

Ti6Al4V 合金氢致脆性磨损机制

张天成

姜晓霞 李诗卓

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系 北京 100083) (中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

摘要 用自制的高精度单摆划痕装置,分别测量了 Ti6Al4V 合金在空气以及 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中于不同腐蚀电位下腐蚀和腐蚀磨损过程中的比能耗、材料流失量、摩擦系数和动态硬度等。用离子探针测定了划痕表面的氢含量。用 SEM 观察了划痕的形貌。结果表明,磨损将诱导氢在磨损表面的富集,使材料流失单位体积所消耗的能量降低从而使剪应力作用下的表面裂纹更容易形核和扩展。

关键词 腐蚀磨损 Ti6Al4V 氢致磨损 单摆划痕

学科分类号 TG172.2

在腐蚀磨损条件下,环境引起材料表面的脆性剥落是造成材料流失量异常增加的主要原因。我们一系列工作证明,在腐蚀磨损过程中,Cl⁻ 离子可以引起奥氏体不锈钢的脆性磨损^[1]; 阴极极化将显著增加高强度低合金钢的腐蚀磨损率^[2]; 黄铜在 NH₃ 或 NH₄⁺ 污染海水中以及化学镀镍层在 NaOH 溶液中也呈现出块状剥落的特征^[3,4]; Belyi 也曾探讨过摩擦过程中阴极析氢的作用^[5]。Ti6Al4V 合金的优异耐腐蚀性能使其成为应用最广泛的钛合金之一。它是 α+β 复相结构,氢在其中的溶解度很高,达 1200 μg/g, 因此,它对氢致损伤非常敏感。阴极析氢会加速钛合金的失效^[6]。William 等^[7]发现,经离子注入改性的 Ti6Al4V 合金在体液中的耐腐蚀磨损性能很差,故用作人工关节材料就受到了限制。姜晓霞等^[8]研究了电位对 Ti6Al4V 合金腐蚀磨损行为的影响,发现在阴极析氢电位下,Ti6Al4V 合金在稀硫酸中腐蚀磨损量剧增。表明氢对其腐蚀磨损机制起着至关重要的作用,但其损毁机制尚不清楚。阴极保护措施也不适于控制 Ti6Al4V 合金的腐蚀磨损。

单摆划痕法能模拟单颗粒划过材料表面的单元过程,可以根据力和能量两方面的信息揭示材料表面损毁的机制,对工况动载可以较好地进行模拟,因而具有独特的优越性^[9]。本文的目的是用这一方法研究不同条件下 Ti6Al4V 合金腐蚀磨损的单元过程,以揭示氢致异常磨损的本质。

1 试验方法

单摆划痕实验用顶端呈圆锥状的硬质合金(YG6)作划头。Ti6Al4V 合金试样规格为 35 mm×25 mm×3 mm。测试表面经机械抛光、清洗后备用。腐蚀磨损表面的制备是在往复式腐

蚀磨损实验机上进行的,摩擦副为 $\varnothing 6$ mm 的玻璃柱面,磨头行程为 30 mm,磨头滑动速度为 0.01 m/s,磨损时间为 1 h,载荷为 15 N. 实验介质为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液.

试验时,分别将空白试样、在-1200 mV(SCE)电位下阴极极化 1 h 后的试样、在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 1 h 后的试样、在开路电位下腐蚀磨损 1 h 后的试样以及在-1200 mV (SCE)阴极电位下腐蚀磨损 1 h 后的试样平放在样品台上,精确调整到所要求的位置后,从初始位置自由释放摆杆,划头在试样表面划出一条弧形划痕,测量划痕前后的摆角差,可以计算出划痕过程中所消耗的能量. 利用表面形貌仪和读数显微镜分别测量出划痕长度及其最大横截面积,估算划痕的体积损失. 实验装置及计算方法详见文献^[9].

实验初始摆角为 60° ,划头入侵速率为 2.1 m/s. 利用 SEM 观察划痕形貌,用 SIMS 分析试样表面的氢含量.

