

# Nb 表面合金化对 Ti6Al4V 腐蚀行为的影响

王振霞, 贺志勇, 王文波, 徐重

太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024

**摘要:**采用失重法和电化学扫描法研究了等离子表面合金化技术在 Ti6Al4V (TC4) 合金表面形成的 Ti-Nb 合金层及基体材料的腐蚀行为, 分析了 Nb 的渗入对 Ti6Al4V 耐蚀性的影响. 失重法研究表明: 在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 10% HCl 溶液中 Ti-Nb 合金层较基体耐蚀性提高, 在 10% NaCl 溶液中无明显变化; 电化学腐蚀研究表明, 在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、5% HCl、3.5% NaCl 溶液中, Ti-Nb 合金层耐蚀性较基体均有不同程度的提高.

**关键词:** Ti6Al4V; Nb 表面合金化; 耐蚀性;

**中图分类号:** TG172.6<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)03-0196-04

## EFFECT OF Nb SURFACE ALLOYING ON CORROSION BEHAVIOR OF Ti6Al4V

WANG Zhen-xia, HE Zhi-yong, WANG Wen-bo, XU Zhong

*Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024*

**Abstract:** Effects of Nb surface alloying on corrosion behavior of Ti6Al4V (TC4) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaCl solutions were investigated by immersion test and electrochemical techniques respectively. The results of immersion test show that the corrosion resistance of Ti-Nb alloyed layer is better in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 10% HCl solution, but not in 10% NaCl solution in comparison to TC4. The result of electrochemical measurement results also prove that the corrosion resistance of Ti-Nb alloyed layer is increased in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% HCl and 3.5% NaCl solutions.

**Keywords:** Ti6Al4V; Nb surface alloying; corrosion resistance

钛合金具有比强度高特性, 是适合于航空航天等领域应用的先进材料. 然而未加处理的钛合金通常存在耐磨性差及高温易氧化等问题, 无法满足应用要求. 此外, 钛合金在大气、海水等一般环境下具有较强的耐蚀性, 但是在一些特殊介质里, 如还原性酸中容易受到腐蚀. 为了解决上述问题, 适当的表面改性处理是十分必要的. 因此钛合金表面改性技术近年来成为材料科学热点研究领域之一. 目前已有众多表面处理技术应用于钛合金, 不同程度改善了其耐腐蚀、抗氧化性及耐磨性, 如离子注入<sup>[1]</sup>、IBED<sup>[2]</sup>、高能量等离子脉冲<sup>[3]</sup>、激光合金化<sup>[4]</sup>等. 上述方法普遍存在改性层薄或与基体结合不好的问题, 在应用中受到很大限制. 采用等离子表面合金化技术在钛合金表面形成具有梯度成分分布特征的合金扩散层可有效克服上述问题, 其改性层厚度调节范围大, 与基

体材料冶金结合, 是一种具有更广泛应用前景的钛合金表面改性方法.

钛合金中加入铌元素可显著提高耐蚀性及高温抗氧化性能. Ti-45 Nb 就是一种新型耐蚀钛合金<sup>[5]</sup>, 同时也是一种重要的阻燃钛合金. 然而整体合金化虽然改善了上述性能, 但是使其整体力学性能降低, 而且在很大程度上失去钛合金比强度高这一特性. 针对这些问题, 本文采用双辉技术在 Ti6Al4V 合金表面进行 Nb 表面合金化处理, 形成具有类似 Ti45 Nb 成分的表面 Ti-Nb 合金层, 提高其抗蚀性及高温抗氧化性能, 同时又保留了基体材料比强度高的特性.

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

基体材料 Ti6Al4V 试样为扇形, 尺寸为 R17 mm × 5 mm × 90°. Nb 表面合金化是在双层辉光等离子渗金属炉内进行, 工艺参数的优化与选择在其他文献中有详细的介绍<sup>[6]</sup>.

### 1.2 实验方法

失重法实验中, 试样定期从溶液中取出后清洗干燥, 采用 Sartorius BP121S 电光分析天平进行称重; 电化学腐蚀实验采用型号为 PGSTAT30 电化学测量系统, 利用恒电位法进

收稿日期: 2006-04-21 初稿; 2006-07-08 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金(资助号 50271045); 山西省自然科学基金资助项目(资助号 20031051); 山西省留学基金资助项目(2004-20)

作者简介: 王振霞(1980-), 女, 硕士研究生, 研究方向为钛合金表面改性.

