交替盐雾环境下Ti-15-3钛合金与MT700/603B连接件的接触腐蚀行为

曹阳1 邹士文2 林启皓3 付雪松3 梁洪涛1

(1 海装北京局驻北京地区第一军事代表室,北京 100076)
(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)
(3 大连理工大学材料科学与工程学院,大连 116024)

文 摘研究交替盐雾环境下Ti-15-3钛合金与MT700/603B碳纤维复合材料的接触腐蚀行为,分析碳纤维表面状态、缝隙宽度、腐蚀时间等对腐蚀敏感性和腐蚀特征影响。结果表明,缝隙宽度为0.06 mm时钛合金腐蚀最为严重。缝隙腐蚀和接触腐蚀相比,在相同腐蚀条件下后者的腐蚀失重速率、腐蚀氧化层面积均显著大于前者,表明钛合金接触腐蚀的腐蚀程度较缝隙腐蚀更为严重。Cr分布不均匀区域腐蚀更为严重。

关键词 交替盐雾,钛合金,缝隙腐蚀,接触腐蚀 中图分类号:TG174.1 DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.04.019

Contact Corrosion of Ti-15-3 Titanium Alloy and MT700/603B Joints in Alternate Salt Spray Environment

CAO Yang¹ ZOU Shiwen² LIN Qihao³ FU Xuesong³ LIANG Hongtao¹

(1 The First Military Representative Office of Beijing Bureau of the Ministry of Naval Equipment, Beijing 100076)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(3 School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The galvanic corrosion behavior of Ti-15-3 titanium alloys and MT700/603B carbon fiber reinforced resin composites in alternate salt spray environment was studied. The effects of carbon fiber surface state, gap width and corrosion time on corrosion sensitivity and corrosion characteristics were analyzed. The results show that titanium alloy suffers the most serious degradation when the gap width is 0.06 mm. Compared with crevice corrosion, the corrosion weight loss rate and corrosion oxide area of galvanic corrosion are significantly larger under the same corrosion conditions, which indicates that the corrosion degree of galvanic corrosion is more destructive than crevice corrosion. The corrosion damage is more drastic in Cr region with nonuniform distribution.

Key words Alternate salt spray, Titanium alloy, Crevice corrosion, Galvanic corrosion

0 引言

在海洋大气环境下,空气中的高湿度、高盐度易 在物体表面形成加速腐蚀的溶液膜,这对设施或构 件的制造和安全提出了更加严苛的要求^[1-2]。钛及 钛合金表面形成的致密氧化膜对海水中氯离子具有 很强的抗腐蚀能力,当氧化膜受到破坏后可以迅速 自动修复,形成新的保护膜^[3-6]。因此,钛合金成为 海洋或近海工程装备中重要部件制造的优选制料。 碳纤维增强树脂基复合材料具有比强度高、耐腐蚀、 耐疲劳等一系列优异性能,在海洋和近海工程装备 中也得到广泛使用,代替金属材料制造零部件^[7]。因此,必然存在碳纤维复合材料与金属材料相互接触及其腐蚀问题^[8-10]。

碳纤维复合材料与钛合金材料之间存在电位 差,在潮湿的海洋环境下,两种材料接触将构成腐蚀 原电池,发生电偶腐蚀,钛合金加速腐蚀。此外,异 种材料在彼此接触时,其接触面并不是完全贴合的, 即接触表面存在狭缝或者间隙,故而接触腐蚀往往 伴随着缝隙腐蚀。国内外对缝隙腐蚀的影响因素 (缝隙几何尺寸、温度、溶液水化学、合金成分、冶金

第一作者简介:曹阳,1982年出生,硕士研究生,工程师,主要从事武器装备系统工程研究工作。E-mail: yangyangdundun@126.com 通信作者:邹士文,1986年出生,博士研究生,高级工程师,主要从事装备材料环境适应性研究工作。E-mail: zoushiwen908@163.com

收稿日期:2021-04-02

学特性以及金属表面状态等)的进行了大量研究,并 结合数值模拟的结果提出了缝隙腐蚀的相关评价标 准^[11-12]。研究表明,在电偶腐蚀+缝隙腐蚀等两种腐 蚀机制的共同作用下,碳纤维复合材料与钛合金异 种材料的接触腐蚀速度显著加快^[13]。

本文以Ti-15-3钛合金与MT700/603B树脂基复 合材料(GECM)为研究对象,研究钛合金与碳纤维接 触腐蚀行为,设计了四组交替盐雾腐蚀试验,重点分 析缝隙宽度对钛合金接触腐蚀敏感性影响,缝隙宽 度范围0.03~0.15 mm。同时,研究GECM表面状态 (碳纤维是否裸露)对钛合金/GECM接触腐蚀的影 响,评价钛合金与复合材料连接的腐蚀敏感性,拟为 航空航天工业中钛合金和GECM的结合使用与设计 提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

