

钛及钛合金腐蚀行为研究进展

南 榕¹, 蔡建华¹, 杨 健², 孙花梅¹, 李思兰¹, 戚运莲¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西部钛业有限责任公司, 陕西 西安 710201)

摘 要: 钛及钛合金在服役过程中会出现点蚀、应力腐蚀和电偶腐蚀等问题, 因此对于钛及钛合金腐蚀行为的研究极为重要。综述了近年来钛及钛合金在海洋工程、航空工业、油气开采和化学工业中腐蚀行为的研究进展及存在问题, 简要介绍了钛及钛合金表面处理技术取得的研究成果, 最后对该领域发展趋势进行了展望: ① 在现有研究的基础上应更深入探究钛及钛合金在多影响因素耦合作用下的腐蚀失效行为及表面处理技术; ② 注重结合实验和数值模拟等手段从微观尺度探究钛及钛合金的腐蚀机理, 加快建立钛及钛合金腐蚀性能等相关数据库; ③ 进一步降低各种表面处理技术的成本, 开发“复合防护”技术, 深入探究能够提升钛及钛合金综合性能的新型表面处理技术。

关键词: 钛合金; 腐蚀行为; 腐蚀机理; 表面处理技术

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)05-040-09

A Review of Corrosion Resistance of Titanium and Titanium Alloys

Nan Rong¹, Cai Jianhua¹, Yang Jian², Sun Huamei¹, Li Silan¹, Qi Yunlian¹

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

(2. Western Titanium Technologies Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: Titanium and its alloys may experience pitting corrosion, stress corrosion, and galvanic corrosion during service, making it extremely important to study the corrosion behavior of titanium and its alloys. This article reviews the research progress and existing problems of corrosion behavior of titanium and titanium alloys in marine engineering, aviation industry, oil and gas extraction, and chemical industry in recent years, and briefly introduces the research results of surface treatment technology for titanium and titanium alloys. Finally, the development trend of this field is prospected: ① based on existing research, more in-depth exploration should be conducted on the corrosion failure behavior and surface treatment technology of titanium and titanium alloys under the coupling effect of multiple influencing factors; ② pay attention to exploring the corrosion mechanism of titanium alloys at the micro scale through combining experimental and numerical simulation methods, and gradually establish databases related to the corrosion performance of titanium alloys; ③ further reduce the cost of surface treatment technologies for titanium alloys, develop “composite protection” technologies, deeply explore new surface treatment technologies that can improve the comprehensive performance of titanium and its alloys.

Keywords: titanium alloys; corrosion behavior; corrosion mechanism; surface treatment technology

钛及钛合金相比其他金属具有较高的比强度和优异的耐蚀性等, 是一种重要的战略金属材料^[1]。钛及钛合金最初主要应用于航空航天领域, 被称为“太空

金属”。经过几十年的材料开发及产品应用, 钛及钛合金作为结构材料在耐蚀环境中的应用愈加广泛, 在海洋工程、油气开采、化学工业中的应用增长迅速。

钛及钛合金本身是一种活泼的金属, 但极易在大气或者水溶液中形成坚固致密、能够自愈的氧化膜, 阻隔基体与腐蚀介质的接触, 抑制化学或电化学反应, 同时还可提升自身电极电位, 使钛及钛合金拥有比不

收稿日期: 2023-07-11

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2022GY-387); 西安市科技计划项目 (22GXFW0140)

通信作者: 南榕 (1992—), 男, 助理工程师。

锈钢更高的耐蚀能力^[2]。但是, 钛及钛合金的耐蚀性具有一定的局限性, 其表面钝化膜在氧不足的条件下或者在能够破坏钝化膜的介质(强还原性酸、强氧化剂等)中, 都难以保持原有的稳定性, 造成钛及钛合金被腐蚀。因此, 钛及钛合金的腐蚀行为也成为各国钛领域的研究重点之一。我国最早一批耐蚀钛合金于20世纪70年代研制成功, 但在80年代以后才真正开始重视耐蚀钛合金的基础研究^[3]。相比于美国、日本和俄罗斯等钛产业较发达的国家, 我国对于耐蚀钛合金的基础研究、工程应用研究等还不够深入和系统^[4-5], 亟待科研工作者进一步揭示钛合金在不同条件下的腐蚀规律和腐蚀机理。

为此, 综述了钛及钛合金在不同服役工况下的腐蚀行为研究现状, 介绍了适用于钛及钛合金的腐蚀防护技术, 并指出了未来钛金属腐蚀行为的研究方向, 以期为促进我国钛金属腐蚀防护工程的发展提供参考。

1 不同服役工况下的腐蚀行为研究

1.1 海洋工程

钛及钛合金轻质、高强、耐蚀, 因此也有“海洋金属”的称誉, 近些年在海洋工程中逐渐取代不锈钢获得应用^[6]。海洋环境极端恶劣, 表层海水是天然的电解质, 含盐量大, 导电性强, 海水中的氯离子也会对钛金属表面的钝化膜产生破坏^[7]。随着深潜器潜入海洋深度的增加, 材料将承受巨大的静水压力, 静水压力通过促进点蚀、破坏表面钝化膜等方式影响材料的耐蚀性能^[8], 同时海水中的含盐量、含氧量、pH值和温度等都会随海洋深度而改变, 对钛材的腐蚀行为造成不同的影响^[9-10]。

中国海洋大学王海杰等^[11]利用循环伏安法(CV)和楔形张开加载(WOL)预裂纹试样法, 研究了TC4、TC18和TC21钛合金在模拟海洋环境(3.5% NaCl溶液)中的腐蚀行为。研究表明, TC4、TC18和TC21 3种钛合金均具有优异的耐点蚀性能, 循环伏安曲线(见图1)显示, 3种钛合金的点蚀电位都比较高, 依次为1.625、1.671、1.842 V, 在35℃/3.5% NaCl溶液中的点蚀敏感性为TC4>TC18>TC21; 应力腐蚀临界应力场强度因子 K_{ISCC} 分别为62.92、66.82、71.99 MPa·m^{1/2}, 应力腐蚀敏感性为TC4>TC18>TC21。

新加坡国立大学 Pang 等^[12-13]研究了 Gr.2、Gr.5和 Gr.7 3种钛材在海水(氧含量<10⁻⁴%)中的腐蚀行为。研究表明, 这3种钛材都具有抵抗应力腐蚀和点蚀的能力, 但是 Gr.2 纯钛和 Gr.5 钛合金分别在80℃和200℃发生了缝隙腐蚀, 并且 Gr.5 钛合金在含有CO₂的条件下更容易发生缝隙腐蚀。

