

SiO₂ 及 Ta₂O₅ 披覆層在 Ti-6Al-4V 合金上的腐蝕行爲

劉至曜、吳臺一、吳建國

The Corrosion Behavior of the SiO₂ and Ta₂O₅ Coatings on the Ti-6Al-4V Alloy

T. Y. Liu, T. I. Wu and J. K. Wu

摘 要

Ti-6Al-4V 合金被廣泛地使用在航空工業和化學工業，由於此種材料具有低密度、高強度、以及耐蝕等特性之故。但是 Ti-6Al-4V 合金的表面層容易生成氧化膜，會影響此材料廣泛地被應用。因此在基材表面披覆一層厚度為 1000Å 的 SiO₂ 或 Ta₂O₅，阻止氧的吸附和維持相當高的抗蝕性是值得研究的方式。

本實驗探討 SiO₂ 及 Ta₂O₅ 披覆層在 3.5%NaCl 水溶液中的腐蝕行爲，利用電化學之直流測試與交流阻抗法，藉由電極表面所產生的電容與電阻變化，繪製 Nyquist 圖評估 SiO₂ 及 Ta₂O₅ 披覆層其耐蝕性與吸附性。

由實驗數據得知：SiO₂ 披覆層有較佳的極化電阻，較低的腐蝕電流及腐蝕速率，Ta₂O₅ 披覆層的耐蝕性較差，而 Ti-6Al-4V 合金基材的腐蝕性是介於 SiO₂ 及 Ta₂O₅ 披覆層之間。

關鍵詞：披覆層，耐蝕，吸附，極化電阻，腐蝕電流。

ABSTRACT

The Ti-6Al-4V alloy is widely used on the space and chemical industry due to its lower density, higher strength and corrosion resistance properties, and so on. Unfortunately, the surface of the Ti-6Al-4V alloy is facilitated to oxidize and affect its application. An attempt was made to coat SiO₂ or Ta₂O₅ films (1000Å) on the substrate to prevent the surface oxidation and to improve its corrosion resistance. This corrosion properties of the coated SiO₂ and Ta₂O₅ alloys were explored in 3.5% NaCl aqueous solution. Electrochemical data of ac construct the Nyquist diagram to evaluate the corrosion resistance and adhesion of the coated film of SiO₂ and Ta₂O₅. Resulting from experimental data, the SiO₂ coated film on the Ti-6Al-4V alloy shows better polarization resistance, lower corrosion current and corrosion rate. However, the Ta₂O₅ coated alloy has worse corrosion resistance than the uncoated Ti-6Al-4V alloy.

Key words: coated film, corrosion resistance, adhesion, polarization resistance, corrosion current.

一、前言

鈦合金具良好的耐蝕性，強度／重量比高，廣泛地應用在航太及武器工業，而鈦合金和人體有良好的適應性，也被用作人體骨架的取代材，例如人工關節、骨骼等外科手術移植組織。由於鈦合金的化學活性很強，輕元素（氫、碳及氧）極易與其反應形成填隙式(interstitial)固溶體，有固溶強化效應。在含氫量的環境中，鈦及氫有很大的親和力，而在 590°C 常壓之下純鈦金屬可吸收 60at.% 的氫⁽¹⁾。此外，鈦和氫的反應為放熱反應，容易形成穩定之硬、脆氫化物，造成材料脆化⁽²⁾。如果能夠在母材上披覆一保護膜，既可以阻止氧的吸收又能維持相當高的抗蝕性是值得研究的改善方式。

本研究以陰極電弧(cathodic arc)方式披覆厚度為 1000Å 的氧化矽及氧化鋁保護膜於 Ti-6Al-4V 合金表面，使用直流測試和交流阻抗法來分析披覆層和基材的耐蝕性，比較腐蝕速率和腐蝕電流以及電容值與阻抗值的大小，藉以瞭解披覆層及基材整系統之抗蝕性。利用披覆層的抗蝕性，形成穩定的氧化膜，除了保護鈦合金的優良特性之外，也能提高此合金的廣泛運用性。

