

表面强化处理对工业纯钛焊接接头 电化学耐腐蚀性能的影响

赵旭¹, 梁丹莹¹, 张聪惠^{1,2}, 荣花¹, 李南南¹

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘要: 为了改善焊接接头的性能, 延长其使用寿命, 采用喷丸强度为 0.15 A 的超声喷丸处理 (USSP) 对工业纯钛 TA2 焊接接头进行强化。通过 OM、SEM、TEM 分别对 TA2 焊接接头各区域组织及腐蚀形貌进行观测, 对不同工艺处理试样的残余应力值、表面粗糙度进行测定, 并对超声喷丸后试样表面进行热处理和表面打磨, 研究了不同表面残余应力及表面粗糙度的焊接接头焊缝区域在 80 °C 的 10% HCl 溶液中的电化学耐腐蚀性能。结果表明, USSP 强化处理纯钛焊接接头耐腐蚀性能有所提升。经退火处理后, 随着退火时间的增加, 耐腐蚀性能先增加后降低, 退火 0.5 h 时, 自然腐蚀电位最高, 电流密度最低, 耐腐蚀性能最优。经表面打磨处理, 腐蚀速率主要由扩散步骤控制, 产生浓差极化, 随着打磨强化层深度的增加, 扩散速率加快, 耐腐蚀性能有所提高。打磨至强化层 2/5 处时, 耐腐蚀性能提升明显。

关键词: 超声喷丸; 工业纯钛; 电化学腐蚀; 粗糙度; 残余应力

中图分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3510-09

钛属于较活泼金属, 在室温状态下, Ti 原子与 O 原子亲和力较强, 容易在表面形成稳定致密的钝化膜, 有着优异的耐腐蚀性能。同时由于其韧塑性好, 焊接性能优异, 近年来在石油化工行业中得到了广泛的应用, 成为压力容器壳体及内衬的优选材料之一^[1]。压力容器以及很多化工环境^[2]下应用时, 设备的腐蚀问题非常严重, 尤其是焊接接头。因此, 如何对工业纯钛焊接接头的耐腐蚀性能进行优化从而提高其焊接接头质量成为了研究关注的焦点。

表面强化处理工艺通过机械或者弹丸冲击材料表面, 使材料表面发生剧烈塑性变形, 在表面生成有梯度的强化层并且引入残余压应力, 从而实现晶粒的细化, 表层硬度提高^[3,4]。纯钛焊接接头经表面强化处理后, 试样各区域组织和性能更加均一化^[5], 有望提高纯钛焊接接头的耐腐蚀性能。

许多学者^[6-11]研究了表面强化处理对金属的电化学耐腐蚀性能的影响。李雪莉等^[12]认为, 超声喷丸处理 (USSP) 表面纳米化前后 Fe-20Cr 合金均不能自钝化, 且纳米化后材料耐蚀性能降低。佟建华等^[13]认为, 短时间腐蚀时, 超声喷丸处理对 7075-T651 铝合金搅拌摩擦焊接接头耐腐蚀性能有所改善, 但在长时间腐蚀后, 喷丸

处理对接头的耐腐蚀性能没有改善。吴桐等^[14]研究结果表明, 超声喷丸处理提高了低碳钢表面膜的耐蚀性, 表现为自腐蚀电位提高, 自腐蚀电流密度降低, 膜层电阻增大超过 1 倍, 耐盐水侵蚀能力增强。然而对表面强化处理纯钛的电化学耐腐蚀性能的研究还很缺乏, 其影响还不明确, 同时超声喷丸处理引起的粗糙度和残余应力变化对材料耐腐蚀性能的影响也需进一步研究。

本工作采用超声喷丸 (USSP) 对 TA2 焊接接头进行表面强化处理, 并对焊接接头进行退火处理和表面打磨来改变其残余应力及表面粗糙度, 通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究了不同工艺处理下的焊接接头的电化学腐蚀行为, 分析了残余应力及表面粗糙度对焊接接头耐腐蚀性能的影响, 为优化焊接接头的性能提供了重要的依据。

1 实验

实验材料为 TA2 纯钛焊接接头, 钛板厚度为 4 mm, 其化学成分如表 1 所示。

对工业纯钛板采用对接焊接方式, 通过钨极氩弧焊 TIG 技术完成, 氩气纯度为 99.99%。焊前对试样进行机械清洗以及酸洗, 然后利用丙酮反复擦拭, 去除附着

收稿日期: 2019-10-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51274160)

作者简介: 赵旭, 男, 1985 年生, 博士, 讲师, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82202547, E-mail: lanxing1226@163.com

表 1 实验用 TA2 的化学成分

Fe	Si	C	N	H	O	Ti
≤ 0.30	-	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.015	≤ 0.25	Bal.

于材料表面的杂质。材料干燥后对其进行焊接处理, 焊接工艺参数见表 2。

对 TA2 焊接接头进行双面超声喷丸, 喷丸强度为 0.15 A, 覆盖率为 200%。超声喷丸设备为 DT1480 型数控喷丸机, 弹丸材质 ZG30(铸钢丸), 弹丸直径 0.3 mm, 超音速喷嘴, 喷射角 90°, 距离 150 mm, 速度 60 mm/min。对焊接接头余高进行打磨, USSP 处理后对试样进行了低温退火和表面打磨处理, 通过低温退火来改变试样表面的残余应力, 通过表面打磨来改变表面粗糙度。

低温退火处理: 在 250 °C 下分别保温 0.5 与 1.5 h, 并随炉冷却到室温。表面打磨处理: 分别用 600# 及 1500# 水磨砂纸对 USSP 处理试样表面进行打磨, 以获得相应的粗糙度, 磨去的强化层深度根据标准 HBZ26-1992, 分别打磨掉 1/5 (15 μm) 和 2/5 (30 μm)。