2 实验结果

2.1 试样表面的氢浓度^[8]

用 SIMS 测得空白试样表面的氢含量(用相对二次离子束流强度 I_{H^+}/I_{Ti^+} 表示)为 1.69×10^{-3} ,在-1200 mV(SCE)电位下阴极极化后试样表面的氢含量为 2.61×10^{-3} ,在开路电位下腐蚀磨损 1 h 后试样表面的氢含量为 1.88×10^{-3} ,在-1200 mV SCE 阴极电位下腐蚀磨损 1 h 后试样表面的氢含量为 3.28×10^{-3} . 阴极析氢下腐蚀磨损过程中试样表面氢含量最高说明磨损应力作用有利于氢向试样表面内渗透. 对磨屑中的氢含量分析表明,在阴极析氢电位下磨屑中的氢含量是开路电位下磨屑中氢含量的 4 倍,这是应力诱导氢聚集的结果.

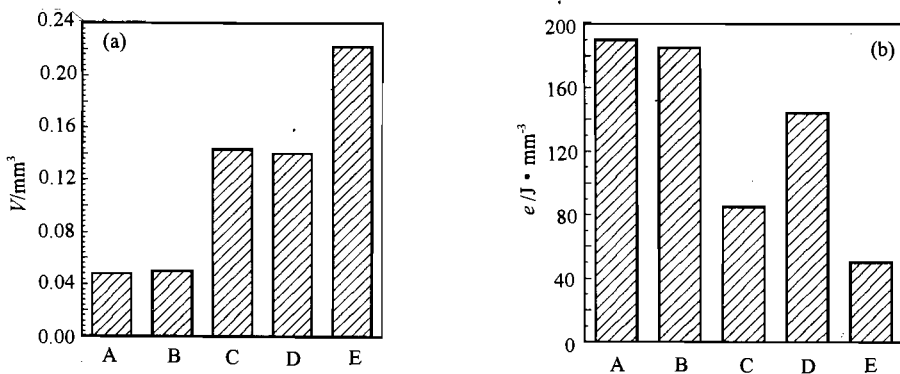


Fig. 1 (a) Material losses of Ti6Al4V under various conditions ($\Delta\theta=60^\circ-59.65^\circ$). (b) Specific energy of Ti6Al4V under different conditions ($\Delta\theta=60^\circ-59.65^\circ$)

A: in air, B: after corrosion, C: after cathodic polarization at -1200 mV, D: after corrosive wear, E: after corrosive wear at -1200 mV

2.2 材料流失量与比能耗

单摆划痕体积相当于单颗粒划过试样表面的单元过程的材料流失. 因起始摆角相同,利用实验测得冲击划痕体积与能耗关系推算出相同划痕摆角(59.65°)各试样的材料流失量如图 1a. 结果表明,空白试样和自然腐蚀 1 h 后的试样的材料流失量最小,开路电位下腐蚀磨损后的试样及经阴极充氢的试样的材料流失量较高,而阴极析氢电位下腐蚀磨损后的试样的材料

流失量最大. 单位体积材料流失所消耗的能量即比能耗(E/V)如图 1b. 在预充氢试样上刮去相同体积的材料所消耗的能量较空白试样和单纯腐蚀后的试样及开路电位下腐蚀磨损的试样要小, 而在阴极析氢条件下腐蚀磨损过的表面所消耗的能量最少. 这说明氢进入合金表面后使材料更容易被划破, 即材料更容易流失. 这也就是说氢使 Ti6Al4V 合金的腐蚀磨损抗力降低了.

2.3 摩擦系数

试验发现, 同一试样的动态摩擦系数几乎不随划痕体积而变化, 但对不同试样, 动态摩擦系数(15 个点的平均值)则不一致. 空白试样和单纯腐蚀试样以及开路电位下腐蚀磨损试样的动态摩擦系数几乎相同, 单纯阴极充氢试样的动态摩擦系数相对较高, 而在阴极充氢条件下腐蚀磨损试样的动态摩擦系数则相对较低(如图 2).

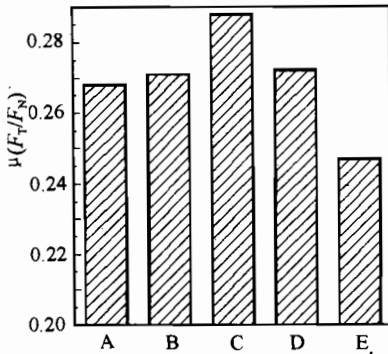


Fig. 2 Dynamic friction coefficient μ of Ti6Al4V under same θ and different conditions

A: in air, B: after corrosion, C: after cathodic polarization at -1200 mV, D: after corrosive wear, E: after corrosive wear at -1200 mV

