

TA2 钛合金真空感应渗碳层在含氟混合酸中的腐蚀行为

吴旋¹, 官敬¹, 刘静¹, 李坤茂², 杨峰¹, 代燕¹

(1. 贵州师范大学 材料与建筑工程学院, 贵阳 550001; 2. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550003)

摘要: **目的** 研究 TA2 钛合金在 CH₄ 介质中感应渗碳层的组织结构, 并评价具有高硬度及高耐磨性的渗碳层在含氟混合酸中的腐蚀行为。**方法** 在 850、880、910 °C 温度下对 TA2 钛合金进行真空脉冲“强渗-扩散”, 通过电化学工作站及浸泡腐蚀评价渗碳层的耐蚀性能。采用 XRD、SEM 和 XPS 等方法, 对渗碳层的相结构、组织、腐蚀产物及其化学态进行观察和分析。**结果** 经 910 °C 渗碳的 TA2 钛合金可形成较厚的 TiC 层, 并表现出较好的耐蚀性能。在 0.2%HF+0.2%HNO₃ 酸溶液中, 120 min 前未发生明显腐蚀行为, 120 min 后腐蚀速率为 4.01×10^{-3} A/cm²。在电化学测试下, 腐蚀速率从未渗碳的 3.32×10^{-1} A/cm² 降低至 1.67×10^{-2} A/cm²。渗碳试样表面呈全面腐蚀状态, 而未渗碳样有点蚀行为。表面腐蚀后的 XPS 数据拟合显示, Ti 元素呈三个能级峰, 主要以+4 价存在, 氟离子的存在是由于取代了 Ti—OH 中的键形成 Ti—F。**结论** 真空感应渗碳在 TA2 钛合金表面生成的强化层, 对钛合金在低浓度含 F 酸中的腐蚀具有一定的防护作用, 随渗碳温度的升高, 表面渗碳层增厚且具有更高的阻抗膜值和较小的腐蚀电流。此外, 表面渗碳层的存在, 使钛合金的腐蚀行为从点蚀变为全面腐蚀。

关键词: TA2; 感应渗碳; 含 F 酸; 阻抗; 极化曲线

中图分类号: TG156.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0304-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.037

Corrosion Behavior of TA2 Titanium Alloy Vacuum Induction Carburizing Layer in Fluorine-containing Mixed Acid

WU Xuan¹, GUAN Jing¹, LIU Jing¹, LI Kun-mao², YANG Feng¹, DAI Yan¹

(1. School of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

ABSTRACT: The work aims to study the microstructure of the inductive carburized layer of TA2 titanium alloy in CH₄ medium, and evaluate the corrosion behavior of carburized layer with high hardness and high wear resistance in the fluorine-containing mixed acid. "Strong seepage-diffusion" was conducted to TA2 titanium alloy by vacuum pulse at 850 °C, 880 °C and 910 °C. The corrosion resistance of the carburized layer was evaluated by electrochemical workstation and

收稿日期: 2019-02-16; 修订日期: 2019-05-16

Received: 2019-02-16; Revised: 2019-05-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51574096); 黔科合平台人才 ([2017]1118, [2017]5607 号)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51574096) and the Science and Technology Foundation of Guizhou Province ([2017]1118, [2017]5607)

作者简介: 吴旋 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面处理。

Biography: WU Xuan (1995—), Male, Master, Research focus: metal surface treatment.

通讯作者: 刘静 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面处理。邮箱: 408452347@qq.com

Corresponding author: LIU Jing (1979—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface treatment. E-mail: 408452347@qq.com

immersion corrosion. In addition, the phase structure, microstructure, corrosion products and chemical states of the carburized layer were analyzed by XRD, SEM and XPS. The TA2 titanium alloy carburized at 910 °C could form a thick layer of TiC, and showed good corrosion resistance. Corrosion behavior of TC6 titanium alloy did not occur within the first 120 min in acid solution (0.2%HF+0.2%HNO₃), and the corrosion rate was 4.01×10^{-3} A/cm² after 120 min. The corrosion rate decreased from 3.32×10^{-1} A/cm² to 1.67×10^{-2} A/cm² in electrochemical test. The surface of the carburized sample was in a state of overall corrosion, while the non-carburized sample had a pitting corrosion behavior. Fitting results of XPS data after surface corrosion showed that Ti element presented three energy level peaks, mainly in the form of +4 valence, and the fluoride ion was formed by replacing the bond in Ti—OH to form Ti—F. From the results, the strengthened layer formed by vacuum induction carburizing on the surface of TA2 titanium alloy, has an excellent protective function in low concentration of fluorine-containing mixed acid. With the increase of carburizing temperature, the surface carburized layer becomes thicker and has higher impedance film value and smaller corrosion current. Moreover, the presence of a surface carburized layer changes the corrosion behavior of titanium alloy from pitting corrosion to overall corrosion.

KEY WORDS: TA2; induction carburizing; fluoric acid; impedance; polarization curve

钛及钛合金密度小、比强度高、耐腐蚀性好,被广泛用于航空航天、船舶、汽车、医疗、化工等领域。但钛的硬度偏低、摩擦因数高、耐磨性较差,为提高钛材的表面强度,常采用表面喷丸^[1]、阳极氧化^[2]、气体渗碳、渗氮处理^[3-5]以及表面涂层^[6]等技术,对钛及钛合金进行改性处理。但改性后的钛合金的耐蚀性也会随之发生变化,特别是受到活性阴离子(如卤素离子)破坏时,氧化薄膜被腐蚀而暴露出未渗碳样,使活化区与钝化区形成活化/钝化原电池而加速腐蚀进行^[7]。Jinwen Lu 等人^[8-9]利用强塑性变形处理在纯钛表面生成一层纳米钛的膜,通过电化学测试,结果表明,该膜/金属界面处的 Ti 和 O 离子富集层有抑制离子转移的作用,能延缓电子迁移和电化学反应。此外,钛合金使用碳/氮复合渗技术后,对其抗蚀性能的改善也具有明显的效果,表面生成的 Ti(CN)+Ti₂N+αTi(N)层能降低腐蚀倾向^[6]。渗碳可有效提高表层耐磨性,但引入的氢可使 Ti6Al4V 合金渗碳层的钝化能力降低,钛的阳极腐蚀速率提高,同时该技术得到的渗碳层较薄,平均为 30 μm。采用辉光离子固体渗碳及共渗技术对钛合金进行处理,是一种可避免氢带来不利影响的技术,不过处理时间比较长^[10]。Xianli Wang^[7]在纯钛表面涂覆 TiN 涂层,发现该涂层在含氟酸中比自然钝化层具有更好的化学稳定性,可以保护底层钛离子不迁移,但涂层与未渗碳样结合力相对较弱。