Tel: 13111077882 E-mail: wangahexia\_1980@sina.com.cn

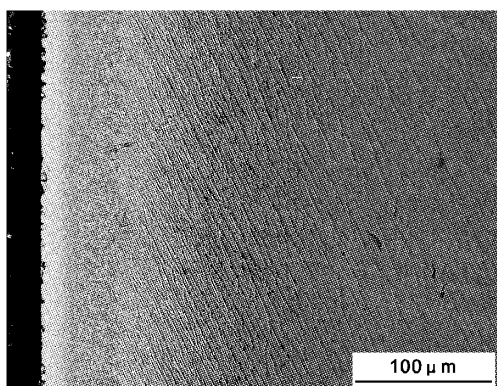


Fig. 1 Cross - section SEM micro-structure of alloyed layer

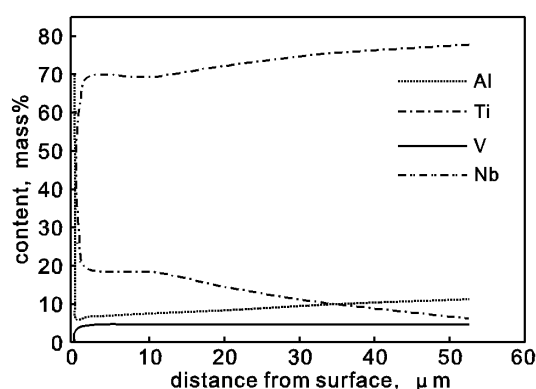


Fig. 2 Distribution of elements in alloyed layer on TC4

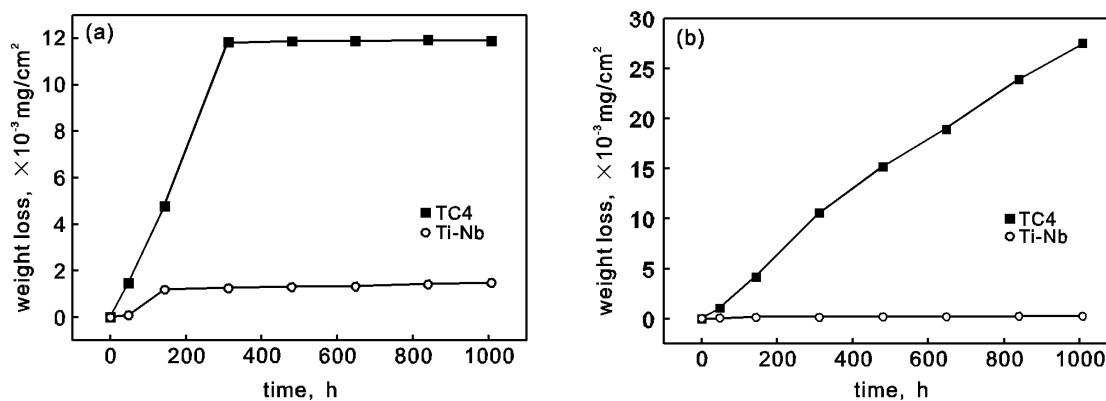


Fig. 3 Corrosion weight loss versus time in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) and 10% HCl (b) solution

10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中失重量随时间的变化曲线。由 Ti - Nb 合金层失重曲线可以看出浸泡时间在 0h ~ 144 h 时腐蚀失重基本呈线性增加, 腐蚀速率大约是  $8.28 \times 10^{-6} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ , 之后腐蚀速率极为缓慢。可见 Ti - Nb 合金层在浸泡 144 h 后发生钝化, 钝化膜能够有效保护基体。试样取出后观察表面形貌没有可见变化。基体 Ti6Al4V 失重曲线与 Ti - Nb 合金层基本类似, 只是在浸泡 312 h 后才形成钝化膜, 之前的腐蚀速率为  $3.8 \times 10^{-5} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ 。试样取出后观察表面形貌变为银灰色, 不再保持原来光泽。由上述结果可知, Nb 表面合金化后形成的 Ti - Nb 合金层腐蚀速率较基体材料 Ti6Al4V 变小, 并且较易形成保护性钝化膜。