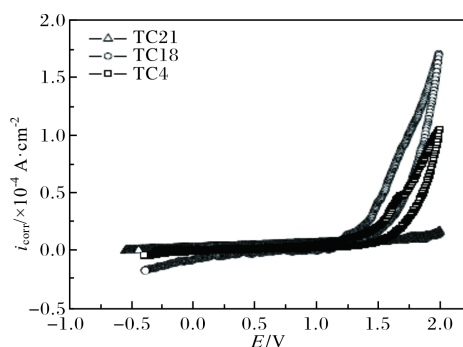


图1 TC4、TC18和TC21钛合金在3.5% NaCl溶液中的循环伏安曲线^[11]

Fig.1 Cyclic voltammetry curves of TC4, TC18 and TC21 titanium alloys in 3.5% NaCl solution

近年来, 随着石化能源的日益枯竭, 对于深海资源的勘探开采愈加迫切。钛合金性能优异, 在深海探测领域能够发挥十分重要的作用, 越来越多的科研工作者更加重视钛合金深海腐蚀行为的研究。Venkatesan 等^[14]将TC4钛合金试片置于印度洋500、1200、3500、5100 m深度处进行长时间暴露实验, 实验结束后发现TC4钛合金试片质量无明显减少, 抗拉强度未受到影响。北京科技大学杨小佳等^[15-17]研究了TA2纯钛和TC4钛合金在模拟深海条件下的腐蚀行为, 提出以下观点: ① 深海环境会促进钛合金的腐蚀; ② 静水压力能够促进TA2纯钛的均匀腐蚀及阴极析氢反应, 从TA2纯钛在模拟不同深度海水环境下的动电位扫描曲线(图2)中可以观察到, 静水压增大到一定程度后, 腐蚀电流密度随着静水压的增大而增大; ③ 深海环境中具有微量硫化物, 可造成TA2纯钛钝化膜的稳定性下降; ④ 较高的静水压会增加TC4钛合金的应力腐蚀敏感性, 而较大的氧溶解度可以降低TC4钛合金的应力腐蚀敏感性。武汉第二船舶设计研究所卢云飞等^[18]通过电化学实验和慢应变速率试验研究了Ti80、Ti75和Ti31合

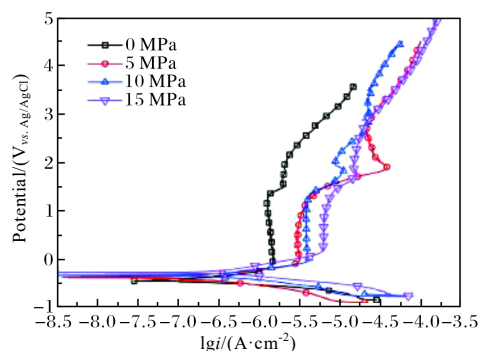


图2 TA2纯钛在模拟不同深度海水环境下的动电位扫描曲线^[15]

Fig.2 Potential dynamic curves of TA2 pure titanium under different depths of seawater environment

金在模拟深海环境中的腐蚀敏感性, 研究发现以上 3 种钛合金在模拟深海环境中没有明显的应力腐蚀倾向, 阴极极化电位分别为 -0.76 、 -0.76 、 -0.71 V。孙吉宏等^[19]提出, 静水压力对 Ti75 合金的应力腐蚀敏感性没有明显影响, 该合金氢致应力腐蚀发生的临界电位为 -0.77 V。中国科学院金属研究所 Liu 等^[20]研究了静水压力对 TC4 钛合金钝化膜的影响, 发现静水压力越高, 钝化膜中的 TiO_2 含量越低, 稳定性越差。金属表面在拉应力和静水压力的协同作用下可显著恶化钝化膜的耐蚀性能, 使得金属/薄膜界面呈现出起伏的结构, 而且静水压力还会进一步促进电化学反应和金属基体的溶解。

在海洋工程应用中, 钛合金会与其他金属搭配使用, 此时不同种类金属之间通常会发生电偶腐蚀, 且钛合金的电位在钝化膜的作用下要比其他金属高, 造成其他低电位金属腐蚀破坏严重^[21]。目前对于钛合金与其他金属发生电偶腐蚀的研究主要集中在以下几个方面: ① 偶对材料 (钛合金/铜合金、钛合金/铝合金、钛合金/钢); ② 偶对的几何参数 (接触面积、间距); ③ 环境因素对于电偶腐蚀的影响。沈阳飞机设计研究所杨翔宇等^[22]研究了 7B04 铝合金和 TC16 钛合金搭接件在海洋大气环境下的腐蚀行为。研究发现, 腐蚀主要发生在铝合金表面 (图 3), 7B04 铝合金腐蚀产物的主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 , 钛合金作为阴极受到保护; 随着腐蚀周期的延长, 自腐蚀电位发生正移。北京化工大学解辉^[23]系统研究了 Ti80 合金同船用管材铜镍合金 B10、船体结构 921A 钢的电偶腐蚀行为, 同时分析了不同阴阳极面积比对电偶腐蚀行为的

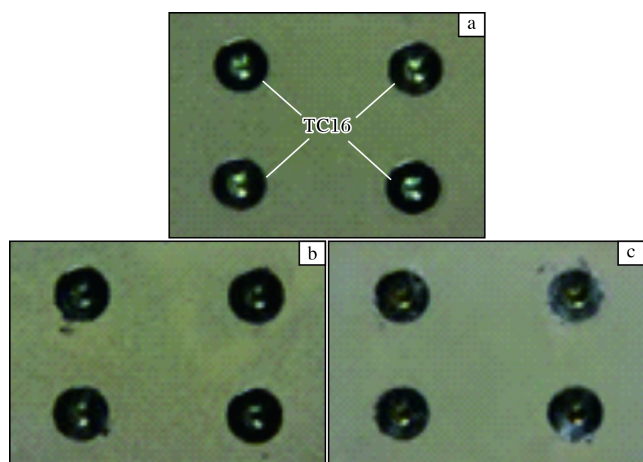


图 3 7B04 铝合金和 TC16 钛合金搭接件腐蚀不同时间后的宏观形貌^[22]