因为处理设备和加工条件等因素的限制, 将工业纯钛焊接接头的各区域逐一区分再进行电化学试验不易实现, 因此本实验主要测试了焊缝区的电化学腐蚀性能, 测试内容主要为开路电位, 极化曲线与交流阻抗^[15]。将试样通过线切割制备成尺寸为 10 mm×10 mm×4 mm 的电化学测试试样, 原始试样预先进行打磨, 除油, 清洗, 烘干。将样品用松香与石蜡混合物密封, 只露出测试面, 并保证测试面面积为 1 cm², 根据压力容器的具体服役环境, 选取 10% 的 HCl 溶液为

电化学腐蚀介质, 测试温度为 80 °C, 在恒温水浴中进行。电化学测试采用三电极体系, 工作电极为纯钛焊接接头试样, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极。测试前各试样在腐蚀介质中浸泡 30 min。交流阻抗的测量频率范围为 10 mHz~100 kHz, 交流激励信号幅值为 10 mV, 动电位极化曲线的测试区间为 -0.3~3 V, 扫描速率为 1.5 mV/s。

采用 OLYMPUS GX51 显微镜对 USSP 工艺处理 TA2 焊接接头试样的横截面进行组织观测并进行分析。采用 JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)对焊接接头各区域进行微观组织观察, 并进行选区电子衍射(SAED)分析。采用 LEXT OLS4000 激光共聚焦扫描显微镜测定表面粗糙度(R_a)。采用 D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪(XRD)对焊接接头表面残余应力分布进行测定。采用 PARSTAT 4000 电化学工作站对焊接接头进行电化学测试。采用 ZSimpWin 软件对电化学交流阻抗数据进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 组织分析

表面强化处理使材料表面的微观组织结构发生变化, USSP 对材料表面的强化主要是由于加工硬化和细晶强化共同影响的结果, 通常会导致纳米层的生成。如图 1 所示, 可以看出, 经 USSP 处理后, 在表面形成了约 75 μm 的强化层, 强化层包括剧烈变形区、过渡区和基体区 3 个区域, 这 3 个区域之间没有明显的界限, 只是一个相对概念。

表 2 焊接工艺参数

Groove morphology	Groove angle/(°)	First current/A	First voltage/V	First welding speed/cm·min ⁻¹	Second current/A	Second voltage/V	Second welding speed/cm·min ⁻¹
"V" type	60	120	10	100	130	12	110

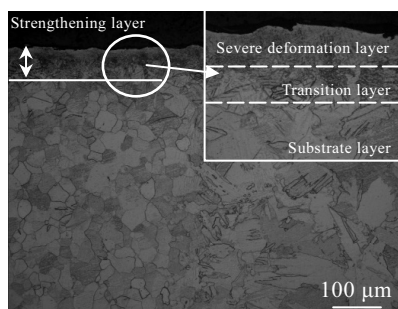


图 1 USSP 工艺处理 TA2 焊接接头试样横截面的金相组织照片
Fig.1 Metallographic microstructure of the cross section of the TA2 welded joint sample after the USSP process

USSP 处理是使用弹丸冲击纯钛试样表层使其发生剧烈塑性变形, 从图 1 可以看出, 表层晶粒明显得到细化, 晶界无法辨识; 在过渡区, 塑性变形程度降低, 晶界也勉强可以辨别出来; 在基体区, 组织形貌可以清楚地辨别。图中有粗大的铸态组织和等轴组织, 粗大的铸态组织为焊缝区, 所以焊缝区腐蚀倾向大。

对 USSP 处理试样进行低温退火, 在 250 °C 温度下分别保温 0.5 与 1.5 h, 并随炉冷却到室温, 其 TEM 照片如图 2 所示。从图 2 可以看出, 原始试样焊缝区为粗大铸态晶粒, 且存在大量位错, 位错密度较高; 经 USSP 处理后, 晶粒细化明显; 对 USSP 处理试样进行低温退火, 随退火时间的延长, 晶粒变化不明显。

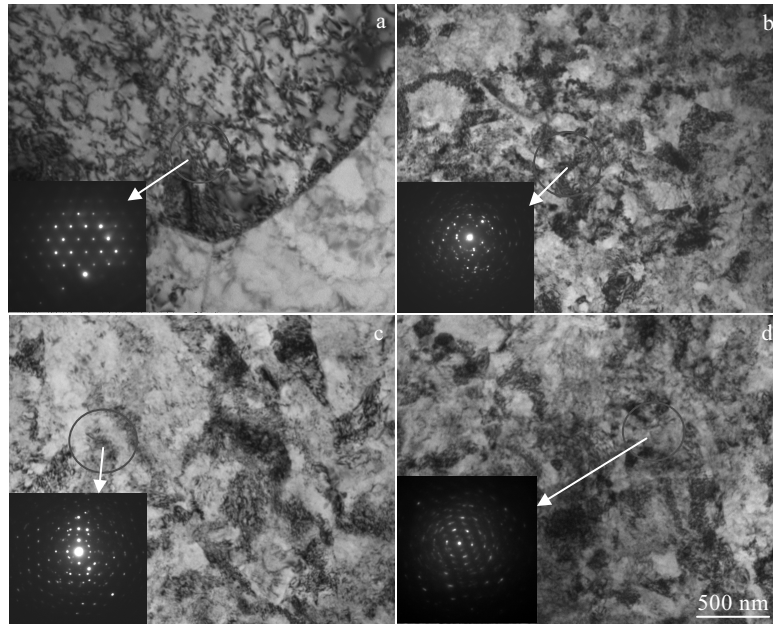


图 2 不同工艺处理 TA2 焊接接头焊缝区表层的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the surfaces of the TA2 welded joints under different processes: (a) untreated; (b) USSP; (c) USSP+0.5 h annealing; (d) USSP+1.5 h annealing

