

钛合金前处理后时间对其表面溶胶凝胶成膜行为及膜层性能的影响

杨众, 于美*, 张欣然, 代徐勉, 刘建华

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: **目的** 阐明工序转移时间即前处理后自然氧化时间对钛合金表面溶胶凝胶成膜行为及膜层性能的影响机制。**方法** Ti-6Al-4V (TC4) 合金表面经活化前处理后自然氧化 0~36 h 不同时间, 模拟前处理后涂装工序前的转移时间。通过研究膜层与 TC4 基体界面形貌, 分析氧化时间对 TC4 合金表面电化学性质、化学组成以及溶胶凝胶润湿性等的影响规律, 采用拉开法测试 TC4 合金与底漆间的结合强度, 采用划格法进一步研究盐雾试验前后的结合强度并进行等级评价, 最终提出氧化时间对溶胶凝胶成膜行为及膜层性能的影响机制。**结果** 在 0~36 h 自然氧化时间范围内, 氧化时间对 TC4 合金试样表面氧化膜耐蚀性无明显影响; 钛合金表面与溶胶凝胶的接触角增大, 由前处理后的 4.5° 上升至自然氧化 36 h 时的 44.3° ; 溶胶凝胶在 TC4 合金表面的附着功呈减小趋势, 由酸洗活化后的 103.94 mJ/m^2 下降到自然氧化 36 h 时的 89.33 mJ/m^2 。涂覆成膜后, 自然氧化时间对涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金与丙烯酸聚氨酯底漆之间的结合强度影响不大, 结合强度等级均评定为 0 级, 但经过 240 h 中性盐雾试验后, 随着自然氧化时间延长, 丙烯酸聚氨酯底漆大面积脱落。**结论** 前处理后自然氧化时间延长, 钛合金表面羟基 ($-\text{OH}$) 极性基团含量降低, 而表面氧化物含量增加, 阻碍钛合金表面与溶胶凝胶间的缩聚程度, 不利于溶胶凝胶的成膜, 当侵蚀性离子渗透到溶胶凝胶膜层与 TC4 合金基体界面孔隙, 会破坏溶胶凝胶膜层结构, 导致丙烯酸聚氨酯底漆大面积脱落。因此, 应严格控制前处理后涂膜的时间, 缩短工序间隔时间。

关键词: 钛合金; 工序转移时间; 自然氧化时间; 溶胶凝胶; 成膜行为; 膜层性能

中图分类号: TG178 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)10-0141-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.10.011

Effect of Time after Pretreatment on Sol-gel Film Formation Behaviour and Film Property of Titanium Alloy

YANG Zhong, YU Mei*, ZHANG Xinran, DAI Xumian, LIU Jianhua

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: To clarify the influence mechanism of process transfer time, i.e., natural oxidation time after pretreatment, on the formation behavior and properties of the sol-gel film on the surface of titanium alloy, the Ti-6Al-4V (TC4) alloy surface was naturally oxidized for different times from 0 to 36 h after activation pretreatment to simulate the transfer time before the painting process after the pretreatment. The effect of natural oxidation time on the surface electrochemical properties of TC4 alloy was

收稿日期: 2024-07-11; 修订日期: 2024-10-18

Received: 2024-07-11; Revised: 2024-10-18

引文格式: 杨众, 于美, 张欣然, 等. 钛合金前处理后时间对其表面溶胶凝胶成膜行为及膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(10): 141-150.
YANG Zhong, YU Mei, ZHANG Xinran, et al. Effect of Time after Pretreatment on Sol-gel Film Formation Behaviour and Film Property of Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2025, 54(10): 141-150.

*通信作者 (Corresponding author)

investigated by open circuit potential (OCP) detection and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A mixed sol-gel of silica sol and zirconium sol was prepared, and the wettability of sol-gel and TC4 samples with different natural oxidation times was measured by optical contact angle measuring instrument. And a sol-gel conversion film was prepared by dip-coating method, and the effect of natural oxidation time on the interface morphologies of the sol-gel film and TC4 matrix was observed by SEM (Scanning Electron Microscope), stereomicroscope, etc. The bonding strength between TC4 alloy coated with a sol-gel film after different natural oxidation times and the acrylic polyurethane primer was tested using the pull-off method. And the bonding strength between TC4 alloy coated with a sol-gel film after different natural oxidation times and the acrylic polyurethane primer before and after the 240 h neutral salt spray test was investigated by scratching method, and photographed under a stereomicroscope, and then the adhesion grade was evaluated. Finally, the influence mechanism of oxidation time on the film formation behavior and the film properties was proposed based on the results of XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and other experiments. The results indicated that in the range of 0-36 h, the natural oxidation time had little effect on the corrosion resistance of the oxide film on the surface of TC4 alloy. With the extension of natural oxidation time, the contact angle between the titanium alloy surface and sol-gel increased, and the contact angle increased from 4.5° in the test immediately after activation by acid washing to 44.3° in 36 h of natural oxidation. The adhesion work tended to decrease with the extension of the natural oxidation time, from 103.94 mJ/m^2 after the activation to 89.33 mJ/m^2 after natural oxidation for 36 h. The natural oxidation time had little effect on the bonding strength between TC4 alloy coated with a sol-gel film after different natural oxidation times and the acrylic polyurethane primer, and the bonding strength grades were all rated as grade 0. However, after the 240 h neutral salt spray test, the detached area of the acrylic polyurethane primer increased significantly. After pretreatment, the natural oxidation time was prolonged, and the hydroxyl ($-\text{OH}$) content on the surface of titanium alloy was reduced while the oxides content increased, which hindered the polycondensation degree between the sol-gel and the TC4 alloy matrix, and was not conducive to sol-gel film formation. When the film is in contact with aggressive media, corrosive ions penetrate into the pores at the interface between the sol-gel film and the TC4 alloy matrix, destroying the structure of the sol-gel film and leading to a large area of acrylic polyurethane primer peeling.

KEY WORDS: titanium alloy; process transfer time; natural oxidation time; sol-gel; film-forming behavior; film properties

钛合金因其比强度高、密度低及耐腐蚀性好等特点^[1-2],被广泛应用于航空航天、石油化工和汽车工业等诸多领域^[3]。在自然条件下,钛合金表面会自发形成稳定、连续且高度贴附的氧化膜。氧化膜降低了基体活性,为基体提供了良好的耐腐蚀性^[4-5]。但钛合金氧化膜表面也会吸附来自大气的有机物种(如碳氢化合物、烷烃等)或金属有机物种(如钛的醇氧化物或羧酸盐)等杂质^[6-7],导致有机功能性涂层施涂于钛合金表面的结合力减弱。因此,在涂层涂敷前须对钛合金进行适当表面预处理,通过机械锚定或增加化学相互作用的方式来增加涂层与基体的结合力^[8-9]。

钛合金表面自然氧化膜生成的实质是在一定的环境介质中,钛合金处于热力学非稳定状态,倾向于在表面形成一层氧化物来向稳定态转变,从而将基体与环境隔绝,为基体提供保护作用。在正常大气条件下,Ti表面自发形成的氧化膜厚度在1~5 nm,其几乎完全由 TiO_2 (O^{2-})组成,另有少量羟基($-\text{OH}$)和水^[10]。为了解决钛合金表面氧化膜带来的结合力降低等问题,研究人员发现采用氢氟酸(HF)和硝酸(HNO_3)对钛合金基体进行刻蚀不仅可以除掉原有自然氧化膜,而且可以活化钛合金表面,产生大量的活性 $-\text{OH}$ 基团,并且使其表面形成许多纳米级别凹