行电化学腐蚀检测, 电化学腐蚀动力学参数由计算机给出。实验采用三电极体系进行, 参比电极是饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极, 试样的工作面积是  $1 \text{ cm}^2$ , 其它部分用硅胶涂覆。将试样浸入溶液, 稳定 30 min 后进行测量, 扫描速度为  $1 \text{ mV/s}$ 。

### 1.3 实验介质

失重法实验介质为 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、10% HCl、10% NaCl (质量百分比) 溶液; 电化学腐蚀实验介质为 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、5% HCl、3.5% NaCl (质量百分比) 溶液, 实验温度为室温。

## 2 实验结果

### 2.1 渗层组织及成分

等离子表面合金化形成的 Ti - Nb 合金层组织及成分见如图 1、2 所示。合金层 Nb 含量呈梯度下降, 表层相构成主要由 Nb 在  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 中形成的固溶体组成。

### 2.2 腐蚀实验

钛合金是一种具有高度化学活性的金属, 但是由于它与氧有很大的亲和力, 极易与氧结合形成 TiO<sub>2</sub> 氧化膜。TiO<sub>2</sub> 具有较高的氧过电位, 产生表面钝化, 钝化膜将金属和介质分离, 这样氧化膜在介质中不溶或溶解缓慢, 从而使金属处于相对稳定状态<sup>[7]</sup>。一般而言, 钛合金在中性、氧化性、弱还原性的介质中有较好的耐蚀性, 但在强还原性介质中则不耐腐蚀, 如稀硫酸、盐酸属于还原性强酸。

#### 2.2.1 失重法

图 3a 为基体 Ti6Al4V 与 Ti - Nb 合金层在

图 3b 为基体 Ti6Al4V 与 Ti - Nb 合金层在 10% HCl 溶液中失重量随时间的变化曲线。由图可以看出基体 Ti6Al4V 腐蚀动力学曲线大致呈线性变化规律, 腐蚀速率为  $2.73 \times 10^{-5} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ , 可见, 基体 Ti6Al4V 在 10% HCl 溶液中没有形成有效的保护性钝化膜, 腐蚀一直在进行。试样取出后, 观察试样表面形貌变为深灰色。而 Ti - Nb 合金层在 10% HCl 溶液中腐蚀速率几乎为零, 并且试样取出后观察试样表面形貌无可见变化。因此 Ti - Nb 合金层较基体 Ti6Al4V 在 10% HCl 溶液中耐蚀性有很大的提高。

基体材料 Ti6Al4V 和 Ti - Nb 合金层在 10% NaCl 溶液中经过近半年的浸泡试验均没有任何可见的变化, 充分证明

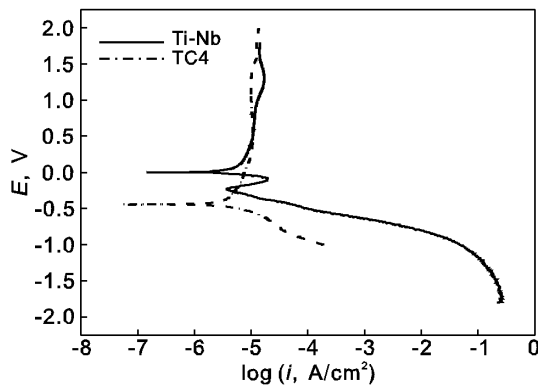


Fig. 4 Cyclic polarization curves of Ti6Al4V and Ti-Nb alloyed layer in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

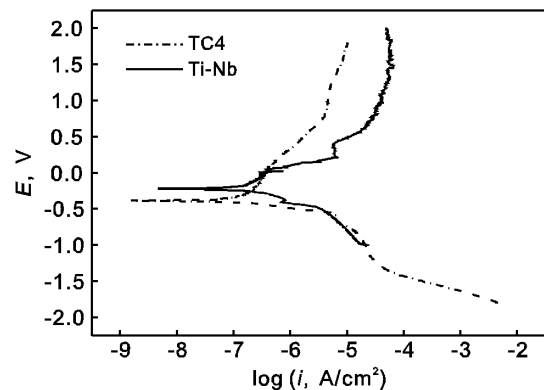


Fig. 6 Cyclic polarization curves of Ti-Nb alloyed layer and Ti6Al4V in NaCl solution