Fig.3 Macrographs of 7B04 aluminum alloy and TC16 titanium alloy lap joint after different time corrosion: (a) 0 d; (b) 35 d; (c) 70 d

影响, 为 Ti80 合金在船舶领域的应用提供了一定的数据支撑。意大利 Astarita 等^[24]研究了 TC4 钛合金与 A316 不锈钢接头阴阳极面积比 ($S_{\text{阴}}/S_{\text{阳}}$) 对电偶腐蚀的影响, 发现在外加良好导电介质的情况下, 钝化膜对于腐蚀电流的抑制作用将被弱化, 电偶腐蚀加剧。此外, Wang 等^[25]研究了 TA2 纯钛/921A 钢的电偶腐蚀行为, 试验结果证实在海水条件下, 电偶腐蚀速率与 $S_{\text{阴}}/S_{\text{阳}}$ 呈线性增长关系。海洋腐蚀与防护重点实验室王振华^[26]针对典型船舶海水管路模型, 对 TA2 纯钛/B10 铜合金海水管路模型在流动海水条件下的电偶腐蚀进行数值仿真。研究表明, 电偶腐蚀速率与介质流速呈正相关关系, 这是因为流动海水对电偶腐蚀系统具有 2 方面影响: ① 流动海水给金属材料与海水接触区域不断补充新鲜海水, 相当于增大了海水中 O^{2-} 和 H^+ 的浓度, 加快了“去极化”进程, 使得阳极腐蚀加快; ② 海水的冲刷作用导致金属表面腐蚀产物膜脱落, 使裸露在海水中的基体金属始终保持新鲜表面。

综上所述, 国内外科研工作者对于钛及钛合金在海洋环境下的腐蚀行为研究, 普遍是在实验室深海模拟装置中开展的, 这些研究虽然取得了颇丰的成果, 但模拟条件和实际工况仍存在一些差距, 使得这些成果对于海洋工程的实际指导存在一定的局限性, 亟待工程人员完善相关深海模拟实验装置。此外, 随着我国深海事业的快速发展, 亟需开发新型钛合金来满足深海复杂多变的苛刻环境, 这也将是钛及钛合金领域未来重要的研究方向之一。

1.2 航空工业

在航空工业中, 钛合金被大量用作中端压气机叶片, 面临高温、高压和复杂气流环境的挑战^[27]。随着航空发动机推力的升级, 钛合金叶片工作温度也越来越高, 在高温下钛合金氧化速度相当快, 造成钛合金叶片的腐蚀情况较为严重 (如图 4 所示), 同时产生的氧化物也将降低零件的承载面积^[28]。另一方面, 舰载机在海服役条件下, 发动机还会面临高湿、高盐雾



图 4 钛合金叶片被腐蚀后的照片^[28]

Fig.4 Photo of titanium alloy blade after corrosion

的热带海洋环境, 钛合金叶片表面会形成混合盐膜。此外, 在发动机运转和停靠的转换过程中, 钛合金叶片也会经历湿态和干态的交替动态腐蚀, 严重影响其在高温环境下的使用寿命^[27]。但是综合考虑, 钛合金仍是航空发动机中最具应用潜力的材料之一, 系统开展钛合金高温腐蚀失效理论研究具有重要的意义。

西部超导材料科技股份有限公司刘向宏等^[29]深入分析了 TA15 钛合金在热盐应力条件下 (500 °C, 470 MPa) 的腐蚀性能。研究发现, TA15 钛合金对热盐应力腐蚀非常敏感, 在腐蚀过程中 α 相界发生了复杂的化学反应, 形成的腐蚀氧化物向基体内扩散, 严重降低了材料的持久寿命。西北有色金属研究院钛合金研究所周伟等^[30]研究了新型高温钛合金 Ti650 在 600~700 °C 下的氧化行为。结果表明, Ti650 合金氧化初期反应较为剧烈, 氧化时间超过 50 h 后趋于平稳; Ti650 合金的氧化反应指数 n 大于 2, 其氧化反应产物主要为颗粒状 TiO_2 。湖南湘投金天科技集团有限责任公司联合北京科技大学^[31]研究了 TA2 纯钛及 TC4、Ti60 合金在 600、700、800 °C 下的高温氧化行为。结果表明, Ti60 合金的高温抗氧化能力最强, 其氧化过程受扩散过程的控制, 但在 800 °C 时, 富 Sn、Nd 相的析出诱导了氧化膜的剥离, 使得 Ti60 合金的抗氧化能力有所下降。南京工业大学徐祥等^[32]在 600~850 °C 对 TC4 钛合金进行了 0.3~80 h 的氧化试验, 研究了高温氧化对其宏观形貌、截面硬度、截面形貌等的影响, 分析了其高温氧化动力学行为, 得出以下结论: ① 随着温度的升高和氧化时间的延长, TC4 钛合金表面氧化膜经历了完整→开裂→剥落→严重剥落→全部剥落的过程; ② 氧化温度为 600~650 °C 时, TC4 钛合金的氧化动力学曲线符合抛物线规律; 氧化温度为 750~850 °C 时符合线性规律; 氧化温度为 700 °C、氧化时间小于 8 h 时符合抛物线规律, 而氧化时间超过 8 h 时符合线性规律。法国勃艮第大学 Ciszak 等^[33-34]研究了 TC4 和 β -21S 钛合金在存在 NaCl 沉积物的高温 (560 °C) 环境中的腐蚀行为。结果表明, TC4 和 β -21S 钛合金在存在 NaCl 沉积的高温环境下腐蚀更加剧烈。图 5 为沉积 NaCl 的 β -21S 钛合金在 560 °C 大气环境下氧化 600 h 后截面的 SEM 照片和 EDS 元素分布图, 图中 Na 元素和 Cl 元素在氧化层以及基体内部被同时检测到, 说明高温条件下 NaCl 分解产生气态氯, 部分气态氯会向下迁移至金属与氧化物的界面, 并且气态氯可能会继续与基体发生反应, 所形成的产物将再次挥发, 进一步促进腐蚀的进行。中国科学院金属研究所 Xiong 等^[35]研究发现, 钛合金表面有 NaCl 沉积, 并处于高温、水蒸气环境中, 可能会导致有害产物 HCl 和 H_2 产生。所产

