

Ti-6Al-4V 钛合金在不同溶液环境中的极化曲线及阻抗谱研究

供稿 | 曹希, 王睿君, 翟建广, 李文尧

作者单位: 上海工程技术大学材料科学与工程学院, 上海 201620

摘要: 为了评估材料在海水、工业化学品等不同环境条件下的耐久性和腐蚀性能。采用不同溶液环境模拟合金在实际应用中可能遇到的腐蚀情况。对 Ti6-Al-4V 钛合金分别在不同溶液(HCl、NaOH、NaCl)和不同溶液质量分数(1%、3.5%、10%)下的电化学腐蚀行为进行研究, 得到钛合金腐蚀极化曲线和阻抗谱, 分析钛合金在不同溶液环境下的腐蚀性能。研究表明: 钛合金在不同溶液环境中的腐蚀电流密度随外加电压的变化活化范围宽度基本相同; 在相同质量分数不同溶液环境下的腐蚀性能呈现为: 在酸性溶液(HCl)中最为敏感, 在碱性(NaOH)溶液中最不敏感。

关键词: Ti6-Al-4V 钛合金; 电化学腐蚀; 极化曲线; 电化学阻抗图谱; 腐蚀性能

中图法分类号: TB37; TL341 文献标志码: A

Polarization curves and impedance spectra of Ti-6Al-4V titanium alloy in different solution environments

CAO Xi, WANG Ruijun, ZHAI Jianguang¹, LI Wenyao

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

201620, China;

ABSTRACT: In order to assess the durability and corrosion performance of materials under different environmental conditions such as seawater and industrial chemicals. Different solution environments are used to simulate the corrosion that the alloys may encounter in practical applications. The electrochemical corrosion behavior of Ti6-Al-4V titanium alloy in different solutions (HCl, NaOH, NaCl) and different solution mass fractions (1%, 3.5%, 10%) was studied. Polarization curves and electrochemical impedance spectra were obtained to analyze the corrosion performance of the titanium alloy in different solution environments. The research results indicate that the corrosion current density of the titanium alloy varies with the applied voltage in a similar

activation range in different solution environments. The corrosion performance of the titanium alloy in different solution environments with the same mass fraction showed that it is most sensitive in acidic solution (HCl) and least sensitive in alkaline solution (NaOH).

KEY WORDS :Ti6-Al-4V titanium alloy, electrochemical corrosion, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, corrosion performance.

Ti-6Al-4V 作为 α - β 型两相材料, 因其优越的比强度、比韧性、耐腐蚀性、耐高温性、无磁性、良好的成形性及焊接性, 已被广泛应用于航空航天、海洋船舶、石油开发和化工等领域^[1-4], 其主要运用形式为精铸件。然而, 在实际应用中, 钛合金所面临的一个主要失效机制为化学腐蚀^[5-7], 尤其是在海洋工程和石油管道等关键应用场合^[8-9], 此类腐蚀行为主要源于材料与周围环境间的复杂交互作用, 由诸多因素如温度、pH 值、离子种类和浓度所调控^[10-11]。尽管 Ti6-Al-4V 在大多数常规环境下展现良好的耐腐蚀性, 但在某些特定化学条件下, 如强酸或强碱环境, 会导致材料的加速腐蚀, 从而影响其结构和功能。因此, 其腐蚀行为仍然是一个值得深入研究的方面。

HCl、NaOH 和 NaCl 等溶液常存在于钛合金的实际应用环境中, 这些溶液中的离子会与合金表面的氧化膜发生相互作用, 进而加速或减缓其腐蚀速率。此外, 不同浓度的这些溶液可能会产生不同的腐蚀机制。例如, 低浓度的 HCl 溶液主要触发表面腐蚀, 而高浓度的 HCl 溶液导致腐蚀裂纹的快速扩展^[12]。过去, 研究者们针对钛合金在特定溶液环境下的腐蚀行为进行了广泛研究: 何石磊等^[13]对钛合金在高温盐酸中进行了应力腐蚀行为研究, 结果显示, 随盐酸浓度的增加、试验温度的升高, 腐蚀速率不断增大。楠顶等^[14]研究了钛合金在不同温度质量分数为 40%NaOH 溶液中的腐蚀, 发现其微观组织形貌是典型的均匀腐蚀, 且先在晶界、夹杂处腐蚀。Dongpeng W 等^[15]比较了 Ti-45Al-8Nb 双相单晶和多晶在质量分数为 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为, 发现 Ti-45Al-8Nb 双相单晶在 NaCl 溶液中具有较高的耐腐蚀性能, 其组织和成分分布更为均匀。然而, 随着应用领域的拓展, 考虑到钛合金在多种化学环境中的应用^[16-17], 对其在酸、碱、盐等多元环境下的腐蚀行为研究尚显不足, 因此对其在不同溶液和浓度下的耐腐蚀性研究具有极大的意义。

电化学腐蚀研究为揭示材料在化学环境下的腐蚀行为提供了有力的工具^[18]。它的核心机制涉及金属阳离子从金属表面向溶液中转移, 伴随着金属和溶液间的电子传输^[19]。此传输过程可通过多种电化学手段进行定量分析, 如极化曲线和电化学阻抗谱, 这些技术提供了关于腐蚀行为的重要信息, 如腐蚀速率、腐蚀机制和可能的腐蚀形式 (如点腐蚀、腐蚀疲劳和晶间腐蚀)^[20]。