材料为Ti-15-3钛合金、MT700/603B碳纤维增强复合材料。所选用Ti-15-3钛合金的化学成分如表1所示,材料的极化曲线测试结果如图1所示。

	表1 试验材料的化学成分									
Tab. 1Composition of materials%(w								%(w)		
V	Cr	Sn	Al	Fe	Si	С	Ν	Н	0	Ti
13.49	4.181	3.232	5.763	0.073	0.178	0.05	0.05	0.015	0.13	余量



Fig. 1 Polarization curve of as-received Ti-15-3 alloys

Ti-15-3钛合金、MT700/603B碳纤维复合材料的 单体试样尺寸为32 mm×32 mm×2 mm,如图2所示。试 验前用去离子水冲洗,并在丙酮中超声清洗掉试样表 面油污,最后用脱脂棉蘸无水酒精擦洗,冷风吹干。





根据腐蚀方式和材料表面初始状态,设计了不 同表面状态、缝隙宽度、连接方式的腐蚀试验,如表2 所示。试验编号缝隙1*表示钛合金试样与GECM试 样连接,试样之间采用聚四氟乙烯片PTFE隔离,防 止电偶效应,构成缝隙腐蚀(仅存在缝隙腐蚀,无电 偶/接触行为存在,下同),如图3所示,缝隙宽度通过 聚四氟乙烯片厚度调整。试验编号缝隙2*同样是缝 隙腐蚀,但复合材料表面的树脂层被去除,复合材料 中碳纤维裸露出来。试验编号接触1*表示钛合金试 样与GECM试样局部直接相连,局部连接区复合材 料表层树脂去除,构成接触腐蚀(同时存在缝隙腐蚀 和电偶/接触行为,下同),缝隙区表层树脂保留,如图 4所示,缝隙宽度通过钛合金试样连接角的微凸台 (机械加工)高度调整。试验编号接触2*表示钛合金 试样与GECM试样局部直接相连,局部连接区和缝 隙区表层树脂均去除。

1.2 盐雾环境条件及参数

循环盐雾试验依照 GJB 150.11A—2009 在 SK-60C盐雾试验箱中进行,在确保了试验箱内的试验条 件是稳定的状态下,将试验样品放入箱内进行试验,

	表 2	Ti-15-34	钛合金试样与	GECM 盐雾和	爾蚀条件和	参数	
Tab. 2	Salt sprav	corrosion	conditions ar	d parameters	of Ti-15-3	allovs and	GECM

			•	
试验编号	腐蚀方式	复合材料表面状态	缝隙宽度/mm	腐蚀时间/h
缝隙1#	缝隙腐蚀	原始状态(保留表面树脂层)	0.03、0.06、0.10、0.15	720
缝隙2#	缝隙腐蚀	剥层状态(去除缝隙区表面树脂,裸露碳纤维)	0.03、0.06、0.10、0.15	720
接触1#	局部接触 (缝隙+电偶)	原始状态(保留缝隙区表面树脂层,去除连接区树脂)	0.06	240,480,720
接触2#	局部接触 (缝隙+电偶)	剥层状态(去除缝隙区和连接区表面树脂,裸露碳纤维)	0.06	240,480,720



图 3 Ti-15-3 钛合金与 GECM 缝隙腐蚀组装示意图 Fig. 3 Crevice corrosion assembly diagram of Ti-15-3 alloys and GECM



图 4 Ti-15-3 钛合金与 GECM 接触腐蚀组装示意图 Fig. 4 Contact corrosion assembly diagram of Ti-15-3 alloys and GECM

箱内温度为(35±2)℃,盐雾沉降率为1~2 mL/(80 cm²•h)。

腐蚀母液为化学纯氯化钠和去离子水制成的 5%(w) NaCl溶液循环盐雾,pH值为6.8~7.2。根据 GJB150.11A—2009,对所有的腐蚀样品进行24h喷 雾和24h干燥的交替腐蚀试验程序。