在选取电子衍射区域范围内，SAED 衍射斑点仍有成环现象，表明此区域存在大量随机分布的晶粒，并存在着高密度的位错及位错胞结构。由图 2d 可见，在退火 1.5 h 后，成环效果有减弱趋势，说明该区域晶粒长大，而整体组织更加均匀。表明在 250 °C 温度下进行退火 0.5 和 1.5 h，材料表层微观组织变化并不明显。

2.2 残余应力分析

图 3 为不同退火工艺处理 TA2 纯钛焊接接头表面

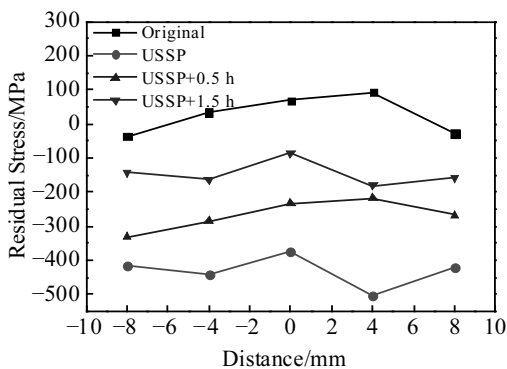


图 3 不同退火工艺处理下工业纯钛焊接接头表层残余应力分布

Fig.3 Residual stress distribution in the surface of commercially pure titanium welded joints under different annealing processes

残余应力分布。可以看出，试样经 USSP 处理引入大的残余压应力，经退火不同时间的 USSP 试样各区域残余压应力均有不同程度的释放，但较原始试样仍保持较大的残余压应力值。

根据统计学中平均值 (\bar{x})，样本方差 (S^2) 值进一步表征各处理工艺下 TA2 焊接接头表层残余应力的均匀程度见表 3。表 3 的统计数据说明了热处理焊接接头试样各区域获得了更加均匀的残余压应力，经 1.5 h 退火的 USSP 焊接接头试样各个区域均匀程度最高。

图 4 为不同打磨工艺处理下材料表面残余应力的分布。统计学数据整理见表 4。从之前的研究^[16]可知，USSP 处理后在材料表面引入残余压应力，使试样各区域的残余应力均匀化。从图 4 和表 4 可以看出，不同工艺打磨处理后各区域的残余应力更加均匀化，且 USSP+600#砂纸打磨后的试样表面残余应力均匀性最优。

2.3 粗糙度测试

图 5 为不同打磨工艺处理下纯钛焊接接头的表面三维形貌。对其求平均值作为最终试样测得的粗糙度，

表 3 不同退火工艺处理下工业纯钛焊接接头表层残余应力
Table 3 Surface residual stress of commercially pure titanium welded joints under different annealing processes

Statistical data	Untreated	USSP	USSP-0.5 h	USSP-1.5 h
\bar{x}	25.88	-431.76	-268.08	-146.3
S^2	3237.13	2101.25	1927.79	1272.17

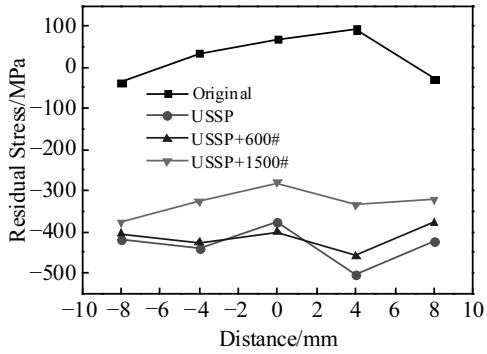


图 4 不同打磨工艺处理下工业纯钛焊接接头表层残余应力分布

Fig.4 Residual stress distribution in the surface of commercially pure titanium welded joints under different grinding processes

表 4 不同打磨工艺处理下工业纯钛焊接接头表层残余应力值
Table 4 Surface residual stress values of commercially pure titanium welded joints under different grinding treatments

Statistical data	Original	USSP	USSP+600#	USSP+1500#
\bar{x}	25.88	-431.76	-412.74	-327.64
S^2	3237.13	2101.25	938.16	1194.13

标示为 R_a 。从之前所做的研究^[16]里可知，原始样 R_a 值为 $0.16 \mu\text{m}$ ；USSP 处理试样 R_a 值达到 $3.05 \mu\text{m}$ ；而本实验经 600#、1500#砂纸进行表面打磨后试样的 R_a 值分别为 1.61 和 $0.38 \mu\text{m}$ 。如图 5 所示，可以看出，喷丸后粗糙度明显增大，经表面打磨，粗糙度较喷丸处理试样均有不同程度的降低。

2.4 动电位极化曲线

图 6 为在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 10% HCl 溶液中，USSP 处理 TA2 焊接接头焊缝区试样经过不同退火时长处理的极化曲线。从图 6 可以看出，原始样的阳极极化程度较弱，曲线钝化区不稳定，阳极极化程度不大；USSP 处理下试样的自然腐蚀电位相对原始试样向正电位方向移动，材料的阳极反应也相对难发生。从自然腐蚀电位开始，进入阳极极化阶段。从图 6 可以看出，经 USSP 处理试样钝化行为不明显。当电极电位增至 1.4 V/SCE 时，继续增加电极电位，腐蚀电流密度也开始缓慢增大，即表明钝化膜被高电位击破，开始产生点蚀。USSP 处理试样经退火处理后，试样钝化行为明显，且 USSP+0.5 h 退火处理焊接接头试样表现出更大的钝化区间。当电极电位增加到 0.4 V/SCE 时，继续增加其电极电位，电流密度几乎保持不变，直到电位增至 2.1 V/SCE 时，腐蚀电流密度值开始缓慢增大，说明该电极电位打破了之前的维钝状态，钝化膜被击破，点蚀产生。