二、實驗方法

1. 直流部份：

實驗的試片分為三種：裸基材(Bar substrate)、SiO₂ 披覆層及 Ta₂O₅ 披覆層，利用此三種試片來測試其抗腐蝕性。實驗前將基材試片拋光至鏡面，表面粗糙度(RMS)為 56.56Å，如圖 1 所示。每種試片以丙酮清洗，蒸餾水沖淨吹乾後浸漬置於 3.5%NaCl 水溶液，面積為 4.9cm²。浸漬 30 分鐘之後，利用恆電位儀(potentiostat)瞭解電流隨著電壓的變化情形，判斷腐蝕發生的區域，並由 Tafel 極

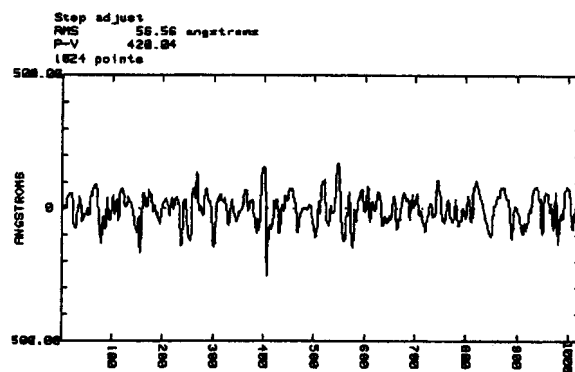


圖 1 Ti-6Al-4V 合金表面粗糙度值。
Fig. 1 Surface roughness of Ti-6Al-4V alloy.

化曲線圖判斷其腐蝕情況⁽³⁾。掃描電壓設定從腐蝕電壓以下 -0.2V, SCE, 至相對於參考電極電位 1V, SCE, 掃描速率為 1mV/s, 然後開始 Tafel 極化的操作，求出腐蝕電位。當低電壓開始反應時活性最大，電流值增加最快，隨著電壓增加，電流值增加的斜率漸趨緩慢，當電位到達 1V, SCE, 之後，即完成測試。

Tafel 極化曲線亦可求出腐蝕電流，藉由曲線圖判定是否有鈍態現象⁽⁴⁾。繪出電壓 vs. 電流圖可以容易地看出在固定電壓之下的腐蝕速率(mpy)大小，並測出數據。

2. 交流部份：

實驗設備主要為頻率響應分析儀(Frequency Response Analyzer)及所配合之 EG & G273 恆電流電位儀(Model 273A Potentiostat/Galvanostat)。實驗裝置如圖 2 所示，以試片為工作電極，飽和甘汞電極為參考電極，鉑片和鉑絲為輔助電極。由恆電流電位儀輸出 15mV 的微小電壓提供交流訊號產生所需要的振幅，頻率響應分析儀提供一頻率範圍 (10⁺⁵~10⁻³ 赫茲)。

外加的電壓和頻率是微小訊號，不足以破壞試片表面狀態，屬於非破壞測試⁽⁵⁾。當試片受到頻率影響而產生的各種數據變化，可測出試片於腐蝕

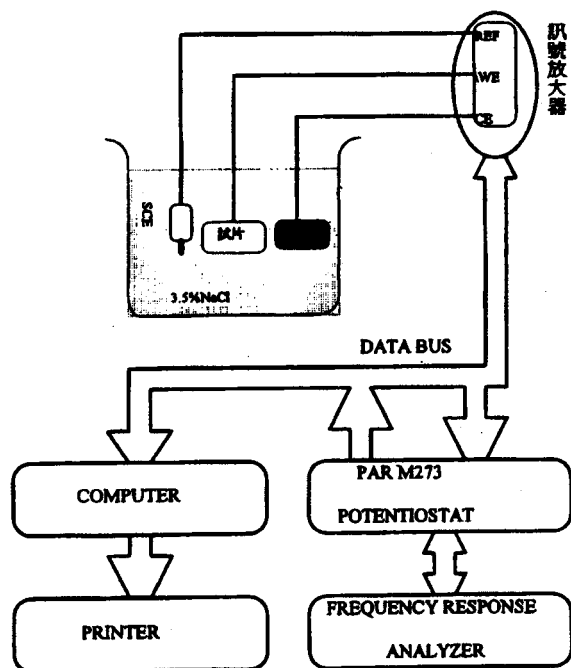


圖 2 交流阻抗實驗裝置。
Fig. 2 Schematic configure of ac technique experiment equipment.

