

文章编号 1672-6634(2024)06-0062-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024030014

浸泡温度和时间对海洋结构钛合金耐腐蚀性能的影响

宋 博¹, 安明宇¹, 倪俊杰¹, 刘金刚², 程思尧³, 李依萍¹, 李梦如¹,
李建勋¹, 郭博后¹, 刘 威¹

(1. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059; 2. 鑫鹏源(聊城)智能科技有限公司, 山东 聊城 252059;
3. 广东电网有限责任公司湛江赤坎供电局, 广东 湛江 524255)

摘 要 为了掌握海洋领域用结构钛合金在服役过程中的腐蚀机制和耐腐蚀性能, 研究了浸泡温度和腐蚀时间对近 β 钛合金 Ti-5321 腐蚀性能的影响。结果发现, 钛合金的微观组织类型对其腐蚀行为存在显著的影响, 相比于片层组织, 具有等轴 β 晶粒组织的合金具有更加优异的耐腐蚀性能。随着温度的上升, 合金腐蚀电流密度逐渐下降, 当温度在 40~60 °C 之间时, 腐蚀电流密度几乎不变。这是因为当达到一定温度时, 合金表面会快速形成氧化物薄膜, 导致腐蚀速率下降。当合金所处温度不变时, 随着服役时间的延长, 腐蚀电流密度减小, 其原因是由于钛合金表面形成了致密的 TiO_2 薄膜, 起到了降低合金腐蚀速率的作用。

关键词 海洋用结构钛合金; 微观组织; 温度; 时间; 耐腐蚀性能

中图分类号 TG172.5

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Effect of Immersing Temperature and Duration on Corrosion Resistance of Ti Alloy in Marine Field

SONG Bo¹, AN Mingyu¹, NI Junjie¹, LIU Jingang², CHENG Siyao³,
LI Yiping¹, LI Mengru¹, LI Jianxun¹, GUO Bohou¹, LIU Wei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. Xinpengyuan (Liaocheng) Intelligent Technology Co., Ltd., Liaocheng 252059, China; 3. Zhanjiang Chikan Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Zhanjiang 524255, China)

Abstract In order to master the corrosion mechanisms and corrosion resistance of near β titanium alloy Ti-5321 used in marine field, the effects of corrosion temperature and time on corrosion performance were investigated. It was found that the microstructures of alloy have a significant impact on its corrosion behavior. Compared with lamellar structure, the equiaxed β grains microstructure had better corrosion resistance. With the temperature increasing, the corrosion current density of the alloy gradually decreased. When immersed at 40~60 °C, the corrosion current density remained stable. This was due to the formation of oxide film at the surface, leading to decreased corrosion rate. When the temperature was un-

收稿日期: 2024-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174346); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2022QE115); 聊城市重点研发计划政策引导类项目(2022YDSF85); 聊城大学大学生创新创业训练计划项目(CXCXY2023029)资助

通信作者: 宋博, 男, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 高性能钛合金材料, E-mail: songbo@luc.edu.cn.

changed, the corrosion current density decreased with the immersing time prolonging. This was also due to the formation of a dense TiO_2 film on the surface, which played a role in reducing corrosion rate of the alloy.

Key words structural titanium alloy in marine field; microstructures; temperature; time; corrosion resistance

0 引言

钛合金最初应用于航空航天领域,经过几十年的研究,钛及钛合金作为结构材料在腐蚀环境中逐渐得到了广泛应用。近年来国家鼓励科研机构和企业加大研发投入,推动耐腐蚀钛合金的技术创新,并给予了一定的政策支持,并引进先进技术和设备,提高了我国钛合金产业的国际竞争力。

钛合金腐蚀形式可分为均匀腐蚀和局部腐蚀。在钛及钛合金的腐蚀过程中,环境因素、材料成分和表面状态等多个因素相互交织,共同影响着腐蚀进程。不同腐蚀介质包括离子种类和浓度、温度和压力等环境因素,都可能对钛及钛合金的腐蚀行为产生显著影响^[1]。材料的合金成分和晶体结构以及表面处理等也会在一定程度上改变钛及钛合金的腐蚀性能。钛合金抗腐蚀的本质是由于钛是一种热力学不稳定的元素,钛及钛合金在空气或水中极易形成一种连续、致密同时又非常薄的表面氧化膜,且随反应的进行而不断增厚。氧化膜覆盖在钛合金的表面可以保护内部物质,从而产生抗腐蚀的现象^[2]。目前国内外将钛合金的腐蚀行为研究及耐腐蚀性能提升作为高性能钛合金材料领域的研究重点之一。