鉴于上述背景考虑，为进一步研究钛合金的腐蚀规律，本研究旨在通过在多种不同的溶液（HCl、NaOH、NaCl）和不同的溶液质量分数（1%、3.5%、10%）下，对 Ti6-Al-4V 钛合金的电化学腐蚀行为进行深入研究。通过对测定的腐蚀极化曲线和阻抗谱进行分析，详细探讨钛合金在不同溶液环境下的腐蚀机理，对 TC4 的耐腐蚀性能作出综合分析。

1 材料准备与试验

试验所用材料为铸态 Ti-6Al-4V 钛合金，材料的熔炼在真空自耗电弧炉中进行。合金的初始金相组织如图 1 所示，呈现典型的网篮组织，具有粗大的原始 β 晶粒和完整的晶界 α 相。

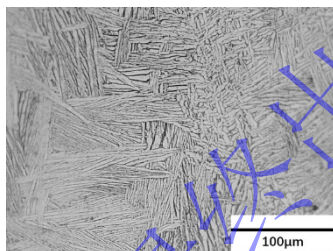


图 1 Ti-6Al-4V 合金金相组织图

Fig.1 Metallographic organization of Ti-6Al-4V alloy

为了研究钛合金在不同溶液环境下的腐蚀机理，采用机加工取得 10 mm×10 mm×5 mm 的钛合金试样，依次按照 300#、800#、1200#、1500#、2000# 的砂纸打磨，最后采用 2.5 μm 的金刚石抛光剂进行抛光，使用无水乙醇超声清洗 15 min 后烘干，随后将试样放入室温下配置的质量分数分别为 1%、3.5%、10% 的 HCl、NaOH 和 NaCl 的测试溶液进行稳固化处理 1h 后，待试样表面化学性质稳定后，在瑞士万通 AutoLab-AUTM204.S 电化学工作站进行极化曲线和电化学阻抗谱测试，采用三电极体系电化学试验如图 2 所示，该体系主要由钛合金材料作为工作电极，铂片电极作为辅助电极，饱和甘汞电极作为参比电极组成。

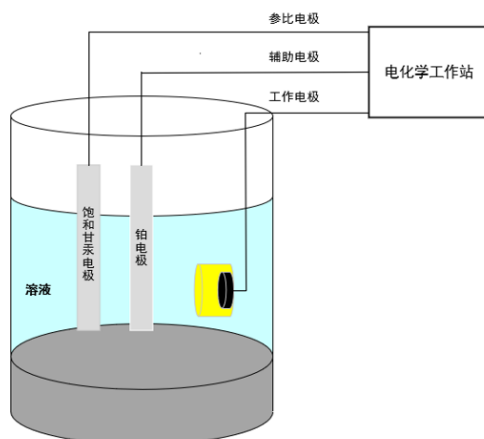


图 2 电化学实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the electrochemical experiment

1.1 极化曲线测试

根据 Tafel 极化曲线，可进一步分析氧化膜样品的腐蚀动力学与腐蚀热力学特性，根据《电化学原理》^[13]，当 Butler–Volmer 方程中的两个指数项相差 100 倍以上时，方程才能够化简为半对数的 Tafel 关系，即过电位的绝对值满足式 (1) 时：

$$\frac{e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}}}{\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}} > 100 \quad (1)$$

式中， α 为电荷传递系数，取 0.5； F 为法拉第常数，取 96485.3 C/mol； R 为气体常数，约为 8.314 J/(mol·K)； T 为绝对温度 (K)。根据以上规律，TC4 合金腐蚀时的阴阳极强极化区取为距离开路电位 100~150 mV 之间较为合理^[14]。

电位极化量与腐蚀电流之间满足 Tafel 定律，即^[14]：

$$\eta = a + b \cdot \log |I_{corr}| \quad (2)$$

式 (2) 中， η 为过电位， a 、 b 为 Tafel 常数。根据 Tafel 外推法^[13]。在阴阳极 Tafel 斜率交点处，可以得到腐蚀电流密度 I_{corr} 与自腐蚀电压 E_{corr} ，分别代表腐蚀动力学参数与腐蚀热力学参数。

由阴阳极 Tafel 斜率，可以计算出极化电阻^[15] R_p ，极化电阻值可以说明样品的耐腐蚀性。

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 \times I_{corr}(b_a + b_c)} \quad (3)$$

式 (3) 中， b_a 、 b_c 分别为 Tafel 阳极和阴极斜率。

1.2 电化学阻抗谱 (EIS) 测试

在交流振幅为 50 mV 的开路电位下，在 100 kHz 至 0.01 Hz 的频率范围内进行 EIS 测试，利用 ZView 软件对电化学阻抗谱进行了拟合。根据其他学者的研究结果，在 TC4 合金表面形成的双电层之间的介电常数在 5.76 左右^[11-17]。在本研究中，选取 5 作为双电层的相对介电常数。TC4 合金表面的钝化膜厚度可以用平面电容器公式从氧化物电容中估算出^[27-29]。如式 4 所示。

$$d = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{C_{eff}} \quad (4)$$

式中, ε 为钛合金的相对介电常数, 此处为 6.32; ε_0 为真空介电常数, 8.854×10^{-12} F/m; A 为测试暴露的电极表面积, 此处为 1 cm^2 ; d 为氧化膜的厚度; C_{eff} 为有效电容值的大小。

$$C_{eff} = \frac{1}{-2\pi f} \quad (5)$$

式中 f 为测试频率, 此处取 100 kHz。

通过三电极体系利用相应方法测得钛合金的自腐蚀电流后, 即可计算得到相应时间下的自腐蚀速率, 可用于评价材料的耐腐蚀性能。参照 ASTM 标准中腐蚀速率的计算方法计算钛合金的腐蚀速率, 如公式 (6) 所示:

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{K \cdot I_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (6)$$