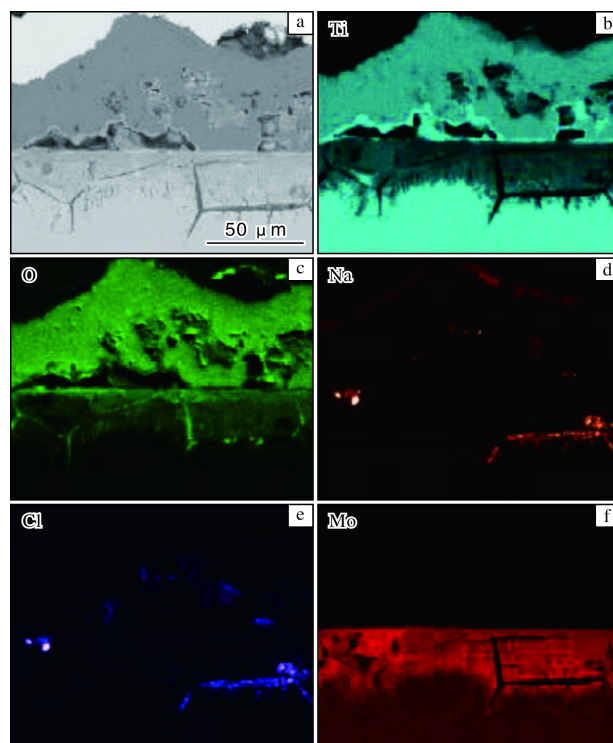


图5 沉积 NaCl 的 β -21S 钛合金在 560 °C 大气环境下氧化 600 h 后截面的 SEM 照片及 EDS 元素分布图^[34]

Fig.5 SEM morphology (a) and EDS elements distribution maps (b-f) of cross section of β -21S alloy with NaCl deposit after 600 h oxidation in atmospheric environment at 560 °C

生的 H_2 可以通过微孔和裂缝向内扩散溶解在金属基体, 一旦超过 H_2 在 α 相和 β 相中的溶解度极限, H_2 与 Ti 反应形成氢化钛。这些特定的化合物可导致金属基体脆化, 造成机械性能降低, 使得合金表面更易形成微裂纹, 这些裂纹又将继续促进 HCl 等腐蚀性气体向内迁移, 从而加速腐蚀过程。

除传统高温钛合金之外, TiAl 合金在航空航天领域也具有重要的研究与应用价值。TiAl 合金在 850 °C 以上时, 抗氧化性能较差, 目前主要是通过合金化和表面处理技术来改善其高温抗氧化性能。根据元素对 TiAl 合金抗氧化性能的影响, 将其主要分为 3 类^[36]: Si、Nb、Cr、Y 等元素可提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能; Zr、Ni、Co 等元素对 TiAl 合金抗氧化性能的影响是中性的; Mn、Cu、V 元素会降低 TiAl 合金的高温抗氧化性能。中南大学欧阳思慧等^[37]研究了 Nb 元素对粉末冶金 TiAl 合金高温氧化性能的影响。结果表明, 添加少量 Nb 元素能显著提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性能, 经过高温氧化后形成的氧化膜结构由外向内依次为 TiO_2 层/ Al_2O_3 层/(Ti, Nb) O_2 层/富 Al 和 Nb 层, 其中 (Ti, Nb) O_2 层比 TiO_2 层更致密。添加 Co

元素虽然能够明显细化 TiAl-Nb 合金组织并减小片层间距,但对合金中 $\alpha_2 + \gamma$ 片层组织的形成具有较强烈的抑制作用,同时会促进富 Co 的粗大 B_2 相析出,从而削弱 TiAl 合金的高温抗氧化性能^[38]。TiAl 合金中添加高含量的 Cr 元素 ($\geq 10\%$)^[39]可以促进 $Ti(CrAl)_2$ 相在次表层生成,氧化后形成连续致密的 Al_2O_3 膜,从而提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能。

正如上文所述,钛合金在航空工业中首先面临的是高温氧化问题,科研工作者也对此进行了大量的研究,但近些年来我国大力建设深蓝海军,其舰载机服役环境与内陆大不相同。在南海等远海环境中,舰载机发动机上的钛合金零部件将面临高温、高湿并伴随有高浓度盐雾的苛刻腐蚀条件,目前研究者对此方面的研究较少,未来将会是钛合金重要的发展方向之一。

1.3 油气开采和化学工业

钛及钛合金因其优良的耐腐蚀性能逐渐应用于油气开采、化学工业等酸性工况下。为此,国内外科研工作者对钛及钛合金在酸性条件下的腐蚀行为进行了大量研究。

国家石油天然气管材工程技术研究中心何石磊等^[40]研究了钛合金油管在高温还原性盐酸环境中的腐蚀性能。研究发现,在温度 160 °C、浓度 7%~20% 的 HCl 溶液中,随着盐酸浓度的增加,管材腐蚀速率不断增大,甚至发生溶解。有研科技集团有限公司刘强等^[41]选取 5 种油气开发常用钛合金材料 (Ti-6Al-4V、Ti-6Al-4V-0.1Ru、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo 和 Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo),使用高温高压釜模拟国内典型严酷服役工况环境进行腐蚀性能测试。结果显示,在所测试工况条件下,所有钛合金材料的腐蚀反应均为阳极控制过程,均匀腐蚀速率均低于 0.001 mm/a,并且对应力腐蚀开裂均有良好的抗力。在实际工况下,随着 pH 值的降低,所有钛合金自腐蚀电位均会降低,极化电阻减小,腐蚀电流增大,耐腐蚀性能下降。西安石油大学高文平^[42]研究了 TC4 钛合金在含 H_2S/CO_2 苛刻腐蚀环境中的抗腐蚀性能。实验结果显示,在高温高 pH 值完井液中,TC4 钛合金钝化膜稳定性较差,钝化膜会与 CO_2 反应生成可溶性盐类,腐蚀速率高达 0.4247 mm/a; TC4 钛合金在含 CO_2 、 H_2S 以及 H_2S+CO_2 环境中,其钝化膜的半导体类型为 N 型,具有阳离子选择性;随着温度升高,钝化膜的施主浓度增大,离子扩散速度加快,腐蚀速率上升,钛合金的抗腐蚀性能会降低。厦门大学高兴^[43]采用浸泡腐蚀方法研究了 TC17 钛合金在 50 °C、3.5wt% 盐酸溶液中的腐蚀形貌和腐蚀速率。研究结果表明,TC17 钛合金在盐酸溶液中腐蚀 480 h 后,表面有明显腐蚀痕迹,