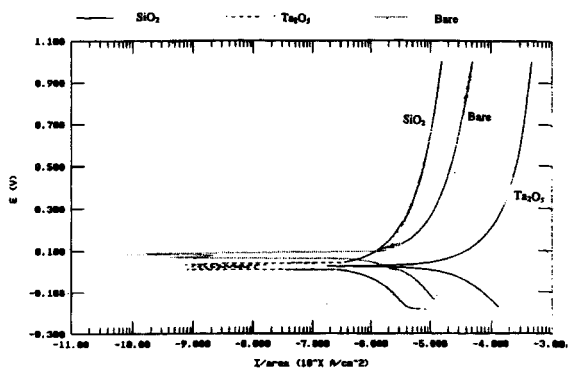


圖 3 三種試片浸漬於 3.5%NaCl 水溶液之極化曲線圖。
Fig. 3 Polarization diagram of three samples in 3.5%NaCl solution.

進行中的電壓、電流變化。由 Nyquist 圖可得電阻、電容等元件的組合型態，並利用等效電路的觀念，進一步地瞭解腐蝕層的腐蝕情形。由電路圖的組合與電路圖中各元件值的比較，更精確地分析影響腐蝕發生最大的因素。

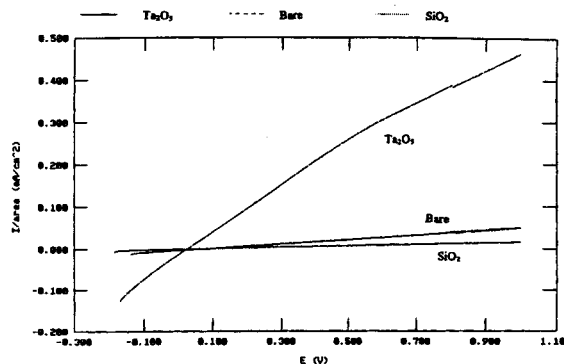


圖 4 極化曲線圖轉換為 I/E 直角座標圖。
Fig. 4 Polarization diagram exchange to I/E right angle coordinate diagram.

三、結果與討論

從圖 3 之 Tafel 曲線可看出 SiO₂ 披覆層在各電壓範圍下的電流密度均為最低，最不易被腐蝕，其次是裸基材(Bare)而最差的是 Ta₂O₅ 披覆層。SiO₂ 披覆層其氧化曲線和還原曲線的交叉位置的腐蝕電位為 24.76mV(SCE)，而裸基材(Bare)約為 75.97mV(SCE)，Ta₂O₅ 披覆層約為 24.61mV(SCE)。從某一個固定電位觀察，則 SiO₂ 披覆層的腐蝕電流於各電壓範圍下皆小於其他兩種材料，代表腐蝕速率較慢。

另外我們將 Tafel 曲線圖轉換成 I/E 直角座標圖，如圖 4 所示，氧化電壓以上之各電壓範圍，以 Ta₂O₅ 披覆層的各電流值最大，而 SiO₂ 披覆層所得的各電流值最小。由 I/E 直角座標圖，亦明顯地看出電壓與電流的線性關係，Ta₂O₅ 披覆層的斜率較大，而 SiO₂ 披覆層的斜率較小，所以耐蝕性以 SiO₂ 披覆層最佳。

極化電阻的計算為選取腐蝕電位附近 ± 5mV 範圍，再利用歐姆定律計算而得，所以極化電阻最能代表氧化之初進行的難易度。極化電阻越高則氧化越不易進行，該材料越不容易腐蝕。參考表 1 實驗數據中以 SiO₂ 披覆層的極化電阻(12.87kΩ)最高，所以腐蝕開始的抗蝕性較佳。另外由