式中, K 为常数 $= 3.27 \times 10^{-3}$; EW 为材料的当量重量, 为材料每一价离子所拥有的原子质量, 此处为 11.97; ρ 为钛合金的密度, 取 4.5 g/cm^3 。

2 结果与讨论

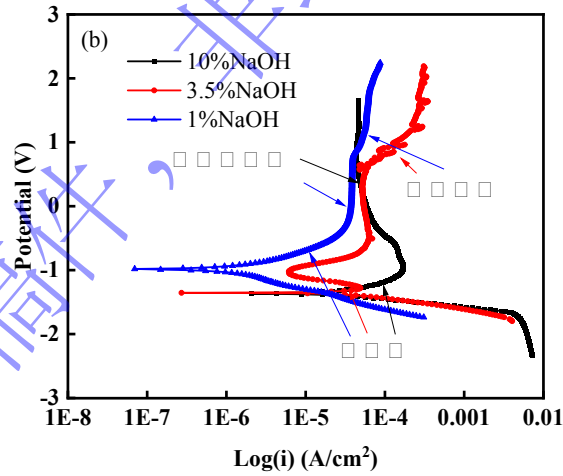
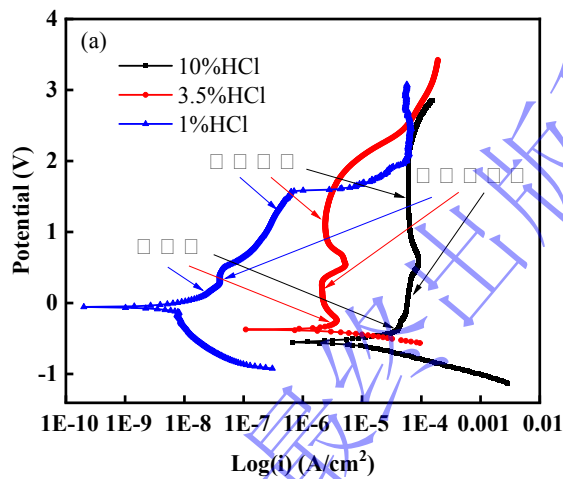
2.1 钛合金在各溶液中的极化曲线分析

图 3(a) 为钛合金在 1%、3.5%、10% 的 HCl 溶液环境中的极化曲线。从图中可以看出, 合金的极化曲线均有活化、稳定钝化、过钝化等过程。观察到 1% HCl 溶液中极化曲线在 0.2766 V 左右进入钝化区, 其拐点位置出现在 0.4780 V、1.5657 V 左右; 3.5% HCl 溶液中极化曲线在 -0.0206 V 左右进入钝化区, 在 0.5031 V 左右时也出现明显拐点; 10% HCl 溶液中极化曲线在 -0.1407 V 左右进入钝化区, 在 0.4132 V 左右有一处拐点, 在 0.9268 V 左右进入过钝化。由此说明, 随着浓度的升高, 腐蚀电位明显下降, 其腐蚀电流密度也明显提高, 金属在 1% HCl 和 3.5% HCl 溶液中的极化曲线变化幅度明显高于 10% HCl 溶液。

图 3(b) 为钛合金在 1%、3.5%、10% 的 NaOH 溶液环境中的极化曲线。观察到 1% NaOH 溶液中极化曲线在 -0.2357 V 左右进入钝化区, 从活化区到钝化区未存在过渡区; 3.5% NaOH 和 10% NaOH 溶液中极化曲线的腐蚀电位较相近, 约为 -1.3540 V 且在 3.5% 浓度中曲线过钝化区明显; 随溶液浓度的升高, 其腐蚀电位下降, 腐蚀电流密度也有明显的升高, 整个极化曲线偏右移动, 致钝电位下降, 金属的耐腐蚀

性降低。

图 3(c)为钛合金在 1%、3.5%、10%的 NaCl 溶液环境中的极化曲线。可以看到 1%NaCl 溶液中极化曲线在 -0.2528 V 左右进入钝化区，在 0.4823 V 左右进入过钝化区；3.5%和 10%NaCl 溶液极化曲线规律大致相同，活化区后呈现稳定钝化区。腐蚀电流密度和腐蚀电位随浓度的升高有明显的下降趋势，与 HCl 和 NaOH 溶液相比，合金在 NaCl 溶液中的钝化区最长。



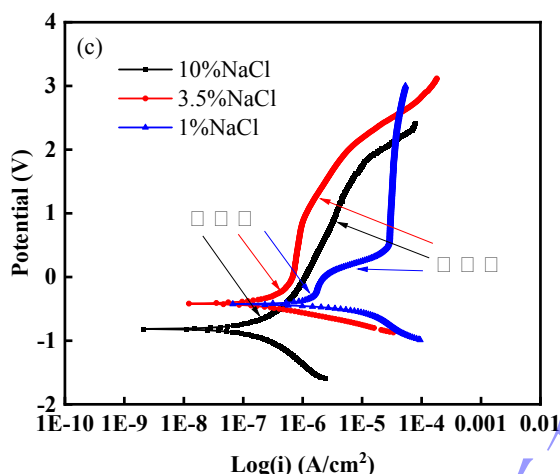


图 3 钛合金在不同溶液环境中的极化曲线：(a)HCl 溶液；(b)NaOH 溶液；(c)NaCl 溶液

Fig. 3 Polarization curves of titanium alloys in different solution environments: (a) HCl solutions; (b) NaOH solutions; (c) NaCl solutions