钛及钛合金具有十分优异的耐腐蚀性能,但是复杂的服役环境对钛合金材料的耐腐蚀性能提出了更加苛刻的要求,目前钛合金研究者为了进一步提高钛合金耐腐蚀性,以及探究钛合金腐蚀机理进行了大量研究。当作为结构材料应用于海洋领域时,不仅要求钛合金具有非常优异的机械性能,而且需要具有十分优异的耐腐蚀性能。在服役过程中,钛合金需要与其它金属材料通过焊接或其它方式连接,由于不同金属材料在腐蚀介质中具有不同的电位,会造成钛合金与连接材料之间形成原电池,产生电位差与电流,使材料发生腐蚀^[3,4]。钛合金与不同金属之间的腐蚀机理已经成为海洋先进钛合金领域的研究热点,王海杰等^[5]对比分析了 TC4、TC18 和 TC21 合金在模拟海洋环境中的腐蚀行为,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,由于三种合金成分存在显著差异,合金点蚀敏感性和应力腐蚀敏感性顺序为 $\text{TC4} > \text{TC18} > \text{TC21}$ 。研究表明,合金成分是影响腐蚀速率的主要因素之一,结构钛合金中一般含有 Mo 元素,这是因为 Mo 元素有助于稳定 β 相,促进 β 相形成,而在 $\alpha + \beta$ 型钛合金中 β 相具有较高的塑性和韧性,能够有效阻止裂纹扩展,改善合金的抗应力腐蚀性能^[6,7]。除合金成分的影响外,腐蚀动力学条件对合金的腐蚀行为及耐腐蚀性能也有非常显著的影响。刘向宏等^[8]对 500 °C 和 470 MPa 热盐应力条件下对 TA15 合金的腐蚀行为进行研究,发现在 α 相界面不仅会引发复杂的化学反应,生成腐蚀产物,而且氧化层厚度逐渐增大,严重损耗合金的服役寿命。Ciszak 等^[9,10]对比分析了 TC4 和 β -21S 两种钛合金在 560 °C 下 NaCl 沉积过程中的腐蚀过程,发现高温下的盐沉积会加剧钛合金腐蚀,高温下 NaCl 分解生成氯气,氯气不仅会在合金表面与之反应生成腐蚀层,而且会渗入到合金基体中继续反应,导致合金内部发生腐蚀。对于金属材料而言,不同组织状态下,其腐蚀行为与耐腐蚀性能明显不同^[11-13]。白洁等^[14]将 TA2 合金在不同温度热处理后得到不同类型的微观组织,发现在晶界处原子的扩散系数明显高于其在晶粒内部的扩散系数,即晶界能够提升原子扩散能力,促使钛合金钝化膜的快速形成,有利于改善钛合金耐腐蚀性。孟亚阁等^[15]研究了不同组织状态下 TB5 钛合金的腐蚀行为,发现合金晶粒尺寸越小,耐腐蚀性能越好。当合金在时效阶段析出 α 相,随着 α 相含量上升,耐腐蚀性能逐渐改善。薛希豪等^[16]对比了具有双态组织和网篮组织的 TC18 钛合金的应力腐蚀行为,发现网篮组织的抗应力腐蚀性能明显优于双态组织。钛合金的腐蚀环境也对服役寿命及耐腐蚀性能影响显著。李文桔等^[17]发现常压下温度在 5~35 °C 之间时,随着温度上升, Ti80 钛合金的应力腐蚀开裂敏感性持续下降,应力腐蚀倾向减弱,耐腐蚀性能逐渐上升。

除合金成分、组织状态、动力学条件及腐蚀温度等因素外,钛合金的应变速率和变形温度等条件对合金

内应力影响较大,尤其在拉应力作用下,材料更容易发生腐蚀,腐蚀速率更高,材料在应力作用下发生的腐蚀破裂,称为应力腐蚀^[2]。一般金属受拉应力时,表面氧化膜容易产生微裂纹,发生孔蚀或缝隙腐蚀,而微裂纹会在拉应力作用下向纵深发展,无法形成完整致密的氧化物保护膜,导致腐蚀沿与拉应力垂直的方向发展,形成裂缝,最终导致合金破坏。新型近 β 钛合金 Ti-5321(Ti-5Al-3Mo-3V-2Cr-2Zr-1Nb-1Fe)具有优良的机械性能,其力学性能与其它合金相比具有非常明显的优势^[18-20]。当用作海洋结构材料时,其强度和塑性完全满足需求。对于钛合金而言,力学性能与腐蚀性能一直是相互抑制的关系,力学性能提升必然会导致腐蚀性能的下降。Ti-5321 合金中的铝和钼能够细化合金晶粒,改善合金的组织结构,与钛形成稳定的化合物,表现出优良的耐腐蚀性。但是在能够破坏钝化膜的强还原性酸、强氧化剂等介质中或者氧不足的条件下,合金表面无法保持稳定的钝化膜,会加速腐蚀过程。本文研究了不同浸泡温度及时间对亚稳 β 钛合金 Ti-5321 耐腐蚀性能的影响,为海洋结构领域用钛合金的加工制造和性能改善提供指导。

1 实验部分

1.1 样品处理

实验材料由西北有色金属材料研究院提供,合金铸锭成分为 Ti-5Al-3Mo-3V-2Cr-2Zr-1Nb-1Fe,在真空悬浮熔炼炉中熔炼后得到,再经开坯锻造,通过 830 °C 热轧获得直径 20 mm 的棒状材料^[20]。Ti-5321 合金的相变点温度为(860±5) °C,Mo 的质量分数为 6.06%。为了研究不同类型组织对合金耐腐蚀性能的影响,将 Ti-5321 合金在 900 °C 固溶 0.5 h 后以不同方式冷却至室温,当冷却方式为淬火时可以得到等轴 β 晶粒组织,而炉冷可以得到片层组织。不同组织表现出不同的机械性能,前期研究结果表明淬火态合金的强度较高,而炉冷态合金的塑性较好^[21]。本文对具有代表性的两类合金组织进行分析,研究两种组织在不同腐蚀条件下的腐蚀行为及耐腐蚀性能。

将具有不同组织类型的合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡,研究不同腐蚀条件下合金的腐蚀行为及耐腐蚀性能,腐蚀条件包括腐蚀温度和时间,腐蚀温度分为 20、30、40、50、60、70 和 80 °C,腐蚀时间为 2 h 和 150 h。循环伏安曲线由电化学工作站测得,同一种条件下测试三次以保证结果可靠,以 Ti-5321 合金样品为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极构成三电极体系,电解质溶液为不同温度质量分数为 3.5% NaCl 溶液,循环伏安扫描速率为 1 mV/s,扫描范围为-0.8~0.3 V。

