

TC17钛合金在盐酸溶液中的腐蚀特性

高兴¹, 石炜², 陆铨¹, 赵伟², 陈立杰¹

(1. 厦门大学 航空航天学院, 福建 厦门 361005; 2. 中国航发四川燃气涡轮研究院
航空发动机高空模拟技术重点实验室, 四川 江油 621703)

摘要: 采用浸泡腐蚀方法研究了TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中的腐蚀形貌和腐蚀速率,并用电化学腐蚀方法研究了TC17钛合金在室温下不同浓度盐酸溶液中的极化曲线变化及腐蚀速率。研究表明:TC17钛合金在盐酸溶液中耐腐蚀性能降低,试件表面形貌出现明显变化。在50℃下3.5%盐酸溶液中腐蚀深度随时间(0~480 h)呈线性变化,腐蚀速率随时间呈非线性变化;在室温下5.0%和10.0%的盐酸溶液中,TC17钛合金的极化曲线出现了钝化过渡区,且钝化电位与盐酸浓度相关。

关键词: TC17钛合金;盐酸溶液;腐蚀形貌;腐蚀速率;电化学腐蚀

中图分类号: V250 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2620 (2018) 06-0030-06

Corrosion characteristics of TC17 titanium alloy in HCl solution

GAO Xing¹, SHI Wei², LU Quan¹, ZHAO Wei², CHEN Li-jie¹

(1. School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. National Key Laboratory of Science and Technology on Aero-engine Altitude Technology, AECC Sichuan Gas Turbine Establishment, Jiangyou 621703, China)

Abstract: The corrosion morphology and corrosion rate of TC17 titanium alloy in the solution of 3.5% HCl at 50℃ were studied by immersion corrosion method. The polarization curves and corrosion rate of TC17 titanium alloy in different concentrations of HCl solution were studied at room temperature (20℃) by electrochemical corrosion method. The results indicate that the corrosion resistance of TC17 titanium alloy in HCl solution is obviously reduced. The morphologies of specimens' surface change significantly. The corrosion depth varies linearly with time within the range of 0~480 h in 3.5% HCl solution at 50℃, while the corrosion rate varies nonlinearly with time. The polarization curves of TC17 alloy at room temperature present passivation transition zones in the solution of 5.0% and 10.0% of HCl. Passivation potential is related to the concentrations of HCl solutions.

Key words: TC17 titanium alloy; HCl solution; corrosion morphology; corrosion rate; electrochemical corrosion

1 引言

钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐高温等优良性能,而被广泛应用于航空航天、航海等行业^[1-2]。钛合金良好的耐腐蚀性源于钛合金表面极易产生一层纳米级的氧化膜^[3-4],这层氧化膜在与许多物质接触时都能保持良好的化学稳定性。但是由于实际服役

环境的复杂性,往往同时存在多种腐蚀介质的共同作用,进而产生腐蚀,成为导致其最终失效的诱因。Fonseca等^[5]通过电化学方法研究了含H₂O₂的人工生物液体对商业纯钛的影响,发现H₂O₂的存在显著降低了钛的耐腐蚀能力,且使其表面的氧化膜比没有过氧化物时形成的氧化膜更加粗糙,表现出更高的

收稿日期: 2018-06-11; 修回日期: 2018-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(51475396);航空发动机高空模拟技术重点实验室基金(SYS2015006)

作者简介: 高兴(1993-),湖北武汉人,硕士研究生,研究方向为结构强度、疲劳/断裂。

离子导电率。Wang等^[6-7]采用电化学方法结合表面表征,研究了酸性氟化物溶液对纯钛及钛合金的腐蚀行为,合金元素Pd和Ni对阴极过程及Mo对阳极过程的作用机理等。Chen等^[8]通过电化学原子力显微镜和扫描电镜,观察了Ti-6Al-4V钛合金在盐酸与硫酸的混合液中的微观组织结构变化并进行了化学成分分析,发现了Ti-6Al-4V钛合金的 α 相比 β 相更容易被腐蚀等现象。这些研究都表明:在特定腐蚀介质中,钛合金的耐腐蚀性明显降低,并对其结构造成一定损伤,从而影响结构的使用寿命。

