

Ti6Al4V 合金离子渗 Mo 组织 结构及其腐蚀性能研究

范爱兰¹ 秦妍梅¹ 秦林¹ 常大庆² 唐宾¹

(1. 太原理工大学表面工程研究所 太原 030024; 2. 平朔煤炭工业公司 朔州 036006)

摘要: 利用等离子表面合金化技术在 Ti6Al4V 合金基体上制备渗 Mo 改性层, 并与 Ti6Al4V 基材对比考察在 0.5 mol/L HCl 溶液中的电化学腐蚀性能及在沸腾的 37% HCl 中的化学腐蚀性能. 结果表明, 与基材相比 Mo 改性层在 0.5 mol/L HCl 溶液中的自腐蚀电位提高, 腐蚀速率增大; 在 37% HCl 中腐蚀速率明显降低.

关键词: Ti6Al4V Mo 改性层 腐蚀性能

中图分类号: TG115.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)01-0031-04

1 前言

钛合金(如 Ti6Al4V)具有比强度高、热强性好、耐蚀及生物相容性好等优点, 被成功应用于航空航天、化工、生物医疗领域, 然而钛合金耐磨性差以及易发生粘着的缺点, 限制了它的应用. 如何解决这个问题, 一直是人们所关注的课题^[1,2]. 目前, 人们已将多种表面技术应用于钛合金, 以提高其应用性能^[3,4]. 已有的研究表明, 利用等离子表面合金化技术在 Ti6Al4V 表面渗 Mo 后, 大大提高了其减摩和耐磨性能^[5,6], 但在提高摩擦性能的同时对其耐蚀性能有何影响还鲜有报道. 另外, HCl 是对材料腐蚀性最强的强酸之一, HCl 的氧化性很弱, 使材料不易钝化; 而且 HCl 中的 Cl⁻ 可以破坏材料表面的钝化膜, 发生点蚀, 多数常用金属和合金在 HCl 中都不耐蚀. 为此, 本文采用等离子表面合金化技术在 Ti6Al4V 合金基体上制备渗 Mo 改性层, 并与 Ti6Al4V 基材对比考察在 0.5 mol/L HCl 溶液中的电化学腐蚀性能及在沸腾的 37% HCl 中的化学腐蚀性能.

2 实验方法

试验基材选择退火态的 Ti6Al4V 钛合金, 经线切割成 $\Phi 16 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的试样并抛光, 表面粗糙度

平均值 $R_a \leq 0.1 \mu\text{m}$. 试验设备为 LS-450 型双层辉光离子渗金属真空炉, 极限真空度 $< 6.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. 用 WDL-31 型光电测温仪测温. 装炉前试样用丙酮清洗. 渗 Mo 工艺条件: 源极电压 1200 V ~ 1250 V, 试样电压 550 V ~ 600 V, 气压 40 Pa, 极间距 15 mm, 工艺温度 $830^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, 保温时间 3 h.

用 Axiovert 25CA (Zeiss) 光学图象分析仪观察渗 Mo 改性层的显微组织. 用 GDA 750 型辉光放电光谱分析仪(GDOES)分别测定腐蚀前后渗 Mo 改性层的元素分布及腐蚀后的 Ti6Al4V 合金的元素分布. 用 D/max2500 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, 40 kV)分析渗 Mo 改性层的结构. 用 PS168 型微机控制电化学测量系统测定试样表面电化学极化曲线. 测量中所采用的参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为 Pt 电极, 工作电极为 Ti6Al4V 合金及其渗 Mo 改性层, 腐蚀介质为 0.5 mol/L HCl 水溶液, 测试时间为 1.5 h, 测试方法为恒电位法. 试验前首先把被测试样用 703 硅胶封出 1 cm^2 的裸面, 然后将被测试样分别用丙酮及蒸馏水擦拭、吹干, 最后浸入介质, 要保证介质浸没试样, 浸泡 30 min 后进行极化曲线的测量.

3 结果与讨论

3.1 渗 Mo 层组织结构

Ti6Al4V 合金渗 Mo 后, 表面形成均匀的改性层(图 1). 可见改性层为厚度均匀的白亮层, 且与基体有明显的分界线. 整个改性层厚度为 $20 \mu\text{m}$, 基体为典型的 $\alpha + \beta$ 混合组织, 未见组织异常长大.

