

Ti₂Ni₃Si/NiTi 金属间化合物合金在 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为

董李欣, 王华明

(北京航空航天大学, 北京 100083)

摘要: 利用激光熔炼材料制备技术, 制得了由三元金属硅化物 Ti₂Ni₃Si 初生枝晶和枝晶间 Ti₂Ni₃Si/NiTi 共晶组成的金属间化合物耐磨耐蚀合金; 采用极化曲线、塔菲尔图(Tafel Plot)和交流阻抗(EIS)等技术, 研究了合金在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀行为以及 Ti 含量对合金组织与耐蚀性的影响。结果表明: 由于表面形成的稳定钝化膜及 Ti₂Ni₃Si 和 NiTi 的高化学稳定性, 使合金在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中具有优异的耐蚀性, 且随着 Ti 含量的升高, 合金的耐蚀性略有提高。

关键词: 金属硅化物; 腐蚀; 极化曲线; 交流阻抗(EIS)

中图分类号: TB331; TG174.3⁺6; TG172.6⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1010-05

磨损、腐蚀和疲劳断裂是导致材料在使用过程中功能失效最主要的原因。而在实际工作环境中, 这几种失效形式往往不是单独发生, 而是同时参与材料的破坏过程产生协同效应, 从而加速材料的破坏或者失效。腐蚀磨损是一种在腐蚀环境中摩擦表面出现材料流失的腐蚀和磨损共同作用的失效形式, 因而要求服役材料必须同时具有优异耐磨性和耐蚀性^[1~4]。

Ti₂Ni₃Si 等具有 MgZn₂ 型 Laves 相拓扑密堆(TCP)晶体结构的三元金属硅化物, 一方面因其高硬度、强的原子间键合力而可望具有优异的耐磨料磨损及粘着磨损性能与低的摩擦系数, 另一方面因其高的化学稳定性而可望具有优异的耐蚀性能^[5~8]。然而, 其严重的室温脆性和差的成形加工能力, 制约了上述金属硅化物作为耐腐蚀磨损材料的应用。引入韧性第二相进行原位增韧是改善过渡金属硅化物韧性的有效方法之一^[7,8]。以形状记忆效应、伪弹性和高阻尼等特性著称的 NiTi 金属间化合物具有优异的塑韧性^[9], 且一方面其马氏体择优取向和马氏体相变导致的超弹性能够抑制磨损过程中裂纹的萌生和扩展, 使其具有优良的耐磨性能^[10], 另一方面其表面易于形成 TiO₂ 钝化膜, 使其具有优异的耐蚀性能^[11]。因此, 由 Ti₂Ni₃Si 三元金属硅化物和 NiTi 金属间化合物组成的 Ti₂Ni₃Si/NiTi 金属间化合物合金, 可望成为一种既具有优异耐蚀性和耐磨性又具有优良强韧性配合的新型耐腐蚀磨损材

料。曹芳和王影分别制备出具有良好强韧性和优异耐磨性的 Ti₂Ni₃Si/NiTi 金属间化合物合金耐磨涂层^[12,13], 而有关 Ti₂Ni₃Si/NiTi 金属间化合物合金耐蚀性能的研究, 迄今鲜有报道。

本研究采用激光熔炼工艺制备出以 Ti₂Ni₃Si 三元金属硅化物为初生相, 以金属间化合物 NiTi 为增韧相的 Ti₂Ni₃Si/NiTi 金属间化合物合金, 采用极化曲线、塔菲尔图(Tafel Plot)、交流阻抗(EIS)等方法, 研究合金在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为以及 Ti 含量对合金组织和耐蚀性的影响。

1 实验

为研究 Ti 含量对合金组织和耐蚀性的影响, 在 Ti-Ni-Si 三元等温截面图^[14]中的 Ti₂Ni₃Si-NiTi 伪二元系中设计了如图 1 所示的 3 个合金成分点: 1#(33Ti-17Si-50Ni)、2#(36Ti-14Si-50Ni)和 3#(39Ti-11Si-50Ni), 其化学成分如表 1 所示。选用粒度分别约为 150、50 和 75 μm 的工业纯 Ti、Ni 和 Si 金属粉末为原料, 将其混合均匀后, 在 GS-TFL-8000 型 8 kW 横流连续 CO₂ 激光材料加工成套系统上, 采用自行研制的水冷铜模激光熔炼炉^[15], 在氩气保护气氛下熔炼合金铸锭, 铸锭高约 13 mm、直径约 18 mm。激光熔炼工艺参数为: 激光功率 2.5~3 kW、光斑直径 24 mm, 激光照射时间 30~40 s。