表 1 直流測試各項腐蝕數據
Table 1 Corrosion data for dc test

	SiO ₂ 披覆層	Ta ₂ O ₅ 披覆層	基材
極化電阻(KΩ)	12.87	0.3739	7.145
腐蝕電壓(mV)	24.76	24.61	75.98
腐蝕電流(μA)	0.344	11.85	0.6203
腐蝕速率(mpy)	0.1241	4.27	0.2235
腐蝕電壓 vs. 時間	低	高	中

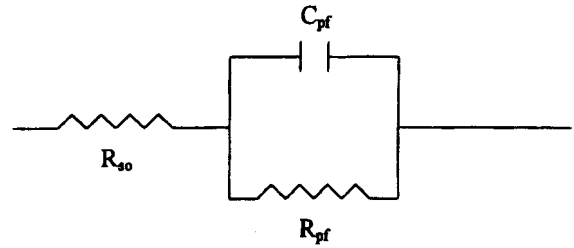


圖 7 電路組合圖。

Fig. 7 Schematic configure of electrical circuit.

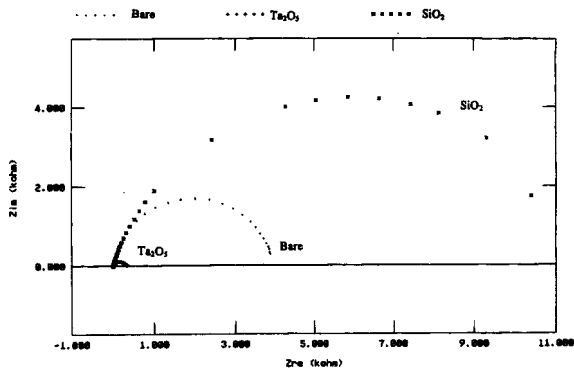


圖 5 三種試片浸漬於 3.5%NaCl 水溶液交流阻抗測試之 Nyquist 圖。

Fig. 5 Nyquist diagram of three samples in 3.5%NaCl solution for ac technique.

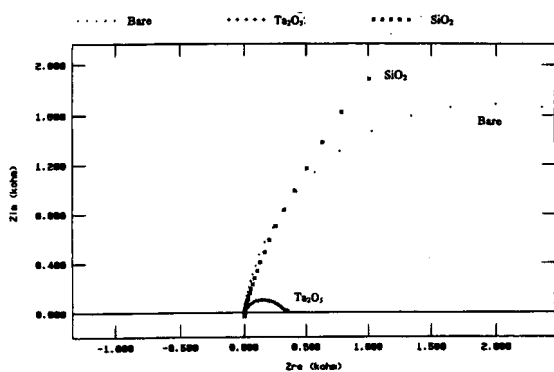


圖 6 三種試片浸漬於 3.5%NaCl 水溶液交流阻抗測試之 Nyquist 圖 (圖 5 之局部放大)。

Fig. 6 Nyquist diagram of three samples in 3.5%NaCl solution for ac technique (Part enlargement of fig. 5).