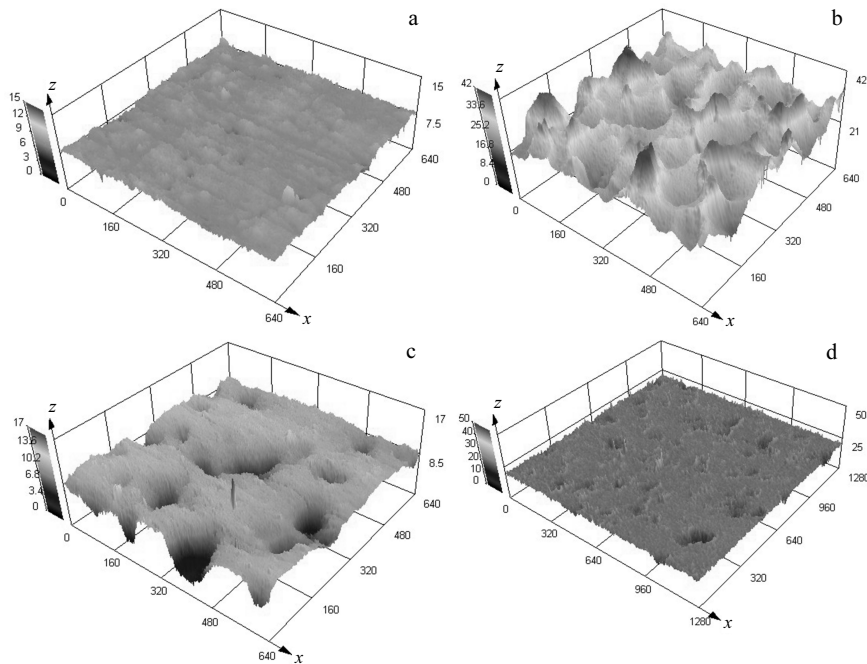


图 5 不同打磨工艺处理下纯钛焊接接头表面三维形貌

Fig.5 3D images of the CP-Ti welded joint under different grinding processes: (a) original, (b) USSP, (c) USSP+600#, and (d) USSP+1500#

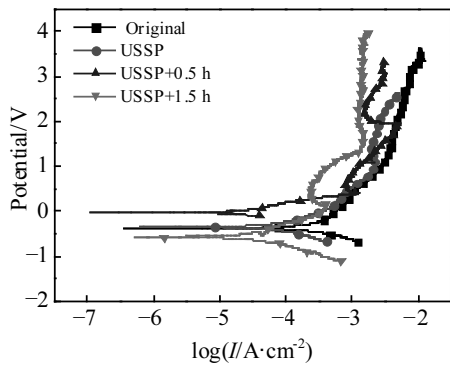


图 6 USSP 处理和 USSP+退火 TA2 焊接接头试样在 80 °C 的 10%HCl 溶液中的电化学极化曲线

Fig.6 Electrochemical polarization curves of USSP treated and USSP+annealing TA2 welded joint specimens in 10% HCl solution at 80 °C

通过极化曲线外推法计算得到的自然腐蚀电位及电流密度、极化电阻和维钝电流密度见表 5。根据对金属腐蚀动力学的评价参数，腐蚀电流密度的大小代表试样腐蚀速度的大小。

经 USSP 处理和去粗糙度打磨 TA2 焊接接头试样在 80 °C 的 10% HCl 溶液中的 Tafel 极化曲线见图 7。USSP+1500#砂纸处理焊接接头试样钝化行为更加明显，当电极电位增至 0.5 V/SCE 时，开始进入钝化区，继续增加其电极电位，电流密度几乎保持不变，直到电位增至 2.3 V/SCE 时，腐蚀电流密度值又开始缓慢增大，点蚀发生。可以看出，经表面打磨后，较喷丸试样自腐蚀电位降低，自腐蚀电流密度和维钝电流密度均有所增加，且钝化行为明显，说明阴极反应过程的扩散控制腐蚀速率较为明显。通过极化曲线外推法计算得到的自然腐蚀电位及电流密度、极化电阻和维钝电流密度见表 6。

金属钝化是一种重要的表面改性，钝化不是金属自身热力学性质的改变，而是由于金属表面的阳极过程受到了很大的阻碍，是动力学行为。根据表 5 和表 6 可以看到，与原始试样相比，各工艺处理试样的自

表 5 USSP 处理和 USSP+退火 TA2 焊接接头试样电化学腐蚀参数
Table 5 Electrochemical corrosion parameters of USSP treated and USSP+annealing TA2 welded joint specimens

Sample	E/mV	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$R_p/k\Omega$	$I_{pass}/mA \cdot cm^{-2}$
Original	-406.55	304.51	0.67	3.77
USSP	-339.98	73.55	1.83	1.99
USSP+0.5 h	47.0	15.48	18.67	1.17
USSP+1.5 h	-558.0	21.88	16.65	0.40

