(9): 5—8.

[14] MOON S, NAM Y, YANG C, et al. Growth of Anodic Oxide Films on AC2A Alloy in Sulphuric Acid Solution [J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1547—1553.

[15] 郑丽, 魏晓伟, 罗松. 铝基体对阳极氧化膜的影响 [J]. 表面技术, 2013, 42(1): 39—41.

ZHENG Li, WEI Xiao-wei, LUO Song. Effect of the Aluminum Matrix on Anodic Oxidation Film [J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 39—41.

[16] WEI Xiao-wei, CHEN Chao-yin. Influence of Oxidation Heat on Hard Anodic Film of Aluminum Alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11): 2707—2712.

[17] AUST K L, ERB U, PALUMBO G. Interface Control for Resistance to Intergranular Cracking [J]. Material Science and Engineering, 1994, 176: 329—334.

[18] SONG Dan, MA Ai-bin, JIANG Jing-hua, et al. Corrosion Behavior of Ultra-fine Grain Bulk Al-5% Cu Alloy Fabricated by Equal-channel Angular Pressing [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1941—1948.

[19] JESSENSKY O, MULLER F, GOSELE U. Self-organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(10): 1173—1175.

(上接第 36 页)

WANG Shan-zuo. Zirconium: A Brilliant, Superior Anti-corrosion Material [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1982, 6(2): 75—80.

[20] 刘世念, 苏伟, 魏增福, 等. 碳钢在自然海水中和灭菌海水中的腐蚀行为分析 [J]. 装备环境工程, 2013, 10(4): 16—19.

LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Corrosion Behavior Analysis of Carbon Steel in Natural and Sterile Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(4): 16—19.

[21] 余存焯. 锆与钛耐蚀性比较及应用互补性 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(5): 223—227.

YU Cun-ye. Comparison of the Corrosion Resistance of Zirconium and Titanium and Their Complement Arity in Applications [J]. Corrosion and Protection, 2007, 28(5): 223—227.

[22] 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.

ZHU Zu-fang. The Corrosion Resistance and Its Application of Non-ferrous Metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995.