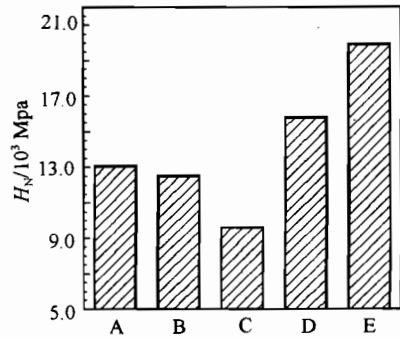


Fig. 3 Dynamic H_N of Ti6Al4V under same θ and different conditions

A: in air, B: after corrosion, C: after cathodic polarization at -1200 mV, D: after corrosive wear, E: after corrosive wear at -1200 mV

2.4 动态硬度

同一试样的法向动态硬度 H_N 和动态摩擦系数一样, 几乎不随划痕体积而变化, 但单纯阴极充氢试样的动态法向硬度相对较低, 而阴极充氢条件下腐蚀磨损试样的动态硬度则相对较高, 如图 3. 这表明单纯充氢对试样起到了表面软化作用, 而充氢条件下腐蚀磨损的试样表面硬化的原因可能有两个: 一是氢的作用, 一是腐蚀磨损过程中的加工硬化作用.

同一试样的动态切向硬度随划痕体积增加而下降; 对不同试样, 在相同划痕体积下, 动态切向硬度的变化趋势与动态法向硬度类似.

2.5 划痕及磨屑形貌

图 4 是不同试样的划痕形貌. 由图 4 可以发现, 空白试样(图 4a)、单纯腐蚀试样、开路电位下腐蚀磨损的试样(图 4b)及阴极充氢试样(图 4c)的划痕均是较典型的塑性碾压变形, 其磨屑的外观也均是严重塑性变形而卷曲的条状(图 4e), 而阴极充氢条件下腐蚀磨损试样的划痕(图 4d)则呈现出典型的脆性剥落的特征, 从照片上可看到较多的表面裂纹, 其磨屑也多呈有明显棱角的粒片状(图 4f), 这均说明阴极析氢条件下的腐蚀磨损机制是氢致脆性剥落.

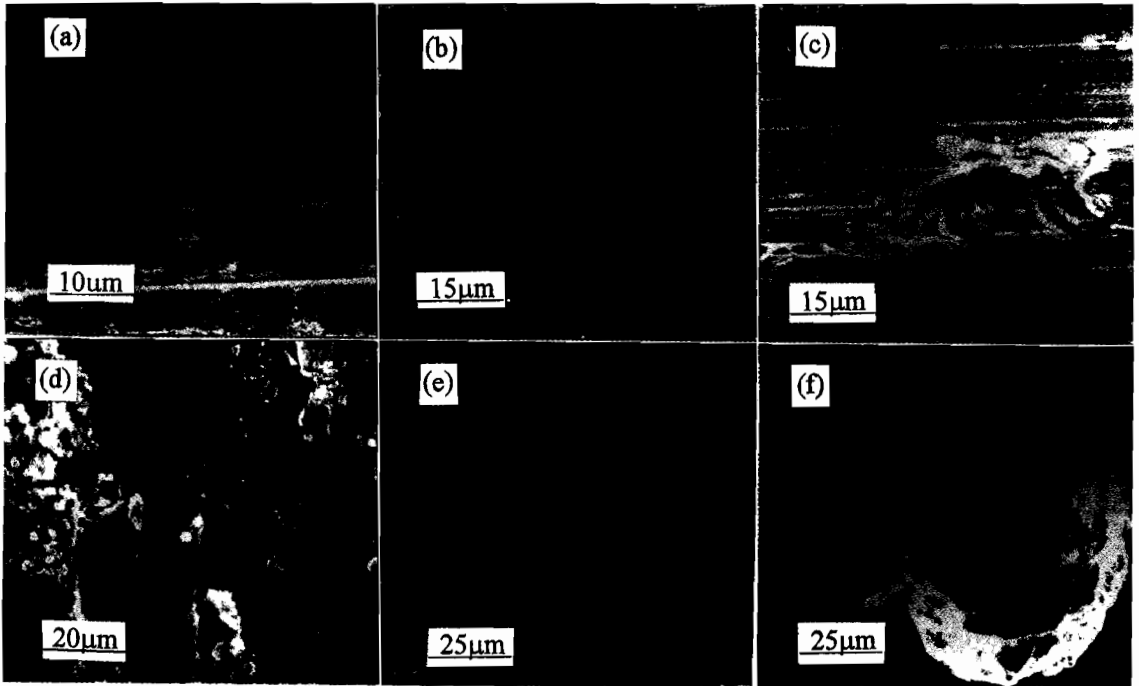


Fig. 4 Morphologies of scratching tracks and debris of Ti6Al4V under different conditions

