

# 氢氟酸-硝酸体系中 Ti-6Al-4V 的腐蚀加工溶解特征

林 翠<sup>1,2</sup>, 杜 楠<sup>1,2</sup>, 胡 舸<sup>3</sup>, 张翼飞<sup>1</sup>

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. “腐蚀与防护”江西省高校重点实验室, 江西 南昌 330063)

(3. 北京科技大学, 北京 100083)

**摘 要:** 利用  $E-t$  曲线、动电位极化曲线研究了氢氟酸-硝酸体系中溶液主体成分、温度对 Ti-6Al-4V 腐蚀加工溶解行为和特征的影响, 通过测试阳极与阴极反应动力学揭示钛合金腐蚀加工动力学规律。研究表明, 在该溶液体系中钛合金的腐蚀加工是侵蚀-溶解-钝化循环往复的过程, 硝酸的钝化作用与氢氟酸的溶解作用同时存在, 当钝化膜的生成速度和钛基体的溶解速度达到动态平衡时, 腐蚀速度处于相对稳定的状态。腐蚀加工初期阶段氢氟酸浓度会影响钛合金表面氧化膜的破坏, 浓度较低时, 氧化膜较难破坏, 自腐蚀电位正移; 浓度较高时, 氧化膜容易被腐蚀溶解, 自腐蚀电位负移。氢氟酸浓度和温度增加, 反应活化能减少, 腐蚀溶解加剧。氢氟酸浓度较低时, 温度对加工速度的影响占主导地位; 浓度增加到 80 mL/L, 温度的影响减弱, 氢氟酸起主要作用。硝酸的钝化作用在减少总体腐蚀速度的同时可有效改善微观表面的凹凸不平, 使微观表面趋于平整。

**关键词:** Ti-6Al-4V; 腐蚀加工; 溶解行为; 动力学

中图分类号: TG113.23<sup>+2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2628-07

钛及其合金在 20 世纪 50 年代后期登上世界工业舞台<sup>[1,2]</sup>, 由于其具有一系列优异特性, 已经成为继铁、铝之后正在崛起的“第三金属”, 被广泛应用于航空航天、化工、冶金、电力、海水淡化等领域。但钛合金热导率低、弹性模量低、化学活性较高, 在很大程度上制约着产品中钛合金零件的加工质量和生产效率, 给实际应用带来许多困难<sup>[3,4]</sup>。为此, 利用非传统机械加工的腐蚀加工方法代替常规的机械加工已成为国内外解决钛合金加工的一种途径。腐蚀加工技术在满足加工尺寸以及尺寸精度的前提下, 可在预先确定的位置、深度与范围通过化学反应有选择、可控制地使金属从基体中去除<sup>[5-8]</sup>。

1771 年, 斯切尔发现了氢氟酸, 这对今后钛合金材料的化学腐蚀加工来说, 是件意义重大的事情<sup>[9,10]</sup>。20 世纪 60 年代美国、俄罗斯、英国、法国等国开始进行钛合金腐蚀加工的相关研究。1973 年 Carpmaels 和 Ransford 发表的英国专利公开了主要针对  $\alpha$ - $\beta$  钛合金的腐蚀加工溶液, 其溶液包括氢氟酸, 盐酸, 其余为水, 化铣温度为 50~60 °C<sup>[11]</sup>。Coggins 等人在 1978 年美国专利中公开了一种由氢氟酸、硝酸、羧酸衍生物及苯甲酸钠组成的钛合金腐蚀加工溶液, 利用此配方进行铣

切, 吸氢量很少且铣切均匀<sup>[12]</sup>。20 世纪 80 年代后期, 我国李荻、朱彦海、戚运莲等学者对 TC4、TA6 以及工业纯钛等钛材的腐蚀加工溶液及工艺参数进行了探讨, 测试了腐蚀加工对吸氢量及机械性能的影响, 提出了以氢氟酸-硝酸为基础的腐蚀加工溶液, 研究工作更多地集中在从工艺本身着手来探索和改进溶液配方和工艺参数<sup>[13-17]</sup>, 而腐蚀加工实质是一种受控的腐蚀行为, 虽然 A. Takasaki<sup>[18]</sup> 等人探讨了 Ti-6Al-4V 在氢氟酸-硝酸腐蚀加工溶液体系中的腐蚀行为, 观察到侵蚀过程中钝化膜的生成, 氢氟酸和硝酸合适的体积比可以给钛合金的腐蚀加工提供相对更快的腐蚀速度, 但目前对钛合金在氢氟酸-硝酸溶液体系中的腐蚀溶解行为的探索还很缺乏。溶液主体成分浓度及配比影响钛合金在加工溶液中的腐蚀溶解过程, 温度的变化影响腐蚀溶解反应的活化能, 只有对腐蚀加工溶解特征以及这些影响因素进行深入了解, 才能对钛合金的腐蚀加工溶液进行有效控制。