初始的片层 α +基体 β 结构中的 α 相逐渐被腐蚀;通过对极化曲线分析发现,TC17 钛合金在盐酸溶液中有较高的活性,且随着盐酸浓度的提高自腐蚀电位逐渐变负,耐腐蚀性能进一步降低。意大利米兰理工大学 Casanova 等^[44]对 Gr.2 纯钛和 Gr.7 钛合金在 5 种不同的强还原酸中进行了浸渍试验和电化学表征,研究发现 Gr.2 纯钛和 Gr.7 钛合金在硫酸中的腐蚀最为剧烈,并且在一定的测试时间内,腐蚀介质温度越高,腐蚀速率越高。中国科学院金属研究所 Wang 等^[45]采用电化学方法并结合表面表征手段研究了纯钛、TA9 和 TA10 钛合金在含氟硫酸中的腐蚀行为。结果表明,当氟浓度低于 0.002 M 时,由于 Pd 和 Ni 对阴极过程的加速作用和 Mo 对阳极过程的抑制作用,导致钛合金比纯钛具有更高的耐蚀性。但是,在较高的氟化物浓度下,钛合金也会像纯钛一样受到严重腐蚀。北京科技大学 Wei 等^[46]研究了退火温度 (750~1050 °C) 对 Ti-Mo 合金在 20wt% 盐酸溶液中微观组织演变和腐蚀行为的影响。图 6 是不同退火温度下 Ti-3Mo 合金的腐蚀形貌。由于 α 相和 β 相对于盐酸溶液的敏感性不同,导致腐蚀面粗糙不平,且随着退火温度升高,层状 α 相增多,与 β 相可以形成更多的微原电池,造成腐蚀愈加严重。研究还发现, Ti-Mo 合金钝化膜的极化电阻随着退火温度的升高而减小,钝化膜的施主密度随着退火温度的增加而增加,但在 20wt% HCl 溶液中形成的钝化膜表现却类似 N 型半导体,与退火温度无关。

钛金属在油气开采、化学工业等领域具有很大的潜在应用价值,在这一方向,科研工作者的研究重心仍聚焦于如何提高钛及钛合金在酸性环境下 (盐酸、氢氟酸等还原性酸) 的耐腐蚀性能^[47],增强钛及钛合金在酸性环境中的适用性。

2 钛及钛合金表面处理技术

近年来,为进一步提升钛及钛合金的耐腐蚀性能以满足更加严苛的服役环境,科研工作者对其表面处理技术进行了大量的研究。目前应用较多的钛及钛合金表面处理技术有微弧氧化、气相沉积 (物理/化学)、离子注入技术、表面镀层技术等^[48]。

为改善 TA15 钛合金的电偶腐蚀性能,哈尔滨工业大学周科等^[49]采用微弧氧化方法在硅酸盐电解液中制备 TiO_2 基陶瓷涂层。图 7 为 TA15 钛合金表面微弧氧化涂层的微观结构 SEM 照片。从图 7 可观察到微弧氧化涂层主要由内层致密层和外层疏松多孔层组成,内层与基体的结合呈现凹凸界面。研究表明,涂层以金红石型和锐钛矿型 TiO_2 相为主,与基体合金相比,陶瓷涂层的自腐蚀电位提高了 0.672 V,降低了电

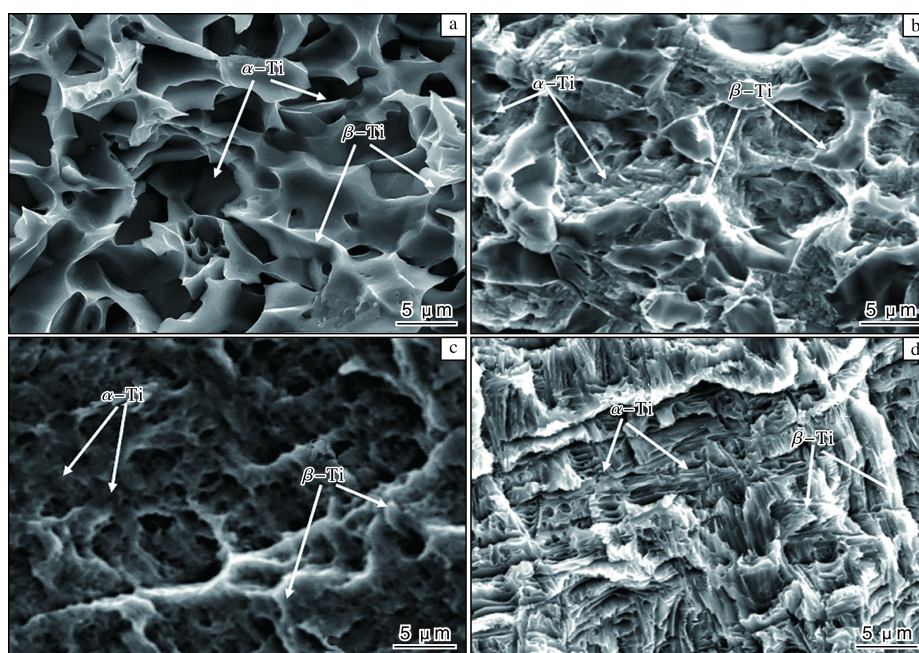


图 6 不同退火温度下 Ti-3Mo 合金在 20wt% HCl 溶液中腐蚀后的表面形貌^[46]

Fig.6 Surface morphologies of Ti-3Mo alloy annealed at different temperatures after corrosion in 20wt% HCl solution:

(a) 750 °C; (b) 850 °C; (c) 950 °C; (d) 1050 °C

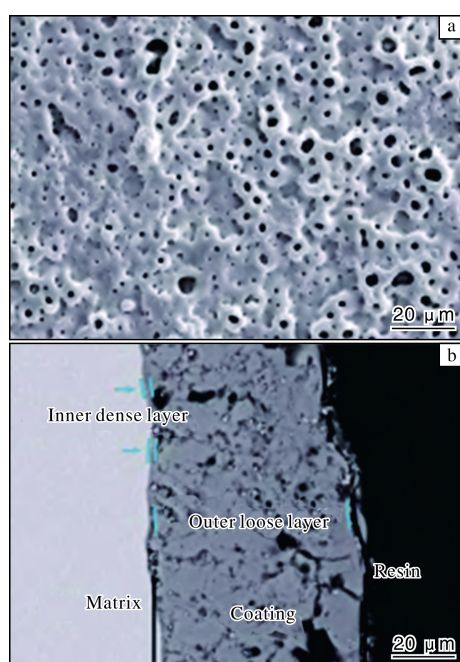


图 7 TA15 钛合金表面微弧氧化涂层的微观结构^[49]