表 1 为合金在不同溶液环境下拟合分析结果。从表中可以看出，钛合金在不同溶液环境中的腐蚀性能有较大差别：在所有溶液中随着质量分数（1%、3.5%、10%）升高其自腐蚀电压绝对值增大，在 HCl 溶液中时自腐蚀电流密度一直在减小；在 NaOH 溶液中时自腐蚀电流先增大后减小；在 NaCl 溶液中时自腐蚀电流先减小后增大。在 HCl 溶液和 NaOH 溶液中 3.5% 的浓度年腐蚀速率最大，而在 NaCl 溶液中 10% 的浓度年腐蚀速率最大，可见腐蚀速率并不随着浓度升高而增大。

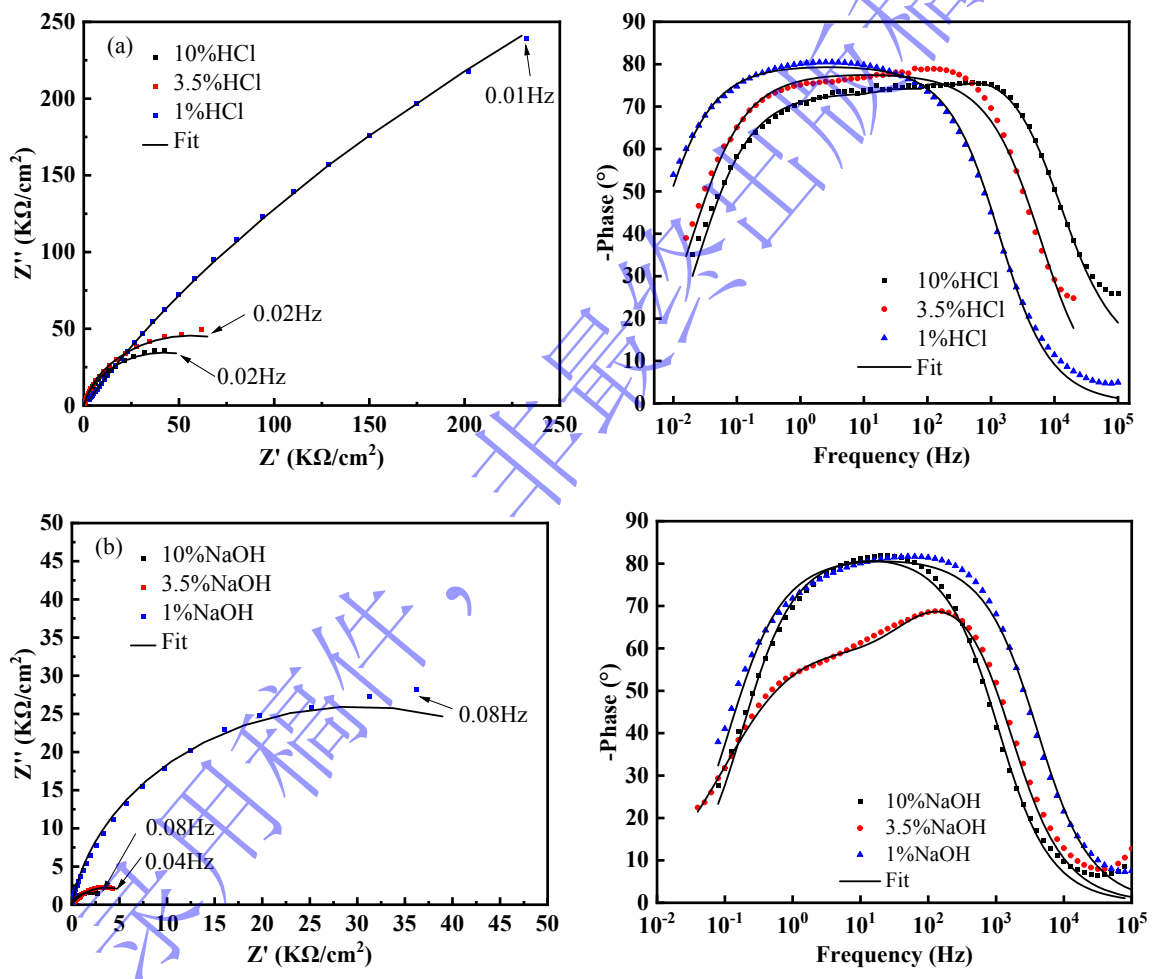
表 1 不同溶液环境下拟合分析结果

Table 1 Results of Tafel analysis in different solution environments

溶液	自腐蚀电压/V	自腐蚀电流密度/(A/cm ²)	β_a	β_c	Rp/KΩ	腐蚀速率/(mm/year)
1%HCl	-0.06	2.26×10^{-5}	0.72	1.09	8.33	0.0006
3.5%HCl	-0.37	1.16×10^{-5}	0.47	0.19	5.06	0.3072
10%HCl	-0.53	7.23×10^{-6}	0.20	0.21	6.15	0.1918
1%NaOH	-0.10	2.39×10^{-6}	0.41	0.68	46.47	0.0694
3.5%NaOH	-1.34	4.20×10^{-5}	0.23	0.19	1.09	1.2207
10%NaOH	-1.37	3.68×10^{-5}	0.45	0.15	1.33	1.0697
1%NaCl	-0.41	2.09×10^{-6}	1.68	0.15	28.61	0.0887
3.5%NaCl	-0.42	2.76×10^{-7}	0.82	0.22	272.90	0.0117
10%NaCl	-0.84	2.90×10^{-7}	1.18	0.89	759.64	0.0123