本实验主要利用  $E-t$  曲线和极化曲线, 研究 Ti-6Al-4V 钛合金在不同浓度主体成分、不同温度腐蚀加工溶液中的电化学腐蚀溶解特性, 分析腐蚀加工过程中的动力学规律, 从而获得腐蚀加工过程中受控因

收稿日期: 2015-07-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51361024); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放基金 (gf201001002)

作者简介: 林 翠, 女, 1976 年生, 博士, 教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863026, E-mail: lincwi@sohu.com

素对钛合金腐蚀溶解行为的影响。

## 1 实 验

实验选用 Ti-6Al-4V 钛合金板材, 退火状态。主要成分(质量分数, %)为: Al 5.54, V 4.31, 余量为 Ti。

采用氢氟酸-硝酸为基础的溶液对钛合金进行腐蚀加工。溶液基本组成: HF, HNO<sub>3</sub>, 添加剂。氢氟酸和硝酸是腐蚀加工液的主要成分(本研究中所有氢氟酸和硝酸分别指质量分数为40%的氢氟酸和65%的硝酸); 添加剂用以提高腐蚀加工质量。配制不同浓度的氢氟酸-硝酸腐蚀加工液, 测试其电化学特征。

电化学测试采用三电极体系: 工作电极为 Ti-6Al-4V 钛合金, 尺寸: 1 cm×1 cm, 钛合金试样经过除油、酸洗、干燥等预处理后使用导电胶将试样与导线连接, 同时测试电阻值确保导电性良好, 最后倒入配制的环氧树脂, 电极在测试前需经砂纸打磨以保证电极表面平整无缺陷; 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 使用时将填充饱和 KCl 的鲁金毛细管与饱和甘汞电极相连; 辅助电极为铂电极。用荷兰的 AutolabPGSTAT30 型电化学工作站测量。

(1) 测试 *E-t* 曲线, 得到不同主体成分浓度与不同温度条件下的自腐蚀电位随时间的变化趋势, 获得自腐蚀电位变化规律。

(2) 利用动电位极化曲线在扫描速率 5 mV/s 和扫描电压范围相对开路电位-1~2 V 条件下测试不同主体成分浓度、温度对钛合金腐蚀过程的影响。

使用 Dimention V 型原子力显微镜观察 Ti-6Al-4V 在不同溶液中腐蚀加工后表面微观形貌。测试在 tapping 模式下完成, 扫描范围为 20 μm×20 μm。

通过记录阴极反应气体流量得到腐蚀加工过程的反应速率。测试装置包括腐蚀加工反应槽和气体收集器两部分。气体收集器由可读取刻度量程的量筒和铁架台组成, 采用排水法收集气体, 并记录气体流量随时间的变化情况。

$$v_c = \frac{\Delta V}{St} \quad (1)$$

其中,  $v_c$  为阴极反应速率, mL/min cm<sup>2</sup>;  $\Delta V$  为反应时间间隔内气体体积, mL;  $S$  为试样反应面积, cm<sup>2</sup>;  $t$  为腐蚀加工时间, min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液主体成分对钛合金腐蚀加工特征的影响

#### 2.1.1 *E-t* 曲线

图 1 为 Ti-6Al-4V 在不同氢氟酸浓度腐蚀加工溶

液中的 *E-t* 曲线, 溶液中硝酸和氢氟酸体积比为 2:1。从图中可以看出, 当氢氟酸浓度为 10~30 mL/L 时, 钛合金浸入腐蚀溶液前几十秒钟自腐蚀电位迅速变正, 达到相对最大值后缓慢向负方向移动, 随后电位基本保持恒定。氢氟酸浓度为 10 mL/L 时, 钛合金自腐蚀电位稳定范围为-0.503~-0.507 V; 当溶液中氢氟酸浓度增加到 20 mL/L 时, 自腐蚀电位向负方向移动 0.215 V。氢氟酸浓度为 30 mL/L 时, 自腐蚀电位在-0.790~-0.792 V 处于稳定。由于钛合金表面有一层致密的氧化膜, 与溶液接触时由于溶液酸浓度比较低, 氧化膜处于相对较稳定状态, 随着反应的进行氧化膜逐渐破坏溶解, 溶液中的氢氟酸与钛基体直接接触, 使得反应程度加剧, 随着溶解过程的不断进行, 自腐蚀电位趋于稳定。

氢氟酸浓度分别为 40, 60, 80 mL/L 时的 *E-t* 曲线形状与变化规律基本一致, 但与氢氟酸浓度为 10~30 mL/L 时的 *E-t* 曲线形状略有不同, 开始阶段自腐蚀电位迅速变负, 然后缓慢变正, 一段时间后趋于稳定, 且随着溶液浓度的增加, 自腐蚀电位不断负移。这是因为当溶液中酸浓度达到一定值后, 能较快破坏掉钛合金表面在空气中形成的氧化膜, 所以开始阶段能观察到自腐蚀电位迅速负移的现象。当氢氟酸浓度从 40 mL/L 增加到 60 mL/L 时电位变化不大, 电位变化范围为 0.006~0.007 V。当溶液中氢氟酸浓度达到 80 mL/L 时, 电位变负, 达到-0.903 V。