收稿日期: 2008-06-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(50625413)资助

作者简介: 董李欣, 男, 1980 年生, 博士, 北京航空航天大学激光材料制备与成形实验室, 北京 100083, 电话: 010-82317102, E-mail: joanskys@163.com

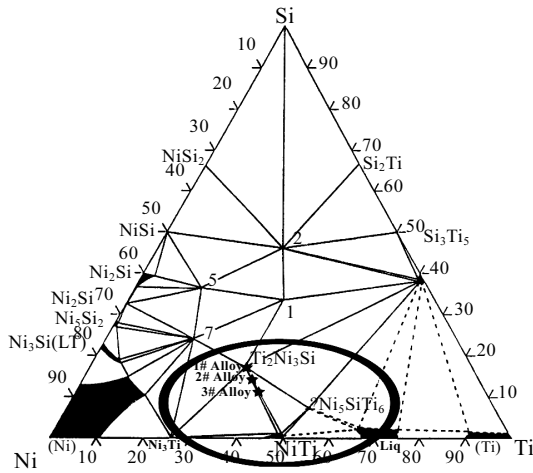


图 1 Ti-Ni-Si (1000 °C) 等温截面图

Fig.1 Isothermal section of Ti-Ni-Si ternary alloy phase diagram at 1000 °C^[14]

表 1 $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 金属间化合物合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ alloys

Alloy	Si		Ti		Ni	
	at/%	ω/%	at/%	ω/%	at/%	ω/%
1#	17	9.5	33	31.7	50	58.8
2#	14	7.8	36	34.1	50	58.1
3#	11	6	39	36.6	50	57.4

采用机械抛光方法制备金相试样, 在室温条件下使用体积比为 1:6:7 的 HF、 HNO_3 和 H_2O 的混合溶液腐蚀 10~15 s, 利用 Olympus BX51M 光学显微镜及 KYKY-2800 扫描电子显微镜分析其显微组织, 用 RigakuD/max2200 旋转阳极 X 射线衍射仪和 Noran Vantage DSI 能谱仪进行物相鉴定, 选取合金显微组织 500 倍扫描电子显微镜(SEM)照片、借助商用定量金相分析软件测量合金中初生相的体积分数。

电化学试验选取三电极体系, 以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 大面积 Pt 片作为辅助电极。极化曲线、塔菲尔图(Tafel Plot)和交流阻抗测试(EIS)均采用 CHI604 型电化学测试系统、在室温条件下敞开的大气环境中进行。Tafel Plot 选取相对开路电位 $U(OCP) \pm 0.3$ V 的电位范围进行测试, 从而得到合金的自腐蚀电流密度(I_{cor})和极化电阻(R_p); 极化曲线测试选取电位扫描速度为 5 mV/s; OCP 下交流阻抗的测试选取交流正弦激励信号幅值为 5 mV, 测试频率范围为 100 000~0.01 Hz; 以上 OCP 选定为将试样在试验介质中浸泡 1 h 后的测量值。试验用介质为未除氧分析纯试剂和蒸馏水配制的 1 mol/L H_2SO_4 水溶液。合金试样(线切割尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm)非工作面均用环氧树脂密封, 工作面(10 mm×10 mm)预磨至 1000#砂

纸, 用丙酮超声波清洗, 干燥后待电化学测试使用。选取经固溶强化处理的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢作为对比标准材料。

2 实验结果

2.1 显微组织分析

$Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 金属间化合物合金的 XRD 分析结果(图 2)表明, 各合金均由具有 hP12 MgZn₂ 型 Laves 相拓扑密堆(TCP)晶体结构的 Ti_2Ni_3Si 三元金属硅化物和具有简单立方(cP)晶体结构的金属间化合物 NiTi 两相组成。试验合金的典型组织如图 3 所示, 合金组织致密均匀, 均由初生树枝晶和枝晶间共晶组成。结合 XRD(图 2)和 EDS 分析结果(表 2), 可断定初生枝晶相为三元过渡金属硅化物 Ti_2Ni_3Si , 枝晶间共晶为三元过渡金属硅化物 Ti_2Ni_3Si 和金属间化合物 NiTi 的共晶。