坑,让有机膜层内聚合物像楔子一样沉积在内,保证结合紧密^[11-12]。有学者对钛清洗活化处理前后的接触角及表面化学成分进行了检测,发现清洗活化处理后接触角明显减小,表明清洗活化促进了钛表面的亲水性;O 1s XPS (X射线光电子能谱)结果显示,表面清洗活化处理改变了钛表面的化学组成,清洗活化后表面羟基($-\text{OH}$)以及 H_2O 含量增加^[13]。表面活化过程导致表面羟基增加,初步实现功能化预处理后的表面改性,使溶胶凝胶具有更多的功能化点。为了提高工业纯钛表面沉积的羟基磷灰石涂层的结合强度,Ergün等^[14]采用酸钝化和等离子体氢溅射两种方法对工业纯钛进行了前处理,结果显示经等离子体氢溅射和酸钝化处理后制备的羟基磷灰石涂层在900℃时的结合强度分别为72.84 MPa和55.83 MPa。将激光毛化TC4 (Ti6Al4V)材料与碳纤维增强塑料(CFRP)进行热压连接,比较TC4与CFRP界面激光毛化前后的结合情况,试验结果表明,激光毛化明显改善了TC4表面的粗糙度和对CFRP熔体的润湿性,增加了界面接触面积,提高了接头的剪切力^[15]。此外,有学者通过激光烧蚀处理工艺在钛合金表面制备纹理表面,并研究了其对聚醚醚酮箔与钛合金间结合强度的影响,结果表明激光烧蚀处理能显著提高机械互锁机

制, 结合强度比预处理前提高约 2 倍^[16]。以上研究表明, 前处理对钛合金与涂层间的结合强度具有重要意义。

溶胶凝胶技术可以通过硅烷偶联剂与固体表面吸附的官能团偶联来优化表面的化学条件, 其优点是溶胶凝胶膜层与金属基底具有良好的黏附性并可实现官能团的定向引入, 以确保与后续环氧树脂等有机涂层的高相容性^[17]。基于钛合金表面在酸洗活化后易氧化的特性, 活化前处理后涂装工序前的转移时间对后续试验结果具有显著的影响。因此, 研究钛合金工序转移时间对溶胶凝胶成膜行为及膜层性能的影响具有重要意义。本文以 Ti-6Al-4V (TC4) 合金表面经活化前处理后自然氧化不同时间, 模拟前处理后涂装工序前的转移时间, 研究了工序转移时间对 TC4 合金表面溶胶凝胶成膜行为及膜层性能的影响, 为钛合金表面处理技术开发、涂层性能提高提供基础数据和技术支持。

1 试验

1.1 材料及样品制备

试验材料为中国航发北京航空材料研究院提供的钛合金 Ti-6Al-4V (TC4 合金), 其化学成分 (质量分数) 为 Al 6.80%, V 4.50%, 杂质<0.6%, 其余为 Ti。TC4 合金加工成尺寸为 50 mm×40 mm×2 mm 的试样, 将试样表面打磨至 2000# SiC 砂纸后, 依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 10 min。后经化学热碱除油 (80 °C, 15 min)、流动热水 (55 °C) 和流动冷水清洗、酸洗液中浸泡 (1 min)、流动冷水清洗等前处理步骤彻底活化试样表面。最后将试样吹干后静置于实验室大气环境下分别自然氧化 0、2、4、6、12、24 及 36 h, 以备后续试验使用。实验室温度为 (23±2) °C, 相对湿度保持在 (50±2)%。

本试验所采用的溶胶凝胶为硅溶胶与锆溶胶混合所得。其中, 硅溶胶由 120 mL 无水乙醇、280 mL 去离子水和 30 mL GPTMS (硅烷偶联剂) 磁力搅拌 1 h 所得; 锆溶胶由 10 mL 无水乙醇、8 mL 冰醋酸和 15 mL TPOZ (正丙醇锆) 磁力搅拌 1 h 所得。将所得锆溶胶与硅溶胶混合后继续搅拌 2 h, 制备得到本试验所需的溶胶凝胶。配制好的溶胶凝胶立即封装, 室温存放。溶胶凝胶外观澄清透明, 无任何沉淀, 测得 pH=3.7, 黏度为 2.7 mPa·s。

溶胶凝胶转化膜的制备采用浸涂法, 即将不同自然氧化时间的样品挂载在提拉涂膜机上, 以 40 mm/min 的速度使 TC4 试样浸入至规定的溶胶凝胶深度, 静置 5 min 后, 再以 40 mm/min 的速度提拉试样至室温大气中固化 15 min。重复上述步骤 1 次。将涂敷溶胶凝胶的试样在 60 °C 的烘箱中干燥 3 h。试验结束后, 将试样保存备用。

底漆涂敷亦采用浸涂法。TB06-9 丙烯酸聚氨酯

底漆加入 TSX-70 稀释后, 在实验室大气环境下静置熟化 30 min。将不同自然氧化时间后涂敷溶胶凝胶的 TC4 试样挂载在提拉涂膜机上, 以 20 mm/min 的速度下降使 TC4 试样浸入底漆中, 静置 1 min 后, 再次以 20 mm/min 的速度提拉至实验室大气环境, 自然干燥 24 h 备用。

1.2 电化学试验

采用电化学工作站 (VersaSTAT 3F, Princeton) 对不同自然氧化时间的 TC4 试样进行电化学测试。电化学测试采用三电极体系, 即饱和甘汞电极作为参比电极、大面积铂片作为对电极、试样作为工作电极。试验溶液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。电化学阻抗谱测试在开路电位条件下进行, 以 10 mV 扰动电位从频率 1.0×10^5 Hz 测试到 1.0×10^{-2} Hz, 数据采用 ZSimpWin 软件进行拟合。为保证试验的可重复性, EIS 测试至少重复 3 次。

1.3 结合强度测试

采用拉开法测试了不同自然氧化时间后涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金与丙烯酸聚氨酯底漆间的结合力。直径 20 mm、高 30 mm 的圆柱形 45#钢截面打磨光滑, 将组分一与组分二质量比为 3:1 的混合双组份环氧胶黏剂涂敷在 45#钢截面上, 并立即粘在所测的试样上。利用 GB/T5210—2006 中的定轴心工具, 保证上下两试柱的轴心共线。待整个黏结体系干燥 24 h 后, 在电子万能试验机上进行轴向拉伸, 得到结合强度。进行 3 组平行试验, 结果取平均值。

依据 GB/T9286—2021 采用十字划格法测试了中性盐雾试验 240 h 前后丙烯酸聚氨酯底漆与不同自然氧化时间后涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金之间的结合强度。参照 GB/T 10125—2021 及 GB/T 1771—2007 标准进行中性盐雾试验。其中, NaCl 水溶液的质量分数为 5%, 溶液 pH 值为 7.0, 工作室温度为 (35±1) °C, 采用连续喷雾试验方式 240 h, 80 cm² 水平面积的平均沉降率为 1.5 mL/h。采用百格刀进行十字划格, 随后用软毛刷沿网格图形的每一条对角线轻扫后, 用压敏胶带在网格区域压平, 使胶带完全覆盖网络, 在贴上胶带 5 min 内, 拿住胶带悬空的一端, 以接近 60° 的角度在 0.5~1 s 内平稳撕离胶带, 在体式显微镜下拍照并评价等级。