2.2 钛合金在各溶液中的电化学阻抗谱分析

为了了解钛合金在各个溶液中的腐蚀机制，通过 EIS 分析在合金上形成的氧化膜的性质。钛合金在各溶液常温下腐蚀后，其氧化膜在室温下的电化学交流阻抗谱如图 4 所示。图中 Z' 和 Z'' 分别为阻抗的实部和虚部。图中容抗弧半径代表的是电荷转移电阻 R_{ct} ，容抗弧的半径越大，合金表面的电荷转移电阻 R_{ct} 越大。合金在 NaOH 溶液中的容抗弧半径明显小于 HCl 溶液和 NaCl 溶液，说明试样在该溶液下的电阻率较小和稳定性较差，即耐腐蚀性最差。



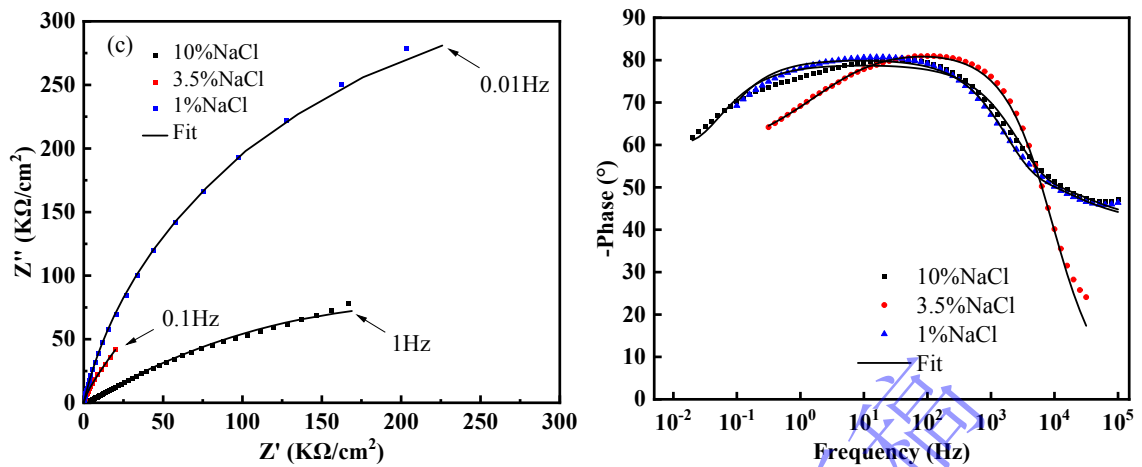


图4 钛合金在不同溶液环境中的电化学交流阻抗谱图：(a)HCl 溶液；(b)NaOH 溶液；(c)NaCl 溶液
 Fig.4 Electrochemical AC impedance spectra of titanium alloys in different solution environments: (a) HCl solutions; (b) NaOH solutions; (c) NaCl solution

图5 所示的电路模型为拟合合金与溶液间形成的等效电路。1%HCl、3.5%NaOH 和 3.5%NaCl 溶液中采用等效电路模型 (b)，其余采用电路模型 (a)。其中： R_s 为溶液电阻，CPE 为常相位角元件，来代替纯电容考虑腐蚀系统的非理想电容响应， R_{ct} 为电荷转移电阻， R_b 为极化电阻。

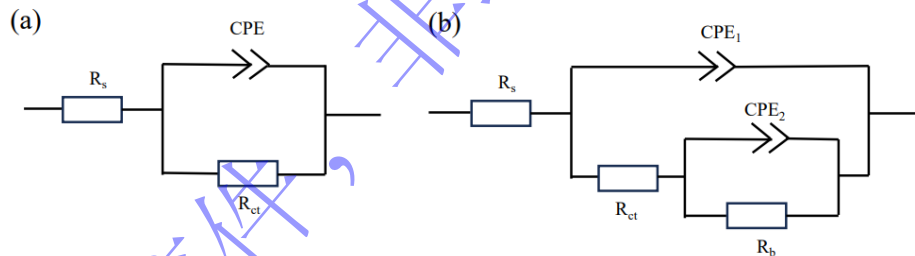


图5 等效电路模型
 Fig.5 Equivalent circuit model

CPE 元件的阻抗由公式 (7) 给出 Error! Reference source not found.

$$Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (7)$$

由等效电路 (a)，阻抗 Z 和角频率 ω 之间的数学关系可表示为：

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_s + \frac{1}{\frac{Z_{CPE} + R_{ct}}{R_{ct} \cdot Z_{CPE}}} = R_s + \frac{R_{ct} \cdot Z_{CPE}}{Z_{CPE} + R_{ct}} = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + R_{ct} Y_0(j\omega)^n} \\ &= R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} Y_0)^2} + j \frac{\omega R_{ct}^2 Y_0}{1 + (\omega R_{ct} Y_0)^2} \end{aligned} \quad (8)$$

由等效电路 (b)，阻抗 Z 和角频率 ω 之间的数学关系可表示为：

$Z(\omega)$

$$= R_s + \frac{R_{ct} \left[1 + (\omega R_b Y_{01})^{2n_1} \right] + Y_{01} \left[\omega^{n_1} R_b^{n_1} (\omega^{\varphi_1} \right. \quad (9)$$

$$\left. \left[1 + (\omega R_b Y_{01})^{2n_1} \right] \cdot \left[1 + (\omega R_b Y_{01})^{2n_2} \right] + Y_{02} \left[\omega^{n_2} R_{ct}^{n_2} \right. \right.$$

式 (7) ~ (9) 中, Y_0 是 CPE 的导纳幅度, j 为虚部单位, ω 为角频率, n 是指数项, φ 为相位角。 R_s 与 R_{ct} 分别为溶液电阻和电荷转移阻抗, R_b 为样品表面极化电阻。