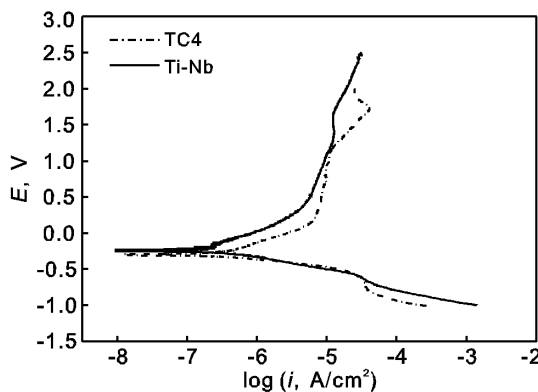


Fig. 5 Cyclic polarization curves of Ti-Nb alloyed layer and Ti6Al4V in HCl solution

Table 1 electrochemical kinetics parameters

sample	Ti6Al4V	Ti-Nb alloyed layer
$E_{\text{corr}}, \text{V}$	-0.441	0.003
$I_{\text{corr}}, \text{A}/\text{cm}^2$	4.691E-6	4.691E-6
corrosion rate, mm/year,	9.516E-2	9.517E-2

Table 2 electrochemical kinetics parameters

sample	TC4	Ti-Nb alloyed layer
$E_{\text{corr}}, \text{V}$	-0.297	-0.231
$I_{\text{corr}}, \text{A}/\text{cm}^2$	2.814E-7	1.464E-7
corrosion rate, mm/year	5.708E-3	2.97E-3

其在海水中具有优良的耐蚀性。

**2.2.2 电化学法** 基体 Ti6Al4V 和 Ti-Nb 合金层在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中电化学腐蚀极化曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出 Ti-Nb 合金层较基体 Ti6Al4V 自腐蚀电位提高约 400 mV, 从电化学腐蚀热力学角度表明 Ti-Nb 合金层抗腐蚀能力提高了。由阳极极化曲线看出, 两者趋势是一样的, 都发生了钝化。基体 Ti6Al4V 维钝电流密度  $i_p = 1.036 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ , 稳态电位  $E_p = 0.3525 \text{ V}$ ; Ti-Nb 合金层  $i_p = 9.247 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ ,  $E_p = 0.329 \text{ V}$ , 由此可见 Ti-Nb 合金层较基体

Table 3 electrochemical kinetics parameters

sample	TC4	Ti-Nb alloyed layer
$E_{\text{corr}}, \text{V}$	-0.385	-0.217
$I_{\text{corr}}, \text{A}/\text{cm}^2$	1.892E-7	1.556E-7
corrosion rate, mm/year	3.84E-3	3.156E-3

Ti6Al4V 容易发生钝化。由计算机给出其电化学动力学参数见表 1: 可以看出两者腐蚀速度基本相当。

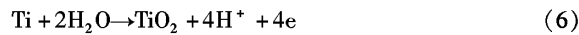
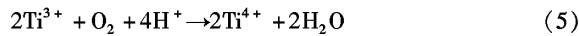
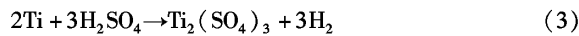
图 5 是基体 Ti6Al4V 和 Ti-Nb 合金层在 5% HCl 溶液中电化学腐蚀极化曲线。由图可以看出 Ti-Nb 合金层较基体 Ti6Al4V 自腐蚀电位提高约 60 mV, 从热力学角度表明抗腐蚀能力提高了。基体 Ti6Al4V 和 Ti-Nb 合金层阳极极化曲线基本相似, 均表现为电流密度随着电位的升高而增大, 它没有发生钝化现象, 始终处于活性溶解区。电化学腐蚀动力学参数见表 2, 可以看出 Ti-Nb 合金层腐蚀电流密度和腐蚀速度较基体都有所降低。

由图 6 可以看出 Ti-Nb 合金层在 3.5% NaCl 溶液中较基体 Ti6Al4V 自腐蚀电位提高约 160 mV, 表明 Nb 表面合金化后增加了 Ti6Al4V 热力学稳定性, 耐蚀性提高。由 Ti6Al4V 阳极极化曲线看出, 电流密度随着电位的升高而增大, 也就是说它没有发生钝化现象, 始终处于活性溶解区; 由 Ti-Nb 合金层阳极极化曲线可以看出, 在 0.21 V ~ 0.39 V 左右发生钝化, 在电位达 1.3 V 之后, 发生二次钝化, 说明 Ti-Nb 合金层在 3.5% NaCl 水溶液中出现钝化膜破裂后自修复的现象。电化学腐蚀动力学参数见表 3, 可以看出腐蚀电流密度和腐蚀速度基本在同一数量级。

