

钛表面无氢渗碳层耐蚀性能

李争显^{1,3}, 罗小峰², 姬寿长^{1,3}, 赵文^{1,3}

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西安赛福斯材料防护有限责任公司, 陕西 西安 710016)

(3. 陕西省稀有金属材料表面工程技术研究中心, 陕西 西安 710016)

摘要: 在复杂环境下, 钛合金表现不仅需要具有良好的耐磨性能, 同时还须具有耐酸介质的腐蚀能力。采用电化学和侵蚀等分析手段, 研究了钛表面无氢渗碳试样在 HCl 溶液和 H₂SO₄ 溶液中的电化学特性及浸泡腐蚀性能。结果表明: 经过无氢渗碳处理的纯钛试样在 HCl 和 H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性能得到大幅提高。

关键词: 钛表面; 无氢渗碳层; 耐蚀性能

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2959-06

钛具有比强度高、耐蚀性好的优点, 广泛用于航空、航天、海洋等领域^[1,2]。但由于钛的导热系数低, 耐磨性差, 摩擦时易发生粘着磨损, 为此, 人们通过研究钛表面的硬化等处理技术, 以提高其耐磨性^[3,4]。钛表面无氢渗碳技术可在钛表面生成含有 TiC 相的渗层, 有效提高了钛的表面硬度和耐磨性能。该技术已在航空重要构件上得到成功的应用^[5,6]。

随着钛材料在海洋工程中的应用及在石油化工等特殊腐蚀环境中的应用, 钛合金不仅需要耐磨, 同时还需要具有适应酸性介质下的耐蚀性能。因此, 研究钛表面无氢渗碳层的耐蚀性能具有重要的理论价值和工程应用需要。

1 实验

把 3 mm 厚的 TA3 (其化学成分见表 1) 工业纯钛钛板用线切割制成 30 mm×30 mm×3 mm 的试样。线切割后试样经过酸洗去氧化皮, 用不同牌号砂纸打磨后抛光, 经超声波清洗→丙酮除油→乙醇脱水→风干等处理, 装炉。提供碳原子的源极材料是 C 含量为 99.995% 的高纯石墨, 其尺寸为 $\Phi 100$ mm×30 mm。

表 1 钛试样材料化学成分

Table 1 Chemical composition of sample ($\omega/\%$)

Fe	C	O	Si	H	N	Ti
0.3	0.1	0.2	0.15	0.08	0.15	Balance

实验气体选用 99.999% 的高纯氩气 (Ar) 作为工作气体, 氩气在实验放电过程中电离产生等离子体轰击源极和工件极。

钛无氢渗碳是在专用辉光无氢渗碳设备上进行的, 其电极结构如图 1 所示。渗碳前试样用“Ti”表征, 渗碳后试样用“Ti-C”表征。

用 Olympus 型金相显微镜观察渗层组织; 用 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪研究渗层的物相组成; 用 INCAX-sight7574 型能谱仪沿渗层深度方向进行化学成分分析。

分别在 3.5% 的 NaCl、5% 的 HCl 和 10% 的 H₂SO₄ 水溶液中测量开路电位和极化曲线。试验条件: 设备为 Zennium 型电化学工作站, 工作温度: 25 °C, 测量面积: 1 cm², 开路电位测试时间: 1800 s, 极化曲线测试时间: 1.5 h。

耐蚀性评定: 将测试样分别浸泡在不同浓度的

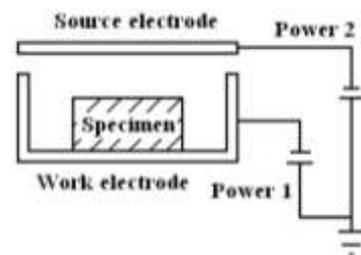


图 1 电极结构形式

Fig.1 Schematic diagram of electrode structure

收稿日期: 2015-11-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973”) 计划 (2012CB625100); 国家自然科学基金 (51171155); 国际合作项目 (2014DFR50450)

作者简介: 李争显, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师, 西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231077,