表 3 列出了 EIS 等效电路拟合结果, 从拟合结果来看, 随着 HCl 溶液浓度增大, 电荷转移电阻呈现一直减小的变化, 而 NaOH 溶液和 NaCl 溶液电荷转移电阻变化规律则先减小后增大, 电荷转移电阻的降低意味着合金的稳定性降低, 这与极化曲线图中腐蚀密度和腐蚀电位变化的结果大致相同, 总的来说, 合金在 NaOH 溶液和 NaCl 溶液中形成稳定的氧化膜, 其稳定性较好, 在 10%HCl 溶液中的稳定性最差。

表 3 钛合金在不同溶液环境下的氧化膜 EIS 等效电路拟合结果

Table.3 EIS equivalent circuit fitting results for titanium alloys with oxide films in different solution environments

溶液	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_p, Y_0/(s)$	CPE_p, n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_p, Y_1/(s)$	CPE_p, n	$R_b (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1%HCl	664 ± 35.99	$3.03 \times 10^{-8} \pm 6.54 \times 10^{-10}$	0.67 ± 0.002	$7.21 \times 10^5 \pm 4.2 \times 10^4$	$1.83 \times 10^{-7} \pm 3.64 \times 10^{-9}$	0.42 ± 0.01	$8.84 \times 10^6 \pm 5.02 \times 10^5$
3.5%HCl	2.03 ± 0.04	$5.43 \times 10^{-5} \pm 5.48 \times 10^{-7}$	0.87 ± 0.002	$1.13 \times 10^5 \pm 3.6 \times 10^3$	—	—	—
10%HCl	0.06 ± 0.04	$6.01 \times 10^{-4} \pm 4.93 \times 10^{-7}$	0.87 ± 0.001	$8.47 \times 10^4 \pm 3.6 \times 10^3$	—	—	—
1%NaOH	4.66 ± 0.05	$2.20 \times 10^{-5} \pm 2.33 \times 10^{-7}$	0.91 ± 0.002	$6.03 \times 10^4 \pm 1.4 \times 10^3$	—	—	—
3.5%NaOH	4.54 ± 0.05	$5.11 \times 10^{-5} \pm 4.42 \times 10^{-6}$	0.91 ± 0.01	265.1 ± 47.61	$1.68 \times 10^{-4} \pm 1.08 \times 10^{-6}$	0.64 ± 0.02	7152 ± 336.14
10%NaOH	1.25 ± 0.01	$2.44 \times 10^{-4} \pm 2.71 \times 10^{-6}$	0.92 ± 0.002	3575 ± 63.64	—	—	—
1%NaCl	13.02 ± 0.07	$2.55 \times 10^{-5} \pm 1.15 \times 10^{-7}$	0.89 ± 0.001	$7.44 \times 10^5 \pm 1.98 \times 10^4$	—	—	—
3.5%NaCl	5.81 ± 0.06	$7.40 \times 10^{-6} \pm 1.11 \times 10^{-7}$	0.92 ± 0.002	27210 ± 3866.5%	$8.05 \times 10^{-6} \pm 2.76 \times 10^{-7}$	0.55 ± 0.02	$3.17 \times 10^{12} \pm 2.2 \times 10^{10}$
10%NaCl	2383 ± 4194	$1.64 \times 10^{-6} \pm 2.265 \times 10^{-8}$	0.42 ± 0.002	$4.47 \times 10^5 \pm 1.2 \times 10^4$	—	—	—

表 4 列出了通过复电容平面 100 kHz 对应计算得到的电容值 C_{eff} 取为氧化膜的有效电容以及通过式

(2) 计算得到的氧化膜厚度数值。由表 4 说明, TC4 合金在不同的溶液环境下, 其电极表面双电层厚度会发生变化。

表 4 C_{eff} 计算得到的氧化膜厚度

Table.4 The thickness of the oxide film calculated by C_{eff}

溶液	$C_{eff}/(F/cm)$	表面双电层厚度/nm
1%HCl	3.18E-10	1.76
3.5%HCl	1.16E-11	48.24
10%HCl	2.70E-11	20.72
1%NaOH	2.40E-12	233.16
3.5%NaOH	4.20E-12	133.23
10%NaOH	9.31E-13	601.04
1%NaCl	4.17E-12	134.19
3.5%NaCl	1.72E-11	32.53
10%NaCl	1.64E-10	3.41