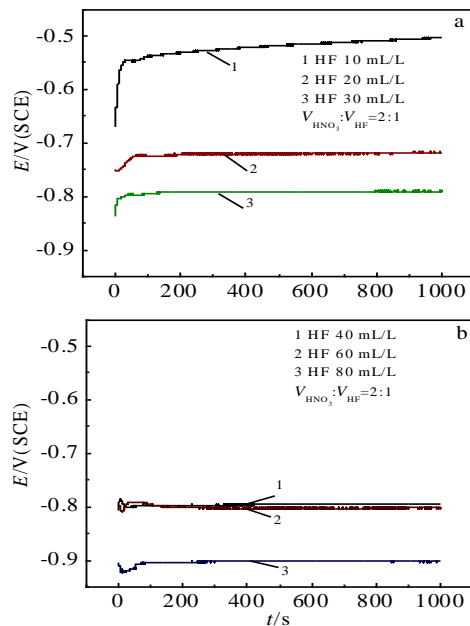


图 1 在不同氢氟酸浓度腐蚀加工溶液中 Ti-6Al-4V 的 *E-t* 曲线  
Fig.1 *E-t* curves of Ti-6Al-4V in solution with different hydrofluoric acid concentrations: (a) 10~30 mL/L and (b)

40~80 mL

2.1.2 极化曲线

图 2 为 Ti-6Al-4V 在不同氢氟酸浓度腐蚀加工溶液中的极化曲线，溶液中硝酸和氢氟酸体积比为 2。极化曲线有明显的活化-钝化区。随着溶液酸浓度的增加，腐蚀程度不断加剧。钛合金极化曲线中几个特征值呈现比较明显的变化规律（见表 1）：随着溶液浓度不断增加，自腐蚀电位不断朝负向移动，腐蚀电流密度及维钝电流密度逐渐增大。溶液中氢氟酸浓度为 10 mL/L 时，维钝电流密度为  $0.88 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ；氢氟酸浓度增加到 80 mL/L 时，维钝电流密度为氢氟酸 10 mL/L 时的 9.05 倍。随着溶液酸浓度的增加，维钝电流密度不断增大，表明钛合金在溶液中保持钝化状态的难度愈大，基体腐蚀溶解速度愈快，因为溶液电荷转移量随酸浓度的增大而增加，当扩散至电极表面的反应粒子被消耗后，立即有大量的反应粒子在扩散推动作用下不断向电极表面输送，表面钝化膜还没有完全覆盖电极表面时即被氢氟酸破坏溶解，反应持续进行并最终达到动态平衡，即阳极电流随着电极电位变化基本保持恒定。

保持溶液中氢氟酸浓度不变，测试不同硝酸浓度下 Ti-6Al-4V 的极化曲线，结果见图 3。随着硝酸浓度的增大，阳极曲线出现规律性变化，自腐蚀电位增加，腐蚀倾向有所下降，当硝酸与氢氟酸体积比在 2 附近

hydrofluoric acid concentrations: (a) 10~30 ml/L and (b) 40~100 ml/L

时，出现最大致钝电流密度，当硝酸与氢氟酸体积比为 3.3 时，阳极极化曲线无活化—钝化过渡区，直接进入自钝化，钝化区扩大，钝化膜的稳定性增加。在硝酸浓度达到一定的值以后，促成了腐蚀过程中钝化膜的快速形成。

2.1.3 表面微观形貌观察

Ti-6Al-4V 在不同硝酸浓度溶液中加工后 AFM 图如图 4 所示。硝酸浓度增加，腐蚀加工表面凹坑与凸起之间的差距减少。硝酸存在时，凹坑处腐蚀产物来不及扩散到溶液深处，易形成钝化膜，钛的腐蚀受到阻滞，而凸起处腐蚀产物扩散速度较大，能及时扩散到溶液深处，不易钝化，腐蚀快，从而减小了微观表面高低起伏的程度，使表面趋于平整。硝酸浓度越大，表面粗糙度越低，表面越平整。

2.2 温度对钛合金腐蚀加工特征的影响

Ti-6Al-4V 在不同温度腐蚀加工溶液中的极化曲线见图 5，氢氟酸浓度分别为 20, 40, 80 mL/L，溶液中硝酸和氢氟酸体积比为 2:1。阳极极化曲线被 3 个特征电位值（金属电极的开路电位  $E_{corr}$ 、致钝电位  $E_{pp}$ 、初始稳态钝化电位  $E_p$ ）分成 3 个区段，因此图中极化曲线阳极过程呈现活化-钝化特征。