E-mail: lizx@c-nin.com

HCl 和 H₂SO₄ 的水溶液中, 测试浸泡前后试样的质量, 并根据 $B=8.76v/\rho$ 公式计算年腐蚀速率, 其中 B 为按深度计算的腐蚀速率, mm/a; v 为按质量计算的腐蚀率, g/m² h; ρ 为材料密度, g/cm³。试验用的溶液分别用浓度为 36% 的盐酸溶液、98% 的硫酸溶液和去离子水进行配置。浸泡试样: TA3 纯钛片、渗碳后的 TA3 试片。温度: 室温。HCl 水溶液浓度: 5%、10%、20%、36%。H₂SO₄ 水溶液浓度: 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%。浸泡时间: 168 h。采用电子称重仪测量腐蚀失重, 仪器精度为 0.0001 g, 浸泡前后的表面形貌用 JSM6460 型扫描电镜进行分析。

2 结果与讨论

2.1 无氢渗碳层的结构

图 2 分别是 TA3 经无氢渗碳后渗层组织和元素分布图。从图 2a 中可以看出, 基体仍然为等轴状细小的 α 相, 渗层明显, 渗层的晶粒明显大于基体。渗层的

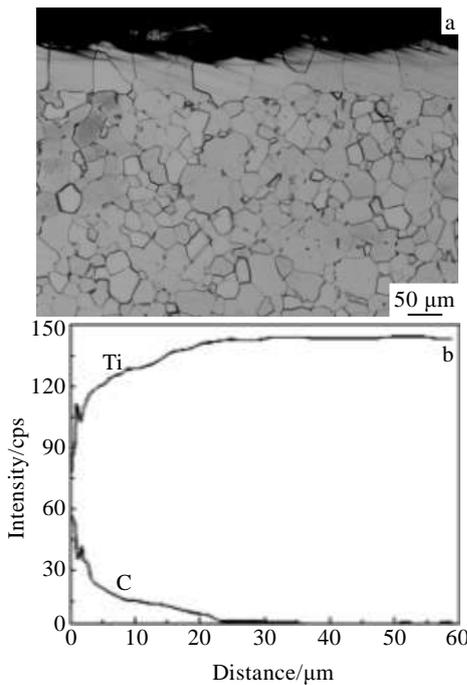


图 2 渗碳层金相组织及元素分布

Fig.2 Metallographic structure (a) and element distribution (b) of carburized layer

厚度在 30~45 μm。从图 2b 可以看出渗层中是 Ti 和 C

元素, C 的含量从表面沿深度方向上递减。图 3 为无氢渗碳层表面 XRD 图谱。可以看出, 渗层的主相为 TiC, 并有少量的 C 元素存在。其中 TiC 相是提高基体表面硬度和提高基体耐蚀性能所需要的相, 而在渗层表面和固溶于渗层中 C 元素来自源极溅射出来的 C 离子, 可起到润滑和减磨作用。

2.2 电化学腐蚀性能

2.2.1 开路电位分析

表 2 为渗碳前后的纯钛样在不同腐蚀溶液中的开路电位。从表中可以看出, 渗碳后的试样在不同腐蚀介质中的开路电位均得到不同程度的提高。在 3.5% 的 NaCl 溶液中渗碳前试样的开路电位最低为 -123 mV, 最高电位为 -107 mV, 经过无氢渗碳后试样的开路电位最低为 266 mV, 最高电位为 287 mV, 渗碳后开路电位与渗碳前试样相比提高了约 400 mV。在 5% HCl 溶液中渗碳前开路电位最低为 -383 mV, 最高时为 -372 mV, 经过无氢渗碳处理后试样最低电位为 -13 mV, 最高电位为 152 mV, 渗碳后开路电位比渗碳前试样提高了 520 mV。在 10% H₂SO₄ 溶液中渗碳前试样的开路电位最低为 -595 mV, 最高为 -360 mV, 渗碳后试样的开路电位最低为 217 mV, 最高电位为 234 mV, 渗碳后开路电位比渗碳前提高约 800 mV。