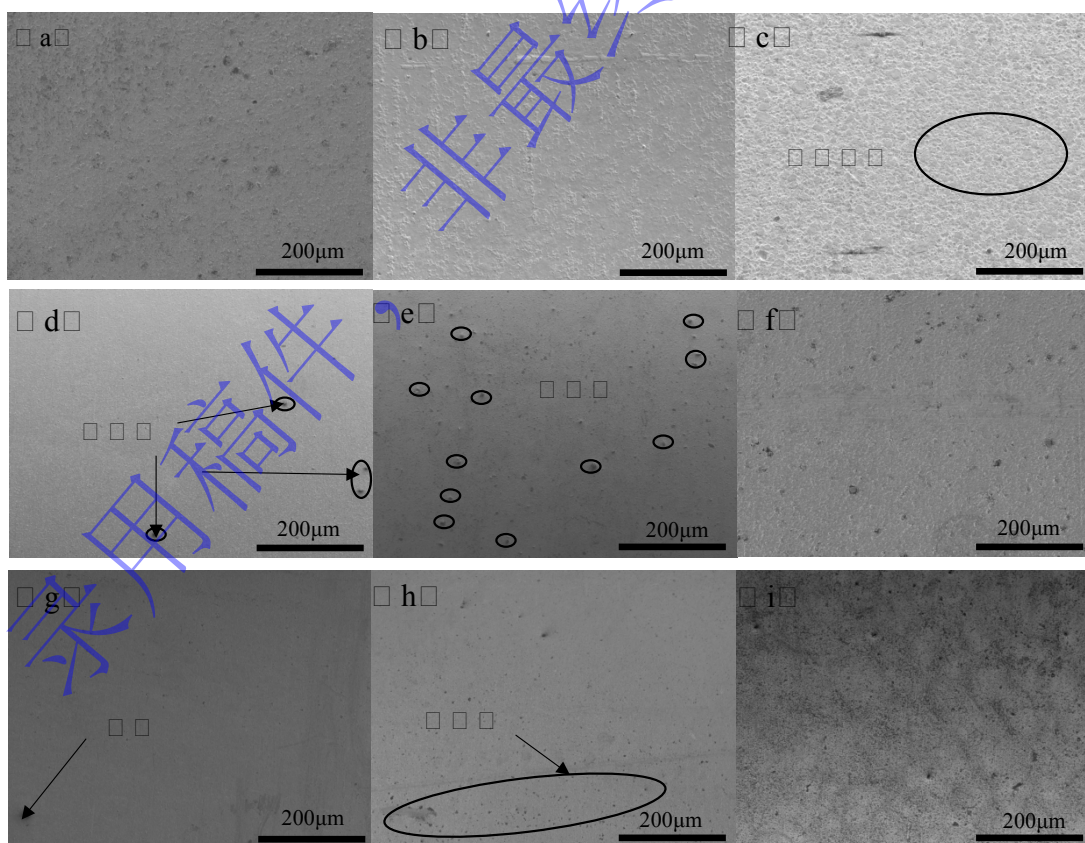


图 6 合金样品在不同浓度的各种溶液中 SEM 图: (a-c) 分别对应合金在 1%, 3.5%, 10% 浓度的 HCl 溶液中的腐蚀形貌; (d-f) 分别对应合金在 1%, 3.5%, 10% 浓度的 NaCl 溶液中的腐蚀形貌; (g-i)

分别对应合金在 1%, 3.5%, 10%浓度的 NaOH 溶液中的腐蚀形貌

Fig. 6 SEM images of alloy samples in various solutions at different concentrations: (a-c) corresponds to the corrosion morphology of the alloy in HCl solution at 1%, 3.5% and 10% concentrations, respectively. (d-f) corresponds to the corrosion morphology of the alloy in 1%, 3.5% and 10% concentration of NaCl solution, respectively; (g-i) corresponds to the corrosion morphology of the alloy in 1%, 3.5% and 10% NaOH solutions, respectively.

图 6 为钛合金样品在不同浓度的各种溶液中进行电化学腐蚀测试后的表面 SEM 图。图 (a) 对应于 1% HCl 溶液。表面看起来相对均匀，可见的点蚀或不规则性极少，表明腐蚀侵蚀程度较低。随着浓度的增加，样品表面蚀刻更明显，表明在该浓度下腐蚀活性增加。在 10% HCl 溶液下，表面相当粗糙，具有明显的凹坑和蚀刻特征且腐蚀均匀，表明由于 HCl 浓度较高，腐蚀更具侵略性。

图 (d) 为样品在 1% NaCl 溶液中，该表面非常光滑，只有一些零星的缺陷，这可能代表局部腐蚀的开始。随着浓度的增加，显示表面活性增加，但与 HCl 环境相比仍然相对较低，反映了该浓度下的中等程度的腐蚀影响。图 (f) 为第三张图片是样品在 10% 的 NaCl 溶液下，表现出了一个更活跃的腐蚀过程，具有更多的可见缺陷，此时主要表现为点蚀现象，这可能是由于氯离子的浓度增加，导致点蚀凹坑的出现，氯离子以其对钛合金的腐蚀性而闻名。

图 (g) 为样品在 1% NaOH 溶液中，显示出非常均匀的表面，在 3.5% 的 NaOH 溶液，保持了相对无瑕疵的表面，表面不规则性仅略有增加，出现大面积的小点蚀坑，即使在这种浓度增加的情况下，在碱性介质中也具有更高的耐腐蚀性。图 (i) 为样品在 10% NaOH 溶液中，尽管显示出比较小的孔洞迹象，但表面的腐蚀程度仍然低于酸性 (HCl) 或中性 (NaCl) 环境，证实了合金在这种碱性环境中对腐蚀最不敏感。

TC4 钛合金在暴露于不同的腐蚀环境时表现出不同的腐蚀机制，如图 7 所示。在酸性环境 (HCl 溶液) 中，腐蚀机理主要由氯离子的侵蚀和析氢驱动，从而加速金属溶解。这一过程表现为腐蚀电流密度随着酸浓度的增加而增加，在更强的酸性介质中表现出更明显的腐蚀作用。钛合金上钝化氧化层的分解有利于金属直接暴露在腐蚀性环境中，导致加速降解。碱性环境 (NaOH 溶液) 表现出截然不同的行为，其中 TC4 合金往往表现出更高的耐腐蚀性。合金表面可能会形成稳定的保护性氧化层，从而阻碍材料的进一步降解。钝化层起到屏障的作用，减少合金与腐蚀介质之间的相互作用，从而降低腐蚀速率。在 3.5% 质量分数的 NaCl 中性环境下，合金容易受到氯化物引起的腐蚀，特别是点蚀或缝隙腐蚀。氯离子可以穿透氧化层，引发局部腐蚀部位。腐蚀的严重程度取决于浓度，氯化物浓度越高，腐蚀越严重。钝化层的这种局部分解会严重损害材料的完整性，尤其是在有利于凹坑或缝隙形成的条件下。