用 GDA750 辉光光谱分析仪(GDOES)对改性层中各元素的含量分布进行了分析, 其结果见图 2. 可知, 改性层由表面 $7 \mu\text{m}$ 的纯 Mo 沉积层和 $13 \mu\text{m}$

定稿日期: 2006-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50371060), 国家自然科学基金青年基金项目(50501016) 山西省自然科学基金项目(20051049)及山西省高等学校青年学术带头人资助项目

作者简介: 范爱兰, 1970 年生, 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事表面工程研究

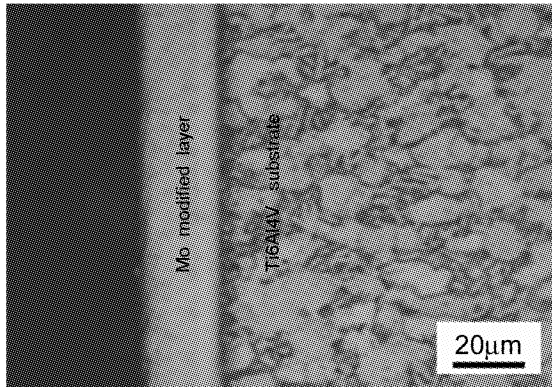


Fig. 1 Light micrograph of Mo modified layer and Ti6Al4V substrate on the cross section

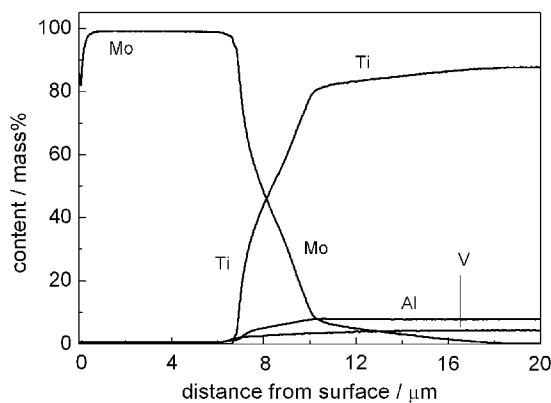


Fig. 2 Component distribution of Mo modified layer and Ti6Al4V substrate by GDOES

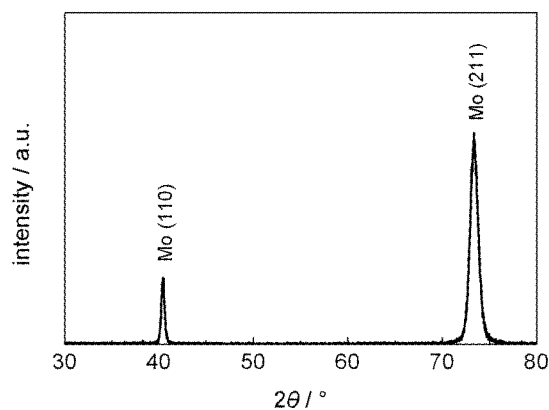


Fig. 3 XRD pattern of Mo modified layer on Ti6Al4V substrate

的 Mo 在 Ti6Al4V 中的扩散层构成,扩散层中 Mo 的含量由 100% 逐渐降至 0。

用 X 射线衍射仪对渗 Mo 层试样进行结构分析,由于 Ti 及其合金的半吸收厚度为 $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$, X 射线分析结果表明,渗 Mo 试样表面有一层纯 Mo 层(图 3)。

3.2 改性层的腐蚀性能

3.2.1 改性层的电化学腐蚀性能 图 4 为 Ti6Al4V 合金及其表面改性试样在 0.5 mol/L HCl 溶液中的极化曲线,图 5 为 Ti6Al4V 合金及其表面改性试样在 0.5 mol/L HCl 溶液中腐蚀后的 XRD 图谱,图 6 为 Ti6Al4V 合金及其表面改性试样在 0.5 mol/L HCl 溶液中腐蚀后的表面成分分布。

由图 5、图 6 可知,Ti6Al4V 在 0.5 mol/L HCl 溶液中腐蚀后,试样表面主要由 Ti 和 TiO_2 组成. 渗 Mo 试样经腐蚀后,试样表面由 MoO_3 、Ti 等组成,且 Mo 的质量百分含量达到 33% 左右。