1.2 样品表征

采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对合金组织及腐蚀后的表面形貌进行观察,采用 X 射线粉末衍射技术(XRD)分析合金相组成,并采用电子探针显微分析技术(EPMA)表征 α 和 β 相的成分差异。 α 和 β 相晶格之间的取向关系通过 SEM 背散射衍射方法(SEM-EBSD)分析。

2 结果与讨论

Ti-5321 合金在 β 相区固溶淬火后得到等轴 β 晶粒组织,如图 1(a)所示, β 晶粒的平均直径约为 180 μm ,通过 TEM 观察,可以看到晶粒内部存在较多的位错缠结[图 1(b)]。除 β 相基体的衍射斑点外,在选取电子衍射花样中还可以发现一些亚稳相的衍射斑点, O' 相的衍射斑点位于 $1/2\{211\}_{\beta}$ 处,处于 $1/3\{211\}_{\beta}$ 处的模糊斑点以及沿 $\{211\}_{\beta}$ 方向的条纹由 ω 胚胎产生。 O' 相的形成是通过 $\{110\}_{\beta}[\bar{1}10]_{\beta}$ 的 shuffle 过程^[22],具有正交晶体结构,与 β 相基体的存在一定取向联系, $[113]_{\beta}(1\bar{1}10)_{\beta} // [\bar{1}01]_{O'}(1\bar{1}11)_{O'}$,晶格参数与 β 基体也遵循 $a_{O'}=a_{\beta}$, $b_{O'}=1.414 a_{\beta}$ 和 $c_{O'}=1.414 a_{\beta}$ 的关系。由此可以证实,合金经 β 相区固溶淬火形成等轴 β 晶粒组织,晶粒内部存在亚稳相 O' 和 ω 胚胎。当合金在 β 相区固溶后炉冷,由于冷却速度较慢, α 相有充分的时间析出,最终形成片层组织,如图 1(c)所示。可以看出 α 相的析出存在多种方式,在晶界处存在连续晶界 α 和不连续晶界 α 相,在连续晶界 α 相附近产生多个取向相同的 α 板条,共同组成 α 丛束。晶粒内部存在大量晶内 α 相和无 α 析出区。晶内 α 相也倾向于形成丛束,如图 1(d)虚线框中所示,可以看出大量 α 相板条具有相同的取向。由 XRD 结果可知炉冷态的合金中存在 $\alpha+\beta$ 相,可以明显观察到 α 相的衍射峰(图 2)。

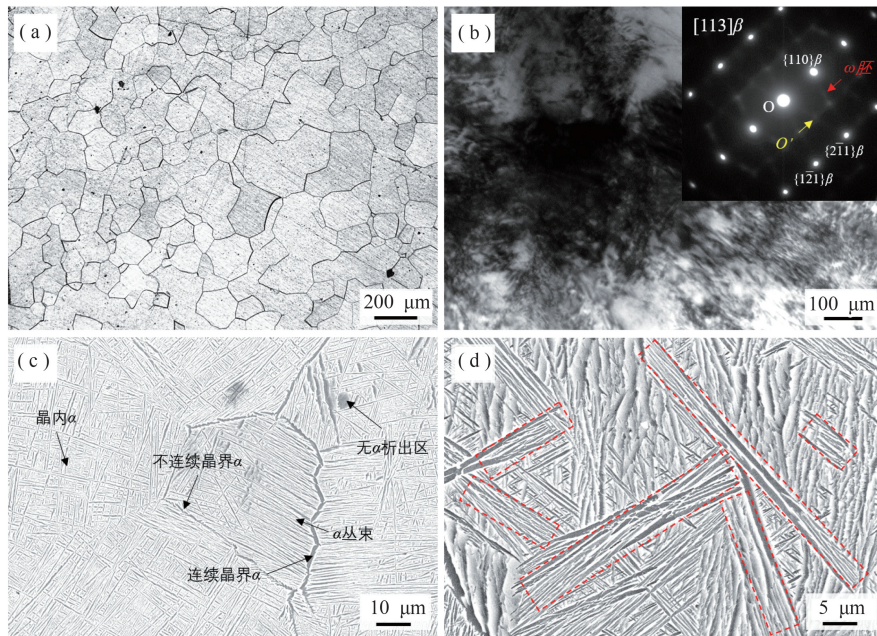


图 1 具有等轴 β 晶粒组织的 Ti-5321 合金的 (a) OM 照片及 (b) TEM 照片; (c, d) 具有片层组织的合金 SEM 照片

Fig. 1 (a) OM image and (b) TEM image of the Ti-5321 alloy with exquixed β grains; (c, d) SEM images showing lamellar α in Ti-5321 alloy with Widmannstatten structure

一般认为 α 相从 β 相从基体中析出, 是一个形核长大的过程, 二者之间满足伯格取向关系^[23], 而且由于炉冷过程中元素可以充分扩散, 在 α 相形核、长大过程中会伴随着原子迁移, α 稳定元素 Al、O 等会在 α 相中偏聚, 而 β 稳定元素则倾向于在 β 基体中富集。采用 EBSD 技术和 EPMA 方法研究片层组织中 α 相的取向分布及其与基体的成分差异, 由 EBSD 结果可知 α 相变体随机分布, 在同一 α 丛束内为一种 α 变体。图 3(a) 所示为电子背散射衍射反极图 (IPF) 图, 不同颜色代表 α 相的不同变体, 可以观察到在 α 丛束内都是同一种 α 相变体, 如黄色 α 丛束中为一种变体, 而绿色和红色丛束内为其他 α 变体。这些 α 变体都是 α 相, 如图 3(b) 所示。通过对 α 、 β 相进行极图分析, 可以得知 β 相的 $\{111\}_{\beta}$ 晶面平行于 α 相的 $\{110\}_{\alpha}$ 平面, $[110]_{\beta}$ 晶向平行于 $[001]_{\alpha}$ 晶向, 满足伯格取向关系。通过 CrystalMaker 软件对 α 、 β 相的晶体结构进行重构, 得到二者晶格模型如图 3(a) 所示, 图中红色晶面为 α 、 β 相的密排面。