Fig.7 Morphologies of microarc oxidation coating formed on TA15 titanium alloy: (a) surface; (b) cross-sectional

偶腐蚀敏感度,可有效缓解电偶腐蚀的发生。湖南湘投金天科技集团有限责任公司杨胜等^[50]采用不同工艺在 TC4 钛合金表面制备出微弧氧化膜层,研究了膜

层的微观形貌和电偶电流密度,确定了能够有效防护 TC4 钛合金的处理措施为微弧氧化+高温氧化+硅烷化封孔处理。西北工业大学唐长斌^[51]采用离子束增强沉积法 (IBED) 在 TC4 钛合金表面制备 NiCr 膜。研究发现, IBED NiCr 膜虽无钝化行为,但其自腐蚀电位比钛合金基体高,耐腐蚀性能明显高于 TC4 钛合金基体,同时 Cr 与 Ti 互溶性好,离子束高能轰击和低能辅助作用在基材表面形成 Cr 的伪扩散共混层,基体与膜层间成分呈梯度变化,从而保证了高的膜/基结合强度,可以显著提升 TC4 钛合金基体的抗腐蚀性能与耐磨性能。离子渗氮技术也可以在提高钛合金表面硬度的同时,改善钛合金的抗腐蚀性能^[52]。有研究提出^[53],钛合金经过渗氮处理后形成的 TiN 可以与水反应生成连续的 TiN_xO_y 膜,抑制 Cl^- 进入基体,同时渗氮层可以提升自腐蚀电位,降低自腐蚀电流。新加坡国立大学 Malhotra 等^[54]研究了石墨烯纳米涂层的稳定性以及其对 TC4 钛合金的长期防护能力。实验设置了 2 组对照,分别在强酸性腐蚀介质 (pH 值为 2.0) 中进行长达 240 d 的浸泡。研究发现,经长期浸泡后纳米涂层依旧表现出非常高的结构完整性,涂层覆盖面积大于 98%,具有持久保护钛基体免受腐蚀的潜力。为提高小直径钛合金管材内壁的耐腐蚀性,巴西国家空间研究所 Santos 等^[55]使用等离子体浸没离子注入和沉积系统 (PIII&D) 在钛管内壁沉积碳膜。实验证明 PIII&D

系统可成功在钛管的内表面沉积纳米石墨薄膜,可以有效抑制燃料和冷却流体等腐蚀性物质在膜-金属界面之间的渗透。

目前,关于 TiAl 合金表面处理技术的研究主要集中在表面合金化和涂层保护 2 个方面^[36]。为提高高铌 γ -TiAl 合金的高温抗氧化性能,潘萌等^[56]将其置于硅酸钠和氢氧化钾溶液中,利用微弧氧化技术在合金表面原位生长陶瓷涂层。经过微弧氧化处理后, γ -TiAl 合金基体表面形成了由 Al_2TiO_5 、 SiO_2 和 Nb_2O_5 组成的混合陶瓷涂层;涂层厚度为 $2.15\text{ }\mu\text{m}$,可以隔绝氧气,保护基体不被氧化;微弧氧化将 γ -TiAl 合金基体的氧化激活能从 247.79 kJ/mol 增加到涂层试样的 574.41 kJ/mol ,提高了合金的抗高温氧化性能。哈尔滨工业大学唐光泽等^[57]采用等离子体氟离子注入技术对 TiAlNb 合金基体进行了表面氟化处理,氟离子的注入能够使 TiAlNb 合金表面在高温氧化过程中形成 Al_2O_3 富集区,降低高温氧化速率。为进一步改善 TiAl 合金的抗高温氧化性能,近年来科研工作者也一直在复合表面处理技术上寻求突破,试图发挥多种技术相结合的优势,弥补单一技术缺点,在不损害基体性能的基础上大幅改善钛合金的综合性能^[58-60]。南京航空航天大学陈博文^[61]利用双辉等离子渗金属以及磁控溅射技术,在 Ti_2AlNb 合金表面制备 Al/Cr 复合涂层来改善其高温性能。分别在 750 、 850 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 Al/Cr 复合涂层及 Ti_2AlNb 合金基体进行了热腐蚀实验,结果证明 Al/Cr 复合涂层在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 以下均具有良好的抗热腐蚀能力,但是随着温度升高至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 后,涂层表面 Al_2O_3 发生溶解,重新析出的疏松 Al_2O_3 组织不具有抗热腐蚀性,此时涂层内部生成的 Cr_2O_3 层仍具有一定的保护作用。西北工业大学吴向清等^[62]首先采用多弧离子镀技术在 TiAl 合金基体表面制备纯铝层,通过扩散处理形成铝扩散层,用于调节涂层与基体金属之间在热膨胀系数上的差异,使基体与涂层之间的膨胀系数连续过渡,再利用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 技术在扩散层表面沉积含 $7\%\sim 9\%\text{ Y}_2\text{O}_3$ 的 ZrO_2 (YSZ) 陶瓷层,形成起到隔热作用的 YSZ 热障层。南京航空航天大学李阳等^[63]利用双辉等离子表面渗铬和磁控溅射镀铝工艺在 Ti_2AlNb 合金表面制备出 Al/Cr 复合涂层,其截面形貌如图 8 所示。由图 8 可以看出,复合涂层截面均匀致密,无孔隙、裂纹等缺陷,涂层间存在清晰的界面,涂层厚度约为 $73\text{ }\mu\text{m}$,由表及里可明显分为 4 层: (I) Al 沉积层; (II) Al/Cr 合金层; (III) Cr 沉积层; (IV) Cr 扩散层。Al/Cr 涂层能够显著提升 Ti_2AlNb 合金基体在 Na_2SO_4 熔盐环境中的热腐蚀抗力,这主要归因于热腐蚀过程中形成的 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 混合

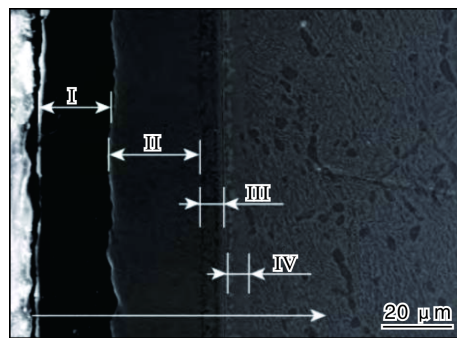


图 8 Ti_2AlNb 合金表面 Al/Cr 复合涂层的截面形貌^[63]