腐蝕電壓、腐蝕電流、腐蝕速率的數值亦顯示了 SiO₂ 披覆層耐腐蝕佳。

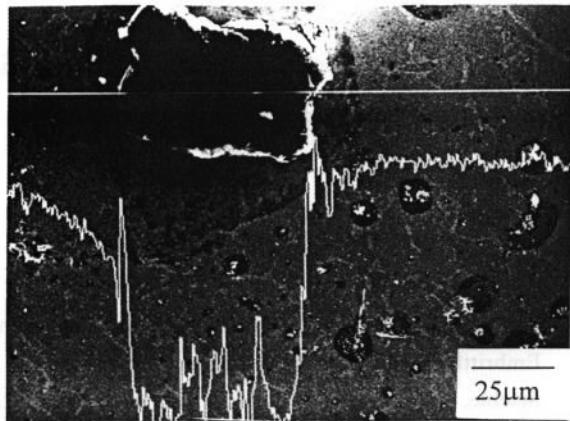
由交流阻抗的結果觀察可得，Nyquist 圖中以

SiO₂ 披覆層的半圓最大，如圖 5、圖 6，相對地總阻抗值也是以 SiO₂ 披覆層最大⁽⁶⁾。Nyquist 圖中的三個半圓均為理想之半圓，由電路學的觀點可視其為一組電阻與電容並聯之電路，即氧化層電容 (C_{pf}) 與氧化層電阻 (R_{pf})。理論上基材與溶液之間應該還有一組電雙層 (electric double layer) 的效應存在，由於 Nyquist 圖上電雙層的半圓太小，本實驗中暫且將其忽略，所以簡化電路圖形後如圖 7 所示。由表 2 的數據顯示三種不同試片中的溶液電阻值都有是較低的傾向，代表腐蝕後的生成物不會影響溶液本身的導電性，所以溶液電阻在評估不同材料的抗蝕性時可視為相等的固定值。

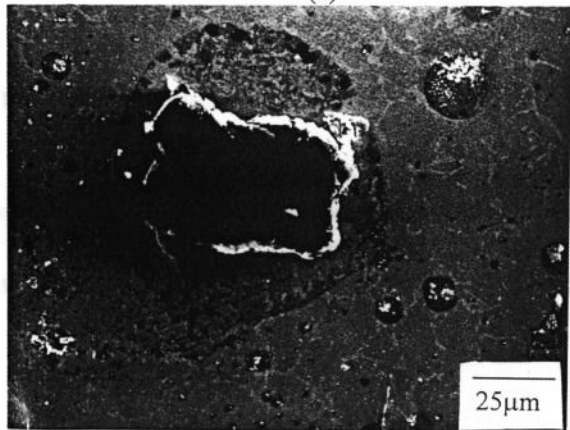
氧化層電容 (C_{pf}) 可視為氧化層與基材界面間感應電荷的能力。因為 $Z_c = 1/j\omega c$: Z_c: 容抗, j: 複數, ω: 角頻率, c: 電容, 電容的充電、放電能力與容抗成反比, 所以當電容值較高時代表介面間感應電荷數量較多, 而使氧化膜與基材之間因為充滿了電荷而降低其吸附能力, 因此電容值的高低可以判斷氧化膜附著性的指標⁽⁷⁾。

由表 2 顯示 SiO₂ 披覆層的電容值最低, 與基材的附著性最佳。氧化層電阻大小代表其阻礙離子與電子通過的程度, 所以由氧化層電阻值最能夠顯示材料的抗蝕能力。此外 SiO₂ 披覆層的氧化層電阻最高, 最具有抗蝕能力。由交流阻抗分析的結果顯示 SiO₂ 披覆層不論是氧化層的吸附性或抗蝕性均優於其它兩種材料。

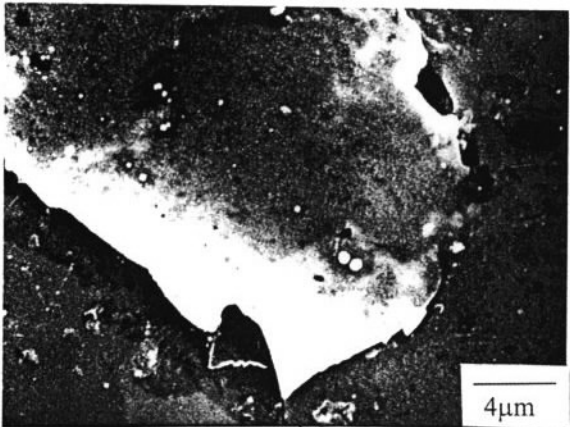
由金相觀察可以比較兩種披覆層的腐蝕現象，



(a)



(b)

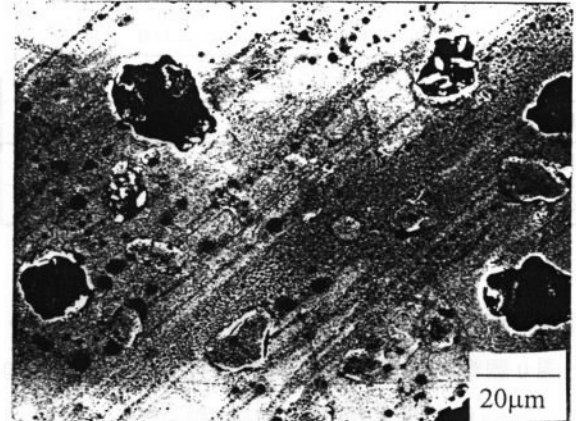


(c)