一般认为 α 、 β 的相成分也存在差异, 钛合金中的合金元素分为 α 稳定元素、中性元素和 β 稳定元素。在片层组织中 α 相的析出过程也伴随有元素扩散, 分析认为片层组织中的 α 相会与基体存在成分差异。通过 EPMA 技术对板条状 α 相的成分进行分析, 图 4 给出了片层组织的板条状 α 相中 Al、Ti、Cr、Fe、Mo、Nb、V 和 Zr 等合金元素沿实线的差异, 可以发现 Al 和 Ti 元素在 α 板条内部的含量明显高于临近基体, 而 Cr、Fe、Mo、Nb 和 V 元素的含量则明显低于临近基体, Zr 元素分布较为均匀。这说明在片层组织中, α 相和 β 相基体之间已经产生了较为明显的成分差异。这对合金的耐腐蚀性能会产生非常显著的影响, 分析认为 α 、 β 相成分差异会导致二者存在电位差, 在界面容易产生电偶, 发生腐蚀, 大量研究表明成分不均匀会提高材料腐蚀速率, 不利于改善材料的耐腐蚀性能^[24,25]。

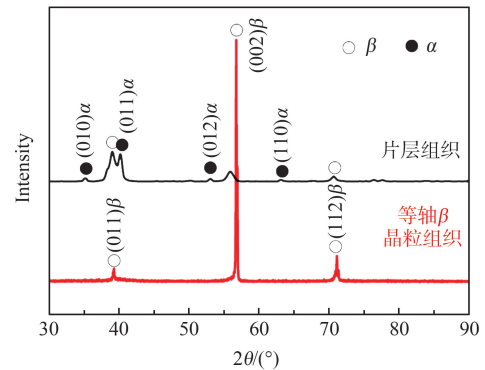


图 2 Ti-具有不同类型组织 5321 合金的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Ti-5321 alloy with different microstructures

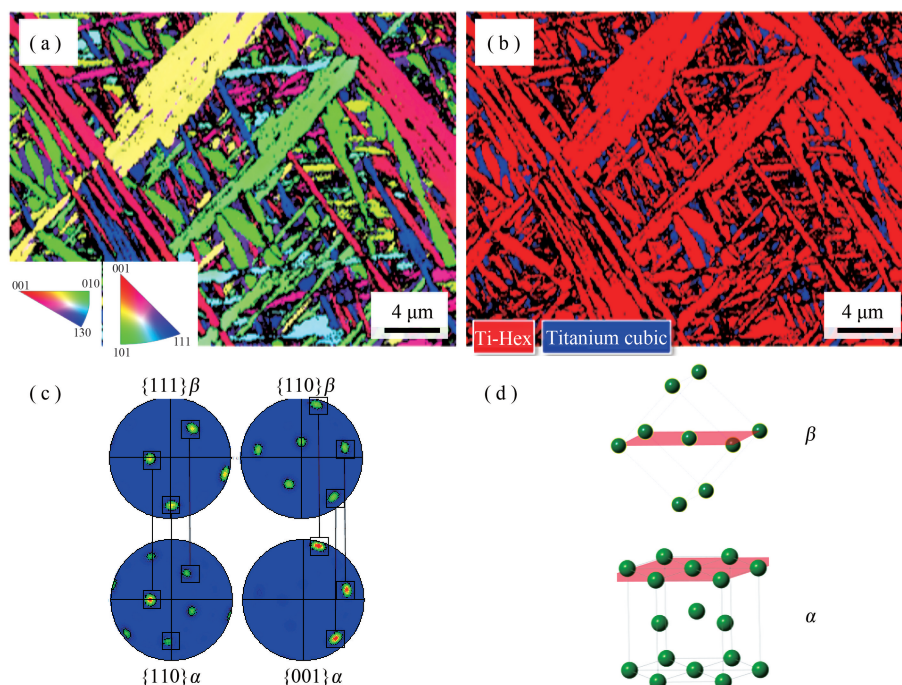


图 3 具有片层组织样品的 EBSD 图谱, (a) IPF 图, (b) 相图, (c) 极图和 (d) α 、 β 晶格取向关系示意图

Fig. 3 EBSD observations of the sample with Widmannstatten structure, (a) IPF image, (b) phase map, (c) pole figure and (d) the schematic diagram illustrating the orientation relationship between α and β