TC17钛合金是一种富 β 的 $\alpha+\beta$ 型钛合金^[9],具有强度高、断裂韧性好、锻造温度宽等特点,主要用于航空发动机的风扇盘和压气机叶片等^[10]。本课题组在某型发动机压气机TC17钛合金叶片失效分析中,发现Cl元素含量增高,其主要源于环境的腐蚀作用。目前,关于TC17钛合金的研究工作主要集中在表面处理、焊接和力学性能研究^[11-13],对于TC17钛合金腐蚀行为的研究较少,这无疑会对TC17钛合金使用的安全可靠产生影响。

本文分别采用浸泡腐蚀和电化学腐蚀的方法,对TC17钛合金进行腐蚀形貌及腐蚀特性研究,以期对TC17钛合金在腐蚀环境中的应用提供实验数据支持。

2 实验方法

2.1 实验材料及样品

通过扫描电镜能谱仪(EDS)测量实验所用TC17钛合金化学成分,结果如表1所示。

表1 TC17钛合金的主要化学成分(质量分数) %

Table 1 The main chemical composition of TC17 titanium alloy (mass fraction)

Ti	Al	Sn	Sr	Mo	Cr	其他
81.21	4.81	2.40	2.30	4.05	4.87	0.36

对浸泡腐蚀实验,采用疲劳试验用标准犬骨状试件(测试段宽12 mm,厚2 mm)直接浸泡;对电化学实验,采用尺寸为20 mm×20 mm×2 mm的方块试件,并将其通过水磨砂纸打磨至1 000#,然后置于丙酮溶液中超声清洗,用清水冲洗吹干,放置在干燥器中保存备用。

2.2 腐蚀实验过程

2.2.1 浸泡腐蚀

取一组TC17钛合金试件,浸泡在3.5%盐酸溶

液中,用水浴加热箱加热至50℃,分别预腐蚀24 h、120 h、240 h、480 h。腐蚀结束后,取出试件,用流动清水清洗5~10 min,再置于丙酮溶液中超声清洗5 min,然后吹干。用VHX-600超景深显微镜和LEO-1530扫描电镜(SEM),对腐蚀后的试件表面形貌及腐蚀深度进行观察。

另取一组试件,采用同样的方法进行浸泡腐蚀,用电子天平测量并记录其在预腐蚀0 h、24 h、120 h、288 h、480 h后的质量。

2.2.2 电化学腐蚀

利用CS350H电化学工作站,采用三电极体系进行电化学测试。工作电极为TC17钛合金试件,参比电极为Ag/AgCl(饱和KCl),辅助电极为铂电极。工作电极面积为1 cm²,测试温度为室温(20℃)。

采用动电位扫描方法,测量TC17钛合金在纯水及质量分数为3.5%、5.0%、10.0%的盐酸溶液中的极化曲线。扫描速率为1 mV/s,以开路电位为基准,扫描电压为-0.5~+2.0 V。为保证实验数据可靠,各种浓度盐酸溶液下的腐蚀实验至少重复三次。

2.3 腐蚀速率表征方法

根据腐蚀破坏形式的不同,金属腐蚀程度有不同的评定方法。本文主要采用最常用的失重法和腐蚀电流密度表示^[10]。

2.3.1 失重法

采用失重法表征TC17钛合金在浸泡腐蚀条件下的腐蚀速率。测量腐蚀前后样品的质量变化,腐蚀速率由单位时间内单位面积上质量的损失量表示:

$$v_{\text{失重}} = (W_0 - W_1) / St \quad (1)$$

式中: $v_{\text{失重}}$ 为腐蚀速率(g/(m²·h)), W_0 为腐蚀前样品质量(g), W_1 为腐蚀后样品质量(g), S 为腐蚀表面积(m²), t 为腐蚀时间(h)。

2.3.2 腐蚀电流密度

腐蚀电流密度表明电化学反应速度的快慢,即腐蚀速度。采用动电位扫描方法,测试TC17钛合金在盐酸溶液中的腐蚀电流密度,然后根据塔菲尔极化曲线测量得到的极化电阻,以及阴极和阳极的极化率,计算腐蚀电流密度:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

式中: i_{corr} 为腐蚀电流密度(A/cm²), b_a 为阴极极化率(C·m²/V), b_c 为阳极极化率(C·m²/V), R_p 为极化电阻(Ω /m²)。