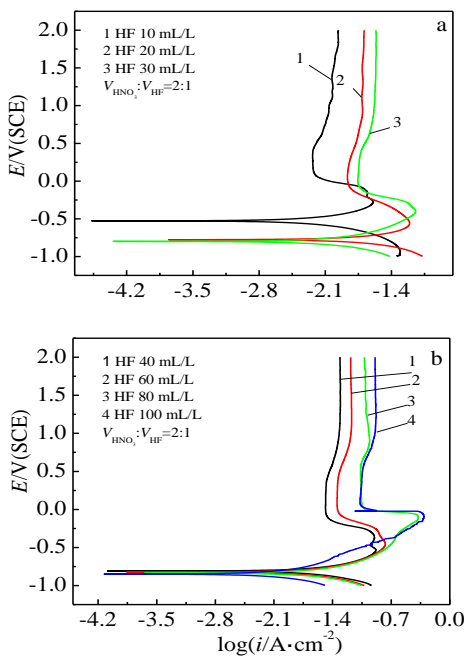


图 2 在不同氢氟酸浓度腐蚀加工溶液中 Ti-6Al-4V 的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of Ti-6Al-4V in solution with different

表 1 不同氢氟酸浓度腐蚀加工溶液中 Ti-6Al-4V 极化曲线参数

Table 1 Parameters of polarization curves of Ti-6Al-4V in solution with different hydrofluoric acid concentration

Concentration of HF/mL L <sup>-1</sup>	$E_{corr}/\times V$	$i_{corr}/\times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$	$i_{pp}/\times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$	$i_p/\times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$
10	-0.527	0.811	2.56	0.88
20	-0.778	1.926	6.21	1.95
30	-0.800	2.024	7.21	2.65
40	-0.809	2.128	12.9	4.81
60	-0.824	2.358	17.0	6.61
80	-0.835	5.251	31.4	8.63
100	-0.849	5.932	49.02	13.07

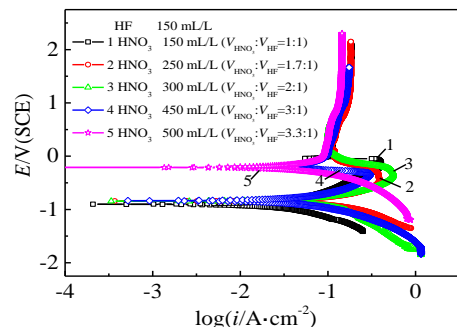


图 3 在不同硝酸浓度腐蚀加工溶液中 Ti-6Al-4V 的极化曲线  
Fig.3 Polarization curves of Ti-6Al-4V in solution with different nitric acid concentrations

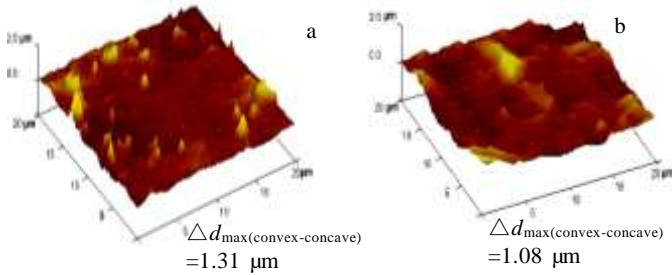


图 4 Ti-6Al-4V 在不同硝酸浓度腐蚀加工溶液中加工后 AFM 图  
Fig.4 AFM diagrams of Ti-6Al-4V processed in solution with different nitric acid concentrations: (a)  $V_{HNO_3}:V_{HF} = 2:1$  and (b)  $V_{HNO_3}:V_{HF} = 3:1$

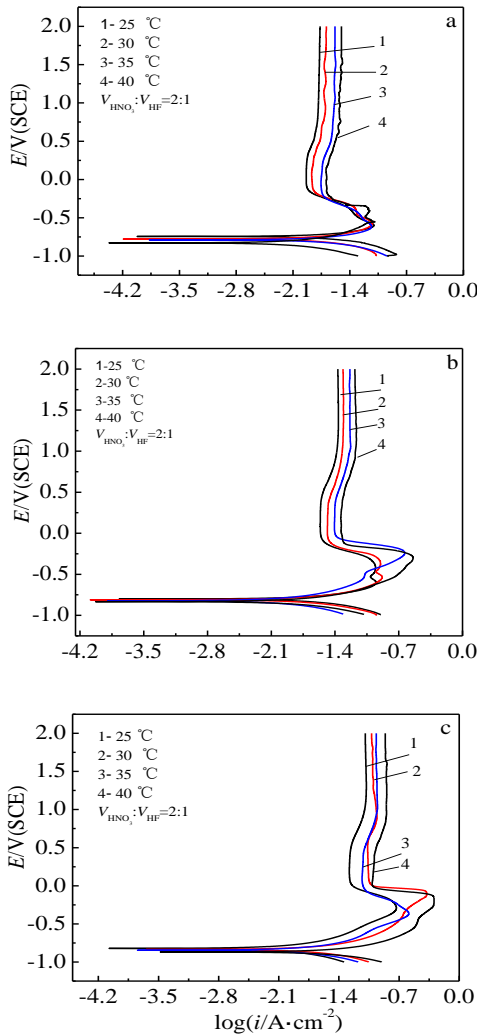


图 5 在不同温度腐蚀加工溶液中 Ti-6Al-4V 的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Ti-6Al-4V in solution at different temperatures: with hydrofluoric acid concentration of 20 ml/L (a), 40 ml/L (b), and 80 ml/L (c)