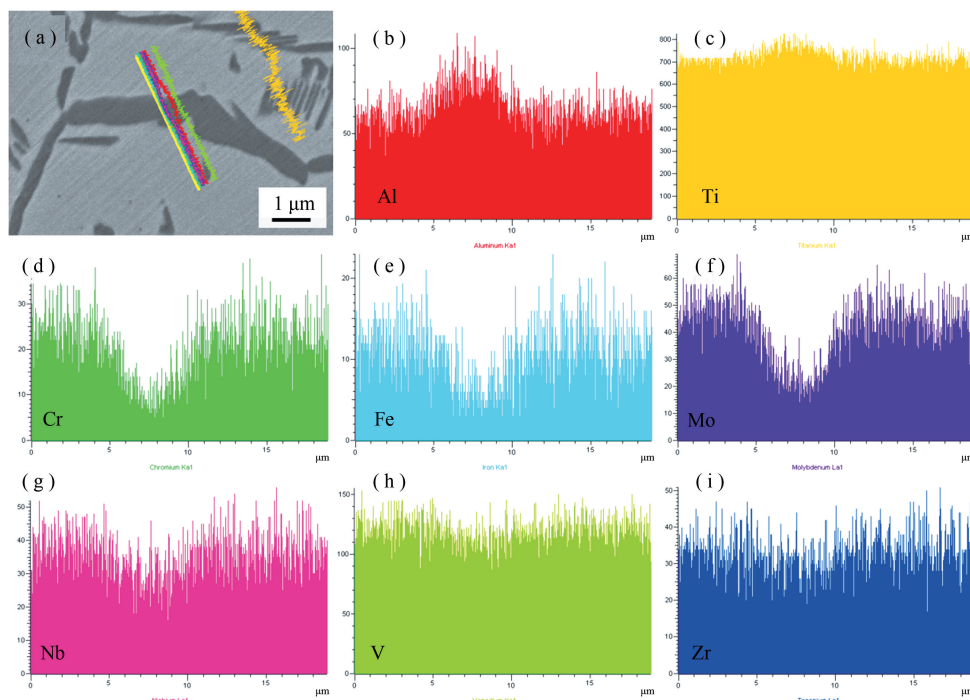


图 4 具有片层组织的 Ti-5321 合金的 (a) SEM 照片及 (b~g) 沿实线的 Al、Ti、Cr、Fe、Mo、Nb、V 和 Zr 元素分布图

Fig. 4 SEM image of the Ti-5321 alloy having Widmannstatten structure, and (b~g) the distribution of Al、Ti、Cr、Fe、Mo、Nb、V and Zr elements along the solid line

极化曲线可以反映电极电位与电流密度之间的关系,在极化曲线中,自腐蚀电流密度的大小反映了电极反应速率的快慢,而腐蚀电位的大小表示电极材料耐腐蚀能力的高低^[26]。图 5 中曲线代表具有不同 β 组织的合金在 20 °C, NaCl 溶液浸泡 2 h 后的极化曲线。对于片层组织的合金,随电位逐渐趋于正电位,阴极区还原反应驱动力减小,电流密度减小,阳极区氧化反应驱动力增大,电流密度增大。从图 5 中可以看出,具有

等轴 β 晶粒组织的合金比具有片层组织的自腐蚀电流密度小,腐蚀速率相对较慢。具有等轴 β 晶粒组织的合金具有较好的耐腐蚀性能,其腐蚀电流密度为 $2.19 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,而片层组织合金的腐蚀电流密度为 $6.32 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。等轴组织的 β 晶粒取向较为随机,没有明显的方向性,而片层组织晶粒排列具有明显的方向性, α 、 β 相之间存在伯格取向关系,电流分布不均匀,电极反应相对较慢。 α 、 β 相界面的存在也会使电流密度增大,电极反应速度加快。因此,与片层组织相比,具有等轴 β 晶粒组织的合金耐腐蚀性能较好。通过合金浸泡后的腐蚀形貌也可以看出,具有等轴 β 晶粒组织的合金表明腐蚀产物较少,表面较为干净,如图 6 所示,而片层组织合金在在 NaCl 溶液 20 °C 下浸泡 2 h 后,表明存在非常多的腐蚀产物,表明其耐腐蚀性能明显低于具有等轴 β 晶粒组织的合金。

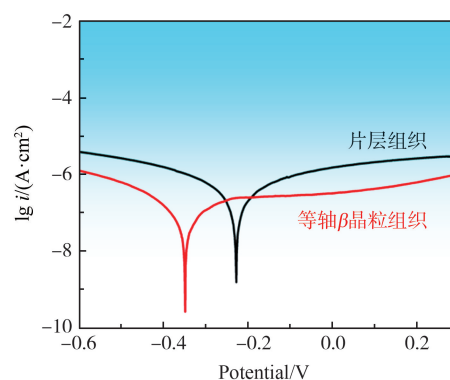


图 5 具有不同组织的合金 20 °C 下在 NaCl 溶液浸泡 2 h 后的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of the samples with different microstructures after immersion in NaCl solution for 2 h at 20 °C

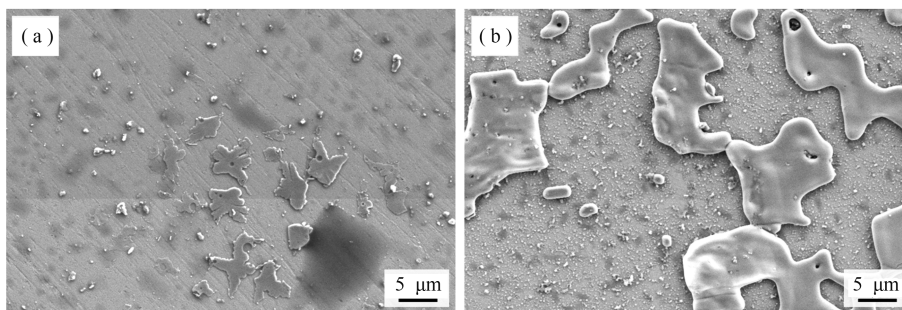


图 6 具有(a) 等轴 β 晶粒组织和 (b) 片层组织的 Ti-5321 合金在 NaCl 溶液 20 °C 下浸泡 2 h 后的腐蚀形貌

Fig. 6 Corrosion morphology of the Ti-5321 alloy with different microstructures of (a) equiaxed β grain microstructure and (b) widmannstatten structure immersed in NaCl solution at 20 °C