### 3 讨论

电化学腐蚀实验中, 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl 溶液中观察到大量气泡溢出, 在阴极发生析氢反应(式 1), 同时钛合金阳极被氧化(式 2), 因此在 Ti 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl 溶液的腐蚀反应为式(3)(4)<sup>[8]</sup>。溶液中存在的其它反应: Ti<sup>3+</sup> 被溶液中的 O<sub>2</sub> 氧化成 Ti<sup>4+</sup>(式 5); 也可能 Ti 直接水解生成 TiO<sub>2</sub> 钝化膜(式 6)。





由失重法和电化学法得出的结论是一致的, Nb 元素的渗入进一步改善了 Ti6Al4V 合金的耐蚀性. Nb 本身就是一种具有优良耐蚀性的金属元素, Ti - Nb 二元合金 Ti - 45 Nb 也是一种耐蚀钛合金<sup>[5]</sup>. 试验结果证明 Nb 渗入到 Ti6Al4V 合金表面也能够提高其耐蚀性能. 另外, 合金化处理后表层的 Nb 在腐蚀介质中能形成氧化物 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti 则被氧化成金红石型 TiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 均为 Pling-Bedworth 比大于 1 的致密的保护性氧化物<sup>[9]</sup>, 且 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 具有粘附作用<sup>[10]</sup>, 有助于保持钝化膜的完整性, 可进一步提高 Ti6Al4V 基体的耐腐蚀性能.

## 4 结论

1. 等离子表面合金化形成的 Ti - Nb 合金层 Nb 含量呈梯度下降, 表层相构成主要由 Nb 在  $\alpha$  - Ti 和  $\beta$  - Ti 中形成的固溶体组成.

2. 失重法研究表明: 在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 10% HCl 溶液中 Ti - Nb 合金层较基体 Ti6Al4V 耐蚀性提高, 在 10% NaCl 溶液中则无明显变化.

3. 电化学腐蚀研究表明: 在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、5% HCl、3.5% NaCl 溶液中 Ti - Nb 合金层较基体 Ti6Al4V 抗腐蚀能力有一定的提高.

## 参考文献:

- [1] 郭亮, 梁成浩, 隋洪艳. 离子注 N 对人体用金属材料在人工模拟体液中的阳极极化行为的影响[J]. 电化学, 2000, 6(2): 206.
- [2] 刘道新, 唐宾. 钛合金表面硬化与固体润滑处理层的电化学腐蚀行为研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 39.
- [3] F A Bonilla, T S Ong, P Skeldon, et al. Enhanced corrosion resistance of titanium foil from nickel, nickel-molybdenum and palladium surface alloying by high intensity pulsed plasmas[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 403.
- [4] I Gacia, J J De Damborenea. Corrosion properties of TiN prepared by Laser Gas alloying of Ti and Ti6Al4V[J]. Corrosion Science, 1998, 40(1): 1411.
- [5] Hemson R. New Titanium-niobium Gloy solves autoclave problem[J]. Advanced Materials and Processes, 1995, 14(5): 27.
- [6] 王振霞, 王文波, 贺志勇, 等. 纯钛(TA2)及钛合金(TC4)表面等离子渗 Nb 研究[J]. 热加工工艺, 2005, 9: 1.
- [7] 陈军, 胡耀君, 刘果宗, 等.  $\beta$  稳定元素对钛合金在 3.5% NaCl 溶液中电化学特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 328.
- [8] 张晓云, 汤智慧, 李斌, 等. TB8 钛合金在酸碱及液压油中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(2): 75.
- [9] 陈寿椿. 无机化学重要反应[M]. 上海: 上海科学与技术出版社, 1994. 113.
- [10] P Pérez, V A C Hannappel, M F Stroosnijder. The effect of Niobium on the oxidation behavior of titanium in air/20% O<sub>2</sub> Atmospheres[J]. Oxidation of Metals, 2000. 53(5/6): 481.