在 Ti-Ni-Si 三元相图中的 $Ti_2Ni_3Si-NiTi$ 系伪二元共晶系中, 1#至 3#合金成分点均位于 Ti_2Ni_3Si 单相区与共晶点之间, 在凝固过程中, Ti_2Ni_3Si 相最先从熔液中析出并逐渐长成树枝晶, 待熔液成分达到共晶点时, 在枝晶间析出 $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 共晶, 且呈现出离异共晶组织特征。同时, 合金原始粉末中 Ti 含量对合金中 Ti_2Ni_3Si 初生枝晶的体积分数有显著影响, 即随着 Ti 含量从 33at%升高到 39at%时, Ti_2Ni_3Si 初生枝晶的体积分数从 86%下降到 42%, 如图 4 所示。

2.2 电化学测试

激光熔炼 $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 金属间化合物合金和 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢标样在 1 mol/L H_2SO_4 中的开路电位(OCP)及由 Tafel Plot 测得的自腐蚀电流密度、线性极化电阻的测试结果列于表 3。可见, 1#、2#和 3#合金的开路电位均在 0 V 附近, 远比 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢的开路电位(约-0.3 V)更正, 同时, 3 种合金的自腐蚀电流密度(I_{cor})和极化电阻(R_p)也均与 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢的处于同一数量级。通常认为, 材料稳定的开路电位(自腐蚀电位)越正, 材料的耐腐蚀性能越好; 材料的自腐蚀电流密度越小, 材料的耐蚀

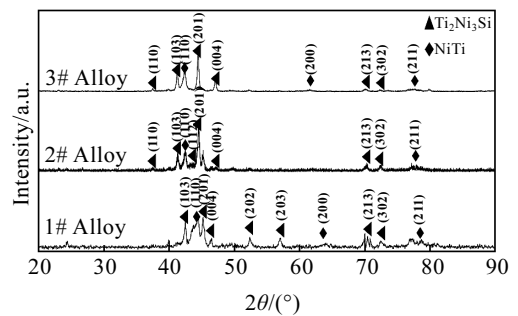


图 2 1#、2#和 3#合金 X 射线衍射分析结果

Fig.2 XRD patterns of the 1#, 2# and 3# alloys

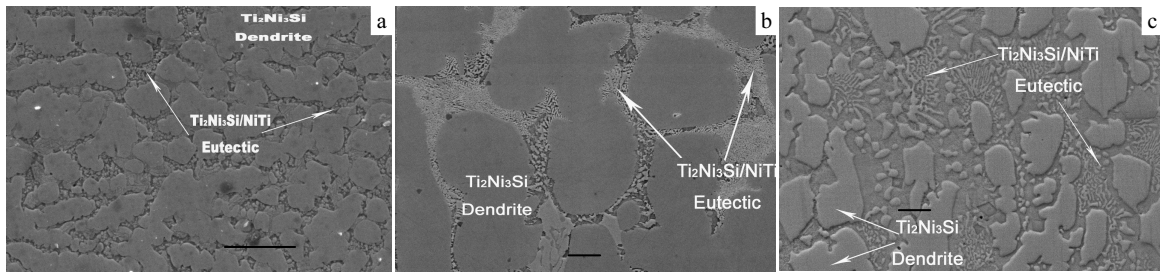


图 3 合金的典型组织 SEM 照片

Fig.3 SEM microstructure of the alloys: (a) 1#, (b) 2#, and (c) 3#

性能越好。因此，合金在 1 mol/L H₂SO₄ 中开路电位及自腐蚀电流密度的测试结果表明，Ti₂Ni₃Si/NiTi 金属间化合物合金的耐 H₂SO₄ 腐蚀性能优于 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢。而 3 种合金的开路电位随着 Ti 含量的升高略有提高，自腐蚀电流密度随着 Ti 含量的升高稍有降