2.2.2 极化曲线分析

图 4~图 6 是渗碳前后试样在 3.5% 的 NaCl、5% 的 HCl 和 10% 的 H₂SO₄ 水溶液中的极化曲线。

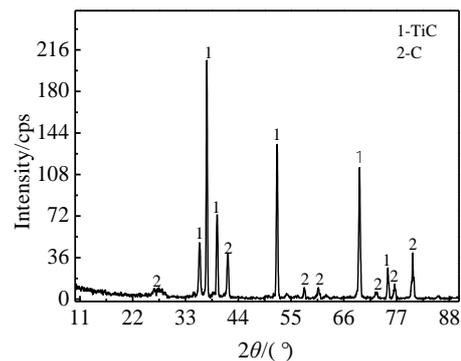


图 3 渗碳层 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of carburized coating

表 2 试样渗碳前后在不同腐蚀溶液中的开路电位

Table 2 Different open circuit potentials of sample in the corrosion solutions before and after carburization (mV)

Corrosive medium	Ti		Maximum potential	Ti-C		Maximum potential
	Initial potential	Potential of 30 min		Initial potential	Potential of 30 min	
3.5% NaCl solution	-123	-107	-107	287	266	287

5% HCl solution	-383	-372	-372	-13	152	152
10% H ₂ SO ₄ solution	-360	-595	-360	234	217	234

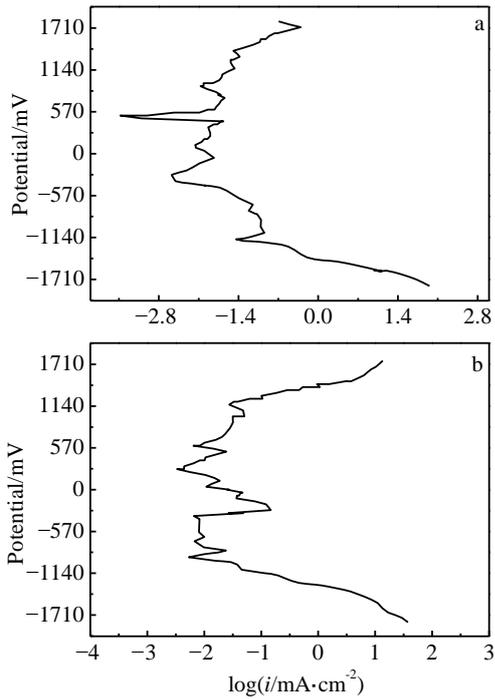


图 4 纯钛渗碳前后在 3.5%NaCl 溶液中极化曲线

Fig.4 Polarization curves of pure titanium in 3.5% NaCl solution before (a) and after (b) carburization

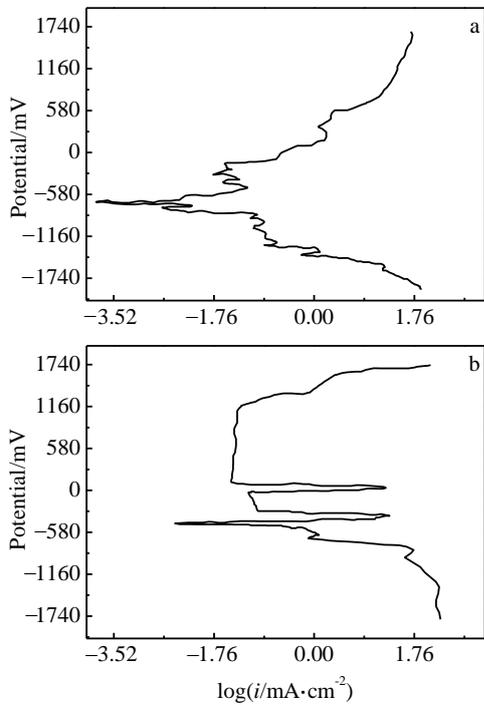


图 5 纯钛渗碳前后在 5% HCl 溶液中极化曲线

Fig.5 Polarization curves of pure titanium carburized in 5% HCl solution before (a) and after (b) carburization

在图 4 中，纯钛试样在 3.5%NaCl 中的钝化电流为 $\log i = -2 \sim -1$ 。即维钝电流密度为 $0.1 \sim 0.01 \text{ mA/cm}^2$ 。渗碳后钝化电流基本维持在 $\log i = -2 \text{ mA/cm}^2$ ，即维钝电流密度约为 0.01 mA/cm^2 。因此，渗碳试样的耐蚀性能得到了提高。