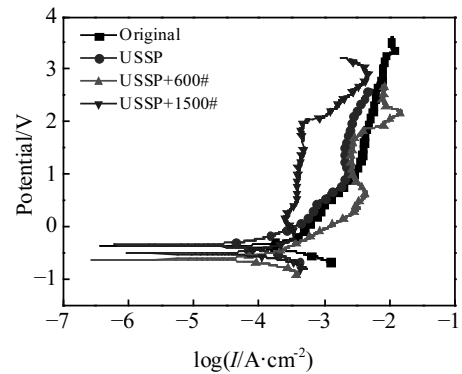


图 7 USSP 处理和 USSP+去粗糙度打磨 TA2 焊接接头试样在 80 °C 的 10%HCl 溶液中的电化学极化曲线

Fig.7 Electrochemical polarization curves of USSP treated and USSP+decrease roughness grinding TA2 welded joint specimens in 10% HCl solution at 80 °C

表 6 USSP 处理和 USSP+去粗糙度打磨 TA2 焊接接头试样电化学腐蚀参数

Table 6 Electrochemical corrosion parameters of USSP treated and decrease roughness grinding TA2 welded joint samples

Sample	E/mV	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$R_p/k\Omega$	$I_{pass}/mA \cdot cm^{-2}$
Original	-406.45	304.51	0.67	3.77
USSP	-339.98	73.55	1.83	1.99
USSP +600#	-628.47	83.04	1.56	2.58
USSP +1500#	-291.13	75.91	1.66	0.37

腐蚀电流密度更小、极化电阻更大，同时获得的维钝电流密度也更小，且 USSP、USSP+0.5 h 退火处理及 USSP+1500#表面打磨处理试样表现的较为明显。焊缝区的自然腐蚀电位发生正向移动，极化电阻也有不同程度的增加，阻碍了阳极反应过程，提高了材料的耐腐蚀性。原始试样的自腐蚀电流密度达 $304.51 \mu A/cm^2$ ，有较大的均匀腐蚀速率，经 USSP 并退火 1.5 h 后降低至 $21.88 \mu A/cm^2$ ，提高了材料的耐均匀腐蚀性；而维钝电流密度由原始焊接接头试样的 $3.77 mA/cm^2$ 降低至 $0.40 mA/cm^2$ 。经 1500#砂纸打磨后，维钝电流密度为 $0.37 mA/cm^2$ ，提高了材料的耐点蚀性能。这表明粗糙度的降低和退火都可以提高材料的耐腐蚀性能。

2.5 电化学阻抗谱

图 8 为 USSP 处理和 USSP+退火 TA2 焊接接头试样在 80 °C 的 10%HCl 溶液中的交流阻抗谱。从图中可以看到，各试样的容抗弧圆心偏离实轴，表明腐蚀测试过程中存在一定的弥散效应。高频区容抗弧半径越大，材料表面防护能力越强。从图 8 可以看出，USSP 处理的试样容抗弧半径大于原始试样容抗弧半径，退

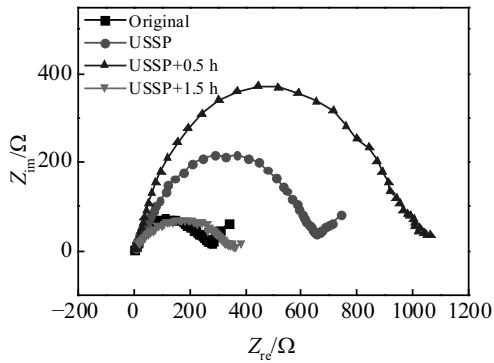


图 8 USSP 处理和 USSP+退火 TA2 焊接接头试样在 80 °C 的 10% HCl 溶液中的交流阻抗谱

Fig.8 Electrochemical impedance spectroscopies of TA2 welded joint specimens treated by USSP and USSP+annealing in 10% HCl solution at 80 °C

火后试样容抗弧半径先增加后减小，经 USSP 处理并退火 0.5 h 后试样的容抗弧半径最大，其膜层的阻抗作用强，能够较好地保护材料基体。从极化曲线上也可以看出，0.5 h 退火试样的自腐蚀电流密度最小，均匀腐蚀速率最低。

图 9 是对电化学腐蚀阻抗谱采用 ZSimDemo 软件进行拟合的等效电路图。其中原始试样和 USSP 试样的等效电路图如 9a 所示，退火试样的等效电路图如 9b 所示。从图中可以看出，退火前后试样存在着不同的电化学反应机制。退火后的交流阻抗谱均只有一个时间常数，说明电化学控制着焊接接头的腐蚀。原始试样和 USSP 试样均为一个包含了 Warburg 阻抗扩散特征的时间常数，表明在此电化学体系中，电化学极化存在的同时也存在着浓差极化，即电极反应速率同时受电子传递过程和扩散过程 2 个因素的混合控制，在阻抗谱曲线图中与 X 轴成 45° 的直线表示 Warburg 阻

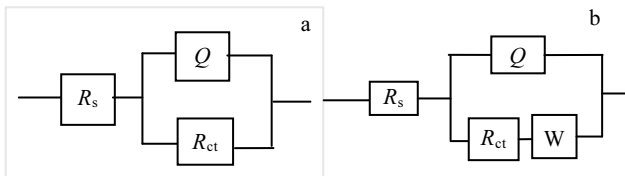


图 9 不同工艺处理试样在 80 °C 的 10% HCl 溶液中的等效电路图

Fig.9 Equivalent circuit diagram of different process treated samples in 10% HCl solution at 80 °C: (a) original and USSP; (b) USSP+annealing