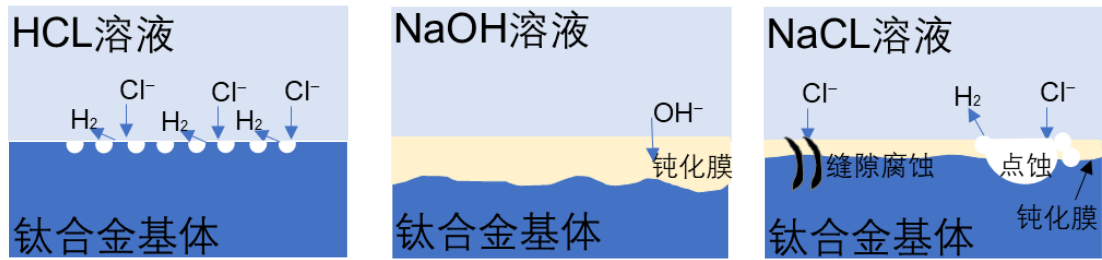


图 7 合金样品在不同浓度的各种溶液中的腐蚀机理图

Fig.7. Diagram of the corrosion mechanism of alloy samples in various solutions at different concentrations.

3 结论

(1) 钛合金的腐蚀性能呈现为：同种溶液下，在 NaOH 溶液中的发生腐蚀倾向更大，而随溶液浓度增加腐蚀倾向增大，在 HCl 溶液中发生腐蚀的速度最快、腐蚀性能更强。在酸性溶液（HCl）中最为敏感，在碱性（NaOH）溶液中最不敏感。

(2) 钛合金在所测溶液环境中的极化过程基本类似，腐蚀电流密度随外加电压的变化活化范围宽度基本相同，在各溶液中腐蚀后形成的氧化膜基本是一致的。

参考文献

- [1] 李金龙,赖思颖,董敏鹏.海洋环境钛金属的应用现状及其防护技术研究 [J]. 表面技术,2023,52(05):1-13.
LI J L, Lai S Y, Dong M P. Study on the current status of titanium application in marine environment and its protection technology [J]. *Surface Technology*,2023,52(05):1-13.
- [2] Unissa N, Vijay H. Carbon dot complimentary green corrosion inhibitor for crystallographically textured Beta C titanium alloy for marine application: A state of art [J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2023,962.
- [3] Hou N, Wang M, Zhang Y, et al. Insights into the fatigue property of titanium alloy Ti-6Al-4V in aero-engine from the subsurface damages induced by milling: state of the art [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*,2021,113(5).
- [4] Xing Z, Dake X, Shu J G, et al. Mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser metal deposition [J]. *Materials Characterization*,2021.
- [5] Tomashov D N, Altovskiy M R, Chernova P G. Passivity and Corrosion Resistance of Titanium and Its Alloys [J]. *Journal of The Electrochemical Society*,2019,108(2).
- [6] Wang Z, Hu H, Zheng Y, et al. Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid [J]. *Corrosion Science*,2016,103.
- [7] Assis D L, Wolyne S, Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques [J]. *Electrochimica Acta*,2005,51(8).
- [8] Jennifer D, Chenonm M, Faure S, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of some titanium alloys in marine environment [J]. *MATEC Web of Conferences*,2013,7.

- [9] Juan L Z, Chun F, Kai Z, et al. Research Progress on Properties and Application of Titanium Alloy Oil Country Tubular Goods [J]. *Materials Science Forum*,2022,6670.
- [10] Wagner G, Till T. The effect of temperature on the electrochemical behavior of metallic dental repair materials [J]. *ZWR*,1974,83(19).
- [11] Jia Y Y Ying W S, Kai H D, et al. Research progress on the corrosion behavior of titanium alloys [J]. *Corrosion Reviews*,2022,41(1).
- [12] Kiran K, Michael D, S M W, et al. Corrosion inhibition in acidic environments: key interfacial insights with photoelectron spectroscopy [J]. *Faraday discussions*,2022.
- [13] 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(09):1-6.
- HE S L, LUO H, DONG C et al. Corrosion behavior of titanium alloy in high temperature hydrochloric acid [J]. *Welded Pipe*,2021,44(09):1-6.
- [14] 楠顶,董俊慧.温度对 5 种金属在浓碱中腐蚀行为的影响 [J]. *氯碱工业*,2007,No.337(09):40-45.
- Nan D, Dong J H. Effect of temperature on the corrosion behavior of five metals in concentrated alkali [J]. *Chlor-alkali Industry*, 2007,No.337(09):40-45.
- [15] Dongpeng W, Guang C, Anding W, et al. Corrosion behavior of single- and poly-crystalline dual-phase TiAl-Ti3Al alloy in NaCl solution [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*,2023,30(4).
- [16] Lee E H , Kim, H. J. Polarization behavior of Ti6-Al-4V alloy in concentrated hydrochloric acid [J]. *Corrosion Science*, 2009, 2071-2076.
- [17] Martins, P R, Ferreira, C A. A comparative study of corrosion resistance of titanium alloys in different chemical environments [J]. *Materials and Corrosion*, 2017, 1112-1123.
- [18] Chen Y, Zhou, S. Electrochemical corrosion analysis of metals in various media [J]. *Electrochimica Acta*, 2012,315-327.
- [19] Newman R C. Fundamentals of Electrochemical Corrosion [M]. *ECS Transactions*, 2017 , 25(1): 1-13.
- [20] Macdonald J R. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering* [M], 1987, 20(3), 289-305.

作者简介: 曹希 (1999) 江苏宿迁人, 硕士, 主要从事功能性复合材料研究。翟建广 (1976), 山东德州人, 讲师, 博士, 功能性复合材料, 材料成型理论及工艺, 通信地址: 上海市龙腾路 333 号行政楼 1615 室; E-mail: zhai_jianguang@sues.edu.cn