从图 5 中可以看出，未经渗碳的试样基本上没有出现钝化区， $-2000 \sim 700 \text{ mV}$ 是活化~钝化的转化区， 700 mV 以后进入了过钝化区，所以从整个曲线上看，表面没有稳定期，即纯钛试样在 5% HCl 溶液中几乎没有钝化区的出现，说明纯钛在该溶液中的耐蚀性能很差，试样表面一直被腐蚀溶液腐蚀。渗碳后的试样在 HCl 溶液中在 $-500 \sim 0 \text{ mV}$ 有 1 个大的波动，其后在 $0 \sim 1200 \text{ mV}$ 出现了钝化区，钝化电流约为 $\log i = -1 \text{ mA/cm}^2$ ，即腐蚀电流密度约为 0.1 mA/cm^2 ，明显提高了钛在 5% HCl 溶液中的耐蚀性能。

从图 6 可以看出，未经渗碳的试样在 10% 的硫酸溶液中耐蚀性很差，没有钝化区， $-2000 \sim 700 \text{ mV}$ 是活化~钝化的转化区； $-700 \sim -250 \text{ mV}$ 进入过钝化区，期间有高价化合物形成； $-250 \sim -150 \text{ mV}$ 活化； $-150 \sim 0 \text{ mV}$ 又一次过钝化，形成更高价的化合物，从 0 mV 以后进入了最后的过钝化阶段。所以总体上讲，表面没有稳定期，一直处于活化和过钝化之间转变，也就是说表面不停的有新的化合物形成，同时这些化合物又不断被分解，即试样表面不断被腐蚀。渗碳后试样的

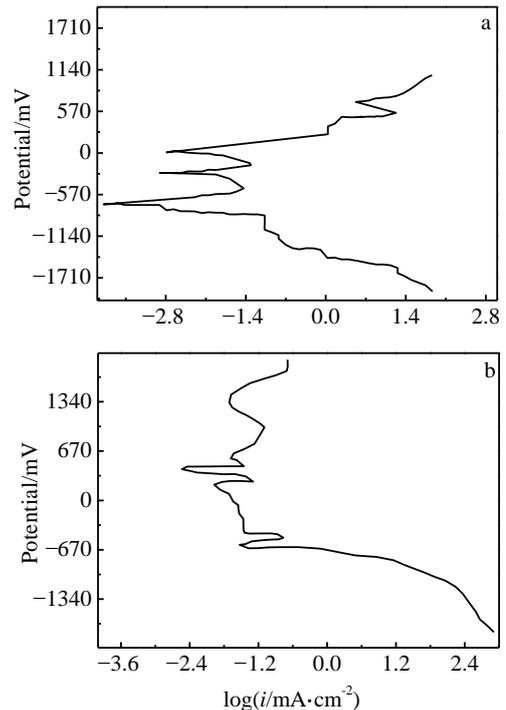


图 6 纯钛渗碳前后在 10% H₂SO₄ 溶液中极化曲线

Fig.6 Polarization curves of pure titanium in 10% H₂SO₄ solution before (a) and after (b) carburization

极化曲线出现 1 个钝化区，即使有一点波动，维钝电流密度基本在 0.1~0.01 mA/cm²。同时相比未渗碳处理试样，渗碳后的过钝电压也远大于未渗碳处理试样，说明渗碳处理后表面耐蚀性能得到较大提高。

在 3.5% 的 NaCl、5% 的 HCl 和 10% 的 H₂SO₄ 溶液中，渗碳样的耐蚀性能均得到较大提高，结合图 3 的 XRD 分析结果，可知渗碳层中只有 TiC 和 C，渗碳层中出现的这 2 种物质耐蚀性能均很好，具备了类陶瓷化特征，表明渗碳可使 TA3 试样耐蚀性能提高。