1.3 钛合金腐蚀失重测试

钛合金试样在盐雾试验结束后使用 500 mL HCl + 500 mL H₂O + 3.5 g六次甲基四胺溶液(pH=4.3), 浸泡试样除去腐蚀产物。然后在室温中用去离子水 清洗试样,干燥后称重,计算质量损失。钛合金的腐 蚀速率计算公式如下:

$$CR = \frac{\Delta W}{A \cdot T} \tag{1}$$

式中,CR一腐蚀速率; ΔW 一合金腐蚀重量变化;A一 金属的表面积;T—试验时间。

2 结果与讨论

2.1 缝隙宽度对Ti-15-3钛合金与MT700/603B GECM缝隙腐蚀的影响

Ti-15-3 钛合金与 GECM 缝隙组合件(图 3 为组合方式)交替盐雾腐蚀 720 h后,不同缝隙宽度试样 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2021年 第4期 腐蚀失重速率如图5所示。Ti-15-3钛合金与GECM的局部接触点才有聚四氟乙烯片隔离,构成单纯的缝隙腐蚀,缝隙宽度分别为0.03、0.06、0.10、0.15mm。由图可知,两种不同碳纤维表面对应的钛合金腐蚀失重均随缝隙宽度增大呈现先增后减的变化趋势,0.06mm的缝隙宽度失重达到峰值。对比两种不同碳纤维表面腐蚀失重数据可以发现,碳纤维不剥层试样腐蚀失重速率略高于剥层试样。



图 5 单纯缝隙腐蚀时不同缝隙宽度下钛合金腐蚀失重速率 Fig. 5 Weight loss rate of titanium alloy with different crevice width in crevice corrosion

缝隙腐蚀720h后,不同缝隙宽度对应的钛合金 宏观试样照片如图6所示,图中红色曲线标记为锈蚀 痕迹区域,当缝隙宽度为0.03和0.06mm的钛合金 表面腐蚀锈斑比较明显,尤其是0.06mm的表面存 在大面积的腐蚀痕迹,较大的缝隙宽度(0.10、0.15 mm)则呈现局部的腐蚀斑点。宏观形貌呈现出的腐 蚀程度随缝隙宽度变化规律与腐蚀失重率一致,缝 隙宽度为0.06mm试样的腐蚀程度最严重。

图 7 为钛合金腐蚀锈斑 SEM 高倍下微观形貌, 缝隙宽度 0.03~0.15 mm。锈斑区存在腐蚀产物和



图 6 不同缝隙宽度下缝隙腐蚀后钛合金表面宏观形貌(试 验编号缝隙1*)

Fig. 6 Macro morphology of titanium alloy surface after crevice corrosion with different crevice widths (Test No. crevice 1[#])

腐蚀微坑,分布特征受到缝隙宽度影响。当缝隙宽 度为0.03 mm时,钛合金试样表面的腐蚀产物呈细 颗粒和棉絮状,如图7(a)所示。缝隙宽度较大时 (0.06、0.10、0.15 mm),试样表面出现分布较为均匀 的腐蚀坑,其中0.06 mm缝隙试样腐蚀坑的尺寸略 大,这与腐蚀失重速率相一致。





在实际工程应用中,某些条件下GECM表层树 脂基需要去除。当GECM裸露出内部的碳纤维时, 配对钛合金缝隙腐蚀形貌,如图8所示。在所有缝隙 宽度条件下,钛合金表面均未观察到腐蚀产物堆积 现象。随着缝隙宽度的增加,腐蚀坑的数量呈现先 增大后减小的趋势,腐蚀的尺寸和深度也呈现相同 的变化规律,其中缝隙宽度为0.06 mm时的腐蚀坑 的数量最多,尺寸及深度也最大。与未剥层碳纤维 - 150 - 试样相变,腐蚀坑的尺寸略小,由此可见缝隙腐蚀受 缝隙宽度和碳纤维表面状态共同影响。EDS元素分 析显示(图9),试样表面腐蚀产物为Ti、V、Cr、Sn、Al 等元素的氧化物。





图 8 GECM 表面裸露 (试验编号缝隙 2*)状态下不同宽度缝 隙腐蚀后钛合金表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of titanium alloys after crevice corrosion with different crevice widths (GECM with exposed surface, Test No. gap 2[#])





Fig. 9 EDS of corrosion products on titanium alloys surface with 0. 03 mm crevice width

在交替盐雾环境下,缝隙腐蚀存在两个主要过 程。一是在盐雾环境下通过缝隙的吸附作用形成溶 液滞留,使缝隙内的金属在浓差极化和酸性自催化 的作用下被侵蚀;二是在干燥的过程中,缝隙可以携 带电解质溶液,溶液在缓慢蒸发过程中盐溶液不断 地蒸发浓缩,其对金属的腐蚀性更强,故而干湿交替 环境能更好的模拟真实大气腐蚀情况。在干湿交替 盐雾腐蚀过程中,缝隙宽度的耐腐敏感性主要源于 缝隙对盐溶液吸附能力的变化。在盐雾阶段,缝隙 宽度大小影响缝隙内溶液的流动性,缝隙越窄其对 溶液的滞留作用越强。在干燥阶段,窄缝隙阻碍溶 液的挥发能力强,但吸附的溶液量少;宽缝隙可容纳