Ti6Al4V 合金试样进行阳极极化时,表面不稳定,溶解沉淀反复进行,结合腐蚀产物的分析考虑,这主要是由于 Ti6Al4V 表面钝化膜 TiO_2 反复溶解与修复的结果(图 4a)。Ti6Al4V 合金表面改性试样进行阳极极化时,Mo 改性层在刚开始随着电位的升高腐蚀电流密度增大,当电位超过 1200 mV 时开始钝化,随后形成稳定的钝化区,结合腐蚀产物的分析考虑,此时表面生成了 MoO_3 等氧化物(图 4b)。对比图 4a、4b 可见,Ti6Al4V 渗 Mo 后,其自腐蚀电位比 Ti6Al4V 基材高,即 Mo 基改性层在开路电位下的电化学活性低于钛合金,也就是说 Ti6Al4V 经渗 Mo 处理后,在开路电位下其在 0.5 mol/L HCl 水溶液中的抗蚀能力增强。然而,进行阳极极化时,Mo 基改性层的电化学活性较钛合金增加速度快,在强阳极极化条件下,Mo 基改性层的阳极溶解电流较钛合金高出 2 ~ 4 个数量级,其原因主要可能有两点:(1) 阳极极化促进钛合金表面钝化膜 TiO_2 加厚, TiO_2 在含氧的 0.5 mol/L HCl 介质中十分稳定。而 Mo 基改性层在阳极极化时,随着电位的升高生成 Mo 的氧化物,而这些氧化物在含氧的 0.5 mol/L HCl 介质中的稳定性均不及 TiO_2 ,故随阳极极化电位升高,钛合金活化趋势增加缓慢,而 Mo 基改性层电化学活性增加速度快。(2) Mo 改性层表面粗糙度较大,其真实表面积大,故电流密度较高。

3.2.2 改性层的化学腐蚀性能 用失重法研究 Ti6Al4V 合金及其渗 Mo 改性层在沸腾的 37% HCl 溶液中的化学腐蚀性能,结果见表 1。可见,渗 Mo 试样在沸腾的 37% HCl 溶液中的腐蚀速度比原材料的低 1 个数量级,可以认为,采用等离子表面合金化技术在钛合金表面进行渗 Mo 明显降低钛合金在 HCl 中的腐蚀速度。这结果同电化学腐蚀中所得的 Mo 改性层在自腐蚀电位下有较好的耐蚀性是相一致的。

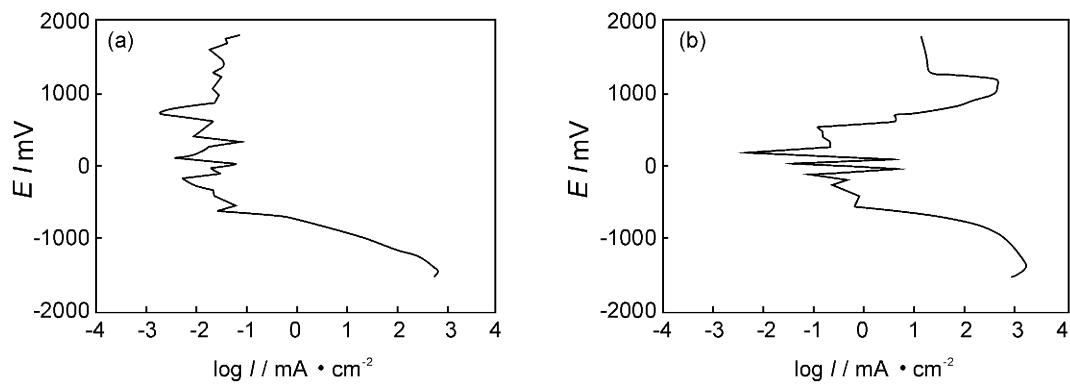


Fig. 4 The polarization curves for (a) Ti6Al4V alloy and (b) Mo modified layer on Ti6Al4V substrate in 0.5 mol/L HCl solution