2.3 浸泡腐蚀性能分析

2.3.1 腐蚀速率

表 3 为渗碳前后试样在 HCl 溶液中经 1 个星期（168 h）浸泡后的质量变化和腐蚀速率。从表中可以看到，在室温条件下渗碳前的纯钛试样在不同浓度的 HCl 溶液中的腐蚀速率随着溶液浓度的提高而显著增大，在 5% 的 HCl 溶液中为 0.2579 mm/a，10% 的 HCl 溶液中为 0.3828 mm/a，20% HCl 溶液中为 3.6957 mm/a，36% 的 HCl 溶液中为 9.5693 mm/a。当腐蚀溶液浓度低于 10% 时纯钛试样腐蚀速率缓慢增加，腐蚀溶液浓度高于 10% 时纯钛试样腐蚀速率急剧增大。经过渗碳处理的试样 HCl 浓度从 5% 增加到 36%，腐蚀速率均较小。仅当 HCl 浓度为 36% 时腐蚀速率较 20% 浓度时有 1 个明显的提高，但与纯钛相比依然很小，仅为 0.0599 mm/a，是相同条件下纯钛试样腐蚀速率的 0.6%。

表 4 为渗碳前后试样在 H₂SO₄ 溶液中经 1 个星期（168 h）浸泡后的质量变化和腐蚀速率。从表中可以看出，在室温条件下渗碳前的纯钛试样在浓度为 40% 的 H₂SO₄ 溶液中有一腐蚀速率突变点。当 H₂SO₄ 浓度大于 70% 后，腐蚀速率快速增加，在 80% 时达到 11.7116 mm/a。经过渗碳处理的试样腐蚀速率与渗碳前试样相比，腐蚀速率大致有 2 个数量级的降低。从腐蚀速率的变化规律来看，在 40%~50% 处的腐蚀突变点仍然存在，80% 浓度后腐蚀速率快速增长的情形也依然存在。

2.3.2 浸泡腐蚀性能分析

图 7 是渗碳前后样在 20% 的 HCl 溶液中的腐蚀后的表面形貌。可以看出纯钛表面有腐蚀特征，发生了明显的反应，而在渗碳样表面没有明显的改变。钛在盐酸

Table 3 Corrosion rate of samples in HCl solution (mm/a)

Concentration/%	Ti	Ti-C
5	0.2579	0.0016
10	0.3828	0.0020
20	3.6957	0.0062
36	9.5693	0.0599

表 4 渗碳前后试样在 H₂SO₄ 溶液中腐蚀速率

Table 4 Corrosion rate of samples in H₂SO₄ solution (mm/a)

Concentration/%	Ti	Ti-C
10	0.3036	0.0020
20	0.4875	0.0021
30	0.6987	0.0020
40	1.0863	0.0041
50	0.7120	0.0031
60	0.6859	0.0020
70	2.3581	0.0100
80	11.7116	0.0820

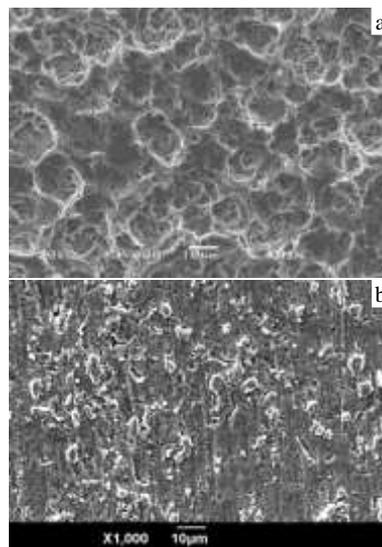


图 7 渗碳前后样在 20% 的 HCl 溶液中腐蚀的表面形貌
Fig.7 SEM images of TA3 (a) and Ti-C (b) sample soaking in the 20% HCl solution

中的耐蚀性能很差，在室温下浓度小于 3% 的 HCl 水溶液对其腐蚀较少，当 HCl 浓度大于 3% 时就发生腐蚀。钛在盐酸水溶液中发生的腐蚀反应方程式为： $2Ti+6HCl=2TiCl_3+3H_2$ ，生成的 $TiCl_3$ 以 $TiCl_3 \cdot H_2O$ 形式存在。

图 8 是渗碳前后样在 36% 的 HCl 溶液中腐蚀后的表面形貌。可见，纯钛样发生了明显的反应，试样表面的产物不再是 $TiCl_3 \cdot H_2O$ ，而是以文献 [6] 中的 $[TiCl(H_2O)_5]Cl_2$ 和 $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot H_2O$ 的络合物呈现。渗碳样表面未出现明显的反应，经过在钛表面无氢渗碳