低，即随着 Ti 含量的升高，合金的耐蚀性略有提高。

Ti₂Ni₃Si/NiTi 合金及不锈钢标样的极化曲线测试结果如图 5 所示。可以看出，3 种合金的极化曲线具有相似的形状：当极化电压达到合金的自腐蚀电位(约 0 V)，合金首先进入活性溶解区，即随着极化电压的增大，极化电流密度也迅速增加；当极化电压继续增加到合金的致钝电位(约 0.2 V)，极化电流密度达到致钝电流密度之后，随着极化电压的增加，极化电流密度不仅没有继续增加，反而出现了减小；当极化电流密度减小到维钝电流密度(约 10⁻⁵ A/cm²)时，随着极化电压的增加，极化电流密度基本保持不变，合金进入稳定的钝化区间；而当极化电压增加到破裂电位(过钝化电位)约 1.5 V 时，随着极化电压的增加，极化电流密度重新急速增加，合金钝态最终破坏。上述结果表明，3 种合金在 1 mol/L H₂SO₄ 中均有很强的钝化趋势，钝化区范围宽(0.2~1.5 V)且平稳，致钝电流密度及维钝电流密度均非常小，破裂电位很高。虽然 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢标样在 1 mol/L H₂SO₄ 中也有明显的钝化趋势，但其钝化区较合金的窄(0~0.8 V)且不稳，破裂电位(0.8 V)较合金的低，而致钝电流密度和维钝电流密度则远高于合金。可见，极化曲线测试结果得

表 2 1#、2#和 3#合金 EDS 分析结果
Table 2 EDS results of the 1#, 2# and 3# alloys

Alloy	Analysis object	Content/at%		
		Ti	Ni	Si
1#	Primary dendrite	33.80	46.90	19.30
	Eutectic	37.03	57.21	5.76
2#	Primary dendrite	34.30	47.20	18.50
	Eutectic	37.43	57.66	4.91
3#	Primary dendrite	36.09	46.85	17.07
	Eutectic	41.30	54.71	3.99

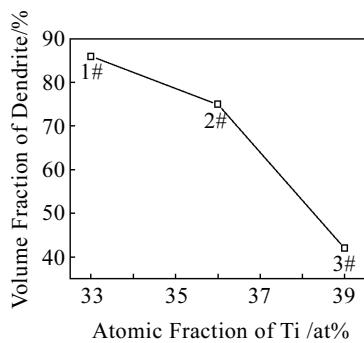


图 4 合金中 Ti₂Ni₃Si 初生树枝晶体积分数随 Ti 含量的变化

Fig.4 Volume fraction of primary Ti₂Ni₃Si dendrites in the alloys as a function of Ti content

表 3 合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀数据

Table 3 Electrochemical corrosion data of the alloys and 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel in 1 mol/L H₂SO₄ solution

Test sample	U(OCP)/V	I _{cor} /×10 ⁻⁶ A·cm ⁻²	R _p /×10 ⁴ Ω·cm ²
1# alloy	0.004	2.8	1.3
2# alloy	0.006	1.7	2.2
3# alloy	0.007	1.7	2.6
1Cr18Ni9Ti	-0.290	2.5	1.4

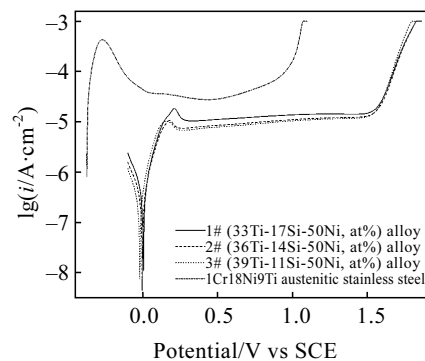


图 5 合金及 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的阳极极化曲线

Fig.5 Polarization curves of alloys and 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel in 1mol/L H₂SO₄ solutions

出的结论与开路电位和自腐蚀电流密度测试结果得出的结论一致: 与 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢标样相比, 合金具有更好的耐 H_2SO_4 腐蚀性能; 而合金之间耐 H_2SO_4 腐蚀性能较为接近, 且随着合金中 Ti 含量的升高, 合金的致钝和维钝电流密度略有降低, 即随着 Ti 含量的升高, 合金的耐蚀性略有提高。