通过 origin 软件对钛合金腐蚀溶解电流密度进行拟合, 结果发现腐蚀电流密度和维钝电流密度随温度的升高呈线性增加规律 (图 6)。

腐蚀电流密度  $i_{corr}$  与温度  $T$  遵守 Arrhenius 公式 (2)。

$$\frac{d \log i_{corr}}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{2.303R} \quad (2)$$

式中,  $i_{corr}$  为腐蚀电流密度,  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ;  $E_a$  为腐蚀表面活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $T$  为溶液温度,  $\text{K}$ ;  $R$  为气体常数,  $\text{J/mol K}$ 。Ti-6Al-4V 在不同氢氟酸浓度腐蚀加工溶液中的 Arrhenius 曲线见图 7。氢氟酸浓度分别为 20, 40, 80 mL/L 时 Ti-6Al-4V 腐蚀加工活化能分别为 1.368, 1.111, 0.205  $\text{kJ/mol}$ 。从实验结果可以看出, 随着溶液浓度的增加钛合金表面活化能呈减小趋势。当氢氟酸浓度由 20 mL/L 增加到 80 mL/L 时, Ti-6Al-4V 表面活化能减小了 1.163  $\text{kJ/mol}$ , 这说明溶液浓度越高钛合金腐蚀倾向越大, 反应越剧烈。随着溶液温度的增加, 反应粒子扩散速度以及电荷转移速度都得到提高, 反应温度升高, 反应产物向溶液本体扩散的速度也相应得到提高, 进一步促进了钛合金的腐蚀溶解。从图 7 可以看出在氢氟酸浓度较低时, 腐蚀电流密度受温度影响较大, 此时温度对腐蚀溶解起主导作用, 当溶液氢氟酸浓度增加到 80 mL/L 时, 溶液浓度为影响钛合金腐蚀溶解的主要因素, 此时温度的影响相对减弱。

### 2.3 腐蚀加工动力学规律

钛合金腐蚀加工同时存在阳极溶解和阴极气体析出两种过程, 其反应过程的实质是阳极 (钛合金基体) 在氧化反应过程中失去电子被阴极还原反应所消耗, 并伴随气体的析出, 因此整个反应过程是一对共轭反应, 即  $v_{阳} = v_{阴}$ 。为了从本质上揭示钛合金在腐蚀加工溶液中的腐蚀动力学规律, 实验分别对钛合金在不同温度、不同溶液浓度腐蚀溶液中的阳极反应与阴极反

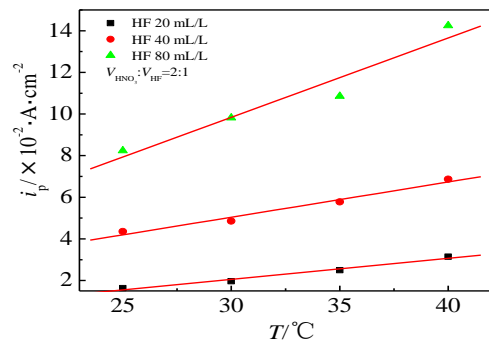


图 6 Ti-6Al-4V 维钝电流密度随加工温度的变化

Fig.6 Variation of passive current density of Ti-6Al-4V in solution with different temperatures

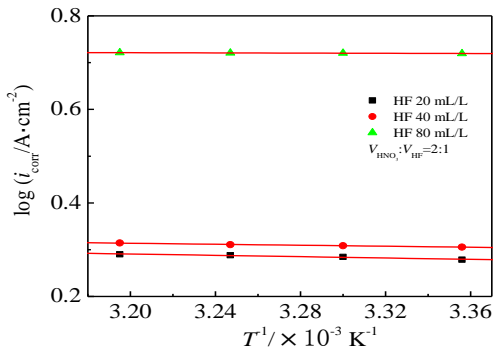
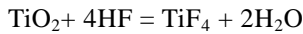


图 7 不同浓度氢氟酸腐蚀加工液中 Ti-6Al-4V 的阿累尼乌斯曲线

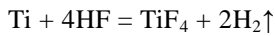
Fig.7 Arrhenius plots of Ti-6Al-4V in solution with different hydrofluoric acid concentrations

应动力学进行测试, 获得阳极腐蚀溶解速率与时间关系以及阴极反应气体析出量与时间的变化规律。

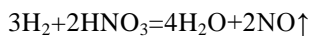
钛合金放入氢氟酸-硝酸溶液中后, 氢氟酸首先腐蚀破坏钛表面的氧化膜, 露出新鲜的基体表面