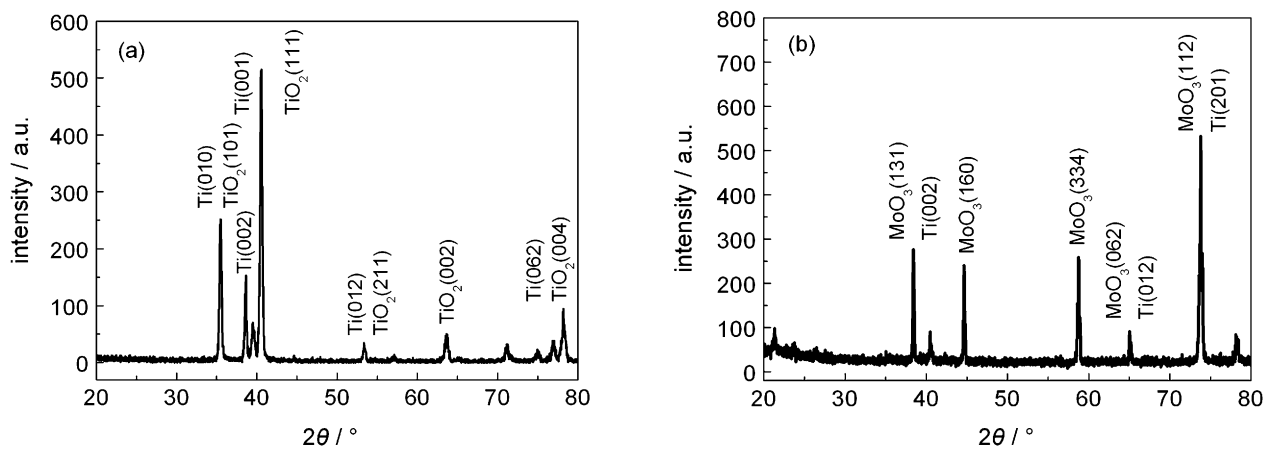


Fig. 5 XRD pattern of (a) Ti6Al4V alloy and (b) Mo modified layer on Ti6Al4V substrate after immersion in 0.5 mol/L HCl solution