1.4 浸润性测试及微观结构表征

采用光学接触角测量仪 (C204A, BIOLIN) 测量 TC4 样品不同自然氧化时间后滴加 5 μL 本试验制备的溶胶凝胶至试样表面的接触角。随机测量 5 组平行试样, 以此评价样品表面浸润性。

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7500F) 对溶胶凝胶膜层与 TC4 合金基体界面进行观察。X 射线光电谱仪 (XPS, Thermo ESCALAB 250Xi) 被

用来对涂覆溶胶凝胶前后试样表面化学元素组成进行研究。根据 C 1s 峰校正结合能, 使用 Avantage 对 XPS 数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 自然氧化时间对 TC4 合金表面电化学性质的影响

测量活化处理后不同自然氧化时间 TC4 合金在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的开路电位-时间变化曲线以及电化学阻抗谱均有助于了解自然氧化时间对 TC4 合金表面电化学性质的影响。所得开路电位-时间变化曲线如图 1 所示。开路电位 (OCP) 结果表明, 随着 TC4 合金自然氧化时间的延长, 开路电位趋于稳定所需要的时间也随之减少。此外, 0 h 自然氧化时间对应的 OCP 最小, 并且浸泡 2 h 后 OCP 仍处于缓慢上升趋势。这是由于该试样自然氧化时间较短, 表面未生成完整自然氧化膜且自然氧化膜不稳定造成的。12 h 自然氧化时间对应的 OCP 在约 2 000 s 时出现波动, 随着浸泡时间的延长, 其逐渐恢复稳定。这可能是样品表面氧化膜不稳定^[18]或周围环境变化^[19]等导致的。活化处理后 TC4 合金自然氧化 36 h 样品开路电位最高, 约为 -0.10 V (vs.SCE), 这是因为 TC4 合金自然氧化时间长, 为表面自然氧化膜的生长提供了充足的时间。TC4 合金酸洗活化后表面具有不稳定性, 随着自然氧化时间的延长, 表面氧化膜逐渐

趋于稳定, 因此, 在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中测得的 OCP 值越高。

对不同自然氧化时间的 TC4 合金进行电化学阻抗谱测试, 所得频率阻抗模图以及频率相位角图分别如图 2a 及图 2b 所示。频率相位角图显示 2 个时间常数。采用图 2c 所示等效电路 $R_s(Q_{outer}(R_{outer}(Q_{inner}R_{inner})))$ 对 EIS 数据进行拟合。其中 R_s 为溶液电阻, R_{outer} 及 Q_{outer} 分别为自然氧化膜外部疏松层电阻及电容, Q_{inner} 及 R_{inner} 分别为自然氧化膜内部致密层电容及电阻。因实际样品表面的非均匀性等特点, 所以用等效元件 Q 来代替纯电容^[20-22]。由等效电路拟合结果可以看出, 随着自然氧化时间的增加, R_{outer} 值变化趋势

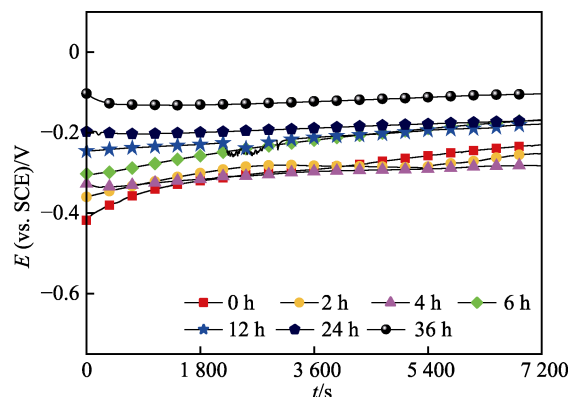


图 1 不同自然氧化时间 TC4 合金于 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的开路电位-时间变化曲线
Fig.1 OCP-time curves of TC4 alloy with different natural oxidation times in 3.5 wt.% NaCl solution

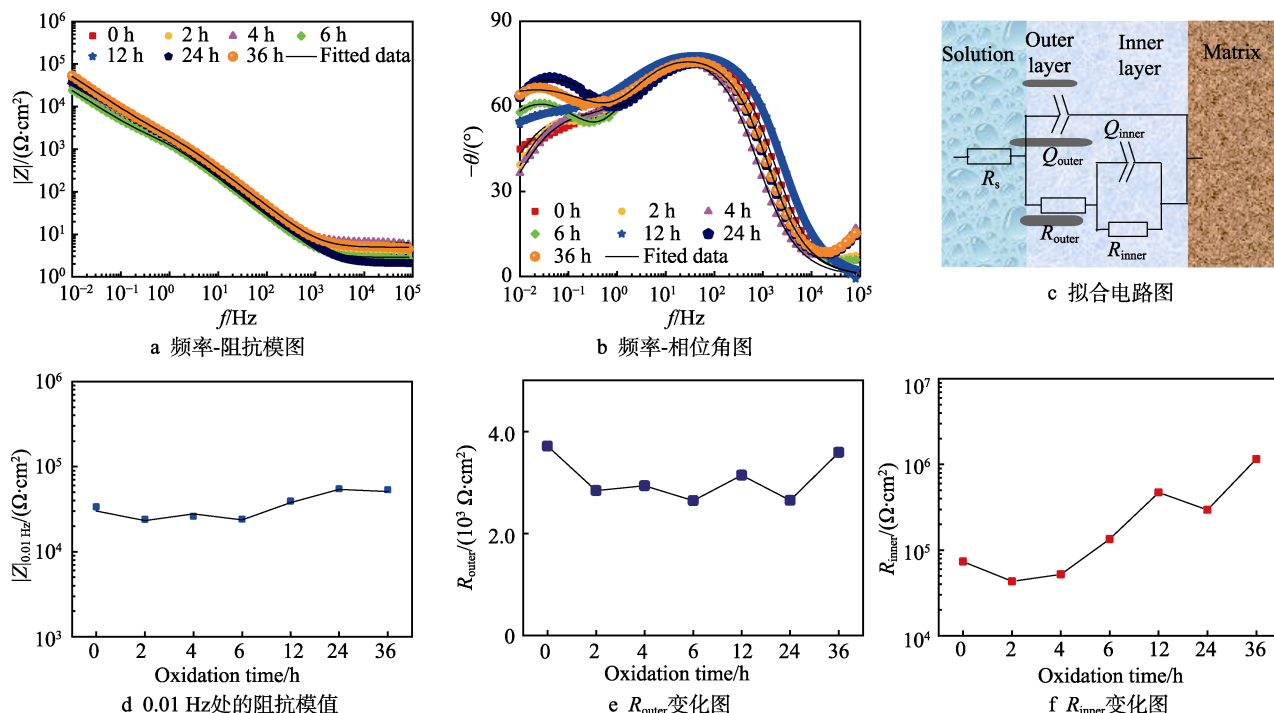


图 2 不同自然氧化时间 TC4 合金于 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的 Bode 图, 拟合电路图及其拟合结果
Fig.2 Bode plots and fitting results of TC4 alloy with different natural oxidation times in 3.5wt.% NaCl solution:
a) Bode modulus plot; b) Bode phase plot; c) equivalent circuit; d) impedance value at 0.01 Hz;
e) R_{outer} value plots with oxidation time; f) R_{inner} value plots with oxidation time