3 结果与分析

3.1 浸泡腐蚀实验结果与分析

TC17钛合金试件在水浴加热50℃下3.5%盐酸中预腐蚀0 h、24 h、120 h、240 h、480 h后,通过超景深显微镜在500倍镜下观测到的试件表面形貌如图1所示。可以看出,未腐蚀时试件表面光洁,只有一些机械加工痕迹。随着预腐蚀时间的增加,试件表面逐步出现腐蚀特征区域。腐蚀至120 h时,试件表面形貌已经与腐蚀前的形貌完全不同,整个试件表面完全被腐蚀,表面机械加工痕迹已消失,随之出现隐约可见的纵横交错的微观组织特征。腐蚀时间从120 h至480 h,试件表面越来越粗糙,腐蚀程度逐渐加深,并且明显出现较深的凹坑。超景深显微镜的观察说明:50℃下3.5%盐酸溶液对TC17钛合金有明显的腐蚀作用,且随着浸泡时间的增加腐蚀程度明显加深,该溶液适合作为TC17钛合金的腐蚀加速实验

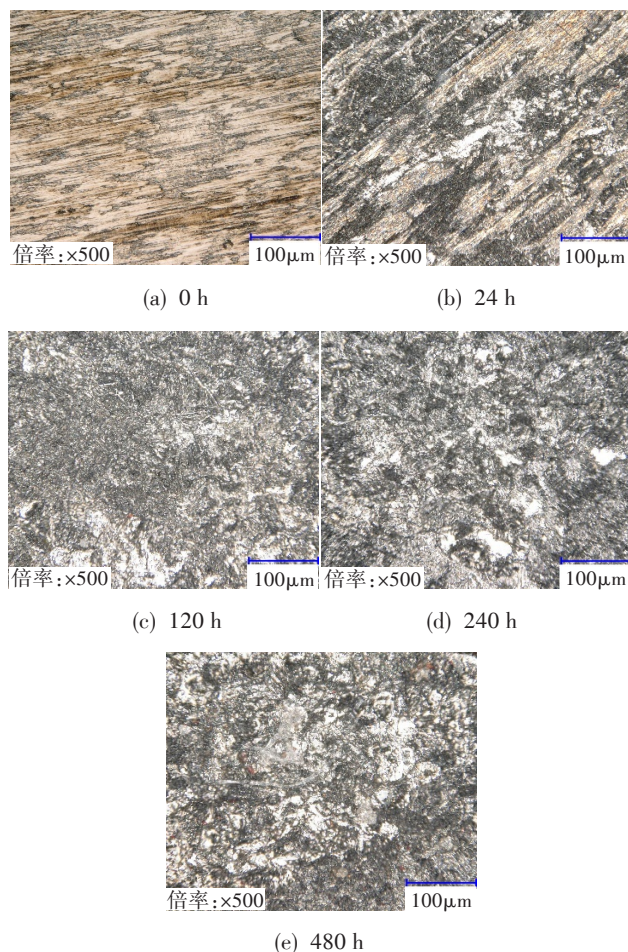


图1 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中预腐蚀不同时间的形貌

Fig.1 The corrosion morphology of TC17 titanium alloy in 3.5% HCl solution at 50℃

使用。

进一步通过SEM观察TC17钛合金在1 000倍镜下不同预腐蚀时间后的表面形貌及微观结构变化,如图2所示。未腐蚀前,试件表面隐约可见片层 α 分布于基体 β 上。预腐蚀24 h后,试件表面局部出现腐蚀, α 相逐渐被侵蚀,出现长宽比较大的 β 相。预腐蚀120 h后,试件表面几乎全部被腐蚀,相貌出现明显变化, α 相几乎不可见。预腐蚀240 h后,表面形貌与预腐蚀120 h时的形貌相似。SEM观察结果说明:TC17钛合金的腐蚀程度随预腐蚀时间逐渐加深,表面 α 相逐渐被腐蚀,且预腐蚀达到120 h后,腐蚀形貌逐渐趋于一致。