由图 6 的 3 种合金及标样在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的电化学交流阻抗谱(EIS)可知, 合金的 EIS 均由高频容抗弧和具 Warburg 阻抗性质的低频扩散尾组成。这表明合金的极化过程在高频段是由电化学反应控制, 并且高频容抗弧的大小能够反映合金腐蚀过程的电荷转移电阻, 弧越大说明电荷转移电阻越大; 而在低频段则由扩散过程控制。此时的等效电路如图 7 所示。其中 R_s 、 C_d 、 R_{ct} 和 Z_w 分别为溶液电阻、双电层电容、电化学反应电荷转移电阻及与扩散有关的阻抗, 称为 Warburg 阻抗。高频段时, $R_{ct} \gg Z_w$, 电化学反应步骤的快慢决定了腐蚀速率大小, 低频段时, $R_{ct} \ll Z_w$, 腐蚀速率由元素的扩散来决定。对于此种电化学体系, 在 $\omega=0$ 、即直流的情况下, 极化电阻 R_p 等于电化学体系的法拉第阻抗(Z_F), 而在 $\omega \rightarrow \infty$ 时, 体系的 Z_F 近似为 R_{ct} , 也即 $R_p = R_{ct}$ 。从合金的 EIS 谱可以看出, 3#合金的电荷转移电阻 R_{ct} 最大, 约为 12000 Ω , 而 1#合金的 R_{ct} 最小, 约 9000 Ω 。这与前面塔菲尔图拟合的 R_p 结果存在一些差异, 这是因为塔菲尔图法本身存在包含

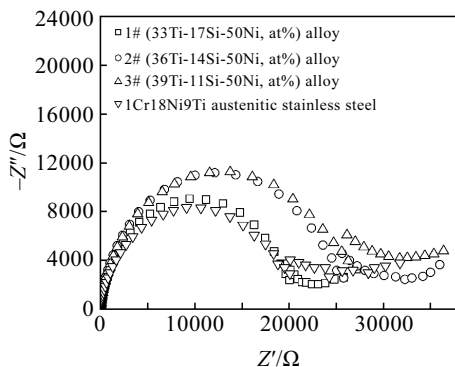


图 6 合金及 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的交流阻抗图谱

Fig.6 EIS for open circuit potential of alloys and 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel in 1 mol/L H_2SO_4 solutions

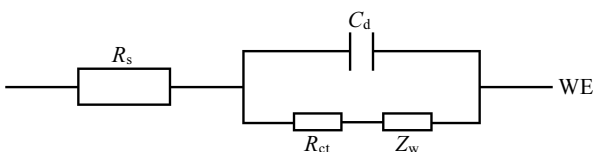


图 7 合金在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的等效电路

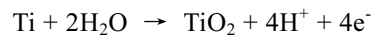
Fig.7 The equivalent circuit for alloys in 1 mol/L H_2SO_4 solutions

溶液电阻的系统误差, 即测量值 $R_p' = R_p + R_s$, 所以塔菲尔图拟合的 R_p 要比 EIS 测得的结果大。但 2 种测试结果中, 3 种合金极化阻抗的变化趋势是一致的, 即随着 Ti 含量的升高, 合金的极化阻抗增加, 也就说明合金的耐 H_2SO_4 溶液腐蚀性提高。

3 分析与讨论

综合以上电化学腐蚀的试验结果, 以 Ti_2Ni_3Si 枝晶为初生相, 以 $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 共晶组织为基体的激光熔炼 $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 金属间化合物合金具有十分优异的耐 H_2SO_4 溶液腐蚀性能, 其电化学参数(自腐蚀电位、自腐蚀电流密度、极化电阻、致钝电流密度、维钝电流密度和破裂电位等)均远远优于具有优异耐蚀性的传统耐蚀材料 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢。

这首先是由于合金的组成元素 Ti、Ni 和 Si 均为易钝化元素, 特别是 Ti 元素, 在酸性和中性溶液中易生成 TiO_2 钝化膜且钝化状态稳定。虽然 Ti 的标准电极电位较负(-1.63), 化学活性很高, 但实际上 Ti 在许多介质中都极其耐蚀, 这正是由于 Ti 极易钝化, 会在含水介质中, 根据下面的反应式发生电化学反应, 于材料表面形成致密稳定的 TiO_2 钝化膜所致^[16,17]。



由于 Ti 元素在氧化性酸溶液中极强的钝化能力, 使得含有大量 Ti 元素的合金在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中具有优异耐蚀性。其次, 合金的组成相 Ti_2Ni_3Si 和 NiTi 同为金属间化合物, 二者明显高于普通金属材料的化学稳定性, 能够有效的抵抗溶液中氧化剂对其组元的氧化, 从而抑制元素脱离晶格发生阳极溶解、以离子形式进入溶液, 使合金获得优异的耐蚀性。另外, 激光熔炼过程中熔池内的强烈对流以及随后较快的冷却速度, 能增强合金组织化学成分及结构组成的稳定性并使组织细化, 降低合金局部原电池的电动势, 从而提高了合金的耐蚀性^[18]。