不明显, R_{inner} 值在一定程度上呈增大的趋势, 这表明 TC4 合金基体表面生成了自然氧化膜。如图 2d 所示, 0.01 Hz 频率处的阻抗模值图显示, 随氧化时间变化阻抗模值变化不明显。阻抗值总体变化不明显, 但等效电路各参数发生变化, 由此推测氧化时间对试样表面氧化膜的耐蚀性影响较小, 但可能对样品表面的化学组成造成了影响。

2.2 自然氧化时间对溶胶凝胶成膜行为的影响

2.2.1 自然氧化时间对 TC4/溶胶凝胶表面宏观界面形貌的影响

采用浸涂法在活化前处理后不同自然氧化时间的 TC4 合金表面涂敷溶胶凝胶转化膜, 所得固化后的溶胶凝胶膜层与 TC4 合金表面宏观界面形貌如图 3 所示, 其中的白色虚线代表 TC4 合金表面浸涂于溶

胶凝胶的液面线。由图 3 可知, 当自然氧化时间低于 36 h 时, 溶胶凝胶在 TC4 基体出现“攀爬”现象。随着自然氧化时间延长, 这种“攀爬”现象逐渐减弱, 溶胶凝胶膜层与 TC4 合金基体表面宏观界面越发平整, 在自然氧化时间为 36 h 时, 宏观界面未观察到“攀爬”现象。这表明自然氧化时间越长, 钛合金表面与溶胶凝胶的润湿性越差。

2.2.2 自然氧化时间对 TC4 合金表面浸润性的影响

为进一步研究自然氧化时间对 TC4 基体与溶胶凝胶间润湿性的影响, 采用光学接触角测量仪对经不同自然氧化时间后 TC4 合金样品与本试验制备的溶胶凝胶间的接触角进行了测量, 所得结果如图 4 所示。结果显示, 接触角随着 TC4 合金样品表面自然氧化时间的延长而增大, 由酸洗活化后立即测试时的 4.5° 上升至自然氧化 36 h 时的 44.3° , 虽然接触角有所增大, 但仍处于润湿状态。

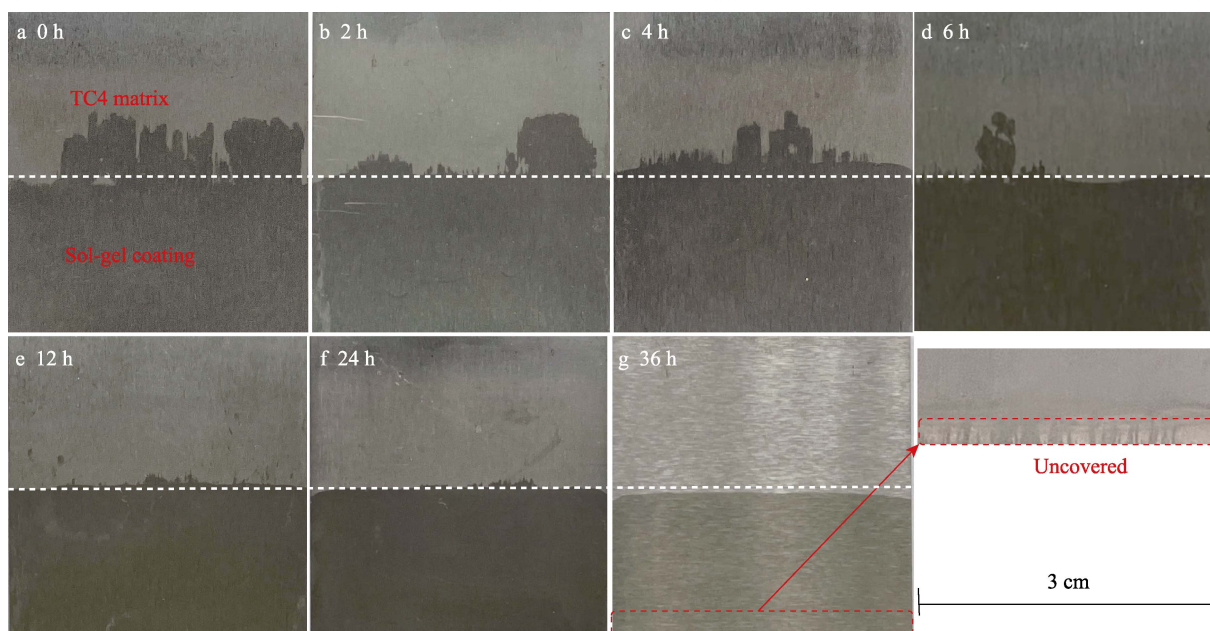


图 3 不同自然氧化时间后 TC4 合金与溶胶凝胶膜层表面宏观界面形貌

Fig.3 Surface macroscopic interface morphologies between TC4 alloy and sol-gel film after different natural oxidation times

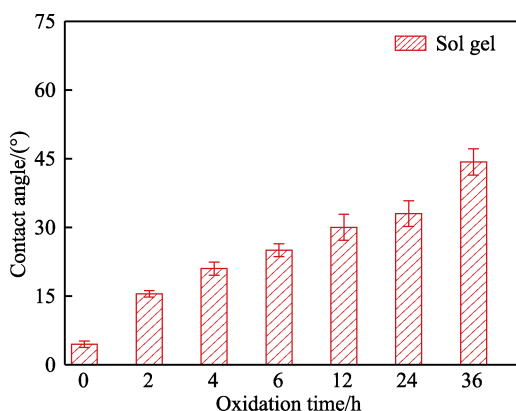


图 4 不同自然氧化时间 TC4 合金/溶胶凝胶间的接触角测试结果

Fig.4 Results of contact angle test between TC4 alloy/sol-gel at different natural oxidation times

沉积在金属表面的溶液, 在重力作用下有扩散的趋势, 直至液体的黏聚力 (内力)、重力和毛细管力 (表面张力) 达到平衡状态。平衡对应于三相之间的最小能量状态。这种状态可以用著名的 Young 方程表达式 (1) 来描述^[23]:

$$\gamma_{\text{SG}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LG}} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

式中: γ 为固与气 (SG)、固与液 (SL) 和液与气 (LG) 界面的界面张力; θ 为接触角。Neumann 等^[24]提出 γ_{SG} 、 γ_{SL} 和 γ_{LG} 之间存在关系, 并给出了 γ_{SG} 、 γ_{SL} 和 γ_{LG} 的 Neumann 状态方程:

$$\gamma_{\text{SL}} = \gamma_{\text{LG}} + \gamma_{\text{SG}} - 2\sqrt{\gamma_{\text{LG}}\gamma_{\text{SG}}}e^{-\beta(\gamma_{\text{LG}}-\gamma_{\text{SG}})^2} \quad (2)$$