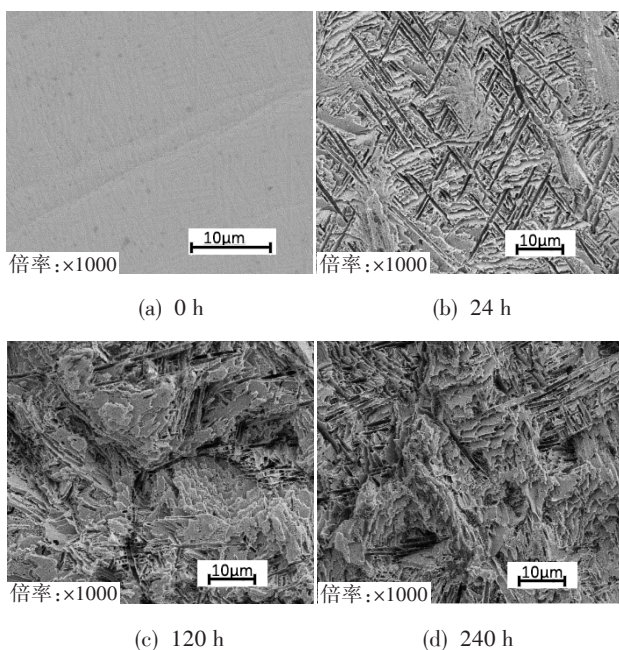


图2 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸中预腐蚀不同时间后的SEM图片

Fig.2 The SEM pictures of corrosion morphology of TC17 titanium alloy in 3.5% HCl solution at 50℃

另外,采用超景深显微镜观测了试件表面的三维形貌,如图3所示。测量了不同预腐蚀时间下试件表面腐蚀深度的变化,统计结果如表2所示,腐蚀深度呈正态分布。统计结果与从图2观察到的结果相一致,试件表面的平均腐蚀深度随着预腐蚀时间的增加不断增加,近乎呈线性变化,如图4所示。其中,在预腐蚀24 h时平均腐蚀深度增加速度略大于其他观测时间段。对测量数据进行拟合,可得到如下方程:

$$d = 1.19534 + 0.01765t \quad (3)$$

式中: d 为试件表面的平均腐蚀深度(μm)。

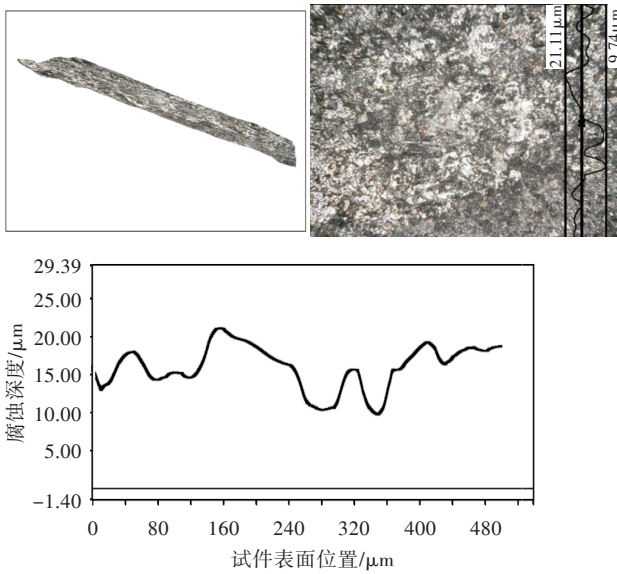


图3 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中预腐蚀480 h后的超景深三维图片

Fig.3 The 3D corrosion morphology of TC17 titanium alloy in 3.5% HCl for 480 h solution at 50°C

表2 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸中预腐蚀不同时间段的腐蚀深度分布

Table 2 Corrosion depth distribution of TC17 titanium alloy in 3.5% HCl solution at 50°C for different pre-corrosion time

分布函数	预腐蚀时间/h	概率密度函数	腐蚀深度范围/μm
正态分布	0	$N(0.70, 0.61^2)$	(0.1~2.0)
	24	$N(1.95, 1.20^2)$	(0.5~5.5)
	120	$N(3.33, 1.96^2)$	(1.0~8.0)
	240	$N(5.77, 2.18^2)$	(2.0~10.0)
	480	$N(9.48, 3.57^2)$	(4.0~14.0)