抗的扩散控制阶段。原始试样和 USSP 试样表面有显著的不均匀性，因而液相的传质同样为电化学反应的控制步骤。退火处理后试样表面残余应力和位错密度均降低，组织应力分布也更加均匀，液相的传质对电化学反应的影响很小，主要受电荷传递过程的影响，没有浓差极化现象出现，故腐蚀行为只有电化学控制。

用图 9a 所示的等效电路 $R(QR)$ 对不同时长退火处理的 TA2 焊接接头在 80 °C 的 10% HCl 溶液中的交流阻抗谱进行拟合，可得到如表 7 所示的各电路元件参数。由表 7 可以看出，经 USSP 处理试样的钝化膜电阻较原始试样有显著增加，说明表面膜的钝化保护行为有明显的改善。而常相位角元件的 n 值降低，说明其更偏离理想电容。这是由于 USSP 处理在提高焊接接头不同区域整体均匀性的同时，也使表面粗糙度有所增加，增大了局部的面缺陷。退火 0.5 h 处理后，表面残余应力降低，均匀性增加，溶液电阻和钝化膜电阻均有明显增大， n 值增大，钝化膜致密度增加，说明耐均匀腐蚀性能和耐点蚀性能增强。而试样在经过退火 1.5 h 处理后， n 值减小，弥散效应增强，钝化膜电阻降低，耐均匀腐蚀性能降低。

图 10 是 TA2 焊接接头不同粗糙度打磨处理试样在 80 °C 10% HCl 溶液中的电化学阻抗谱。从图中可以看出，这 2 个试样都是存在浓差极化的电化学体系，法拉第阻抗分为 2 部分，电荷传递电阻 R_s 和浓差极化 Warburg 阻抗 Z_w ，进行拟合可得出导纳 Y_0 值，其 Z_w 与导纳成反比。其等效电路中每个元件的拟合结果参数值如表 8 所示。

由表 8 中可以看出，与 USSP 试样相比，材料表面经去粗糙度打磨处理后，在 600# 砂纸打磨至强化层的 1/5 时，试样的电荷转移电阻增加，钝化膜的阻抗能力增强，说明改善表面粗糙度能够有效地增加表面膜的钝化能力。继续用 1500# 砂纸打磨至强化层的 2/5 时，电荷转移电阻有所下降，而 Y_0 降低，说明由扩散引起的电阻显著增加发展为主要因素。因此，表明粗糙度的降低均在不同程度上提高了试样的耐腐蚀性能。

综合以上结果，在 80 °C 10% HCl 溶液中，TA2 纯

表 7 USSP 处理和 USSP+退火 TA2 焊接接头焊缝区等效电路参数
Table 7 Equivalent circuit parameters of USSP treated and USSP+annealing TA2 welded joint weld zone

Sample	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q / \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	n	$R_{ct} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Y_0 / \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$
Original	2.599	6.41	0.6547	260.9	3.857
USSP	2.975	2.38	0.5492	675.2	2.807
USSP+0.5 h	5.77	2.31	0.748	1093	/
USSP+1.5 h	5.36	7.63	0.473	357.6	/

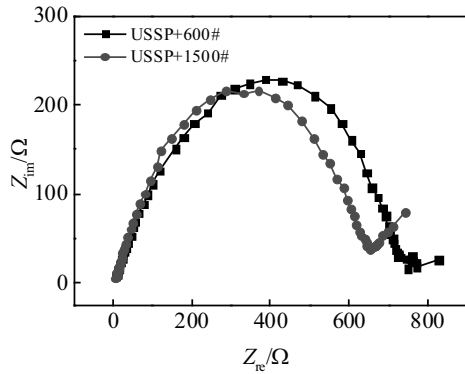


图 10 不同粗糙度打磨处理试样在 80 °C 的 10% HCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopies of samples with different roughness grinding treatment in 10% HCl solution at 80 °C

表 8 不同粗糙度打磨处理焊接接头焊缝区等效电路参数
Table 8 Equivalent circuit parameters of weld zone of different joints with different roughness grinding treatment

Sample	$R_s/$ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \times 10^{-5}$	$Q/$ $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	n	$R_{ct}/$ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \times 10^{-2}$	$Y_0/$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
USSP+600#	3.293	2.393	0.6444	765.0	3.437
USSP+1500#	3.658	1.566	0.6940	666.0	1.750

钛焊接接头材料的整体腐蚀较为严重，经 USSP 处理后，在试样表层晶粒细化的同时，组织也变得更加均匀，残余压应力的引入也使得表面钝化膜更加均匀致密，因而提高了材料的耐均匀腐蚀性和耐点蚀性能，这是有利于提高耐蚀性的因素。另一方面，USSP 在增大表面粗糙度及表面加工硬化的同时，引入了表面缺陷，增加了表面活性与应力集中效应，破坏了表面的均一性，从而使得试样的耐腐蚀性能降低，这是不利于耐蚀性的因素。2 种因素相互作用，USSP 处理对 TA2 焊接接头腐蚀性能的改善效果不显著。

对 USSP 试样进行退火处理后，焊接接头表面残余应力降低，一定程度上降低了表面缺陷，因而退火 0.5 h 时，试样反应活性降低，阳极反应变弱，自然腐蚀电位升高，维钝电流密度降低，试样的耐均匀腐蚀性能提高，同时试样表面缺陷降低更容易形成较致密的钝化膜，使试样的耐点蚀性能提升；退火 1.5 h 时，试样表面的残余应力降低过多，表面稳定性降低，阳极反应增强，自然腐蚀电位降低，且自腐蚀电流密度较 0.5 h 退火增加，故耐点蚀性能有一定的降低。说明退火能够降低试样的表面缺陷，增加钝化膜的致密性，提高试样的耐