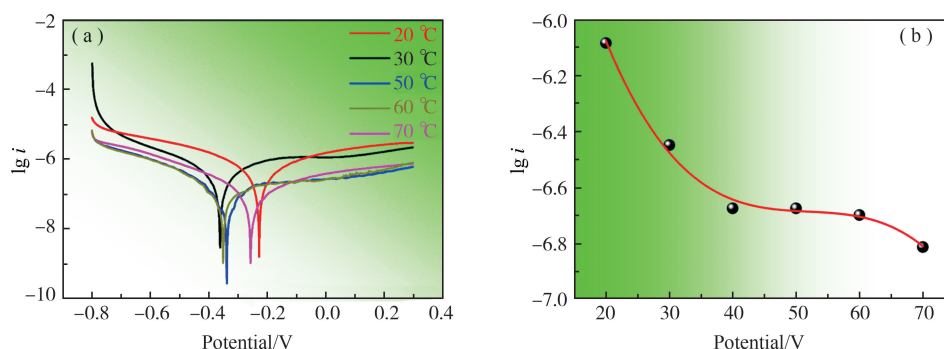


图 7 (a) 具有等轴 β 组织的 Ti-5321 合金在 NaCl 溶液不同温度下浸泡 2 h 后的极化曲线和 (b) 腐蚀电流密度随温度的变化曲线

Fig. 7 Polarization curves (a) of the Ti-5321 alloy with equiaxed β microstructure after immersion in NaCl solution for 2 h at various temperatures, and (b) the changes in corrosion current density with soaking temperature increasing

具有等轴 β 晶粒组织的 Ti-5321 合金在 NaCl 溶液中浸泡过程中,表面会逐渐形成一层致密的钝化膜,可以有效隔离合金和腐蚀介质,钝化膜越稳定致密,合金的耐腐蚀性越好^[27-29]。一般钛合金钝化膜主要是钛的氧化物,钝化膜的形成主要是通过连续的氧化反应生成。由图 7(a)可以看出,随着腐蚀温度的升高,自腐蚀电流密度先减小后趋于平稳,当温度由 20 °C 上升至 70 °C 时,腐蚀电流密度从 $8.24 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ 下降至 $1.53 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$,这表明腐蚀反应速率先减小后趋于稳定。钛合金在腐蚀过程中,随着腐蚀反应的

进行,电极表面发生钝化反应,形成一层钝化膜,温度升高导致腐蚀电流密度降低,钝化膜对电荷转移的阻碍作用增强。等轴 β 晶粒组织合金的自腐蚀电流密度随温度的变化趋势如图7(b)所示。这说明随温度升高,具有等轴 β 晶粒组织的 Ti-5321 合金的耐腐蚀性提高。除腐蚀温度外,腐蚀时间也是影响钛合金表面钝化膜性能的关键,因此研究了不同浸泡时间具有等轴 β 晶粒组织的 Ti-5321 合金耐腐蚀性能。由图8可以看出,浸泡150 h的合金自腐蚀电流密度比浸泡2 h的合金低,说明浸泡150 h的合金腐蚀速率更慢,意味着浸泡150 h的钝化膜性能更好,合金具有更好的耐腐蚀性。

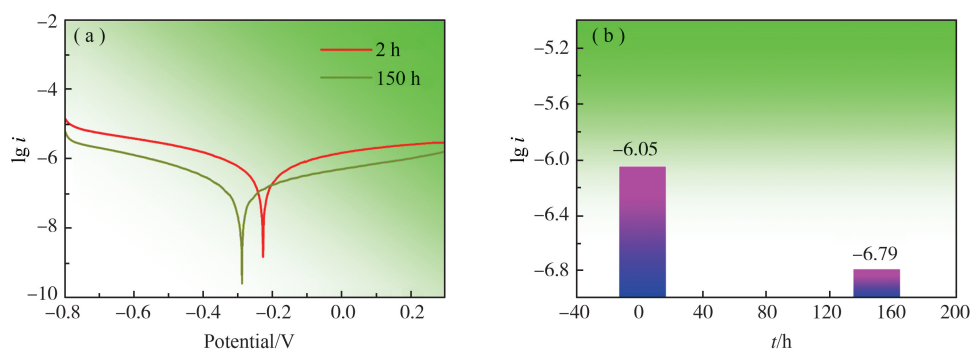


图8 具有等轴 β 组织的 Ti-5321 合金在 NaCl 溶液 20 °C 下浸泡不同时间后的(a)极化曲线和(b)腐蚀电流密度

Fig. 8 (a) Polarization curves and (b) corrosion current density for the Ti-5321 alloy with equiaxed β microstructure after immersion in NaCl solution for various duration at 20 °C