同时, Ti 元素的含量对合金在 H_2SO_4 溶液中的耐蚀性有重要影响, 即随着 Ti 含量的升高, 合金的耐蚀性有所提高, 3 种合金在 H_2SO_4 溶液中的耐蚀性顺序为 3#>2#>1#。这是因为: 首先, 合金在 H_2SO_4 溶液中优异的耐蚀性源于合金表面形成的 TiO_2 钝化膜, 而 Ti 元素的含量对于 TiO_2 钝化膜的形成和稳定性起着重要作用; 其次, 研究表明, 在 H_2SO_4 溶液中浸泡腐蚀后, $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 合金将发生 Ti_2Ni_3Si 相的选择性腐蚀^[19], 即 Ti_2Ni_3Si 相含量越低, 合金的耐蚀性越高, 而 Ti 元素的含量对合金中 Ti_2Ni_3Si 相的体积分数有显著影响, 即随着 Ti 元素含量的增加, Ti_2Ni_3Si 相的体积分数减少。因此, 综合以上可知, 合金的耐蚀性随

着 Ti 元素含量的升高而提高。

4 结 论

1) 采用激光熔炼技术制备出 $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 金属间化合物合金, 其显微组织由 Ti_2Ni_3Si 初生树枝晶和枝晶间 $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 共晶组成, 且 Ti_2Ni_3Si 初生树枝晶的体积分数随着 Ti 元素含量的升高而降低。

2) 由于表面形成稳定的 TiO_2 钝化膜以及组成相 Ti_2Ni_3Si 和 $NiTi$ 呈高的化学稳定性, $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ 合金具有优异的耐 H_2SO_4 溶液腐蚀性, 且随着 Ti 元素含量的升高, 合金的耐蚀性略有提高。

参考文献 References

- [1] Noel R E J, Ball A. *Wear*[J], 1983, 87: 351
- [2] Abd-El-Kader H, El-Raghy S M. *Corrosion Science*[J], 1986, 26: 647
- [3] Batchelor A W, Stachowiak G W. *Wear*[J], 1988, 123: 281
- [4] Wang H M, Wang C M, Cai L X. *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 168: 202
- [5] Liu C T, Zhu J H, Brady M P *et al.* *Intermetallics*[J], 2000, 8: 1119
- [6] Sauthoff G. *Intermetallics*[J], 2000, 8: 1101
- [7] Wang H M, Luan D Y, Zhang L Y. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 1179
- [8] Liu Y, Wang H M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 396: 240
- [9] Miyazaki S, Imai T, Igo Y *et al.* *Metallurgical Transactions*[J], 1986, A17: 115
- [10] Li D Y. *Materials and Design*[J], 2000, 21: 551
- [11] Rondelli G, Vicentini B, Cigada A. *Corrosion Science*[J], 1990, 30: 805
- [12] Wang H M, Cao F, Cai L X *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 6319
- [13] Wang Y, Wang H M. *Applied Surface Science*[J], 2004, 229: 81
- [14] Villars P, Prince A, Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*[M]. New York: ASM, 1995: 13026
- [15] Wang Huaming(王华明). *China Patent*, 02121496.4[P], 2002
- [16] Chenga F T, Shi P, Pang G K H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 438: 238
- [17] Huang Y Z, Blackwood D J. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 51: 1099
- [18] Cai L X, Wang H M, Wang C M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 182: 294
- [19] Dong L X, Wang H M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 465(1~2): 83

Corrosion Behavior of $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ Intermetallic Alloys in H_2SO_4 Solution

Dong Lixin, Wang Huaming
(Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Novel corrosive wear resistant alloys with the microstructure consisting of ternary metal silicide Ti_2Ni_3Si primary dendrites and $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ eutectic matrix were designed and fabricated by the laser melting process. Both the corrosion behavior of $Ti_2Ni_3Si/NiTi$ intermetallic alloys and the effect of Ti content in alloys on the corrosion resistance of alloys were investigated by polarization curve, Tafel plot, EIS in 1 mol/L H_2SO_4 solution. Results show that the alloys have excellent corrosion resistance in 1 mol/L H_2SO_4 solution owing to the formation of stable passivation film and the high chemical stability of Ti_2Ni_3Si and $NiTi$ intermetallic. With increasing of Ti content, the corrosion resistances of the alloys are improved slightly.

Key words: metal silicide; corrosion; polarization curve; EIS

Biography: Dong Lixin, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-010-82317102, E-mail: joanskys@163.com