本课题组提出一种基于感应加热的双脉冲气体渗碳技术^[11-12],其原理是利用磁场在金属表面产生涡流效应,使金属进行快速加热渗碳,对提高钛合金的耐磨性及表面硬度具有明显的效果。钛合金在实际应用中,易受到卤素离子的腐蚀^[6,13],相比较而言,Cl⁻对钛的耐蚀性影响较小,但 F⁻可以导致氧化膜溶解,生成可溶性的 TiF₆²⁻^[14]。本文以 TA2 钛合金为对象,对其表面进行快速感应渗碳处理,分析不同温度对渗碳层组织结构的影响规律,并利用浸泡腐蚀和电化学

腐蚀技术,研究 TA2 钛合金渗碳层在含氟酸中的腐蚀行为及其腐蚀机理。

1 实验材料与方法

实验用材为 TA2 钛合金。样品为尺寸 φ15 mm×7 mm 的柱状材料。采用真空感应脉冲热处理装置^[15],在不同温度下对 TA2 表面进行感应渗碳处理。渗碳工艺如图 1 所示,在试样进行渗碳处理前,先对 TA2 表面进行打磨、轻抛和清洗。将试样放入感应加热反应炉内并加热至目标温度,使用 -70 kPa 的 CH₄ 作为渗碳介质,在不同温度下进行 10 min 的强渗及 5 min 扩散的交替式循环脉冲 1 h,结束后随炉冷却至室温取样。

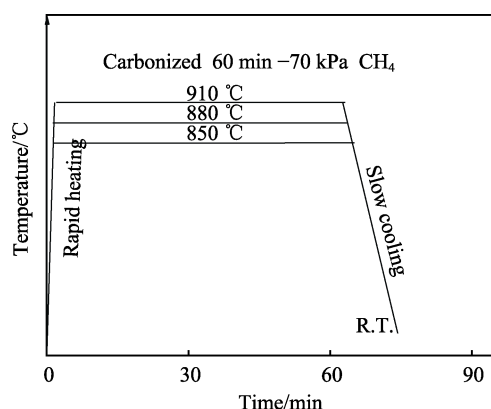


图 1 工艺流程曲线

Fig.1 Technological process curve

采用多晶粉末衍射仪(XRD, D8-advance)分析渗碳层腐蚀前后的相结构;采用光学显微镜分析试样的截面组织;在 0.2%HF+0.2%HNO₃ 环境中进行浸泡腐蚀,分析渗碳层在低浓度的 HF+HNO₃ 混合酸溶液中的腐蚀动力学行为;使用 SEM 扫描电镜观察其表面腐蚀形貌,使用 EDS 能量弥散 X 射线谱分析微区

化学成分;使用 X 射线光电子能谱(XPS)对腐蚀后试样的表面元素组成和化学状态进行检测;在 Bi-logical 电化学工作站下,以相同浓度的溶液作为电解质,以铂电极作为阴极,饱和甘汞电极为参比电极,在-1~1.5 V 电压范围内,以 10 mV/s 的扫描速度,对 TA2 钛合金进行极化曲线、交流阻抗(EIS)测试,并分析渗碳层的腐蚀机理。

2 结果及分析

2.1 相分析

由图 2 可知,经渗碳后 TA2 钛合金表面主要由 Ti、TiC 相组成,并含有少量的 TiO_2 。随着渗碳温度

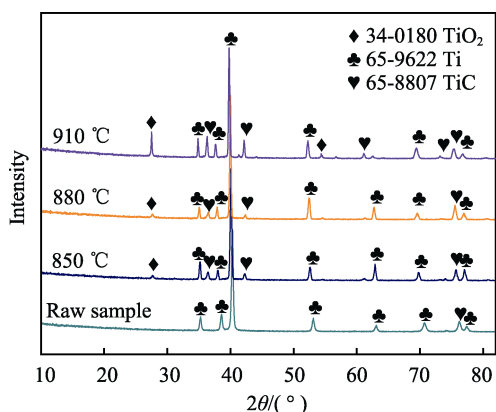


图 2 不同温度渗碳的 TA2 钛合金 XRD 物相分析
Fig.2 Phase analysis of TA2 titanium alloy by XRD at different temperature