均匀腐蚀性能，但残余应力的存在有利于试样的耐点蚀性能，因而需要保留足够的残余应力。

对 USSP 试样表面进行去粗糙度打磨，USSP+600# 砂纸打磨至强化层的 1/5 时，尽管由于表面的残余应力降低，试样表面均匀性及钝化膜致密性下降，试样耐均匀腐蚀性能降低，但是由于粗糙度及表面缺陷的降低，试样表面活性降低，钝化膜的有效性提高，其耐点蚀性能得到了提升。USSP+1500# 砂纸打磨至强化层的 2/5 时，粗糙度降低，表面活性降低，耐点蚀性能提高，因而存在较正的自然腐蚀电位，且存在最小的维钝电流密度，故耐均匀腐蚀性能最优。这表明表面粗糙度的降低能够通过降低表面活性来提高钝化膜的整体保护性从而提高试样的耐均匀腐蚀性能。

2.6 腐蚀形貌扫描分析

图 11 为不同工艺处理 TA2 焊接接头的电化学腐蚀微观表面形貌。可以从图中看出，原始样腐蚀严重，表面上点蚀形貌明显，且点蚀较为严重，出现了大量的腐蚀坑，腐蚀坑深度较大，并连在一起成为大面积的腐蚀区域。经 USSP 处理后，材料表面形成了明显的沟槽状腐蚀形貌，除沟槽外，周围腐蚀均匀性明显得到提升。USSP 处理后，由于表面残余应力的增大，焊接接头试样在腐蚀环境中形成了沟槽腐蚀，促进了局部蚀坑的发展^[7]。对 USSP 处理试样进行表面去粗糙度打磨，如图 11c, 11d, 可以看到，随着粗糙度的降低，试样表面的腐蚀更加均匀，腐蚀深度均较浅。经 600# 砂纸打磨后的试样表面腐蚀均匀性较差，局部腐蚀深度较深；经 1500# 砂纸打磨后，腐蚀均匀性明显提升。可知对试样表面打磨后，随着粗糙度的降低，材料的表面缺陷减少，降低了点蚀发生的活性，提高了试样的耐点蚀性能。对 USSP 处理试样进行不同时长的退火处理，如图 11e, 11f. 从图中可以看到，退火 0.5 h 试样表面腐蚀深度浅，且腐蚀较为均匀，而退火 1.5 h 后试样表面局部区域腐蚀深度较深，腐蚀均匀性较差。可知保留足够的残余应力有利于提高试样的耐均匀腐蚀性能。

根据上述结果可知，试样经过表面强化后，引入残余压应力的同时增大了试样表面的粗糙度，在提高了耐腐蚀性能的同时，试样表面的弥散效应也在增强。从现有结果可以看出，粗糙度以及试样表面残余压应力都对材料的耐腐蚀性能有很大的影响。此外，影响工业纯钛的耐腐蚀性能的因素不仅有粗糙度和残余应力，还包括晶粒结构或状态等因素。何晓梅等^[18]发现，对 USSP 试样进行低于 350 °C 退火时，衍射峰的宽度均随退火温度的升高而减小，说明在退火过程中存在着晶粒尺寸增加或微观应变的释放，它们都会影响材料的耐腐蚀性能。李瑛等^[19]人也总结了表面纳米化对金属材料电化

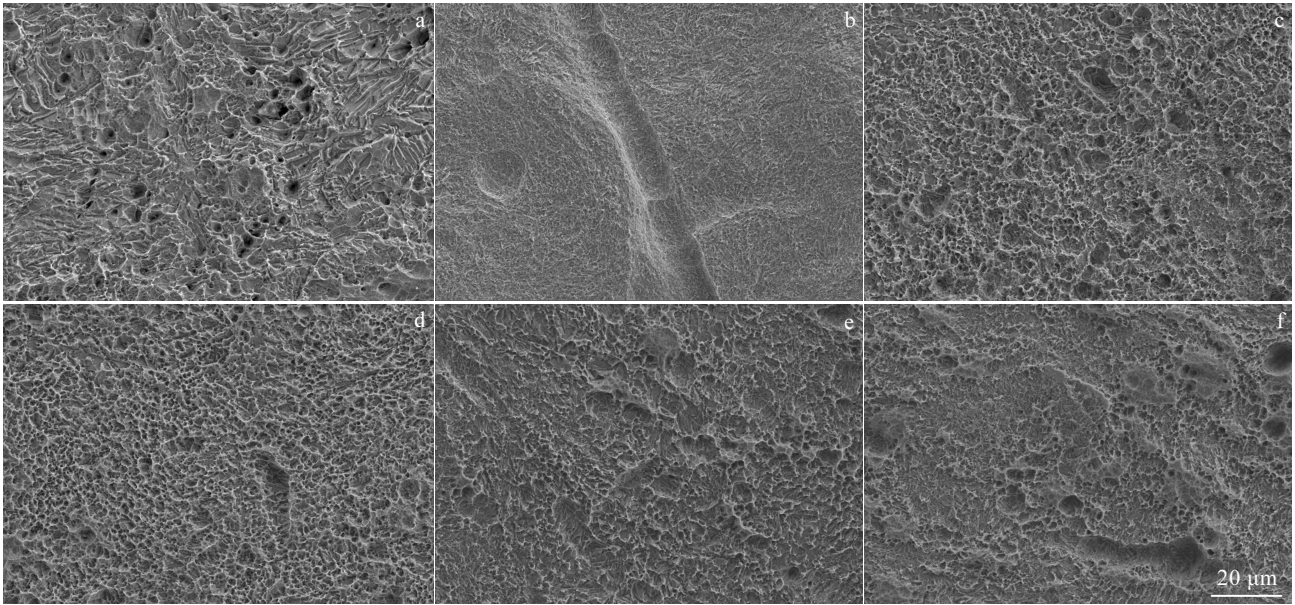


图 11 不同工艺处理 TA2 焊接接头的电化学腐蚀微观表面形貌

Fig.11 Microcosmic surface morphologies of electrochemical corrosion of TA2 welded joints under different processes: (a) original, (b) USSP, (c) USSP+600#, (d) USSP+1500#, (e) USSP+0.5 h, and (f) USSP+1.5 h