表 3 渗碳前后试样在 HCl 溶液中腐蚀速率

后，由于在钛表面生成了以 TiC 为主相的合金化层，由于 TiC 与各种浓度的 HCl 溶液在室温条件下不发生明显的反应。

图 9 和图 10 分别是渗碳前后样在 40% 和 80% 的 H₂SO₄ 溶液中浸泡腐蚀后的表面形貌。

纯钛在 40% 和 80% 的 H₂SO₄ 溶液腐蚀特征类似

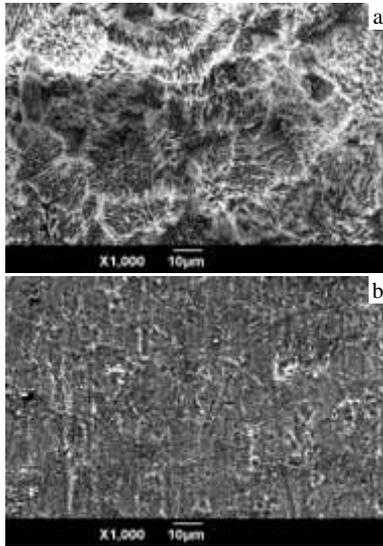
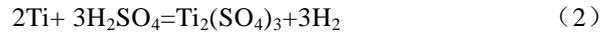


图 8 渗碳前后样在 36% 的 HCl 溶液中腐蚀的表面形貌
Fig.8 SEM images of TA3 (a) and Ti-C (b) sample soaking in the 36% HCl solution

显的反应。纯钛浓度为 40% 时，在试样的表面生成了呈紫罗兰色的 Ti₂(SO₄)₃。纯钛在 H₂SO₄ 溶液中耐蚀性能也较差，在室温条件下，钛在硫酸溶液中发生的反应：



由于 Ti²⁺ 是强还原剂，在室温条件下被迅速氧化成

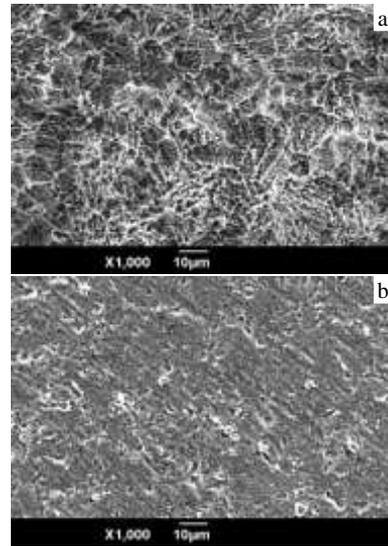


图 10 渗碳前后试样在 80% 的 H₂SO₄ 溶液中浸泡腐蚀的表面形貌
Fig.10 SEM images of TA3 (a) and Ti-C (b) sample which soaking in the 80% H₂SO₄ solution

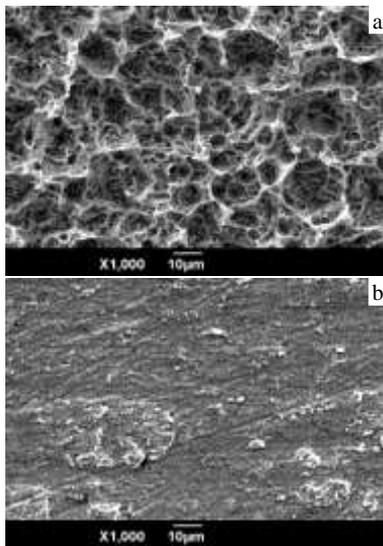


图 9 渗碳前后试样在 40% 的 H₂SO₄ 溶液中浸泡腐蚀的表面形貌
Fig.9 SEM images of TA3 (a) and Ti-C (b) sample soaking in the 40% H₂SO₄ solution

Ti³⁺，因此钛与硫酸反应一般生成 Ti₂(SO₄)₃，钛在硫酸溶液中的腐蚀率随着硫酸溶液的浓度和温度的提高而增大。因此，纯钛在 H₂SO₄ 溶液腐蚀中，在 40% 出现 1 个峰值。