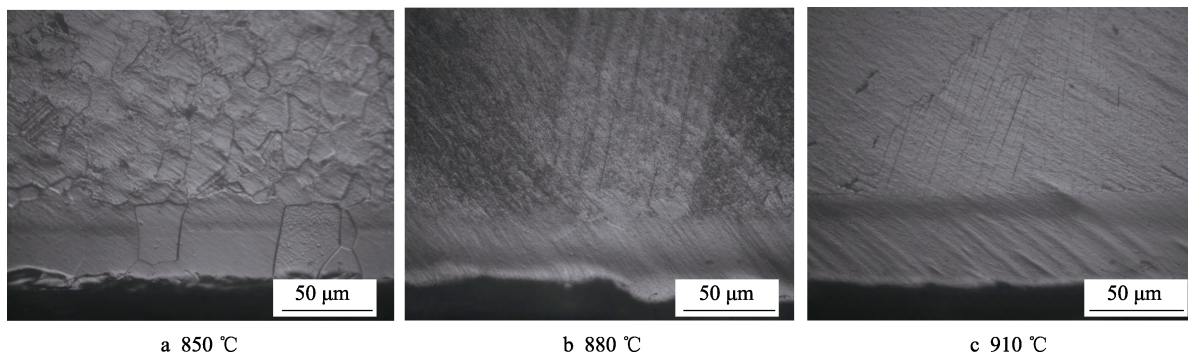


图 3 不同温度渗碳的 TA2 钛合金截面金相组织

Fig.3 Microstructure of TA2 titanium alloy carburized at different temperature

2.3 浸泡腐蚀

图 4 是 TA2 钛合金及渗碳试样在 0.2% HF +0.2% HNO_3 (体积分数)混合酸溶液中的腐蚀失重变化曲线。可以看到,随时间的延长,腐蚀量增大,但从线的斜率即腐蚀速率表明,未渗碳样的腐蚀速率在 40 min 前保持在 $6.40 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$,转化成电流密度为 $8.60 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$,之后降低至 $4.30 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$,转化成电流密度为 $5.78 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。与 880 °C 和 910 °C

的提高, TiC 相峰强度增加。在渗碳过程中,温度的增加使反应活化能降低,产生更多的活性碳原子,与 TA2 钛合金未渗碳样结合形成 TiC 陶瓷相,可提高钛合金表面的硬度和耐磨性^[16]。由于 TA2 钛合金极易氧化,表面可能携带微量氧元素,试样加热时在其表面形成氧化物,因此在 XRD 图谱中出现 TiO_2 峰,但是在 910 °C 高温时,TA2 钛合金晶体结构发生改变,可能由于相变的产生,使得 O 元素在形成的新相(体心立方-Ti)中具有更大的空间与 Ti 原子结合形成 TiO_2 ,所以在 910 °C 时 TiO_2 相比较明显。从三个温度处理的样品衍射峰观察,其衍射峰的分布相差不大,说明渗碳的温度对试样表层的相组成影响不大。

2.2 组织分析

图 3 是不同温度渗碳处理后 TA2 的截面金相组织。可以看到,渗碳处理后由表及里依次为致密白亮层、过渡层及未渗碳样,结合 XRD 可知致密白亮层主相为 TiC。在一定温度下,碳原子越过势垒,形成活性碳原子并与表层 Ti 原子发生反应。随着温度的升高,更多的活性碳原子扩散进入未渗碳样,白亮层及过渡层厚度略有增加,约为 50 μm ,TiC 化合物层更加均匀、致密。在渗碳温度为 850 °C 时,由于低于钛的相变温度(882.5 °C),晶粒未发生相变,相对而言晶粒比较细小,并且在白亮层位置出现部分晶界。当温度达到 910 °C 时,TA2 钛合金由密排六方结构向体心立方结构转变,组织变得粗大,同时致密度由 0.74 降低至 0.68,为更多的碳原子进入间隙提供更大的可能性。

条件下的试样相比,850 °C 渗碳处理后,腐蚀速率得到明显的改善,浸泡前 70 min,腐蚀明显尚未发生,当在 70~100 min 时渗碳处理的试样表层才开始被破坏,试样质量下降,且腐蚀速率较小,而 100 min 后趋向于原样。这是由于该温度下生成的渗碳层较薄,氟离子破坏渗碳层后,导致表层出现缺陷,开始内部未渗碳部分的腐蚀^[13]。随着渗碳温度的升高,表面渗碳层厚度增加且更致密,对低抗混合酸对其浸泡腐蚀的效果更明显。在浸泡至 120 min 时,880 °C 和 910 °C

渗碳处理后的 TA2 钛合金试样的质量才出现变化,从图 4 可以看到,两者腐蚀速率存在一定差异,腐蚀速率分别为 $1.90 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 和 $2.98 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$,转化成电流密度分别为 $2.55 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $4.01 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。随渗碳处理温度的升高,在 880°C 和 910°C 渗碳的 TA2 钛合金的耐蚀性能较好,主要原因是 TA2 钛合金在 880°C 时即将进入相变过程,晶格中原子迁移活跃,对活性炭原子的吸附有促进作用,从而在表面生成均匀、致密且较厚的 TiC 层,该渗碳层具有良好的化学稳定性,减缓了 F 离子对渗碳试样的腐蚀。

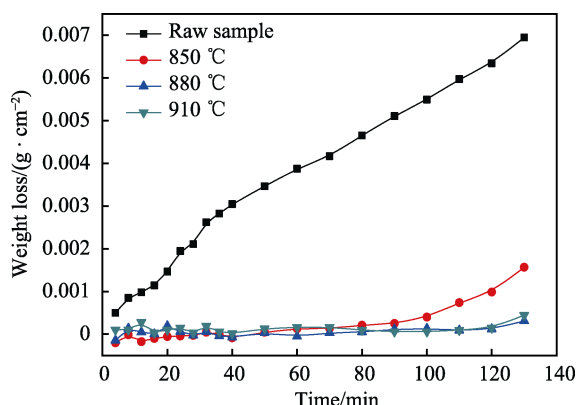


图 4 TA2 在 0.2%HF+0.2%HNO₃ 混合酸溶液中的腐蚀失重变化曲线

Fig.4 Corrosion weight loss curve of TA2 in 0.2%HF+0.2%HNO₃ mixed acid solution

图 5 是 TA2 钛合金在 SEM 扫描电镜下观察到的

腐蚀形貌以及线扫描区域的 EDS 能谱。从腐蚀形貌可以看出,由于晶界的原子排列紊乱,且具有较高的界面能,在氟离子作用下,优先被腐蚀。如图 5a 所示,未经碳化处理的未渗碳样腐蚀后,表面腐蚀层不均匀,部分区域产生凹坑,这种凹坑对腐蚀行为具有一定的影响。因腐蚀坑暴露出未渗碳样的活化区与表面的钝化区,形成小阳极大阴极的化学原电池,加快了腐蚀速率^[6]。 910°C 渗碳的 TA2 钛合金,与未渗碳样相比,腐蚀表面较均匀。