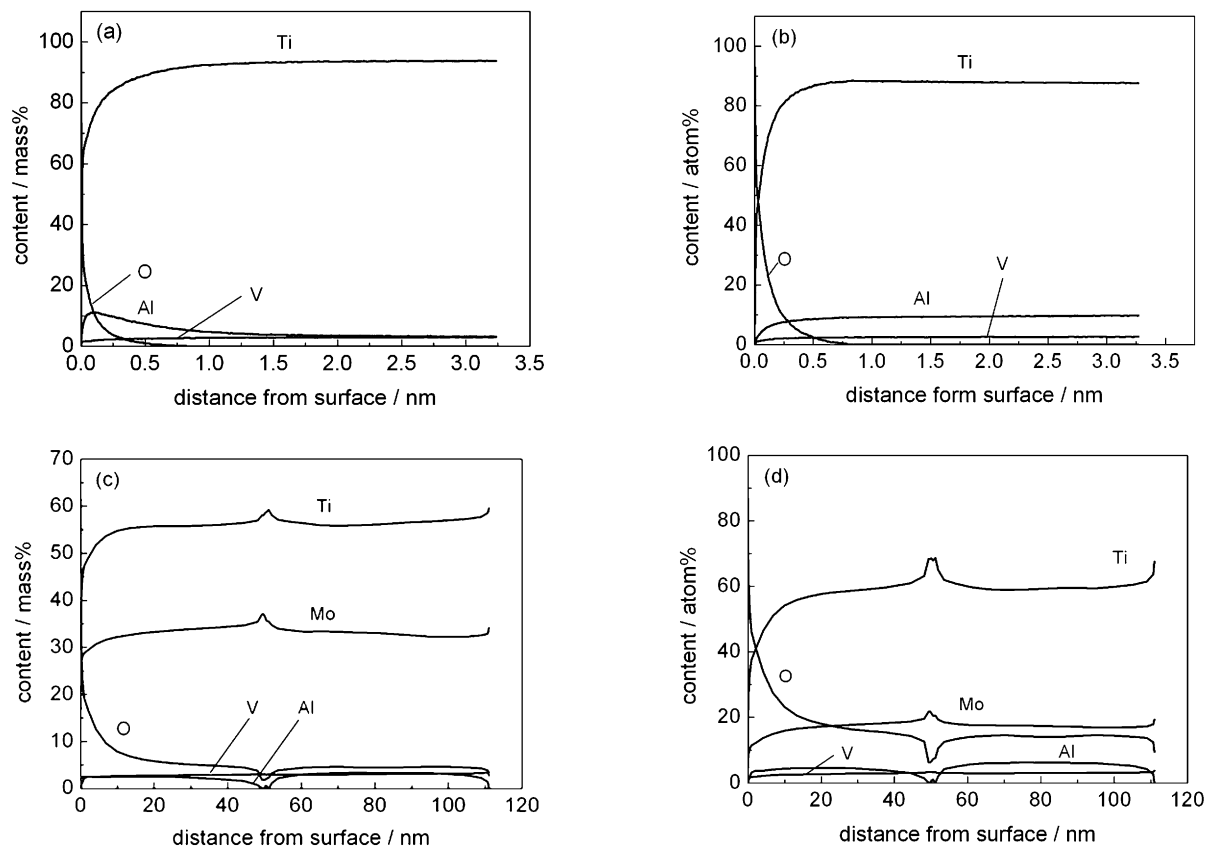


Fig. 6 Component distribution of (a) Ti6Al4V alloy and (b) Mo modified layer on Ti6Al4V substrate after immersion in 0.5 mol/L HCl solution

Table 1 The mass losses of specimens in boiling 37% HCl solution

specimen	weight loss /mg	corrosion rate /mg · mm ⁻² · h ⁻¹
Ti6Al4V alloy	0.1685	0.001208
Mo modified layer	0.064	0.000125

4 结论

(1) 利用等离子表面合金化技术在基材 Ti6Al4V 合金表面进行渗 Mo, 通过工艺控制可获得具有 Mo 改性的中间扩散层。

(2) 渗 Mo 试样在 0.5 mol/L HCl 水溶液中的自腐蚀电位下有较好的耐蚀性, 在强阳极极化条件下, 电化学活性高于 Ti6Al4V 基材。

(3) 渗 Mo 试样在 37% 的沸腾的盐酸溶液中的腐蚀速度比 Ti6Al4V 基材的降低了 1 个数量级, 大大提高了在盐酸中的化学腐蚀性能。

参考文献:

[1] Ji H B, Xia L F, Ma X X, et al. Tribological behavior of different

films on Ti-6Al-4V alloy prepared by plasma-based ion implantation[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2000, 10(4): 493-497

[2] Budinski K G. Tribological properties of titanium alloys[J]. Wear, 1991, 151: 203-217

[3] Liu F L, Li J G, Feng Z X. Evolution of surface technologies for titanium alloys[J]. Corros. Prot., 2001, 22(2): 54-57

(刘凤岭, 李金桂, 冯自修. 钛合金表面技术的进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(2): 54-57)

[4] Dong H, Bloyce A, Morton P H, et al. Surface engineering to improve tribological performance of Ti6-Al4-V[J]. Surf. Eng., 1997, 13(5): 402-406

[5] Li X Y, Fan A L, Tang B, et al. Tribological behavior of molybdenum alloying layer on Ti6Al4V by double glow discharge technique[J]. Tribology, 2003, 23(2): 108-111

(李秀燕, 范爱兰, 唐宾等. Ti6Al4V 表面双层辉光离子渗 Mo 及其摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(2): 108-111)

[6] Tang B, Wu P Q, Li X Y, et al. Tribological behavior of plasma Mo-N surface modified Ti6-Al4-V alloy[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 179: 333-339

STRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF Mo MODIFIED LAYER ON Ti6Al4V ALLOY WITH PLASMA SURFACE ALLOYING TECHNIQUE

FAN Ailan¹, QIN Yanmei¹, QIN Lin¹, CHANG Daqing², TANG Bin¹

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

2. Pingshuo Coal Industry Corporation, Shuozhou 036006)

Abstract: The Mo surface modified layer on Ti6Al4V substrate was obtained by the plasma surface alloying technique. The structure and composition of the Mo surface modified layer were investigated by X-ray diffraction (XRD) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). The duplex Mo modified layer contains a pure Mo coating on subsurface and diffusion layers between the subsurface and substrate. The X-ray diffraction analysis of the Mo modified layer reveals that a Mo phase exists in the modified layer with $\langle 110 \rangle$ and $\langle 211 \rangle$ orientations in the subsurface. The electrochemical corrosion behavior in 0.5 mol/L HCl solution of the Mo modified layer was investigated and compared with that of Ti6Al4V substrate material. The chemical corrosion behavior in boiling 37% HCl solution of the Mo modified layer was investigated and compared with that of Ti6Al4V substrate material. Results indicate that self-corroding electric potentials and corrosion rate of the Mo modified layer are higher than those of Ti6Al4V substrate in 0.5 mol/L HCl solution. Corrosion rate of the Mo modified layer is lower than that of Ti6Al4V substrate material in 37% HCl.

Key words: Ti6Al4V, Mo modified layer, corrosion behavior