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2021年 第4期

更多的溶液,在干燥的过程中更长时间的处于湿润 状态,但是缝隙宽度宽度过大时,溶液在重力和表面 张力的作用下,缝隙内表面的吸附作用将难以使溶 液滞留,盐溶液将会流出缝隙。因此,材料盐雾腐蚀 敏感性对缝隙宽度出现最值情况。

2.2 盐雾时间对Ti-15-3钛合金与MT700/603B
GECM异种材质的接触腐蚀影响

缝隙腐蚀显示缝隙宽度 0.06 mm 时腐蚀速度最 快,选此参数基础上开展接触腐蚀,组装方式如图 4 所示,研究缝隙和电偶共同作用下钛合金腐蚀行为。 图 10为接触盐雾腐蚀条件下钛合金试样腐蚀失重速 率,随腐蚀时间延长腐蚀速率呈减小趋势。这与钛 合金钝化膜具有自我修复能力有关。碳纤维表面状 态影响钛合金腐蚀速率,碳纤维表面进行剥层处理 后,钛合金腐蚀速度更快。

图 11 为接触腐蚀条件下钛合金微观形貌,配对体复合材料表面不剥层,腐蚀时间 240~720 h。腐蚀 240 h后,试样局部表面有 30 μm×10 μm 的絮状腐蚀 区域[图 11(a)],随着腐蚀时间的延长,腐蚀区域不



断扩大。腐蚀时间至480 h后,表面形成约为40 μm× 40 μm的隆起腐蚀产物[图11(b)],腐蚀中心区域呈 现粗糙的泥点状,推测为腐蚀初期絮状腐蚀产物不 断粗化板结形成的。腐蚀720 h后,观察到直径约为 50 μm衬度较深的圆形区域,局部放大后呈现板结隆 起的腐蚀产物层,并有块状腐蚀产物脱落留下的凹 坑[图11(c)]。











No. contact $1^{\#}$)

当配对体复合材料表面进行剥层处理(接触面 裸露碳纤维),钛合金表面腐蚀形貌如图12所示。腐 蚀240h后,可观察到许多尺寸不同、衬度较深的腐 蚀区域[图12(a)],其中心呈现不完整的环状隆起, 周围区域呈现泥点状,为絮状腐蚀产物粗化板结形 成的。腐蚀至480h后,腐蚀产物隆起高度明显增 加,形成大约在50 µm×50 µm衬度较深的腐蚀区 域,隆起的腐蚀产物也呈现板结的泥点状[图12 (b)]。腐蚀至720h后[图12(c)及图13],出现多处 相连、衬度较深腐蚀区域,中心位置呈现钩状隆起的 腐蚀产物,周围区域分布大量疏松多孔的腐蚀产物 层,该钩状产物的致密度和高度明显大于短期腐蚀 产物,推测前期疏松的腐蚀空隙被长期腐蚀过程中 腐蚀氧化物不断地生长堆积充填致密。

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2021年 第4期

图 14 为钛合金表面接触腐蚀区 EDS 元素面扫结 果。SEM 形貌中衬度较深区域为腐蚀产生的氧化 层,即O含量明显高于周围基体区域,合金元素含量 则低于其在基体中的含量。根据氧化产物形态和分 布区域推测,基体钛合金中存在 Cr 局部分布不均匀 现象,导致该区域优先被腐蚀,形成钩状疏松多空的 氧化物隆起以及周围大面积的氧化层。

对比相同缝隙宽度的缝隙腐蚀和接触腐蚀结果 可以看出,接触腐蚀程度显著大于缝隙腐蚀。两者 的区别主要在于后者存在电偶效应,剥层后的碳纤 维表面也可为阴极反应提供场所,发生氧的还原反 应,电子可在两固相之间自由转移,从而加速阳极钛 合金的溶解,从热力学角度而言,电化学反应的阻力 显著降低。



图 12 GECM 表面裸露(试验编号接触 2#)状态下不同盐雾时间下接触腐蚀后钛合金 SEM 形貌

Fig. 12 SEM morphology of titanium alloys after contact corrosion with different salt spray time (GECM with unexposed surface,

Test No. contact 2#)



图13 钛合金表面接触腐蚀720h产物微观形貌

Fig. 13 Micro morphology of corrosion products on titanium alloys surface after 720h contact corrosion