Fig.8 Cross-section morphologies of Al/Cr composite coating on Ti_2AlNb alloy

氧化膜,该氧化膜能够有效阻挡氧及腐蚀性介质向基体的侵入。同时,扩散层的存在一方面提高了涂层与基体之间的结合强度,另一方面为涂层表面形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 提供了丰富的 Al 源和 Cr 源。

3 结 语

随着钛及钛合金在海洋工程、航空工业、油气开发、化学工业等领域的成功使用,极大促进了其腐蚀行为的基础研究。但是,随着科技及工业的快速发展,钛及钛合金的服役环境也日趋苛刻和复杂。鉴于当前钛及钛合金面临的市场需求和挑战,未来钛及钛合金腐蚀行为研究的方向主要有以下几个方面。

(1) 在现有研究的基础上深入探究钛及钛合金在多影响因素 (腐蚀介质、温度、应力) 耦合作用下的腐蚀失效行为及防护技术。

(2) 注重利用数值模拟等手段从微观尺度探究钛及钛合金的腐蚀机理,并对合金成分进行优化,逐步建立钛及钛合金腐蚀性能与加工工艺参数数据库,为新型耐蚀钛合金开发提供数据和理论支撑,降低研发成本,提高研发效率。

(3) 进一步降低各种表面处理技术的成本,并结合钛及钛合金现有表面处理技术,综合开发“多技术复合防护”技术,深入开展腐蚀与防护机理研究。未来,科研工作者要深入探究更适合于提升钛及钛合金综合性能的新型表面处理技术。

参考文献 References

- [1] 杨东,郭金明. 钛合金的腐蚀机理及耐蚀钛合金的发展现状[J]. 钛工业进展, 2011, 28(2): 4-7.
- [2] 肖寒,于佳新,张宏宇,等. 退火温度对新型高强耐蚀钛合金组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(3): 947-952.

- [3] 李玲玲. 新型耐腐蚀钛合金[J]. 钛工业进展, 1994, 11(5): 29-30.
- [4] 常辉, 董月成, 淡振华, 等. 我国海洋工程用钛合金现状和发展趋势[J]. 中国材料进展, 2020, 39(7/8): 585-590.
- [5] 侯宗宗, 孙耀峻, 梁晨, 等. 钛合金过滤器抗冲击性能分析[J]. 钛工业进展, 2022, 39(1): 27-31.
- [6] 李永华, 张文旭, 陈小龙, 等. 海洋工程用钛合金研究与应用现状[J]. 钛工业进展, 2022, 39(1): 43-48.
- [7] Pardo A, Otero E, Merino M C, et al. Influence of pH and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels[J]. Corrosion: The Journal of Science and Engineering, 2000, 56(4): 411-418.
- [8] 席锦会, 葛鹏, 侯鹏, 等. 海洋环境用 Ti-5111 合金板材的组织与性能研究[J]. 钛工业进展, 2020, 37(4): 13-17.
- [9] 林俊辉, 淡振华, 陆嘉飞, 等. 深海腐蚀环境下钛合金海洋腐蚀的发展现状及展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(3): 1090-1099.
- [10] Liu J, Li X B, Wang J, et al. Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behaviors of two low alloy steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(6): 695-703.
- [11] 王海杰, 王佳, 彭欣, 等. 钛合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 75-80.
- [12] Pang J J, Blackwood D J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater[J]. Corrosion Science, 2016, 105(4): 17-24.
- [13] Pang J J, Blackwood D J. Corrosion of titanium alloys in high temperature seawater[J]. Corrosion Science and Technology, 2015, 14(4): 195-199.
- [14] Venkatesan R, Eswarhalli D, Ravindran M. A deep-sea corrosion study on titanium and Ti6Al4V alloy[J]. Corrosion Prevention & Control, 2004, 51(3): 98-103.
- [15] 杨小佳, 刘智勇, 张达威, 等. 工业纯钛 TA2 在含硫化物深海水环境中的应力腐蚀行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 17-26.
- [16] Yang X J, Du C W, Wan H X, 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.
- [17] Huang F, Zhu Y, Yu M, et al. Synergistic effects of hydrostatic pressure and dissolved oxygen on the SCC behavior of hydrogenated Ti6Al4V alloy in deep-sea environment[J]. Metals, 2023, 13(3): 449-461.
- [18] 卢云飞, 段国庆, 郭倩, 等. 模拟深海环境中阴极极化电位对钛合金应力腐蚀敏感性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(8): 14-20.
- [19] 孙吉宏, 毛柳伟, 赵铭钰, 等. 静水压力和阴极极化对钛合金应力腐蚀敏感性的影响[J]. 材料开发与应用, 2022, 37(1): 12-20.
- [20] Liu R, Cui Y, Zhang B, et al. Unveiling the effect of hydrostatic pressure on the passive films of the deformed titanium alloy[J]. Corrosion Science, 2021, 190: 109705.
- [21] El-Dahshan M E, Shams El Din A M, Haggag H H. Galvanic corrosion in the systems titanium/316 L stainless steel/Al brass in Arabian Gulf water[J]. Desalination, 2002, 142: 161-169.
- [22] 杨翔宁, 樊伟杰, 张勇, 等. 模拟海洋大气环境下 7B04 铝合金板-TC16 钛合金铆钉搭接件电偶腐蚀研究[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 223-233.
- [23] 解辉. 船用钛合金与其它金属电偶腐蚀行为及其防护涂层技术应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [24] Astarita A, Curioni M, Squillace A, et al. Corrosion behaviour of stainless steel-titanium alloy linear friction welded joints: Galvanic coupling[J]. Materials and Corrosion, 2015, 66(2): 111-117.
- [25] Wang Z J, Wang Y M, Wang C L. Area ratio of cathode/anode effect on the galvanic corrosion of high potential difference coupling in seawater[J]. Materials Science, 2018, 322(2): 022046.
- [26] 王振华, 白杨, 马晓, 等. 钛合金和铜合金管路电偶腐蚀数值仿真[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(4): 403-408.
- [27] Casadebaigt A, Hugues J, Monceau D. High temperature oxidation and embrittlement at 500-600 °C of Ti-6Al-4V alloy fabricated by Laser and Electron Beam Melting[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108875.
- [28] 公平. 海洋环境航空钛合金性能退化机理与防护涂层设计[D]. 沈阳: 辽宁科技大学, 2021.
- [29] 刘向宏, 李芹芹, 高慧贤, 等. TA15 钛合金高温持久腐蚀行为研究[J]. 钛工业进展, 2022, 39(2): 12-17.
- [30] 周伟, 辛社伟, 洪权, 等. 一种新型耐 650 °C 高温钛合金的氧化行为[J]. 钛工业进展, 2023, 40(2): 15-18.
- [31] 向午渊, 江海涛, 田世伟. 钛及钛合金高温氧化行为研究[J]. 金属功能材料, 2020, 27(3): 33-39.
- [32] 徐祥, 耿鲁阳, 巩建鸣. TC4 钛合金的高温氧化动力学行为[J]. 机械工程材料, 2018, 42(9): 33-36+46.
- [33] Ciszak C, Popa I, Brossard J M, et al. NaCl induced corrosion of Ti-6Al-4V alloy at high temperature[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 91-104.
- [34] Ciszak C, Popa I, Brossard J M, et al. NaCl-induced high-temperature corrosion of β 21S Ti alloy[J]. Oxidation of Metals, 2017, 87: 729-740.