结合 Young 关系 (式 (1)) 和 Neumann 状态方程 (式 (2)) 可得:

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{\text{SG}}}{\gamma_{\text{LG}}}} e^{-\beta(\gamma_{\text{LG}} - \gamma_{\text{SG}})^2}$$

(3)

基于悬滴法原理^[25],测定不同氧化时间 TC4 合金对溶胶凝胶的黏附功。通过光学接触角测量仪测得溶胶凝胶表面张力 $\gamma_{\text{LG-solgel}}$ 为 52.05 mN/m。此外, $\beta=0.000\ 125\ (\text{mJ}/\text{m}^2)^{-2}$ ^[26]。利用式(3), γ_{SG} 可以由接触角 θ 和 $\gamma_{\text{LG-solgel}}$ 求解得出。在此基础上,根据热力学平衡定律,附着功 W_a 可由下式计算^[27]:

$$W_a = \gamma_{\text{LG-solgel}} + \gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}}$$

(4)

通过测量所得的接触角 θ 、 γ_{LG} 以及式(1)、(3)计算可得 γ_{SL} 和 γ_{SG} ,将 γ_{SL} 和 γ_{SG} 带入式(4)计算得出不同自然氧化时间 TC4 合金对溶胶凝胶的附着功(W_a),所得结果如表 1 所示。由表 1 可知,随着自然氧化时间的延长,附着功不断减小。其中酸洗活化后的初始表面状态与溶胶凝胶的附着功最高,为 103.94 mJ/m²,在自然氧化 36 h 时,附着功为 89.33 mJ/m²,只有初始表面状态的 85.94%。这表明 TC4 合金对溶胶凝胶介质的润湿性能良好,对溶胶凝胶具有良好的吸附性。但随着自然氧化时间的延长,附着功降低,表面对溶胶凝胶的吸附有所下降。由此可见,自然氧化改变了 TC4 合金表面状态,使其表面趋于惰性,阻碍了表面溶胶凝胶的吸附成膜。

表 1 不同自然氧化时间 TC4 合金表面
对溶胶凝胶附着功 (W_a) 计算结果

Tab.1 Calculation results of adhesion work (W_a) of TC4 alloy surface to sol-gel at different natural oxidation times

	0 h	2 h	4 h	6 h	12 h	24 h	36 h
$\gamma_{\text{SG}}/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	51.89	50.22	48.78	47.53	45.76	44.61	39.79
$\gamma_{\text{SL}}/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	0	0.59	0.19	0.36	0.68	0.95	2.52
$W_a/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	103.94	101.68	100.64	99.22	97.13	95.70	89.33

2.2.3 自然氧化时间对结合强度的影响

为进一步研究不同自然氧化时间制备的溶胶凝胶膜层对 TC4 合金与丙烯酸聚氨酯底漆间结合强度的影响,采用拉开法以及划格法对结合强度进行了测

试。拉开法测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,TC4 合金与丙烯酸聚氨酯底漆间的结合强度分散性较大。自然氧化时间为 0 h 的 TC4 合金与丙烯酸聚氨酯底漆的平均结合强度为 27.5 MPa,当自然氧化时间为 36 h 时,平均结合强度为 11.6 MPa,但单次测试结果差异明显。

此外,采用划格法研究了中性盐雾试验 240 h 前后丙烯酸聚氨酯底漆与不同自然氧化时间后涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金之间的结合强度,并在体式显微镜下对划格后的形貌进行观察,所得形貌如图 6 所示。通过观察测试划格法所得的交叉切割区域的外观形貌可以发现,盐雾试验前,0~36 h 自然氧化时间范围内,无论自然氧化时间长短,交叉切割区域内切制边缘完全平滑、网格内无脱落,表明自然氧化时间对丙烯酸聚氨酯底漆与不同自然氧化时间后涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金之间的结合强度影响不大,根据 GB/T9286—2021 评价结合强度的方法评定结合强度等级为 0 级,符合工业强度要求。但经过 240 h 中性盐雾试验后,在划格法所得的切口交叉处和切口边缘有明显的丙烯酸聚氨酯底漆脱落,并且脱落面积

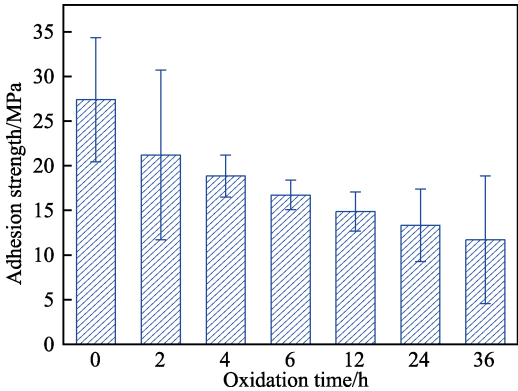


图 5 不同自然氧化时间涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金与底漆结合强度拉开法测试结果

Fig.5 Results of bonding strength between primer and TC4 alloy coated with sol-gel film at different natural oxidation times by pull-off method

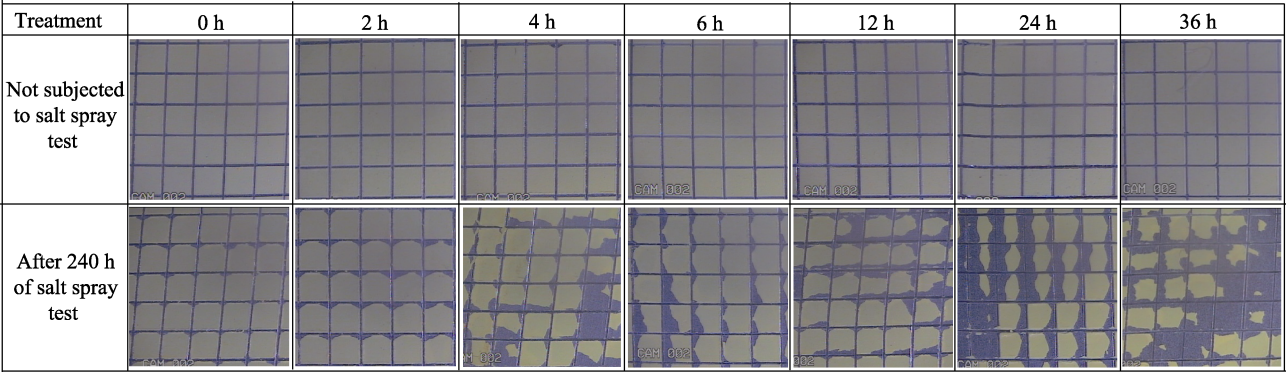


图 6 不同自然氧化时间涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金与底漆盐雾试验前后划格法所得形貌图
Fig.6 Morphologies obtained by scratching method before and after salt spray test of primer and TC4 alloy coated with sol-gel film at different natural oxidation times