钛合金基体与氢氟酸反应生成钛离子



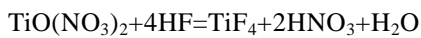
腐蚀溶解反应产生的氢气被硝酸氧化



硝酸接触钛合金基体使其表面形成钝化膜



氢氟酸溶解钛合金表面的钝化膜



钝化膜溶解后, 钛基体又被暴露于酸溶液中被腐蚀, “侵蚀→溶解→钝化”过程持续反复, 促使腐蚀加工不断进行:

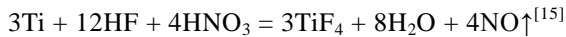


图 8 为 Ti-6Al-4V 在硝酸-氢氟酸体积比分别为 2:1、3:1 的腐蚀加工溶液中阳极溶解速率随时间变化曲线, 其中氢氟酸浓度为 100 mL/L, 溶液温度分别设定为 30、35、40 °C。对图 8 中的曲线观察发现, 不同温度下的钛合金阳极溶解速率随时间变化规律大致相同。在反应前几十秒钟, 阳极溶解速率迅速上升, 随后有小幅下降, 随着反应的进行阳极溶解速率逐渐趋于平稳。当钛合金浸入腐蚀加工溶液中, 表面氧化膜在溶液中氢氟酸强还原性作用下被破坏, 且随着破

坏程度的加强, 表面氧化膜溶解速率也越来越快直至氧化膜完全被溶解, 因此可以把曲线开始阶段, 即腐蚀速度快速上升阶段, 作为钛合金表面氧化膜腐蚀溶

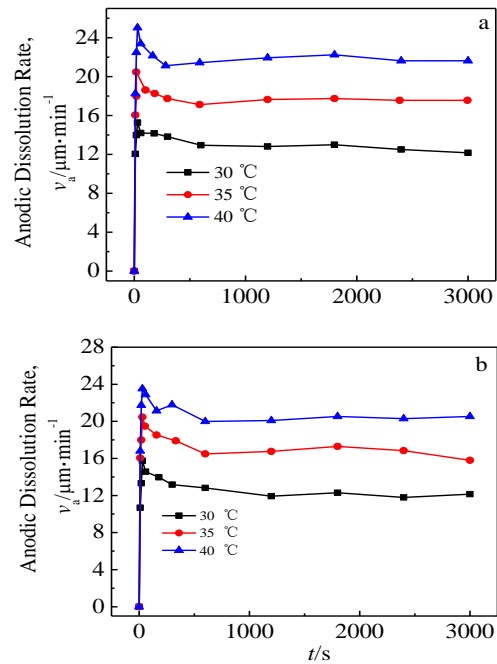


图 8 Ti-6Al-4V 在腐蚀加工溶液中阳极溶解速率随时间的变化

Fig.8 Variation of anodic dissolution rate with time of Ti-6Al-4V in processing solution: (a)  $V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HF}} = 2:1$ ,  $\text{HF} = 100 \text{ mL/L}$ ; (b)  $V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HF}} = 3:1$ ,  $\text{HF} = 100 \text{ mL/L}$

解阶段。当裸露的基体与溶液中另一种主要成分硝酸接触后会形成一层耐蚀性较强的钝化膜, 但这层钝化膜又会被氢氟酸破坏, 随后钝化膜的生成和破坏同时进行, 当钝化膜的生成与基体溶解速度达到动态平衡时, 腐蚀速度变化也逐渐趋于平缓。

(1) 溶液中硝酸和氢氟酸体积比为 2:1 时, 溶液温度每升高 5 °C, 腐蚀溶解速率增加 4.2~5.1 μm/min, 见表 2。

(2) 当钛合金浸入硝酸与氢氟酸体积比为 3:1 的腐蚀溶液中时, 与相对体积为 2:1 的溶液中腐蚀速率相比下降了 0.7~1.7 μm/min, 这是因为溶液中硝酸浓度增加, 使溶液的钝化能力进一步加强, 增强了钝化膜的耐蚀性, 一定程度上阻碍了氢氟酸对钛合金的溶解, 使得腐蚀速率有所下降。

(3) 阳极溶解速率随时间变化曲线与 E-t 曲线均具备在开始阶段迅速上升, 随后有小幅的下降并逐渐趋于平稳的特征, 因此两者变化规律相似。

图 9 为 Ti-6Al-4V 在硝酸-氢氟酸体积比分别为

2:1、3:1 的腐蚀加工溶液中反应生成气体流量随时间变化曲线, 其中氢氟酸浓度为 100 mL/L, 溶液温度分别设定为 30、35、40 °C。从图中可以看到, 曲线变