为研究 TA2 钛合金在低浓度含氟混合酸的腐蚀溶液中的腐蚀产物及腐蚀机理,使用 EDS 和 XPS 对微区的腐蚀产物元素分析。EDS 结果显示, 910°C 渗碳试样经浸泡腐蚀后,表面元素主要为 O、C、Al,而未渗碳试样有大量的氟元素。表明 HF 腐蚀溶液对未处理的 TA2 具有极强的吸附作用,在腐蚀过程中使氟离子吸附于 TA2 表面,为腐蚀过程提供氟离子^[17]。结合图 2 的 XRD 物象分析数据,渗碳后 TA2 生成的 TiC 对氟离子的扩散具有阻碍作用,封闭氟离子的扩散通道。对渗碳腐蚀后试样表面的灰色条带间(晶体)成分和灰色条带(晶界)成分进行检测,所测的点在图 5b 中的 2 和 3,EDS 能谱结果分别对应图 5e 和图 5f,其中灰色条带的 C、F 元素的原子数分数较低,分别为 0.88%、6.5%,条带间的 C、F 元素的原子数分数分别为 2.24%、1.87%,说明渗碳后的 TA2 试样表面形成的碳化物和间隙固溶体比晶界的势能低,在腐蚀介质中时更加稳定;其次,从吸附的氟离子含量可知,腐蚀过程主要从晶界开始。

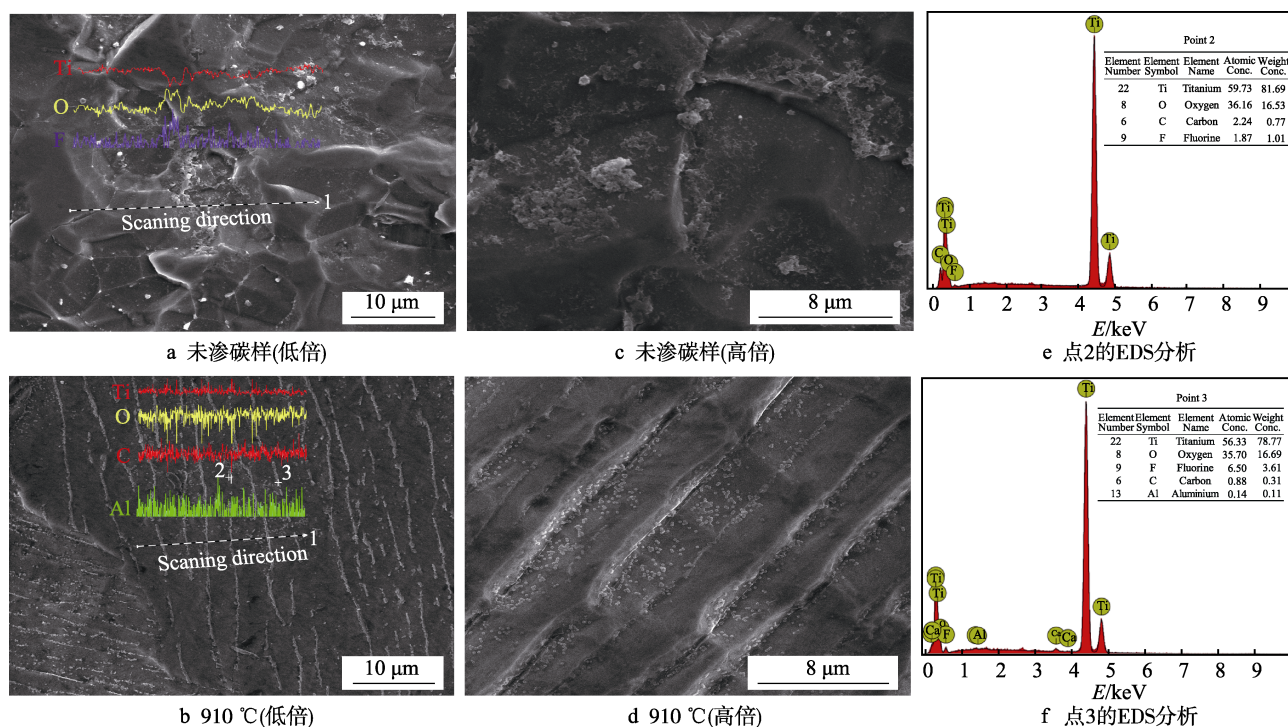


图 5 TA2 钛合金表面腐蚀形貌和 EDS 分析

Fig.5 Surface corrosion morphology and EDS analysis of TA2 titanium alloy (a, c): raw sample, (b, d, e, f): 910°C

2.4 XPS 图谱分析

图 6 为 910 °C 渗碳处理的 TA2 钛合金浸泡腐蚀 30 min 后的 XPS 全谱图, 其表面主要有 Ti、C、O、F 及微量 Fe 元素。其中 Ti 原子数分数为 10.79%, C 原子数分数为 49.94%, O 原子数分数为 28.79%, F 原子数分数为 9.32%, Fe 原子数分数为 1.17%, 结合能分别为 452.09~467.89、280.89~292.19、524.69~537.94、680.59~690.34、706.14~736.09 eV。由于在浸泡过程中表层的 TiC 被腐蚀, TiC 中的 Ti 离子化, C 吸附在试样表层, 但是表层还有部分未被腐蚀的 TiC, 使 C 原子含量偏高。此外, EDS 和 XPS 结果存在差异, 可能是由于扫描深度不同所致。