学腐蚀的影响, 提出纳米化在促进晶粒细化的同时, 还会对材料的结构、成分及状态造成一定的影响, 每一个因素的变化都会影响材料的电化学腐蚀性能。本工作的研究发现, 粗糙度和残余应力的改变均在一定程度上改善了 TA2 焊接接头的耐腐蚀性能。

3 结 论

1) 采用 USSP 处理 TA2 纯钛焊接接头, 在试样表面形成了厚度为 75 μm 的呈梯度分布的强化层组织, 焊接接头表面实现晶粒细化且组织更加均匀。

2) USSP+退火处理后, 试样腐蚀行为主要由电化学反应控制, 未处理试样及仅喷丸试样腐蚀行为受混合方式控制。在退火 0.5 h 时, 其极化曲线存在较正的自然腐蚀电位, 表现为整体性腐蚀, 且腐蚀形貌很均匀, 耐腐蚀性能最优。

3) USSP+表面打磨处理后, 随打磨深度的增加, 电化学耐腐蚀性能先降低后增加, 打磨至强化层的 2/5 时, 即用 1500# 砂纸打磨试样表面, 其极化曲线呈现的钝化区间更大且更加稳定, 且腐蚀形貌较均匀, 没有明显的腐蚀坑, 耐腐蚀性能有显著提高。

参考文献 References

[1] Song Qiliang(宋其亮). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接技术)[J], 1992, 12(5): 33

[2] Jin Zhiyi(金志一). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 1994(4): 31

[3] Gao Yukui(高玉魁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1536

[4] He Xiaomei(何晓梅), Wang Yaomian(王耀勉), Zhang Conghui(张聪惠) *et al. Transactions of the China Welding Society* (焊接学报)[J], 2016, 37(6): 40

[5] Zhang Conghui(张聪惠), Xie Gang(解刚), Wang Yaomian(王耀勉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2682

[6] Liu Bo(刘波). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017

[7] Zhang Conghui(张聪惠), Wang Jing(王婧), Song Wei(宋薇) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(9): 1564

[8] Liu Junxiu(刘俊秀). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017

[9] Shao Wei(邵伟). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016

[10] Huang Chuanhui(黄传辉), Wang Qingliang(王庆良), Shi Xingling(史兴岭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1161

[11] Akita M, Uematsu Y, Kakiuchi T *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2015, 640: 33

[12] Li Xueli(李雪莉), Li Ying(李瑛), Wang Fuhui(王福会) *et al.*

- Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002(6): 7, 15
- [13] Tong Jianhua(佟建华), He Miao(何 淼), Dong Chunlin(董春林) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2009, 21: 69
- [14] Wu Tong(吴 桐), Zhang Liuyan(张留艳), Jiang Junjie(蒋俊杰) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(3): 191
- [15] Wang Fengping(王凤平), Jing Hemin(敬和民), Xin Chunmei(辛春梅) *et al. Corrosion Electrochemistry*(腐蚀电化学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017
- [16] Zhang Conghui(张聪惠), Rong Hua(荣 花), Song Guodong(宋国栋) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(10): 1282
- [17] Luo Sheji(雒设计), Zhang Hui(张 辉), Han Lihong(韩礼红) *et al. Mechanical Engineering Materials*(机械工程材料)[J], 2018, 42(12): 68
- [18] He Xiaomei(何晓梅), Zhang Conghui(张聪惠), Yang Zhanlin(杨占林) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2013, 38(4): 69
- [19] Li Ying(李 瑛), Wang Fuhui(王福会). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2003(1): 6, 12

Effect of Surface Strengthening Treatment on Electrochemical Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium Welded Joints

Zhao Xu¹, Liang Danying¹, Zhang Conghui^{1,2}, Rong Hua¹, Li Nannan¹

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: In order to improve the performance of the welded joint and prolong its service life, the commercially pure titanium TA2 welded joint was strengthened by ultrasonic shot peening (USSP) with a shot peening strength of 0.15 A. The microstructure and corrosion morphology of TA2 welded joints were observed by OM, SEM and TEM. The residual stress values and surface roughness of different treated samples were measured. The surface of the samples after USSP was heat treated and ground. The electrochemical corrosion resistance of the welded joint weld zone with different surface residual stress and surface roughness in 80 °C 10% HCl solution was studied. The results show that the corrosion resistance of the USSP intensive treated pure titanium welded joints has been improved. After annealing, the corrosion resistance first increases and then decreases with the increase of annealing time. When annealing for 0.5 h, the natural corrosion potential is the highest, the current density is the lowest, and the corrosion resistance is optimal. After surface grinding, the corrosion rate is mainly controlled by the diffusion step, resulting in concentration polarization. As the depth of polishing strengthening layer increases, the diffusion rate increases, and the corrosion resistance has been improved. When polished to 2/5 of the strengthening layer, the corrosion resistance has been improved significantly.

Key words: ultrasonic shot peening; commercially pure titanium; electrochemical corrosion; roughness; residual stress

Corresponding author: Zhang Conghui, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202547, E-mail: jiandazhang2010@hotmail.com