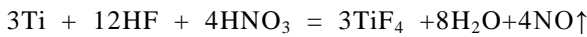
表 2 Ti-6Al-4V 在腐蚀加工溶液中的阳极溶解速率

Table 2 Anodic dissolution rate of Ti-6Al-4V in processing solution

Temperature/°C	Volume ratio of HNO <sub>3</sub> to HF	v <sub>a</sub> /μm·min <sup>-1</sup>
30	2:1	13.0
	3:1	12.3
35	2:1	18.1
	3:1	17.4
40	2:1	22.3
	3:1	20.6

化规律大致相同, 在反应开始前几分钟内气体生成速度迅速上升, 随后曲线缓慢下降, 最终随着反应的进行曲线逐渐趋于平稳。当溶液中硝酸与氢氟酸体积比为 2:1, 温度由 30 °C 升高到 40 °C 时, 气体生成速度则由 3.65 mL/min cm<sup>-2</sup> 提升到 5.30 mL/min cm<sup>-2</sup>。当溶液中硝酸与氢氟酸体积比为 3:1 时, 反应气体生成速度有所降低, 说明溶液中硝酸浓度的增大, 会抑制氢氟酸对钛合金的溶解, 降低阴极反应速率。

从腐蚀加工反应方程式:



可以计算气体生成量的理论值, 其结果见表 3。

溶解 1mol 钛可以得到 1~1.2 mol 气体, 设 B 值为钛合金失重总量计算得到气体总量理论值与实验收集气体总量的比值, 与实验数据进行对比分析发现, 当溶液中

Fig.9 The variation of cathodic dissolution rate with time of Ti-6Al-4V in processing solution: (a) V<sub>HNO<sub>3</sub></sub>:V<sub>HF</sub> =2:1, HF=100 mL/L; (b) V<sub>HNO<sub>3</sub></sub>:V<sub>HF</sub> =3:1, HF=100 mL/L

表 3 Ti-6Al-4V 在腐蚀加工溶液中的腐蚀动力学参数

Table 3 Dynamic parameters of Ti-6Al-4V in processing solution

Volume ratio of HNO <sub>3</sub> to HF	Temperature/°C	v <sub>a</sub> /μm·min <sup>-1</sup>	v <sub>c</sub> /mL (min cm <sup>-2</sup> ) <sup>-1</sup>	B
2:1	30	13.0	3.65	1.19
	35	18.1	4.29	1.13
	40	22.3	5.30	1.15
3:1	30	12.3	3.32	1.03
	35	17.4	4.01	1.09
	40	21.8	4.90	1.07

硝酸与氢氟酸体积比为 2:1 时, B 值的范围为 1.13~1.19 当溶液中硝酸与氢氟酸体积比为 3:1 时, B 值的范围为 1.03~1.07。通过 B 值的大小, 可推测在腐蚀加工过程中有少量氢气生成, 且随着溶液中硝酸浓度的增加, B 值会相应减小, 这是因为硝酸的强氧化性使溶液中大部分游离氢离子参与阴极反应, 生成氮氧化物, 而氢气是阴极反应的次级反应中形成的, 这也解释了 B 值大于 1 且范围保持在 1~1.20 的原因, 这与理论推算结果相符。当溶液中硝酸浓度增加, 使溶液中更多的游离氢离子被硝酸氧化, 从而减少气体生成总量, 这也从另一方面解释了硝酸可以减少钛基体吸氢量的原因<sup>[19]</sup>。

### 3 结 论

1) 氢氟酸浓度影响钛合金腐蚀加工初始阶段氧化膜的溶解。低浓度氢氟酸很难破坏钛合金表面的氧化膜, 自腐蚀电位迅速变正, 而较高浓度氢氟酸容易使氧化膜溶解, 自腐蚀电位迅速负移。

2) 氢氟酸浓度和加工温度升高, 腐蚀电流密度和维钝电流密度呈线性增加规律, 反应活化能降低, 腐蚀倾向不断增加。氢氟酸浓度较低时, 温度对腐蚀溶解速度起主导作用, 当氢氟酸浓度增加到 80 mL/L 时, 氢氟酸浓度成为主要影响因素。

3) 钛合金在氢氟酸-硝酸溶液体系中的腐蚀加工是侵蚀-溶解-钝化循环往复的过程。氧化膜被溶解破坏后, 氢氟酸与钛基体直接接触加剧反应, 但硝酸的存在又使表面有形成钝化膜的趋势, 基体溶解和钝化膜生长同时进行, 当两者速度相等时, 腐蚀溶解过程趋于稳定。