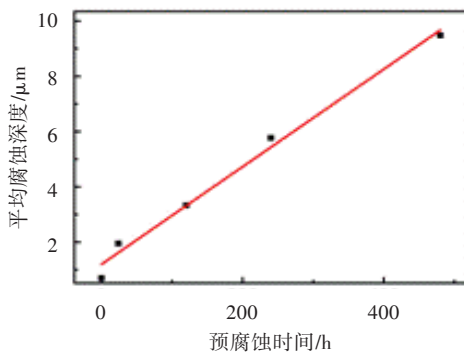


图4 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中的平均腐蚀深度随时间的变化

Fig.4 The change of mean corrosion in 3.5% HCl solution at 50°C depth as a function of time

对试件表面的最大腐蚀深度进行观察,发现在24 h前试件的最大腐蚀深度增加速度也相对较快,

在24 h后近似呈线性变化,与表面平均腐蚀深度的变化规律相一致,如图5所示。

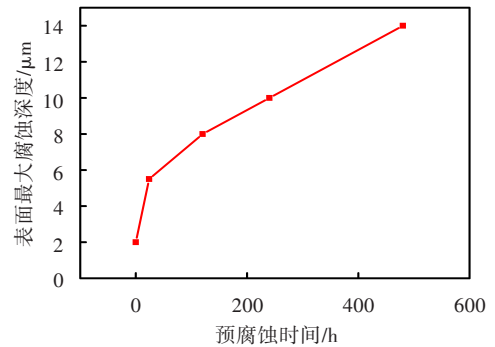


图5 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中的最大腐蚀深度随时间的变化

Fig.5 The change of maximum corrosion depth in 3.5% HCl solution at 50°C as a function of time

通过失重法计算实验过程中选取的6组试件的腐蚀速率,结果如表3和图6所示。可知:TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中,在较短时间内腐蚀速率迅速增大,并逐渐趋于稳定(图6所示),这解释了试件表面腐蚀深度在24 h后呈线性。对腐蚀速率数据进行拟合,可得到:

$$v = -1.45518 \times 10^{-7} + 1.63446 \times 10^{-7} + 1.63446 \times 10^{-7} \ln(t - 2.36) \quad (4)$$

式中: v 为腐蚀速率($g/(mm \cdot h)$)。

表3 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中的质量损失和腐蚀速率随预腐蚀时间的变化

Table 3 The mass loss change and corrosion rate of TC17 titanium alloy in 3.5% HCl solution at 50°C for different pre-corrosion time

编号	腐蚀前质量/g	质量损失/g				
		0 h	24 h	120 h	288 h	480 h
1	51.00	0	0.13	0.97	2.60	4.79
2	50.73	0	0.09	0.97	2.55	4.78
3	50.94	0	0.09	0.94	2.45	4.69
4	51.14	0	0.10	0.97	2.50	4.74
5	51.04	0	0.09	0.93	2.48	4.69
6	50.76	0	0.10	1.01	2.62	4.85
腐蚀速率/ ($10^{-7} g/(mm \cdot h)$)		0.00	3.60	6.95	7.60	8.56

3.2 电化学腐蚀实验结果与分析

图7给出了TC17钛合金在水和3.5%、5.0%、10.0%的盐酸溶液中的极化曲线。在水中,TC17钛合金的自腐蚀电位 E_{corr} 为0.003 0 V,说明TC17钛

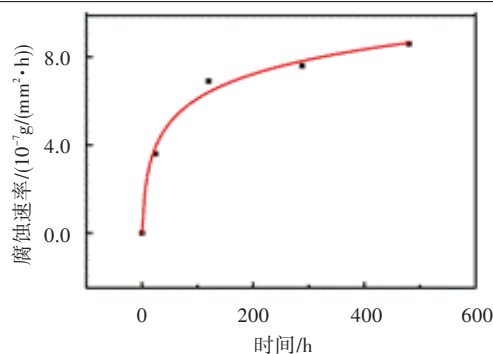


图6 TC17钛合金在50℃下3.5%盐酸溶液中的腐蚀速率随时间的变化

Fig.6 The change of corrosion rate in 3.5% HCl solution at 50°C as a function of time