随着自然氧化时间的增加而明显增加。经过为期 240 h 的中性盐雾后, 自然氧化 0 h 漆层有少许剥落, 结合强度评定为 1 级; 自然时间为 2 h, 在切口交叉处有涂层脱落, 受影响的交叉切制面积约为 6%, 结合强度评定为 2 级; 自然时间为 4、6 及 12 h, 涂层沿切制边缘部分大碎片脱落, 并在格子不同部位上部分或全部脱落, 受影响的面积大于 15%, 但不大于 35%, 结合强度评定为 3 级; 自然氧化 24 h 及 36 h 试样, 漆层剥落面积明显增大, 在自然氧化 36 h 试样表面, 丙烯酸聚氨酯底漆剥落面积达到 50% 以上, 评定等级为 4 级。这表明自然氧化时间对盐雾试验后的丙烯酸聚氨酯底漆与不同自然氧化时间后涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金之间的结合强度产生重大影响, 为进一步研究其具体原因, 采用 SEM 对典型自然氧化时间 TC4 合金与溶胶凝胶膜层截面微观界面形貌进行了观察。

采用 SEM 对典型自然氧化时间 TC4 合金与溶胶凝胶膜层截面微观界面形貌进行观察, 所得结果如图 7 所示。自然氧化 0 h 溶胶凝胶膜层厚度在 2.0~3.0 μm , 膜层厚度均匀。自然氧化 2 h 溶胶凝胶膜层厚度在 2.2~5.6 μm 。延长自然氧化时间至 12 h, 溶胶凝胶膜层厚度在 0.8~1.6 μm 。当自然氧化 36 h 时, 溶胶凝胶膜层厚度在 0.2 μm 左右, 并且与 TC4 合金基体结合不良, 出现大量的缝隙。根据典型自然氧化时间 TC4 合金与溶胶凝胶膜层截面微观界面形貌观察发现, 溶胶凝胶膜层与 TC4 合金基体之间有大小不一的孔隙, 并且孔隙的大小随着氧化时间的延长呈增大趋势。由此推断, 在长期盐雾试验下, 侵蚀性离子渗透到溶胶凝胶膜层与 TC4 合金基体界面孔隙处, 破坏了溶胶凝胶膜层结构, 使其对提高基体与丙烯酸聚氨酯漆层结合力的作用减弱, 导致经过中性盐雾试验后丙烯酸聚氨酯底漆与 TC4 合金基体间的附着力下降。

2.3 自然氧化时间对 TC4 合金表面溶胶凝胶成膜行为及膜层性能影响机制

以上结果及讨论表明, 自然氧化时间影响 TC4

合金表面溶胶凝胶的成膜行为, 这可能是合金表面化学组成随氧化时间变化而变化导致的。利用 XPS 进一步对不同自然氧化时间 TC4 合金表面化学组成进行表征, 所得不同自然氧化时间 TC4 合金表面 O 1s 的 XPS 光谱及其化学态定量百分比分别如图 8a~b 所示。其中, O 1s XPS 光谱可分解为 530.2 eV 的 O^{2-} , 531.4 eV 的 $-\text{OH}$ 和 532.5 eV 的 H_2O 。 O^{2-} 主要是指 TiO_x [28], $-\text{OH}$ 是氧化膜中与氢相连的羟基氧, H_2O 为氧化膜中的吸附水 [29]。利用对应峰的面积计算不同自然氧化时间下 TC4 合金表面 O 元素不同化学态定量百分比来研究自然氧化时间对合金表面化学成分含量的影响规律, 所得 O 元素的定量分析结果显示 (图 8b), 经过活化前处理后表面羟基 ($-\text{OH}$) 极性基团含量高达 36%, 这有助于 TC4 合金基体与溶胶凝胶基团 $\text{Si}-\text{OH}$ 形成共价键。当自然氧化 36 h 时, 表面氧化物及吸附水含量分别上升至 64% 及 17%, 羟基 ($-\text{OH}$) 极性基团含量下降至 19%。随自然氧化时间延长, TC4 合金表面羟基 ($-\text{OH}$) 极性基团含量降低, 而表面氧化物含量逐渐增加, 通过范德华力吸附的空气中的水分子含量也呈现增多趋势, 这将不利于共价键的生成, 阻碍了 TC4 合金表面与溶胶凝胶间的反应, 导致溶胶凝胶与 TC4 合金基体的附着性能变差, 成膜性能弱化。当膜层与侵蚀性介质接触时, 侵蚀性离子渗透到溶胶凝胶膜层与 TC4 合金基体界面孔隙, 破坏溶胶凝胶膜层结构, 导致丙烯酸聚氨酯底漆大面积脱落。这与前面讨论的浸润性、成膜界面形貌以及结合强度的测试结果一致。

对自然氧化不同时间 TC4 合金表面涂敷的溶胶凝胶膜层 Si 2p XPS 光谱进行处理, 所得结果如图 9a 所示。不同自然氧化时间获得的溶胶凝胶膜层 Si 2p XPS 光谱可分解为 $\text{Si}-\text{OH}$ (102.9 eV)、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (102.6 eV) 和 $\text{Si}-\text{C}$ (102.1 eV) [30-32], 分别对应于溶胶凝胶膜层中的硅羟基以及硅羟基的缩合产物和溶胶凝胶组分 [33-34]。对 XPS Si 2p 精细谱中对应峰的面积进行积分计算, 得到酸洗活化后经不同自然氧化

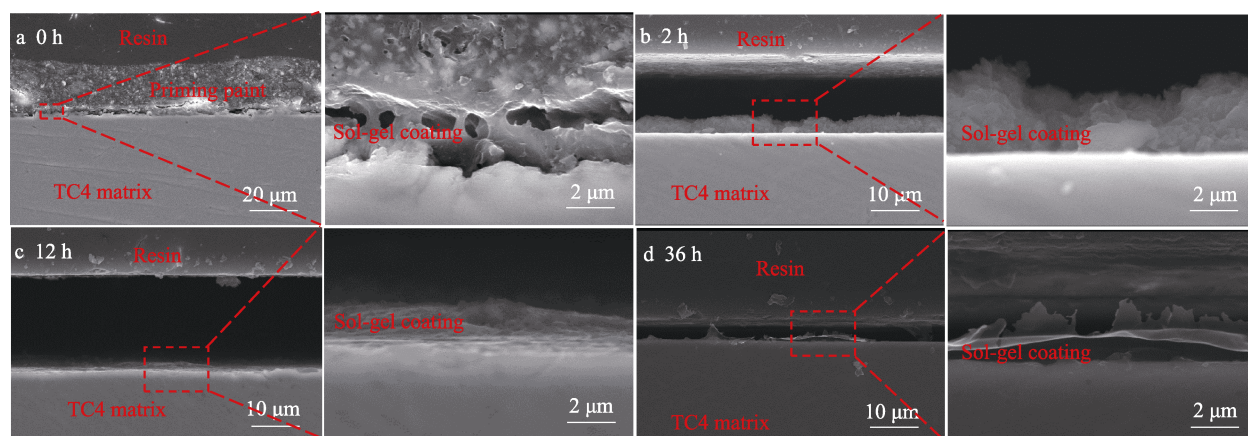


图 7 典型自然氧化时间 TC4 合金与溶胶凝胶膜层截面微观界面形貌

Fig.7 Micro-interface morphology of cross section of TC4 alloy and sol-gel film at typical natural oxidation times