图 14 钛合金表面接触腐蚀产物 EDS 元素面扫描分布 Fig. 14 EDS of contact corrosion products on titanium alloy surface

3 结论

(1)缝隙腐蚀条件下,复合材料表面裸露或不裸 露碳纤维状态,钛合金表面均在缝隙宽度为0.06 mm 时腐蚀最为严重。缝隙宽度在交替盐雾过程中通过 控制缝隙内腐蚀液的流动和挥发进而影响钛合金表 面的腐蚀程度;

(2)缝隙腐蚀和接触腐蚀相比,在相同腐蚀条件 下后者的腐蚀失重速率、腐蚀氧化层面积均显著大 于前者,表明钛合金接触腐蚀的腐蚀程度较缝隙腐 蚀更为严重,电偶效应在腐蚀中起主导作用; (3)钛合金中Cr分布不均匀区域腐蚀程度严重,初 期腐蚀产物为絮状氧化物,随着腐蚀不断进行,最终形 成粗化、板结的腐蚀产物层和隆起的腐蚀锈斑。

参考文献

[1] 刘付洋,杨德虎,胡奕.中性盐雾试验的分析与研究 [J].环境技术,2018,36(4):7-9.

LIU F, YANG D, HU Y. Analysis and study of neutral salt spray test[J]. Environmental Testing, 2018, 36(4):7–9.

[2] PANDA B, BALASUBRAMANIAM R, DWIVEDI G. On the corrosion behaviour of novel high carbon rail steels in simulated cyclic wet–dry salt fog conditions[J]. Corrosion Science, 2008, 50

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2021年 第4期

— 152 —

(6):1684-1692.

[3] 张睿, 张慧霞, 贾瑞灵, 等. 钛及其合金的腐蚀[J]. 材 料开发与应用, 2013, 28(4): 96-103.

ZHANG R, ZHANG H, JIA R, et al. The corrosion resistance of titanium and its alloy [J]. Development and Application of Materials, 2013, 28(4): 96–103.

[4] YANG Y, XIA C, FENG Z, et al. Corrosion and passivation of annealed Ti-20Zr-6. 5Al-4V alloy [J]. Corrosion Science, 2015(8), 101:56-65.

[5] 朱玉琴, 苏艳, 舒畅, 等. TC18 钛合金在海洋大气环境 中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(3): 35-38.

ZHU Y, SU Y, SHU C, et al. Corrosion behaviors of TC18 titanium alloy in marine atmosphere environments[J]. Equipment Environment Engineering, 2018, 15(3): 35–38.

[6] KUMAR S, SAN N T S. Influence of fluoride ion on the electrochemical behaviour of b–Ti alloy for dental implant application [J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1721–1727.

[7] LI S, HAIL ALI K, HIHARA L, et al. Corrosion behavior of friction stir blind riveted Al/CFRP and Mg/CFRP joints exposed to a marine environment [J]. Corrosion Science, 2018, 132(5): 300–309.

[8] 张凯, 范敬辉, 马艳, 等. 碳纤维复合材料与金属的电偶腐蚀及防护[J]. 电工材料, 2008(3): 20-23.

ZHANG K, FAN J, MA Y, et al. Galvanic corrosion and protection between carbon fiber composite materials and metal[J]. Electrical Engineering Materials, 2008(3): 20–23.

[9]杨专钊,刘道新,张晓化.碳纤维环氧复合材料与不同表面状态TC16钛合金偶对的电偶腐蚀[J].机械工程材料,2013,34(4):43-46.

YANG Z, LIU D, ZHANG X. Galvanic corrosion of couples of graphite epoxy composite materials and TC16 alloys with different surface state[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2013, 34 (4): 43–46.

[10] PALANIA S, HACKA T, DECONINCKB J, et al. Validation of predictive model for galvanic corrosion under thin electrolyte layers: An application to aluminium 2024-CFRP material combination [J]. Corrosion Science, 2014, 78 (2) : 89-100.

[11] 杨专钊, 刘道新, 张晓化, 等. 钛及钛合金的缝隙腐 蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4): 295-297.

YANG Z, LIU D, ZHANG X, et al. Crevice corrosion behavior of titanium and titanium alloys[J]. Corrosion and Protection, 2013, 34(4): 295–297.

[12] CAI B, LIU Y, TIAN X, et al. An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316L stainless steel in artificial seawater [J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3235–3242.

[13] MANDEL M, KRUEGER L. Determination of pitting sensitivity of the aluminium alloy EN AW-6060-T6 in a carbonfibre reinforced plastic/aluminium rivet joint by finite element simulation of the galvanic corrosion process[J]. Corrosion Science, 2013, 73(8): 172-180.