- (a) in air, (b) after corrosive wear at corrosion potential, (c) after cathodic polarization at -1200 mV, (d) after corrosive wear at -1200 mV, (e) after cathodic polarization at -1200 mV, (f) after corrosive wear at -1200 mV

3 讨 论

由于氢在 Ti6Al4V 中具有较高的溶解度,单纯阴极极化的试样表面,如果氢浓度没有达到形成金属氢化物的临界浓度,此时,由于氢能促进螺位错上形成双扭折,从而增加位错的可动性,或当氢富集在材料表层时促使材料表层内产生新的位错并进入试样内部而软化了材料表面.因而表现出动态硬度的降低.其材料流失的也是因表面软化,划头更易切入所致,表现为比能耗相对较低及划痕的塑性犁削特征.

氢在金属内部有一个应变场,腐蚀磨损表面存在的大量晶体缺陷如位错、空位及空洞等周围也存在应变场,与此相应存在一个内应力场.磨损过程中的剪应力场、晶体缺陷的内应力场与氢原子的应变场之间存在交互作用能 U ,它能使氢原子趋向最小交互作用能所在的位置,这样就导致氢向某个位置富集,在局部应力集中的区域,氢浓度可以超过形成金属氢化物的临界浓度.形成的金属氢化物 TiH_x 第二相弥散在试样表层中则会形成位错运动的强障碍,从而引起表面硬化.金属氢化物晶体的比容与基体不同,故其析出时周围基体要产生很大的畸变 ($\geq 18\%$).这一内应力场可超过基体的屈服强度而导致微裂纹在附近位置形核.通常 TiH_x 为脆性金属间化合物,它本身易在较小应力下开裂而导致表面氢致微裂纹的形核.磨损表面剪应力的作用将促使氢致脆性剥落.这就是在阴极析氢条件下腐蚀磨损时材料流失量剧增的原因.

4 结论

1 氢使 Ti6Al4V 合金的比能耗降低,氢含量较低时 Ti6Al4V 合金的动态硬度降低,氢含量高时 Ti6Al4V 合金的动态硬度升高,这与金属氢化物的生成有关。

2 氢致磨损机制有两种,当氢含量较低时,是塑性犁削机制,而氢含量较高时,由于金属氢化物的形成导致材料在剪应力作用下呈现脆性剥落行为。

参考文献

- 1 Zhang T C, et al. *Corrosion*, 1994, 50:339
- 2 Zhang T C, et al. *Corrosion*, 1997, 53:200
- 3 王吉会. 中国科学院金属研究所博士论文,1995
- 4 姜晓霞,等. *材料保护*,1995, 28:1
- 5 Belyi V A, et al. *Wear of Materials*, 1977,115
- 6 Hall I W. *Met. Trans*, 1978,9A:815
- 7 Wiliam T M. *Met. Sci. Eng.*, 1985,69:237
- 8 Jiang X X,et al. *Wear*, 1989,129:293
- 9 Liang Y N, et al. *Wear*, 1994,178:9

BEHAVIOUR OF HYDROGEN INDUCED CORROSION WEAR OF Ti6Al4V ALLOY

ZHANG Tiancheng, JIANG Xiaoxia(1), LI Shizhuo(1)

*(Department of Surface Science and Corrosion Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083)*

(1 The Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

ABSTRACT The changes of specific energy consumption, material losses, friction coefficient and dynamic hardness of Ti6Al4V during corrosive wear process in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at different potentials and in air were investigated using a pendulum scratching apparatus, the hydrogen contents in scratching tracks was measured with SIMS, and the morphologies of scratching tracks were observed by SEM. The results showed that the wear process induced the hydrogen concentrating at wear subsurface, which decreased the energy consumption per unit volume of material loss and facilitated the nucleation and propagation of the surface cracks.

KEY WORDS corrosive wear, Ti6Al4V, hydrogen induced wear, pendulum scratching