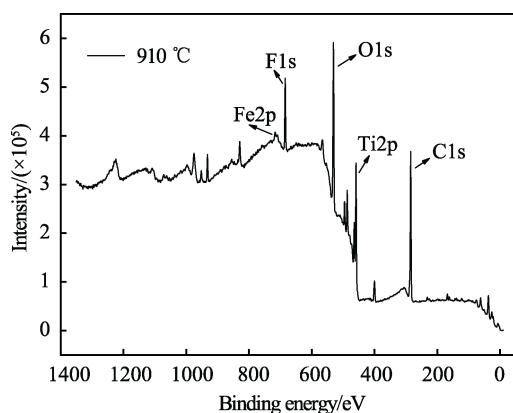


图 6 TA2 钛合金 910 °C 渗碳后经浸泡腐蚀的表面 XPS 全谱图

Fig.6 XPS spectra of TA2 titanium alloy corrosion surface by 910 °C carbonization after immersion

为了更加清楚地表示各元素的存在状态, 需要对 XPS 谱图中各元素的能级峰进行详细分析, 如图 7 所示的元素自旋-轨道耦合双线间距和强度比。对于图 7a 的钛元素, 在结合能为 458.94 eV 的位置有一个较强的峰, 通过相关资料显示^[18], Ti 2p_{3/2} 作为主光电子峰, 结合能为 458.5 eV, 对应于 TiO₂, 因此该主峰是 TiO₂。因电子轨道与自旋之间的关系, p 轨道产生双重线 p_{3/2} 和 p_{1/2}, 对于钛元素, 其 2p_{3/2} 峰与 2p_{1/2} 峰之间的能量相差 5.7 eV, 由图 7a 中实验数据值, 主峰左边的峰能量值为 464.77 eV, 对应于 Ti 2p_{1/2}, 同样以 TiO₂ 形式存在。图 7a 谱图中, 结合能在 453.84 eV 处为 TiC, 由于形成的 TiC 层具有更好的耐蚀性, 其耐腐蚀性优于 Ti 层, 所以浸泡后 XPS 尚能被检测。

图 7b 为氧元素的特征谱图, 该谱图上有两个峰, 主峰的能量值为 284.7 eV, 另一个峰的值为 288.3 eV, 在腐蚀过程中由于腐蚀产物带来的碳, 因此形成的峰在主峰位置, 化学键为 C—C; 结合能为 288.3 eV 时, 对应的键为 C=O^[19]。图 7c 是 O1s 的特征谱图, 分别位于 530.4 eV 和 531.7 eV 的能量位置, 形成的键为 Ti—O 和 Ti—OH, 说明渗碳腐蚀后的 TA2 钛合金表面的氧元素以羟基形式存在^[20]。图 7d 为氟元素的特

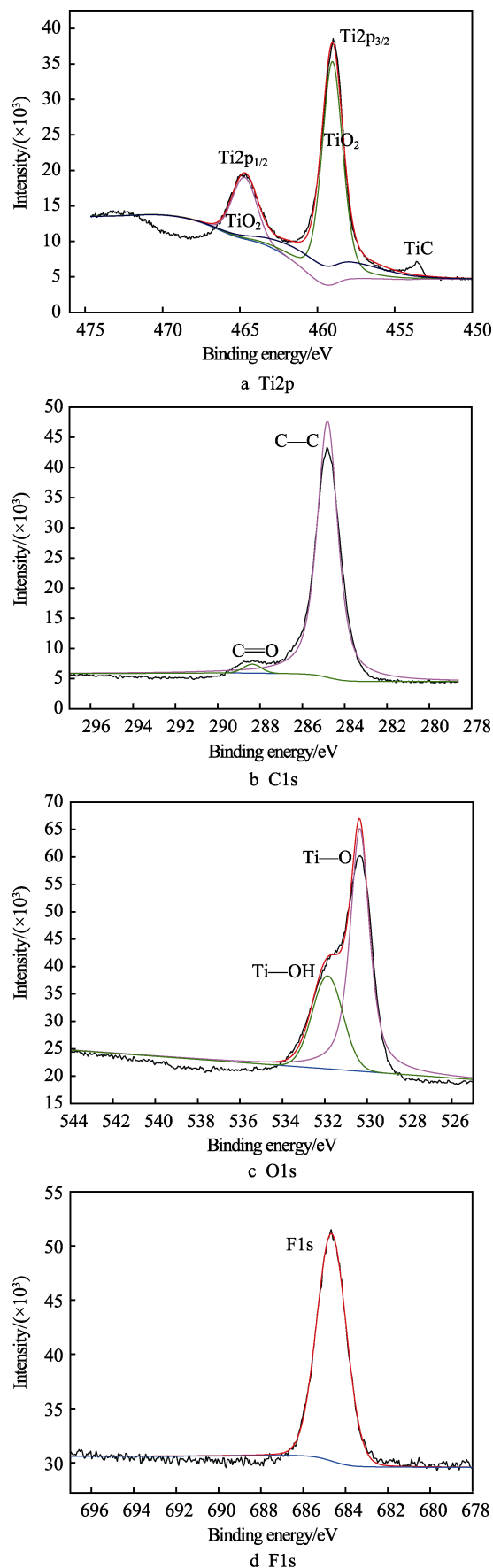
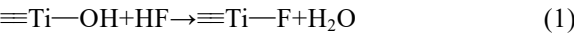


图 7 各元素在 TA2 钛合金表面的 XPS 图
Fig.7 XPS spectra of various elements on the surface of TA2 titanium alloy

征谱图, 仅有一个结合能为 684.1 eV 的峰, 这个峰与 F1s 的结合能相一致。样品中的氟元素主要来自于 TA2 钛合金与 HF 的腐蚀产物, 氟离子和表面的氢氧根发生交换因此被吸附, 反应如公式 (1) 所示^[21]。