- [35] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. Synergistic corrosion behavior of coated Ti60 alloys with NaCl deposit in moist air at elevated temperature[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(1): 15-22.
- [36] 宫子琪, 张慧星, 孙伟, 等. TiAl 基合金研究现状及进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2023, 41(2): 315-322.
- [37] 欧阳思慧, 刘彬, 李建波, 等. Nb 元素对粉末冶金 TiAl 基合金高温氧化行为的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2015, 20(4): 616-622.
- [38] 谢小青, 李轩, 吕威, 等. Co 对 Ti45Al-8Nb-0.3Y 合金组织结构和高温抗氧化性能的影响[J]. *材料工程*, 2022, 50(1): 101-108.
- [39] Pilone D, Felli F, Brotzu A. High temperature oxidation behaviour of TiAl-Cr-Nb-Mo alloys[J]. *Intermetallics*, 2013, 43: 131-137.
- [40] 何石磊, 骆鸿, 董超, 等. 钛合金在高温盐酸中腐蚀行为研究[J]. *焊管*, 2021, 44(9): 1-6.
- [41] 刘强, 惠松骁, 汪鹏勃, 等. 油气开采用钛合金石油管材材料耐腐蚀性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(4): 1427-1436.
- [42] 高文平. 高含 H_2S/CO_2 苛刻环境钛合金管材的耐蚀机理研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2017.
- [43] 高兴, 石炜, 陆铨, 等. TC17 钛合金在盐酸溶液中的腐蚀特性[J]. *燃气涡轮试验与研究*, 2018, 31(6): 30-35.
- [44] Casanova L, Gruarin M, Pedferri M P, et al. A comparison between corrosion performances of titanium grade 2 and 7 in strong reducing acids[J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(9): 1506-1517.
- [45] 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.
- [46] Wei Y, Pan Z M, Fu Y, et al. Effect of annealing temperatures on microstructural evolution and corrosion behavior of Ti-Mo titanium alloy in hydrochloric acid[J]. *Corrosion Science*, 2022, 197: 110 079.
- [47] 雷丹, 李丹平, 张国超, 等. 钛合金的腐蚀性能研究进展[J]. *全面腐蚀控制*, 2022, 36(8): 30-34.
- [48] 董京京. 钛合金钝化膜深海耐蚀性及裂纹尖端溶解与自愈合行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020.
- [49] 周科, 王树棋, 娄霞, 等. TA15 合金微弧氧化陶瓷涂层制备与电偶腐蚀性能[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 72-80.
- [50] 杨胜, 张慧杰, 向午渊, 等. 表面处理工艺对 TC4 钛合金微弧氧化膜层及电偶电流的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021, 41(6): 905-908.
- [51] 唐长斌, 刘道新, 朱晓东, 等. 钛合金表面离子束增强沉积 NiCr 膜的耐腐蚀磨损性能[J]. *材料保护*, 2014, 47(4): 24-27.
- [52] Scerri A, Buhagiar J, Banfield S, et al. Corrosion behaviour of triode plasma diffusion treated and PVD TiN-coated Ti-6Al-4V in acidified aqueous chloride environments[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 280: 185-193.
- [53] Razavi R S, Salehi M, Ramazani M, et al. Corrosion behaviour of laser gas nitrided Ti-6Al-4V in HCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(10): 2324-2329.
- [54] Malhotra R, Han Y M, Nijhuis C A, et al. Graphene nanocoating provides superb long-lasting corrosion protection to titanium alloy[J]. *Dental Materials*, 2021, 37(10): 1553-1560.
- [55] Santos N M, Mariano S F M, Ueda M. Carbon films deposition as protective coating of titanium alloy tube using PIII&D system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 164-170.
- [56] 潘萌, 徐吉林, 罗军明. 高钒 γ -TiAl 合金表面微弧氧化陶瓷涂层的耐蚀性及高温氧化行为[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(5): 78-85.
- [57] 唐光泽, 孙科文. 氟离子注入对 TiAlNb 合金高温氧化性能的影响[J]. *金属热处理*, 2009, 34(7): 13-15.
- [58] Yoshihara M, Taniguchi S, Zhu Y C. Effect of ion implantation on the oxidation resistance of TiAl[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2003, 34: 2253-2261.
- [59] 李娜. γ -TiAl 合金表面 Al_2O_3 - Y_2O_3 /Al-Y 复合涂层的制备及抗高温氧化性能的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
- [60] Liu X B, Wang H M. Microstructure, wear and high-temperature oxidation resistance of laser clad Ti_5Si_3/γ /TiSi composite coatings on γ -TiAl intermetallic alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(14/15): 4462-4470.
- [61] 陈博文. Ti_2AlNb 合金表面 Al/Cr 复合涂层的抗热腐蚀及高温氧化性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.
- [62] 吴向清, 谢发勤, 田进, 等. TiAl 合金表面 EB-PVD 制备热障涂层及高温抗氧化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(12): 3144-3148.
- [63] 李阳, 缪强, 梁文萍, 等. Al/Cr 复合涂层对 Ti_2AlNb 合金抗热腐蚀性能的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 192-199.