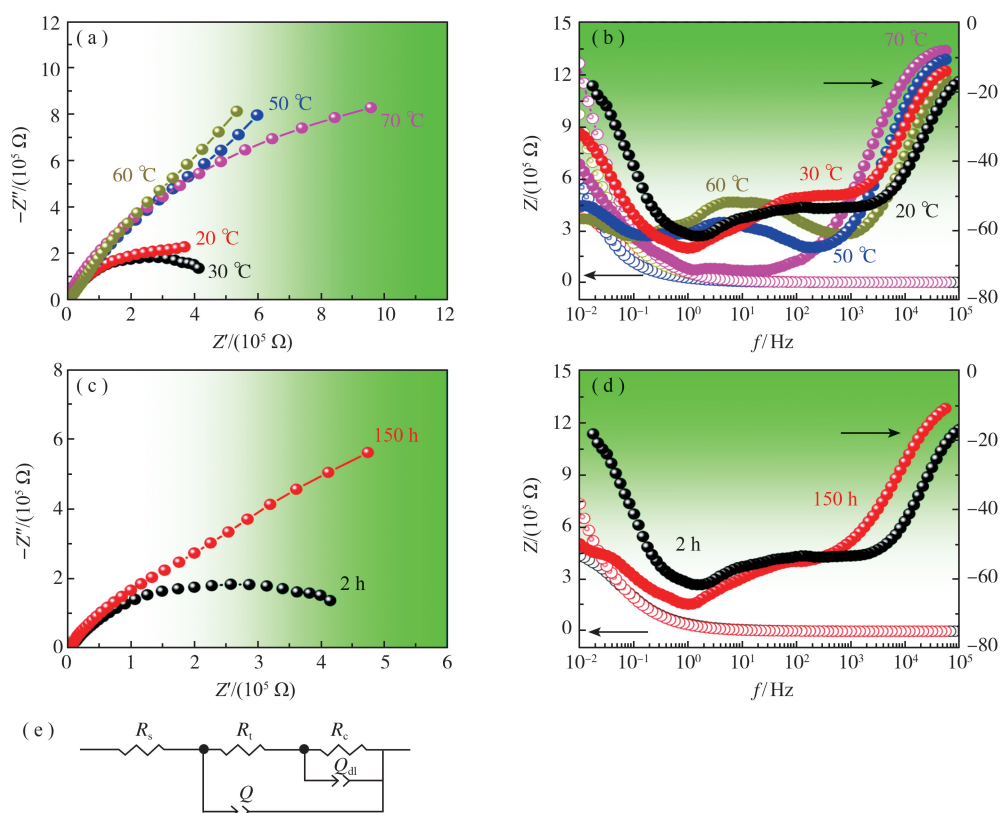


图9 (a) 具有等轴 β 组织的合金在 NaCl 溶液不同温度下浸泡 2 h 的阻抗谱图及 (b) Bode 模量、相位角图;

(c) 其在室温下浸泡不同时间的阻抗谱图及 (d) Bode 图、相位角图和 (e) 腐蚀过程中的等效电路图

Fig. 9 (a) Nyquist diagram, (b) Bode modulus and phase diagram of the sample with equiaxed β grains after immersion in NaCl solution for 2 h at various temperatures; (c, d) The ones for the sample immersed in NaCl solution for various duration at 20 °C, (e) The equivalent circuit diagram of corrosion

表 1 具有不同类型组织的合金在各种腐蚀条件下的电化学阻抗谱拟合结果

Table 1 Fitting parameters of EIS of samples with different microstructures under various corrosion conditions

Microstructures and Conditions	R_s/Ω	R_t/Ω	R_c/Ω	$(Q-Y_0)/(\Omega^{-1}\cdot s^{-n})$	n_1	$(Q_{dl}-Y_0)/(\Omega^{-1}\cdot s^{-n})$	n_2
等轴 β 晶粒组织 20 $^{\circ}\text{C}$, 2 h	95.01	1.03×10^4	1.35×10^5	3.29×10^{-6}	0.757	2.75×10^{-6}	0.758 4
等轴 β 晶粒组织 20 $^{\circ}\text{C}$, 150 h	95.14	1.78×10^4	21.51×10^5	6.7×10^{-6}	0.691 9	0.49×10^{-6}	1
等轴 β 晶粒组织 70 $^{\circ}\text{C}$, 2 h	98.82	9.49×10^5	18.02×10^5	3.91×10^{-6}	0.815 2	2.56×10^{-6}	0.627 3
片层组织 20 $^{\circ}\text{C}$, 2 h	81.11	8 248	8.19×10^5	10.31×10^{-5}	0.741 1	3.12×10^{-6}	0.665 1

图 9(a)为等轴 β 晶粒组织在不同温度下浸泡的电化学阻抗谱图(EIS),可以看出随着腐蚀温度上升,合金的容抗弧半径先增大后减小。容抗弧是反应电极双电层偏离理想电容的性质,一般认为与电极表面不均匀程度、吸附层及溶液导电性有关,容抗弧越大,说明双电层结构的电荷转移难度越高,阻抗越大,合金耐腐蚀性能越好。合金在 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 30 $^{\circ}\text{C}$ 下容抗弧半径较小,说明阻抗较小,合金导电性能较好。当温度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 50 $^{\circ}\text{C}$ 时,容抗弧半径显著增大,阻抗增大,合金导电性降低。温度继续上升容抗弧半径变化减缓,阻抗趋于平稳,合金导电性较小且较稳定。可以看出阻抗的变化规律与合金腐蚀电流密度变化规律一致。Bode 模量图曲线与纵坐标轴的截距代表电荷转移电阻的大小,电阻越大,合金的耐腐蚀性越好。从图 9(b)可以看出随温度升高,截距增大,合金电阻增大,耐腐蚀性提高。Bode 相位角图中曲线有两个相位峰,分别代表腐蚀反应的两个过程。高频区的相位峰代表溶液与钝化膜界面电阻,低频区的峰代表钝化膜与合金界面电阻。从图 9(b)中可以看出,随温度升高相位峰往低频区移动,说明钝化膜性能提高,合金的耐腐蚀性变好。图 9(c)是合金在室温下浸泡不同时间的 EIS 谱图,可以看出浸泡 150 h 的合金容抗弧比浸泡 2 h 的大,表明浸泡 150 h 的合金电阻大,导电性能较差,其钝化膜更厚,对合金的保护效果更好。结合 Bode 模量、相位角图[图 9(d)]可以看出,浸泡 150 h 的合金电荷转移电阻更大,其钝化膜性能更好,具有更好的耐腐蚀性。图 9(e)为腐蚀过程中等效电路图, R_s 为溶液电阻, R_t 为电荷转移电阻, Q 为常相位角元件, Q_{dl} 为双电层电容。根据等效电路图的拟合结果(表 1)可以看出,具有等轴 β 晶粒组织的合金在相同温度下浸泡时间越长,电荷转移电阻 R_t 越大,合金钝化膜性能越好,耐腐蚀性能提高。具有等轴 β 晶粒组织的合金在不同温度下浸泡相同时间,温度升高,电荷转移电阻增大,钝化膜的保护作用增强。