2.5 电化学腐蚀极化曲线

图 8 为不同温度渗碳的 TA2 钛合金在 0.2%HF+0.2%HNO₃ 混合酸中的极化曲线。由图 8 可知, 未渗碳样的腐蚀电位达到致钝电位-0.28 V 时, TA2 钛合金开始进入钝化过渡区, 对应的致钝电流急剧减小, 当 V_{corr} 增大到-0.27 V 时, TA2 钛合金表面状态发生改变, 并处于稳定状态, 表面进入稳定的钝化区。相反, 在 850、880、910 °C 渗碳后的 TA2 钛合金钝化现象不明显, 过渡区范围较小, 腐蚀电位增加, 不易产生点蚀行为。结合图 2 的 XRD 物象分析, 表面形成的 TiC 能有效进一步抑制含 F 离子混合酸对 TA2 钛合金的离子化。通过 Tafel 线性拟合得到的数据如表 1 所示, 可以明显看出, TA2 未渗碳样以及 850、880、910 °C 渗碳处理后腐蚀电位依次升高, 腐蚀电流密度 J_{corr} 在一定程度上出现降低趋势。与浸泡腐蚀中的腐蚀电流相比, 在电化学测试下的腐蚀电流略高, 不考虑施加电位的影响, 两者可近似相等。当 TA2 钛合金的渗碳温度达到 910 °C 时, 其腐蚀速率与未渗碳样腐蚀速率相比, 降低了 1 个数量级, 腐蚀速率为

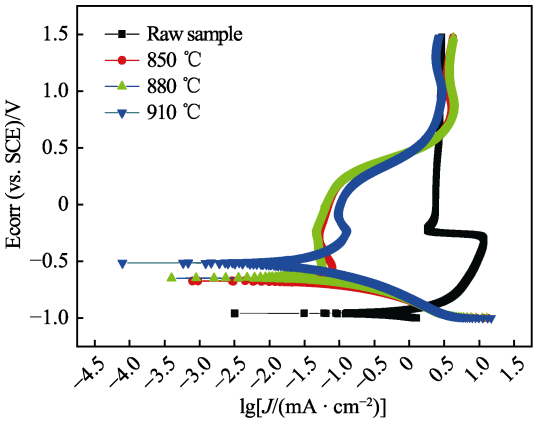


图 8 在 0.2%HF+0.2%HNO₃ 环境中不同渗碳温度的 TA2 钛合金塔菲尔极化曲线
Fig.8 Tafel polarization curves of TA2 titanium alloy at different carburizing temperature in 0.2%HF+0.2%HNO₃ condition

表 1 TA2 未渗碳样与不同温度渗碳样的电化学腐蚀数据
Tab.1 Electrochemical corrosion data of TA2 raw and carburizing samples at different temperature

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-2} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Corrosion rate/ ($\times 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Raw sample	-0.96	33.2	59.3
850 °C	-0.67	3.04	5.50
880 °C	-0.65	2.77	5.00
910 °C	-0.52	1.67	3.00

$3.00\times 10^{-8} \text{ g}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$, 而未渗碳处理试样的腐蚀速率达到 $5.93\times 10^{-7} \text{ g}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ 。综上, 感应渗碳使 TA2 钛合金表面形成的致密硬化层, 具有更低的腐蚀电流和较高的腐蚀电位, 减小了表面的腐蚀速率。

2.6 电化学阻抗谱

对未渗碳样和渗碳处理的 TA2 试样进行电化学 (EIS) 测试, 得到图 9 (Nyquist 图和 Bode 图)。从图 9a 可以看到, Nyquist 图的形状都类似于一个半圆, 表明所有试样的腐蚀机理都是相同的, 而半圆的大小归结于界面电荷转移反应, 可以看到, 从 850 °C 到 910 °C 渗碳的 TA2 钛合金, 半圆尺寸增大, 这意味着表面 TiC 层上发生腐蚀的倾向下降。在未渗碳的 TA2 试样在反应初始阶段, 由于 TA2 钛合金表面处于酸性介质中, 电极系统发生析氢腐蚀, 呈现为电感, 此外, 表层钛元素的弛豫过程也会导致形成等效电感^[23]。在 Bode 图中, 随渗碳温度的升高, 最大相位角往低频区移动, 910 °C 渗碳的 TA2 试样在频率为 0.01 Hz 时相位角最大, 达到 76°; 850 °C 和 880 °C 渗碳的 TA2 试样, 频率分别为 1.05 Hz 和 0.15 Hz 时得到最大相位角。在相位角-频率关系中, 通常相位角越大,

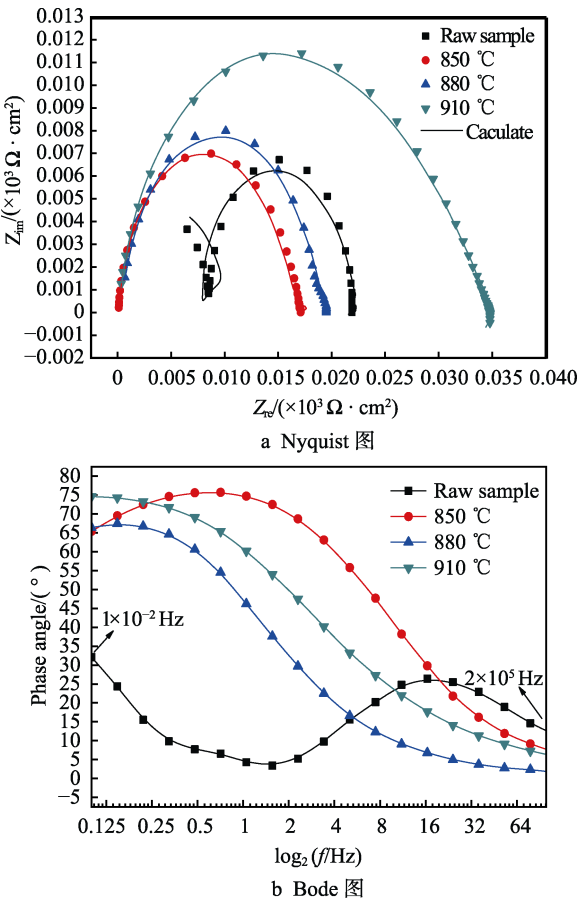


图 9 未渗碳样与碳化处理样在 0.2%HF+0.2%HNO₃ 环境中的阻抗图谱
Fig.9 Impedance spectrum of matrix sample and carbonization treatment sample in 0.2%HF+0.2%HNO₃ environment (a) Nyquist plot (b) Bode plot