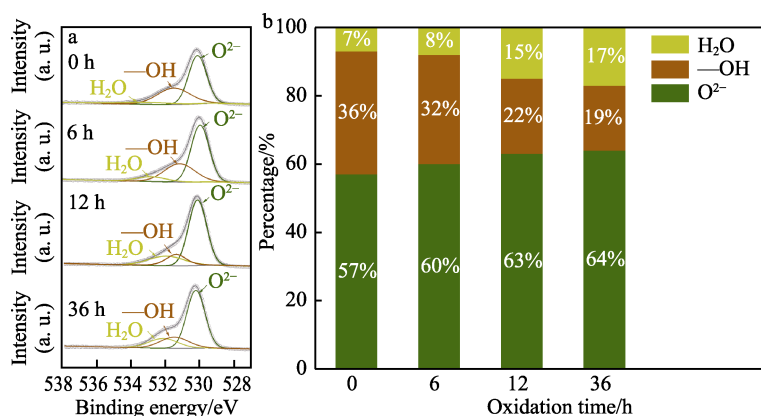


图 8 不同自然氧化时间 TC4 合金表面 O 1s XPS 光谱 (a), 以及不同化学态定量百分比堆积柱状图 (b)
Fig.8 XPS spectra of O 1s (a) and its quantitative percentage stacking bar charts (b) of TC4 alloy after different natural oxidation times

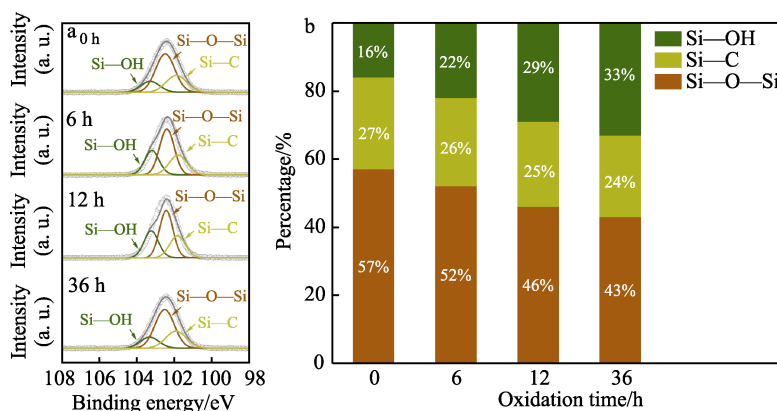


图 9 不同自然氧化时间 TC4 合金涂覆溶胶凝胶膜层后 Si 2p XPS 光谱 (a),
以及 Si 元素不同化学态定量百分比堆积柱状图 (b)
Fig.9 Si 2p XPS spectra (a), and quantitative percentage stacking bar charts of Si element with different
chemical states (b) of TC4 alloy coated with sol-gel film after different natural oxidation times

时间的 TC4 合金表面涂覆的溶胶凝胶膜层 Si 元素的化学态定量百分比,如图 9b 所示。由图 9b 可以看出, Si—O—Si 键的含量随着自然氧化时间的延长而降低,由自然氧化 0 h 时的 57% 下降到自然氧化 36 h 时的 43%。而 Si—OH 键的比例则随着自然氧化时间的延长而增多,由自然氧化 0 h 时的 16% 增加到自然氧化 36 h 时的 33%。 Si—O—Si 键含量越多, Si—OH 键含量越少,表明溶胶凝胶膜层结构中的缩聚程度越高,与 TC4 合金基体表面以共价键结合的溶胶凝胶相对含量便越高。Si 元素不同化学态定量百分比结果表明,酸洗活化后的 TC4 合金表面自然氧化时间越短,溶胶凝胶与 TC4 合金基体的反应程度越高,吸附溶胶凝胶的反应过程越充分。

3 结论

本文以 TC4 合金表面经活化前处理后自然氧化不同时间来模拟前处理后涂装工序前的转移时间,研究了工序转移时间即自然氧化时间对 TC4 合金表面溶胶凝胶成膜行为及膜层性能的影响。具体结论如下:

1) 前处理后自然氧化 0~36 h 范围内,随着自然氧化时间延长,钛合金表面与溶胶凝胶的润湿性变差,但仍处于润湿状态。接触角由酸洗活化后立即测试时的 4.5° 上升至自然氧化 36 h 时的 44.3° ,溶胶凝胶沿 TC4 基体“攀爬”现象随自然氧化时间延长而减弱。溶胶凝胶在 TC4 合金表面具有良好的附着性,但附着功随自然氧化时间的延长呈减小趋势,由酸洗活化后的 103.94 mJ/m^2 下降到自然氧化 36 h 时的 89.33 mJ/m^2 。

2) 自然氧化时间对涂敷溶胶凝胶膜层的 TC4 合金与丙烯酸聚氨酯底漆之间的结合强度影响不明显,结合强度等级均评定为 0 级。240 h 中性盐雾试验后,随自然氧化时间延长,丙烯酸聚氨酯底漆大面积脱落。这是由于随前处理后自然氧化时间延长,钛合金表面羟基 (—OH) 极性基团含量降低,而表面氧化物含量增加,不利于共价键的生成,阻碍了钛合金表面与溶胶凝胶间的缩聚程度,不利于溶胶凝胶的成膜,当膜层与侵蚀性介质接触时,侵蚀性离子渗透到溶胶凝胶膜层与 TC4 合金基体界面孔隙,破坏溶胶凝胶膜层结构,导致丙烯酸聚氨酯底漆大面积脱落。

3) 氧化时间对 TC4 合金试样表面氧化膜耐蚀性无明显影响, 但会改变 TC4 合金表面成分。随自然氧化时间的延长, 钛合金表面羟基 (—OH) 含量由自然氧化 0 h 时的 36% 变为自然氧化 36 h 时的 19%, 氧化物含量由自然氧化 0 h 时的 81% 变为自然氧化 36 h 时的 93%。

4) 应严格控制前处理后涂膜的时间, 缩短工序间隔时间。

参考文献:

- [1] YANG X W, LIN B, ZHANG H L, et al. Influence of Stress on the Corrosion Behavior of Ti Alloys: A Review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 985: 173346.
- [2] CHEN L, DONG Y, TONG Y Q, et al. Improving Fire Retardancy of Ti Alloys with a Refractory Ceramic Barrier Layer[J]. *Corrosion Communications*, 2023, 12: 19-28.
- [3] CHEN L, DONG Y, TONG Y Q, et al. Critical Firing Conditions for Titanium Alloys by Molten Droplet Ignition[J]. *Corrosion Communications*, 2023, 11: 33-43.
- [4] GAI X, BAI Y, LI J, et al. Electrochemical Behaviour of Passive Film Formed on the Surface of Ti-6Al-4V Alloys Fabricated by Electron Beam Melting[J]. *Corrosion Science*, 2018, 145: 80-89.
- [5] SELVA S, BIGNON Q, RAYNAL A, et al. Corrosion of Titanium Alloys in Pressurised Water at 300 °C: Kinetics and Modelling[J]. *Corrosion Science*, 2021, 190: 109646.
- [6] RETALLICK W B, BRADY M P, HUMPHREY D L. A Phosphoric Acid Surface Treatment for Improved Oxidation Resistance of Gamma Titanium Aluminides[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(4): 335-337.
- [7] VIORNERY C, CHEVOLOT Y, LÉONARD D, et al. Surface Modification of Titanium with Phosphonic Acid to Improve Bone Bonding: Characterization by XPS and ToF-SIMS[J]. *Langmuir*, 2002, 18(7): 2582-2589.
- [8] ZHIRUHIN D, KAPUSTIN Y, VAGRAMYAN T, et al. Method of Treating OT4-1 Titanium Alloy Used in Severe Climatic Conditions before Applying Chemical Coatings[J]. *Transportation Research Procedia*, 2021, 57: 777-786.
- [9] COOLS P, DE GEYTER N, VANDERLEYDEN E, et al. Surface Analysis of Titanium Cleaning and Activation Processes: Non-Thermal Plasma Versus Other Techniques[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014, 34(4): 917-932.
- [10] HANAWA T. A Comprehensive Review of Techniques for Biofunctionalization of Titanium[J]. *Journal of Periodontal & Implant Science*, 2011, 41(6): 263-272.
- [11] ZINGER O, ANSELME K, DENZER A, et al. Time-Dependent Morphology and Adhesion of Osteoblastic Cells on Titanium Model Surfaces Featuring Scale-Resolved Topography[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(14): 2695-2711.
- [12] MÜELLER W D, GROSS U, FRITZ T, et al. Evaluation of the Interface between Bone and Titanium Surfaces Being Blasted by Aluminium Oxide or Bioceramic Particles[J]. *Clinical Oral Implants Research*, 2003, 14(3): 349-356.
- [13] SÁNCHEZ-BODÓN J, ANDRADE DEL OLMO J, ALONSO J M, et al. Bioactive Coatings on Titanium: A Review on Hydroxylation, Self-Assembled Monolayers (SAMs) and Surface Modification Strategies[J]. *Polymers*, 2021, 14(1): 165.
- [14] ERGÜN Y, BAŞPINAR M S. Effect of Acid Passivation and H₂ Sputtering Pretreatments on the Adhesive Strength of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Coating on Titanium Surface[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(32): 20420-20429.
- [15] LIU Y F, SU J H, TAN C W, et al. Effect of Laser Texturing on Mechanical Strength and Microstructural Properties of Hot-Pressing Joining of Carbon Fiber Reinforced Plastic to Ti₆Al₄V[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 65: 30-41.
- [16] LAMBIASE F, PAOLETTI A. Friction Assisted Joining of Titanium and Polyetheretherketone (PEEK) Sheets[J]. *Thin-Walled Structures*, 2018, 130: 254-261.
- [17] FAN W, ZHANG X, ZHANG Y, et al. Lightweight, Strong, and Super-Thermal Insulating Polyimide Composite Aerogels under High Temperature[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 173: 47-52.
- [18] LIAO J S, FUKUI H, URAKAMI T, et al. Effect of Biofilm on Ennoblement and Localized Corrosion of Stainless Steel in Fresh Dam-Water[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(4): 1393-1403.
- [19] CHEN M D, ZHANG H J, CHEN L, et al. An Electrochemical Method Based on OCP Fluctuations for Anti-Corrosion Alloy Composition Optimization[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, 65(3): 325-330.
- [20] ZHANG Y, ZHANG X, CHEN S Y, et al. Corrosion Behavior and Passive Film Properties of Nickel-Based Alloy in Phosphoric Acid[J]. *Corrosion Communications*, 2023, 9: 77-88.
- [21] YANG Z, YU M, HAN C, et al. Evolution and Corrosion Resistance of Passive Film with Polarization Potential on Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr Alloy in Simulated Marine Environments[J]. *Corrosion Science*, 2023, 221: 111334.
- [22] ZABAN A, MEIER A, GREGG B A. Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous TiO₂ Electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(40): 7985-7990.
- [23] VAFAEI S, BORCA-TASCIUC T, WEN D. Investigation of Nanofluid Bubble Characteristics under Non-equilibrium Conditions[J]. *Chemical Engineering&Processing Process Intensification*, 2014, 86: 116-124.
- [24] NEUMANN A W, GOOD R J, HOPE C J, et al. An

- Equation-of-State Approach to Determine Surface Tensions of Low-Energy Solids from Contact Angles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, 49(2): 291-304.
- [25] GRATE J W, DEHOFF K J, WARNER M G, et al. Correlation of Oil-Water and Air-Water Contact Angles of Diverse Silanized Surfaces and Relationship to Fluid Interfacial Tensions[J]. *Langmuir*, 2012, 28(18): 7182-7188.
- [26] TAVANA H, NEUMANN A W. Recent Progress in the Determination of Solid Surface Tensions from Contact Angles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 132(1): 1-32.
- [27] CLINT J H. Adhesion and Components of Solid Surface Energies[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001, 6(1): 28-33.
- [28] WANG Q R, HUANG F F, CUI Y T, et al. Influences of Formation Potential on Oxide Film of TC4 in 0.5 M Sulfuric Acid[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544: 148888.
- [29] TANAKA Y, NAKAI M, AKAHORI T, et al. Characterization of Air-Formed Surface Oxide Film on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy Surface Using XPS and AES[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(8): 2111-2116.
- [30] LAKSHMI R V, ARUNA S T, SAMPATH S. Ceria Nanoparticles Vis-à-Vis Cerium Nitrate as Corrosion Inhibitors for Silica-Alumina Hybrid Sol-Gel Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 397-404.
- [31] LAI D L, CHEN P, CHE C S, et al. Corrosion Protection of Zinc by a Silane Conversion Coating Modified with Graphene Oxide[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2021, 53(6): 580-591.
- [32] LIU J H, YU Q, YU M, et al. Silane Modification of Titanium Dioxide-Decorated Graphene Oxide Nanocomposite for Enhancing Anticorrosion Performance of Epoxy Coatings on AA-2024[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 728-739.
- [33] RAMEZANZADEH B, AHMADI A, MAHDAVIAN M. Enhancement of the Corrosion Protection Performance and Cathodic Delamination Resistance of Epoxy Coating through Treatment of Steel Substrate by a Novel Nanometric Sol-Gel Based Silane Composite Film Filled with Functionalized Graphene Oxide Nanosheets[J]. *Corrosion Science*, 2016, 109: 182-205.
- [34] ALRUWAIS R S, ADEOSUN W A, MARWANI H M, et al. Novel Aminosilane (APTES)-Grafted Polyaniline@Graphene Oxide (PANI-GO) Nanocomposite for Electrochemical Sensor[J]. *Polymers*, 2021, 13(15): 2562.

(上接第 115 页)

- [21] STELLWAG B. The Mechanism of Oxide Film Formation on Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(2/3): 337-370.
- [22] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z, CHOU K C, XIA Z Z. The Composition and Properties of Oxide Films on Type 304 Stainless Steel on Exposure to Lithiated Water at 100-350°C[J]. *Corrosion Science*, 1991, 32(5/6): 609-619.
- [23] LISTER D H, DAVIDSON R D, MCALPINE E. The Mechanism and Kinetics of Corrosion Product Release from Stainless Steel in Lithiated High Temperature Water [J]. *Corrosion Science*, 1987, 27(2): 113-140.
- [24] MICHEL F, WINKLER R. A New Way to Improve Corrosion Protection Layers on Steel Exposed to Hot Water[J]. *Werkst Korros*, 1988, 39(9): 412-416.
- [25] WINKLER R. Studies on Anticorrosion Layers on Steels Typical for Power Stations[J]. *Kernenergie;(German Democratic Republic)*, 1989, 32(5): 188-193.