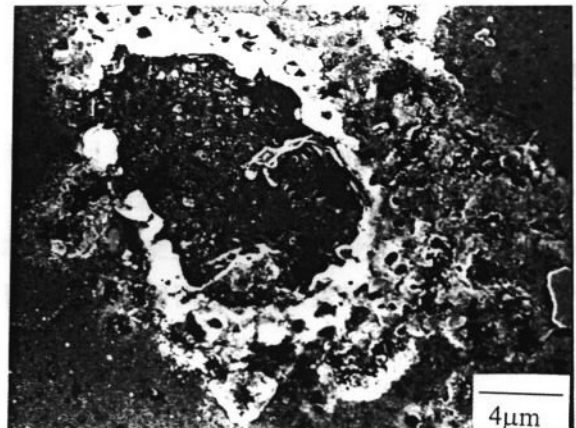
圖 8 掃描式電子顯微鏡觀察之 SiO₂ 披覆層腐蝕金相圖。

Fig. 8 Metallograph of SiO₂ corroded by SEM.

圖 8 是 SiO₂ 披覆層腐蝕後的金相，圖 9 是 Ta₂O₅ 披覆層腐蝕後的金相。在圖 8 中可以看出腐蝕的孔洞較少，較不緻密。圖 8(a) 為腐蝕區域的線掃描，經



(a)



(b)



(c)

圖 9 掃描式電子顯微鏡觀察之 Ta₂O₅ 披覆層腐蝕金相圖。

Fig. 9 Metallograph of Ta₂O₅ corroded by SEM.

由電子顯微鏡的觀察證實為孔洞，圖 8(a) 和圖 8(b) 是相同的腐蝕區域。因此可知 SiO₂ 披覆層的耐腐蝕性強，腐蝕的區域很小，也間接證明了其附著

表 2 交流測試各項腐蝕數據
Table 2 Corrsion data for ac test

	SiO ₂ 披覆層	Ta ₂ O ₅ 披覆層	基材
R _{SO} (Ω)	15	12	10
R _{PF} (KΩ)	7.64	0.26	3.53
C _{PF} (μF)	0.87	49.8	142.8

性佳不容易被腐蝕對於基材有優良的保護作用。由圖 9 觀察得知腐蝕的孔洞很多且十分密集，圖 9 (a)及(b)更明顯的展現出被腐蝕的情形，證實了 Ta₂O₅ 披覆層較容易被腐蝕且附著性較差。

四、結 論

SiO₂ 披覆層在 Ti-6Al-4V 基材的表面上有極佳的抗蝕性，從直流測試中可得知其腐蝕電流最低，腐蝕速率最慢，極化電阻最高。從交流阻抗法亦可得知 SiO₂ 總阻抗值是最大的，而且 SiO₂ 披覆層

的電容值最低與基材的附著性最佳。

所以 SiO₂ 披覆層最具抗蝕能力，其次是裸基材，而 Ta₂O₅ 披覆層的抗蝕性較差。

五、參考文獻

1. G. Meachim and D. F. Williams, *J. Biomed Mater. Res.*, 1(1973) 555.
2. S. Speiser, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloy*, edited by R. W. Staible, J. Hochmann, R. D. McCright, and J. E. Slater, NACE-5, Houston, p. 2478, 1980.
3. M. R. Reda and J. N. Alhajji, *Corrosion Engineering*, 52(1996) 232.
4. R. Romagnoli and V. F. Vetere, *Corrosion Science*, 51 (1995) 116.
5. F. Mansfeld, *Corrosion Science*, 29(1973) 397.
6. S. Feliu, J. U. Galvan and M. Morcillo, *Corrosion Science*, 30(1990) 989.
7. D. F. Wei and D. A. Jones, *Corrosion Science*, 51 (1995) 97.