3 结论

通过研究近钛合金 Ti-5321 在不同腐蚀条件下的腐蚀行为及耐腐蚀性能,得出结论:(1) 与片层组织相比,具有等轴 β 晶粒组织合金具有更低的腐蚀电流密度,即更加优异的耐腐蚀性能,原因在于片层组织中 α 相的析出会产生更多的相界面,由于 α 相和 β 相之间存在成分差异,产生电位差,从而增大了腐蚀速度。(2) 具有等轴 β 晶粒组织的合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡,当温度由 20 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,腐蚀电流密度从 $8.24\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 下降至 $1.53\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 。随着温度上升,合金的腐蚀电流密度先下降后逐渐趋于平稳,这是由于在较高温度下合金表面更容易形成致密稳定的钝化膜,阻碍电荷转移,对合金起到保护作用。(3) 由于存在钝化膜的保护,合金在相同温度下,浸泡时间越长,耐腐蚀性能越好,当腐蚀时间从 2 h 延长至 150 h 后,合金腐蚀电流密度下降 12.2%,通过等效电路图的拟合,可知钝化膜产生的电阻从 $1.35\times 10^5\ \Omega$ 提高至 $21.51\times 10^5\ \Omega$ 。

参 考 文 献

[1] 南榕,蔡建华,杨健,等. 钛及钛合金腐蚀行为研究进展[J]. 钛工业进展, 2023, 40(5): 40-48.
[2] 辛湘杰,薛俊峰,董敏. 钛的腐蚀、防护及工程应用[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1988.
[3] DONG J J, FAN L, ZHANG H B, et al. Electrochemical performance of passive film formed on Ti-Al-Nb-Zr alloy in simulated deep sea

- environments[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 33: 595-604.
- [4] 杨东, 郭金明. 钛合金的腐蚀机理及耐腐蚀钛合金的发展现状[J]. *钛工业进展*, 2011, 28(2): 4-7.
- [5] 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.
- [6] YANG X X, LIN B, ZHANG H L, et al. Influence of stress on the corrosion behavior of Ti alloys: a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 985: 173346.
- [7] LIU R, CUI Y, LIU L, ZHANG B, et al. A primary study of the effect of hydrostatic pressure on stress corrosion cracking of Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2020, 165: 108402.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 商国强, 张晓泳, 王新南, 等. 显微组织类型对 TB17 钛合金力学性能的影响[J]. *稀有金属*, 2024, 48(2): 153-163.
- [12] 王保山, 商强, 满成. 固溶处理对选区激光融化 316L 不锈钢晶间腐蚀性能行为的影响机制[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(6): 1077-1088.
- [13] 龚丽, 张弦, 刘静, 等. 显微组织对微纳结构贝氏体钢海洋腐蚀行为的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2023, 35(8): 1025-1036.
- [14] 白洁. TA2 钛合金微观组织结构与耐腐蚀性能的关联性研究[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2023.
- [15] 孟亚阁, 王诗泽, 王少卿, 等. 固溶时效处理对 TB5 钛合金组织和电化学腐蚀行为的影响[J]. *焊管*, 2022, 45(3): 20-24.
- [16] 薛希豪, 刘莹莹, 王梦婷. 显微组织对 TC18 合金应力腐蚀性能的影响[J]. *金属热处理*, 2018, 43(10): 122-127.
- [17] 李文松, 张慧霞, 张宏泉, 等. 温度对钛合金应力腐蚀行为的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2023, 43(1): 111-118.
- [18] REN L, XIAO W L, CHANG H, et al. Microstructural tailoring and mechanical properties of a multi-alloyed near β titanium alloy Ti-5321 with various heat treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 711: 553-561.
- [19] WANG H, ZHAO Y Q, XIN S W, et al. Microstructure evolution and fracture behavior of Ti-5Al-3Mo-3V-2Zr-2Cr-1Nb-1Fe alloy during BASCA heat treatments[J]. *Materials Characterization*, 2021, 174: 110975.
- [20] 赵永庆, 马朝利, 常辉, 等. 1200 MPa 级新型高强韧钛合金[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(12): 914-918.
- [21] 宋博, 安明宇, 王红阳, 等. 固溶冷却方式对新型高强近 β 钛合金 Ti-5321 微观组织及力学性能的影响[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(3): 53-61.
- [22] LAING Q L, ZHEGN Y F, WANG D, et al. Nano-scale structural non-uniformities in gum like Ti-24Nb-4Zr-8Sn metastable β -Ti alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158: 95-99.
- [23] SHANOBB B, ANKUSH K, ABHIK C, et al. On variant distribution and coarsening behavior of the α phase in a metastable β titanium alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 106: 374-387.
- [24] LIU C C, ZHANG L M, LIU Z, et al. Exploring the impact of Al alloying on microstructure and hot nitric acid corrosion resistance of Ti- x Al ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) alloys[J]. *Corrosion Science*, 2024, 232: 112010.
- [25] TAO X W, XIA J Q, XU Y T, et al. Role of Cu content in microstructure, mechanical, corrosion, tribological and antibacterial behavior of spark plasma sintered Ti-B- x Cu alloys for dental application[J]. *Vacuum*, 2024, 222: 113085.
- [26] JULIANA D C T, CLAUDEMIR B, ANDREA C R. Comparative analysis of corrosion resistance between beta titanium and Ti-6Al-4V alloys: a systematic review[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2020, 62: 126618.
- [27] 林俊辉, 谈振华, 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.
- [28] TSAI Y T, HOU K H, BAI C Y, et al. The influence of immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(24): 7541-7544.
- [29] PASTOREK F, HADZIMA B, FINTOVA S, et al. Influence of anodic oxidation on the polarization resistance of Ti6Al4V alloy after shot peening[J]. *Materials Science Forum*, 2014, 811: 59-62.

(责任编辑:蒲锡鹏)