最大相位角越趋于低频,其膜层发生的电化学行为越接近于纯电容^[24]。这与电荷的转移有关,与未渗碳试样相比,表面生成的 TiC 层中的电子密度和迁移率高,且温度升高有利于提高 TiC 层的致密程度,在低频区,渗碳层更具有纯电容特性。

采用 ZSimDemo 3.30d 软件对阻抗谱拟合后,得出图 10 的等效电路图以及对应的等效电路元件数据(表 2)。其中 L 为弛豫过程产生的电感, R_s 为溶液电阻, $Q_{dl}R_{ct}$ 表示活性层界面与溶液界面之间的电荷转移过程, Q_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE、 R_f 表示电子通过基材的活性层和表层时的反应过程, CPE 为恒定常相位角元件, R_f 为扩散电阻。CPE 元素可归因于电极表面的粗糙和不均匀性质^[25], 参数 n 作为 CPE 的偏差常数 ($0 \leq n \leq 1$), 当 $n=1$ 时, CPE 等效于纯电容。从表 2 数据显示, 在所有的 n 值中, 未渗碳样的 $n=1$, 此时恒定常相位角元件 CPE 相当于一个纯电容 C , 而其余的 n 值在 0.5~1 之间,

此时的 CPE 与频响特性和弥散效应有关^[26-27]。未渗碳样的阻抗膜值 R_{ct} 仅有 $71.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 双电层电容为 $1.58 \times 10^{-4} \text{ F/cm}^2$, 而经 850、880、910 °C 渗碳处理的 TA2 钛合金活性层界面与溶液界面之间的阻抗膜值为 9673.00、2.23、7201.00 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 双电层电容 Q_{dl} 增大至 $2.46 \times 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ 。表明渗碳处理后, TA2 钛合金表层对 F 离子破坏具有一定的抑制作用。而在这 3 个温度中, 910 °C 处理的 TA2 钛合金表现出较好的抗腐蚀性能, 表明 TA2 钛合金感应渗碳后, 其耐腐蚀性能没有降低。

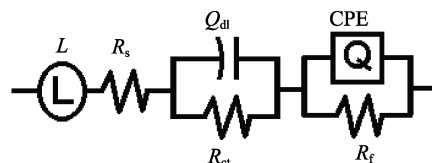


图 10 对应 EIS 响应的等效电路
Fig.10 Equivalent circuit corresponding to EIS response

表 2 EIS 曲线拟合结果
Tab.2 EIS curve fitting results

Sample	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Raw sample	1.07×10^{-13}	45.63	1.58×10^{-4}	71.31	2.43×10^{-2}	1.00	1.87×10^{11}
850 °C	1.59×10^{-19}	58.41	3.75×10^{-4}	9673.00	2.89×10^0	0.66	6.79×10^2
880 °C	1.04×10^{-14}	51.23	9.24×10^{-4}	2.23	2.55×10^{-3}	0.91	3.01×10^3
910 °C	3.29×10^{-7}	28.70	2.46×10^{-3}	7201.00	7.77×10^{-3}	0.56	1.00×10^3

3 结论

1) 在甲烷 (CH_4) 渗碳介质中, 经 850、880、910 °C 渗碳后, TA2 钛合金表面生成致密的渗碳层, 主要由 Ti、TiC 和 TiO_2 相组成, 随渗碳温度的升高, 渗碳层逐渐变厚。

2) 浸泡腐蚀结果表明, TA2 钛合金的耐蚀性能随渗碳温度的升高而增加, 腐蚀速率从未渗碳样的 $6.40 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 降到 $1.90 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$, 转化成电流密度为从 $8.60 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $2.55 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。渗碳处理后的 TA2 钛合金在含氟混合酸溶液中发生腐蚀时, 表现为全面腐蚀; 未渗碳样表面形成腐蚀坑, 主要以点蚀形式进行。

3) 渗碳腐蚀后的 XPS 结果表明, TA2 钛合金表面有 TiO_2 生成, 电子杂化过程产生 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 两个峰, 且氟离子的腐蚀过程为取代 $\text{Ti}-\text{OH}$ 键形成 $\text{Ti}-\text{F}$ 键。

4) 对 E_{corr} 和 J_{corr} 进行对比分析, 经 910 °C 渗碳后, TA2 的腐蚀电流密度 J_{corr} 降低了 1 个数量级; 经 EIS 测试, 随温度的升高, 容抗弧逐渐增大, 表面阻抗膜值 R_{ct} 从 $71.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $7201.00 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

参考文献:

[1] 张聪惠, 王婧, 宋薇, 等. 高能喷丸处理工业纯钛焊接

接头在 10% HCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 1564-1570.

ZHANG Cong-hui, WANG Jing, SONG Wei, et al. An analyses of high energy shot-peening (HESP) industrial pure titanium welded joints/corrosion behavior in 10% HCl solution[J]. Materials review, 2018, 32(9): 1564-1570.

[2] 杨艳蓉. TA2 纯钛阳极氧化薄膜的制备及其耐腐蚀性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.

YANG Yan-rong. Preparation and corrosion resistance of TA2 pure titanium anodized film[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.

[3] 秦妍梅, 张卓, 李长乐, 等. 纯钛表面渗 N 改性层组织性能研究[J]. 山西冶金, 2015, 38(1): 11-13.

QIN Yan-mei, ZHANG Zhuo, LI Chang-le, et al. Study on the microstructure and properties of N-permeated modified layer on pure titanium surface[J]. Shanxi metallurgy, 2015, 38(1): 11-13.