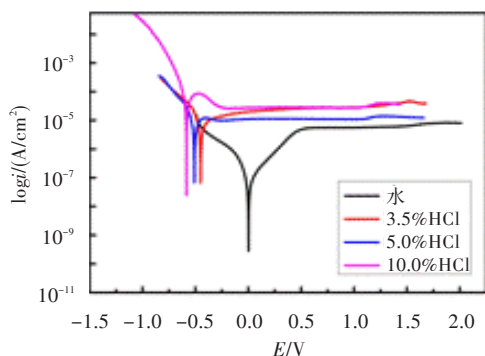


图7 TC17钛合金在水和不同浓度盐酸溶液中的极化曲线
Fig.7 The polarization curves in water and 3.5%, 5.0%, 10.0% HCl solution

合金在水中有较好的耐腐蚀性能。相比之下,在不同浓度盐酸中TC17的自腐蚀电位明显更负,且随着盐酸浓度的增加,自腐蚀电位进一步降低。这说明TC17钛合金在盐酸溶液中有较大的腐蚀倾向,且盐酸浓度越高越易被腐蚀。同时可以看出,在水和3.5%盐酸溶液中极化曲线不存在明显的钝化过渡区,但在5.0%和10.0%的盐酸溶液中却出现了钝化过渡区,且在10.0%盐酸溶液中的钝化电位(-0.47 V)比5.0%盐酸溶液中的钝化电位(-0.41 V)更负,说明TC17钛合金在高浓度盐酸溶液中更容易发生钝化,钝化态更稳定。

根据公式(2)对TC17钛合金在水和3.5%、5.0%、10.0%的盐酸溶液中的极化曲线进行处理,得到其腐蚀电流密度如表4所示。可见,在水中腐蚀电流密度仅为 $1.723 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,说明TC17钛合金在纯水中耐腐蚀性能较好。而在盐酸溶液中时,腐蚀电流密度提高了2~3个数量级,TC17钛合金的腐蚀速率明显提高,这表明TC17钛合金对盐酸的耐腐蚀

表4 TC17钛合金在水中和不同浓度盐酸溶液中的腐蚀电流密度和自腐蚀电位

Table 4 The i_{corr} and E_{corr} values of TC17 titanium alloy in water and 3.5%, 5.0%, 10.0% hydrochloric acid solution

条件	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / (\text{A/cm}^2)$
水	0.003 0	1.723×10^{-7}
3.5%盐酸	-0.497 1	2.424×10^{-5}
5.0%盐酸	-0.508 7	2.552×10^{-5}
10.0%盐酸	-0.578 1	1.271×10^{-4}

性能远远低于其在水中的性能。且当盐酸浓度提高时,腐蚀电流密度进一步增大,腐蚀速率进一步提高,TC17钛合金的腐蚀抗性进一步降低。

4 结论

对TC17钛合金进行了盐酸溶液环境下的浸泡腐蚀和电化学腐蚀研究,主要结论如下:

(1) 在50℃下3.5%盐酸溶液中腐蚀到480 h的过程中,TC17钛合金表面无明显的类似于铝合金的点蚀特征,但表面形貌变化较大,表面的结构遭到明显腐蚀,初始的片层 α +基体 β 结构中的 α 相逐渐被腐蚀,且试件表面出现起伏不平的腐蚀减薄特征。

(2) 通过失重法和超景深显微镜观察,在50℃下3.5%盐酸溶液中,TC17钛合金的表面平均腐蚀深度随时间(0~480 h)不断加深,近似呈线性变化;腐蚀速率随时间呈对数变化,在短时间内迅速增大,后逐渐趋于稳定。

(3) 由极化曲线分析发现,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;当盐酸浓度达到5.0%和10.0%时出现了钝化过渡区,且在10.0%盐酸溶液中的钝化电位更负,钝化更显著,钝化态也更加稳定。

参考文献:

- [1] Brewer W D, Bird R K, Wallace T A. Titanium alloys and processing for high speed aircraft[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 243(1): 299—304.
- [2] Gorynin I V. Titanium alloys for marine application[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 263(2): 112—116.
- [3] Goff H L. Structure of very thin TiO_2 films studied by Raman spectroscopy with interference enhancement[J]. Thin Solid Films, 1986, 142(2): 193—197.