当浓度大于 40% 时该络合物分解为 TiO₂ 和 H₂SO₄，腐蚀速率随之降低。当硫酸浓度为 60% 时降至最低，随后逐渐增加并在 80% 处出现第 2 个峰值。

经过渗碳后，无论在 40% 和 80% H₂SO₄ 溶液中浸泡腐蚀后的表面形貌均与腐蚀前的表面相比没有明显的改变，由于在钛表面生成了以 TiC 为主相的合金化层，TiC 与各种浓度的 H₂SO₄ 溶液在室温条件下也不发生明显的反应，因而渗碳后的试样较渗碳前的试样腐蚀速率大幅度降低。

纯钛在上述 HCl 溶液和 H₂SO₄ 溶液浸泡时，均产生了氢，根据文献[7]可知，氢能使金属钝化能力降低而易于腐蚀，同时氢与各种缺陷复合在一起，使这些缺陷在溶解过程中成为活性点加剧了腐蚀，渗碳后表面形成了 TiC 类陶瓷结构，改变了腐蚀特征，提高了耐蚀性能。

于 HCl 溶液中的 2 个峰值。可以看出，纯钛发生了明

3 结 论

1) 纯钛经过渗碳后形成的表面 Ti-C 层, 提高了试样在 5% HCl 溶液和 10% H₂SO₄ 溶液中的开路电位, 使渗碳试样在 2 种溶液中出现了钝化区, 提高了钛合金的电化学性能。

2) 纯钛经过无氢渗碳处理后, 在室温条件下的 HCl 溶液中, 其腐蚀速率没有像纯钛试样那样随着溶液浓度的提高而增大, 呈一较小的、平坦的趋势。即在纯钛试样腐蚀速率最高的 36% HCl 溶液中, 其腐蚀速率仅为 0.0599 mm/a, 是相同条件下纯钛试样腐蚀速率的 0.6%。

3) 无氢渗碳的试样在 10%~80% 的 H₂SO₄ 溶液中, 表现出良好的耐蚀性能, 腐蚀速率为 0.002~0.082 mm/a, 较相同条件下的纯钛试样的腐蚀速率大致有 2 个数量级的降低。

4) 钛表面经过无氢渗碳生成的以 TiC 为主相的合金层是提高其耐蚀性能的主要原因。

参考文献 References

- [1] Yu Cunye(余存焯). *Total Corrosion Control*(全面腐蚀控制)[J], 2002, 16(6): 6
- [2] Takashi Yashiki. *Titanium*[J], 2000, 48(2): 136
- [3] Koichi Akutsu. *Titanium*[J], 2000, 48(2): 140
- [4] Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红), Gao Guangrui(高广睿) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1239
- [5] Li Zhengxian(李争显), Xu Zhong(徐重), Zhou Lian(周廉) *et al. Vacuum*(真空)[J], 2003, 40(6): 31
- [6] Xin Xiangjie(辛湘杰), Xue Junfeng(薛俊峰), Dong Min(董敏). *Corrosion Protection and Engineering Application of Titanium*(钛的腐蚀防护及工程应用)[M]. Anhui: Anhui Science & Technology Press, 1984: 100
- [7] Guo Min(郭敏), Peng Qiao(彭乔). *Total Corrosion Control*(全面腐蚀控制)[J], 2002, 16(6): 9

Corrosion Resistance of Hydrogen-free Carburized Titanium Substrate

Li Zhengxian^{1,3}, Luo Xiaofeng², Ji Shouchang^{1,3}, Zhao Wen^{1,3}

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Xi'an Materials Surface Protective Co., Ltd, Xi'an 710016, China)

(3. Rare Metal Materials Surface Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710016, China)

Abstract: In a complex environment, titanium alloys should possess wear-resistance and corrosion resistance of acidic medium. The present paper studied the electrochemical properties and corrosion resistance of hydrogen-free carburized Ti alloy samples in HCl and H₂SO₄ solution by means of electrochemistry and eroding. The result shows that after hydrogen-free carburization, the corrosion-resistance of the samples immersed in HCl and H₂SO₄ solution is significantly improved.

Key words: titanium alloy; hydrogen-free carburization; corrosion resistance

Corresponding author: Li Zhengxian, Professor, Center of Corrosion and Protection, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231077, E-mail: lizx@c-nin.com