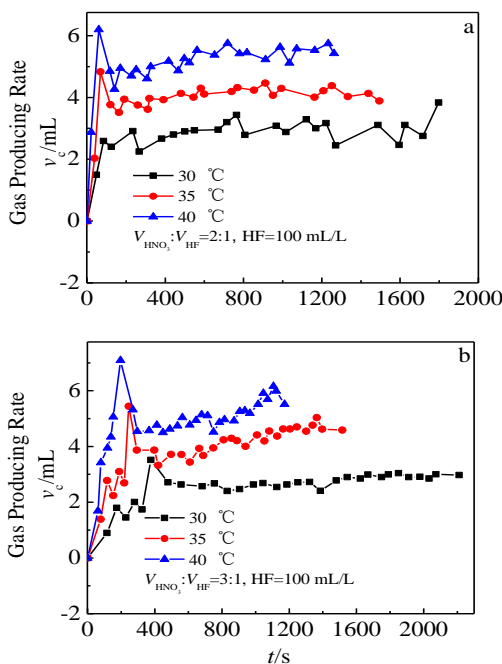


图 9 腐蚀加工溶液中 Ti-6Al-4V 反应生成气体速率随时间的变化

### 参考文献 References

[1] Tao Chunhu(陶春虎), Liu Qingquan(刘庆泉), Cao Chunxiao (曹春晓) et al. Failure and Prevention of Aeronautical

- Titanium Alloy*(航空用钛合金的失效及其预防)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 1
- [2] Gurrappa I, Reddy D V. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 390(1-2): 270
- [3] Zhou Lian(周 廉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(8): 577
- [4] Sun J, Guo Y B. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2008, 13(38): 1
- [5] Zhang Wenyu(张文毓). *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2009(7): 64
- [6] Hirota K, Tsukiyama Y, Yasuumi T. *Journal of Material Processing and Technology*[J], 2008, 201(1-3): 209
- [7] Cakir O. *Journal of Material Processing and Technology*[J], 2008, 199(1-3): 337
- [8] Bong Y U, Kuppuswamy R. *Forensic Science International*[J], 2010, 195(1-3): 86
- [9] Çakır O, Temel H, Kiyak M. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 162-163: 275
- [10] Yang Ding(杨 丁). *Metal Etching Technology*(金属蚀刻技术)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 2
- [11] "Aviation Manufacturing Engineering Handbook" Editorial Board (《航空制造工程手册》总编委会). *Aviation Manufacturing Engineering Handbook-Special Processing* (航空制造工程手册-特种加工)[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1993: 600
- [12] Armco Steel Corporation. *Chemical Milling Process and Bath Therefore. The United Kingdoms Patent 304043*[P]. 1970-3-19 [1973-1-24]
- [13] McDonnell Douglas Corporation. *Chemical-milling of Titanium and Refractory Metals. The United States, 4116755*[P]. 1977-9-6 [1978-9-26].
- [14] Zhang Hong(张 红), Zhu Yanhai(朱彦海). *Aviation Technology*(航空工艺技术)[J], 1996(6): 29
- [15] Jin Lei(金 蕾), Li Di(李 荻). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1989, 18(2): 66
- [16] Qi Yunlian(戚运莲), Deng Ju(邓 炬), Hong Quan(洪 权) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2000(2): 30
- [17] Takasaki A, Furuya Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 243(1-2): 167
- [18] Takasaki A, Ojima K, Taneda Y. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 30(9): 1095
- [19] Cui Changjun(崔昌军), Peng Qian(彭 乔). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(12): 1011

## Corrosion Processing Dissolution Characteristics of Ti-6Al-4V in Hydrofluoric-Nitric Acid System

Lin Cui<sup>1,2</sup>, Du Nan<sup>1,2</sup>, Hu Ge<sup>3</sup>, Zhang Yifei<sup>1</sup>

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. "Corrosion and Protection" Key Laboratory of Colleges and Universities of Jiangxi Province, Nanchang 330063, China)

(3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The effects of main solution ingredients and temperature on dissolution and characteristics of corrosion processing for Ti-6Al-4V in hydrofluoric-nitric acid system were investigated by  $E-t$  curve and potentiodynamic polarization curve. Moreover, anodic and cathodic reaction rate measurements were used to discuss corrosion dynamics. The results show that the process of "attack→dissolution→oxidation" repeats itself during the course of corrosion dissolution of titanium alloy in this solution system. The growth and destruction of passive film simultaneously occur. Corrosion processing rate tends to be stable when the growth of passive film and dissolution of the substrate achieve dynamic balance. At the early stage of corrosion processing, corrosion potential changes to a more positive value when the concentration of hydrofluoric acid is low, indicating that oxide film is difficult to be attacked, while in case of higher concentration, corrosion potential becomes negative quickly as oxide film is easily dissolved. With the increase of hydrofluoric acid concentration and temperature, the activation energy declines and corrosion dissolution is enhanced. Temperature plays a leading role under the condition of lower concentration of hydrofluoric acid. When the concentration reaches 80 mL/L, the influence of temperature weakens and the concentration of hydrofluoric acid becomes the major factor. The passivation of nitric acid can improve unevenness of micro-surface while slowing down the corrosion processing rate.

**Key words:** Ti-6Al-4V; corrosion processing; dissolution behavior; dynamics

Corresponding author: Lin Cui, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang

2.0  
1.5  
1.0

1 HF  
2 HF  
3 HF  
HF:H