- [4] Marino C E B, Oliveira E M D, Rocha-Filho R C, et al. On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(8): 1465—1476.
- [5] Fonseca C, Barbosa M A. Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H_2O_2 studied by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(3): 547—559.
- [6] 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.
- [7] Wang Z B, Hu H X, Zheng Y G. Determination and explanation of the pH-related critical fluoride concentration of pure titanium in acidic solutions using electrochemical methods[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 170: 300—310.
- [8] Chen J R, Tsai W T. In situ corrosion monitoring of Ti-6Al-4V alloy in H_2SO_4/HCl mixed solution using electrochemical AFM[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(4): 1746—1751.
- [9] Liu Q, Wang Y, Zheng H, et al. TC17 titanium alloy laser melting deposition repair process and properties[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 82: 1—9.
- [10] 吴冰, 李晋炜, 巩水利, 等. TC17钛合金电子束焊接接头的疲劳裂纹扩展规律及疲劳剩余寿命[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(S3): 170—174.
- [11] Zhang X H, Liu D X, Tan H B, et al. Effect of TiN/Ti composite coating and shot peening on fretting fatigue behavior of TC17 alloy at 350°C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(16): 2315—2321.
- [12] Zhao P, Fu L. Strain hardening behavior of linear friction welded joints between TC11 and TC17 dissimilar titanium alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 621: 149—156.
- [13] Zhao P, Fu L, Zhong D. Numerical simulation of transient temperature and axial deformation during linear friction welding between TC11 and TC17 titanium alloys[J]. *Computational Materials Science*, 2014, 92: 325—333.

~~~~~  
(上接第13页)

- [17] 黄夏, 黄勇, 王方, 等. 采用速度匹配法研究本生灯火焰的稳定点位置[J]. *燃烧科学与技术*, 2011, 17(1): 72—77.
- [18] 黄夏, 黄勇, 巩帆. 本生灯层流预混火焰稳定点与熄火机理[J]. *北京航空航天大学学报*, 2013, 39(10): 1325—1330.
- [19] 黄夏, 黄勇. 本生灯预混火焰淬熄距离实验分析[J]. *北京航空航天大学学报*, 2015, 41(8): 1513—1519.
- [20] Longwell J P, Frost E E, Weiss M A. Flame stability in bluff body recirculation zones[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1953, 45(8): 1629—1633.
- [21] Zukowski E E, Marbel F E. The role of wake transition in the process of flame stabilization on bluff bodies[C]// *AGARD Combustion Researches and Reviews*. London: Butterworth Publication, 1955: 167—180.
- [22] Ballal D R, Lefebvre A H. Weak extinction limits of turbulent flowing mixtures[J]. *Journal of Engineering for Power*, 1979, 101(3): 343—348.
- [23] Ballal D R, Lefebvre A H. Weak extinction limits of turbulent heterogeneous fuel/air mixtures[J]. *Journal of Engineering for Power*, 1980, 102(2): 416—421.
- [24] Lefebvre A H. Fuel effects on gas turbine combustion-ignition, stability, and combustion efficiency[R]. *ASME 84-GT-87*, 1984.
- [25] Mongia H C, Vermeersch M, Thomsen D D, et al. A simple reactor-based approach for correlating lean blowout of turbo-propulsion engine combustors[R]. *AIAA 2001-3420*, 2001.
- [26] Xie F, Huang Y, Wang F, et al. Visualization of the lean blowout process in a model combustor with a swirl cup[R]. *ASME GT2010-22534*, 2010.
- [27] Mongia H C. A technologist perspective on gas turbine combustion science and its application in technology development[R]. Beijing: Beihang University, 2010.
- [28] 王慧汝. 航空发动机燃烧室过渡态燃烧数值模拟研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2011: 108—109.
- [29] 金如山, 索建秦. 先进燃气轮机燃烧室[M]. 北京: 航空工业出版社, 2016.
- [30] Hu B, Huang Y, Xu J Z. A hybrid semi-empirical model for lean blow-out limit predictions of aero-engine combustors[R]. *ASME GT2014-26271*, 2014.
- [31] Hu B, Zhao Q J, Xu J Z. Predicting lean blowout limit of combustors based on semi-empirical correlation and simulation[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2015, 32(1): 108—120.
- [32] Kundu K P, Penko P F, Yang S L. Reduced reaction mechanisms for numerical calculations in combustion of hydrocarbon fuels[R]. *AIAA 98-0803*, 1998.