[4] SOBIECKI J R, WIERZCHON T. Structure and properties of plasma carbonitrided Ti-6Al-2Cr-2Mo alloy[J]. Surface & coatings technology, 2006, 200: 4363-4367.

[5] MATSUURA K, KUDOH M. Surface modification of titanium by a diffusional carbonitriding method[J]. Acta materialia, 2002, 50: 2693-2700.

[6] WANG Xian-li, BAI Shi-zhu, LI Fang, Effect of plasma nitriding and titanium nitride coating on the corrosion resistance of titanium[J]. The journal of prosthetic dentistry, 2016, 116: 450-456.

[7] 山川. 钛合金的应力腐蚀开裂与腐蚀电化学研究[D].

- 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- SHAN Chuan. The study of stress corrosion cracking behavior and corrosion electrochemical behavior of titanium alloys[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [8] LU Jin-wen, ZHANG Yong, HUO Wang-tu, et al. Electrochemical corrosion characteristics and biocompatibility of nanostructured titanium for implants[J]. *Applied surface science*, 2018, 434: 63-72.
- [9] MATHUR S, VYAS R, SACHDEV K, et al. XPS characterization of corrosion films formed on the crystalline, amorphous and nanocrystalline states of the alloy Ti₆₀Ni₄₀[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2011, 357: 1632-1635.
- [10] 张高会. 钛及钛合金 Ti6Al4V 双层辉光离子无氢渗碳及无氢碳氮共渗的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.
- ZHANG Gao-hui. Research hydrogen-free carbonizing and hydrogen-free carbo-nitriding on titanium and titanium alloy Ti6Al4V by double glow plasma discharge[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.
- [11] 张纯, 刘静, 李远会, 等. TC4 钛合金间歇式真空渗氮工艺研究[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(12): 171-174.
- ZHANG Chun, LIU Jing, LI Yuan-hui, et al. Research on intermittent vacuum nitriding process for TC4 titanium alloy[J]. *Hot working technology*, 2017, 46(12): 171-174.
- [12] 李振鹏, 颜志斌, 吴璇, 等. 20CrMnTi 真空脉冲感应渗碳及耐磨性研究[J]. *贵州师范大学学报 (自然科学版)*, 2019(1): 20-25.
- LI Zhen-peng, YAN Zhi-bin, WU Xuan, et al. Study on 20CrMnTi vacuum pulse induced carburizing and wear resistance[J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2019(1): 20-25.
- [13] WANG Z B, HU H X, ZHENG Y G, et al. Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid[J]. *Corrosion science*, 2016, 103: 50-65.
- [14] YANG Xiao-jia, DU Cui-wei, WAN Hong-xia, et al. Influence of sulfides on the passivation behavior of titanium alloy TA2 in simulated seawater environments[J]. *Applied surface science*, 2018, 458: 198-209.
- [15] 刘静, 郑纪豹, 冯志国, 等. 一种基于感应加热的双脉冲快速渗氮方法及装置: 中国, CN 106868445A[P]. 2017-06-20.
- LIU Jing, ZHENG Ji-bao, FENG Zhi-guo, et al. The invention relates to double pulse rapid nitriding method and device based on induction heating: China, CN106868445A[P]. 2017-06-20.
- [16] 汪旭东. Ti6Al4V 钛合金固体渗碳、渗硼工艺探究及组织性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- WANG Xu-dong. Research on solid carborizing and boronizing process of Ti6Al4V and its microstructure and properties[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [17] ZHOU Xiao-wei, SHEN Yi-fu. Surface morphologies, tribological properties, and formation mechanism of the Ni-CeO₂ nanocrystalline coatings on the modified surface of TA2 substrate[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 249: 6-18.
- [18] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS J F, et al. In: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*[M]. Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, 1979.
- [19] ZHANG Xiao-liang, LIN Xiao-wei, HE Miao-miao, et al. Carbon coated titanium electrode for the electrolytic decoloration of methylene blue[J]. *Journal of water process engineering*, 2016, 13: 183-188.
- [20] LEI X F, XUE X X, YANG H, et al. Visible light-responded C, N and co-doped anatase TiO₂, for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of alloy & compound*, 2015, 646(12): 541-549.
- [21] 王洲游. 氟对二氧化钛形貌和光催化性能影响[D]. 武汉: 中南民族大学, 2012.
- WANG Zhou-you. Effect of fluorine on morphology and photocatalytic properties of titanium dioxide[D]. Wuhan: South-Central University for Nationalities, 2012.
- [22] WANG Z B, HU H X, LIU C B, et al. The effect of fluoride ions on the corrosion behavior of pure titanium in 0.05 M sulfuric acid[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 135: 526-535.
- [23] GAO Wen-jiao, CAO Si, YANG Yan-ze, et al. Electrochemical impedance spectroscopy investigation on indium tin oxide films under cathodic polarization in NaOH solution[J]. *Thin solid films*, 2012, 520: 6916-6921.
- [24] 金晶, 李旋, 储成林, 等. 电化学辅助沉积 KH-570 硅烷对 AZ31B 镁合金耐蚀性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2016, 36(4): 16-23.
- JIN Jing, LI Xuan, CHU Cheng-lin, et al. Effects of KH-570 silane electrochemical-assisted deposition on corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy[J]. *Journal of aeronautical materials*, 2016, 36(4): 16-23.
- [25] OMANOVIĆ S M, METIKOŠ-HUKOVIĆ. Thin oxide films on indium: impedance spectroscopy investigation of reductive decomposition[J]. *Thin solid films*, 1995, 266: 31-37.
- [26] GAO Xiao-liang, XIA Chao-qun, ZHANG Xin-yu, et al. Effects of iron content on the microstructure and corrosion behavior of Ti-30Zr-5Al-3V-xFe alloys[J]. *Materials chemistry and physics*, 2018, 218: 87-97.
- [27] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.