Ti8LC 钛合金与主要结构材料的电偶腐蚀及防护研究

苏艳[1,2]，朱玉琴[2]，康凤[2]
（1.重庆大学 化学化工学院，重庆 400044；2.中国兵器工业第五九研究所，重庆 400039）

[摘 要] 通过测定表面防护处理前后，Ti8LC 钛合金、7710 铝合金、ZL59 铝合金、30CrMnSiA 高强钢的电极电位，以及 Ti8LC 钛合金与其余 3 种材料组成偶对后的电偶腐蚀电流-时间曲线，研究了表面防护处理前后 3 种偶对的电偶腐蚀行为，并评估了电偶腐蚀敏感性。研究结果表明：Ti8LC 与 7710 铝合金、ZL59 铝合金、30CrMnSiA 钢偶接时，会产生严重的电偶腐蚀，必须进行表面防护处理才能使用；采用涂层前处理＋有机涂层防护的方法，可有效阻止 Ti8LC 钛合金与铝合金和高强钢的电偶腐蚀。

[关键词] Ti8LC 钛合金；铝合金；高强钢；电偶腐蚀；表面防护
[中图分类号]TG172.9；TG174.44 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)05-0039-03

The Study on Galvanic Corrosion and Surface Protection between Ti8LC Titanium Alloy and Central Structural Material

SU Yan[1,2], *ZHU Yu-qin*[2], *KANG Feng*[2]
(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

[**Abstract**] Galvanic corrosion of Ti8LC titanium alloy coupled with 7710, ZL59 aluminum alloys and 30CrMnSiA high strength steel was studied through measurement of open circuit potential and galvanic current. Galvanic corrosion behavior of the three couples was studied before and after protecting treatment and their galvanic corrosion sensitivity was evaluated. The results show that when Ti8LC titanium alloy couples with 7710 aluminum alloy, ZL59 aluminum alloy, 30CrMnSiA high strength steel, there is serious galvanic corrosion, so the alloy must be suface protecting treated befor use; Surface treatment and organic coating can prevent the galvanic corrosion of titanium alloy coupled with aluminum alloys and high strength steel.

[**Key words**] Ti8LC titanium alloy; aluminum alloy; high strength steel; galvanic corrosion; surface protecting treatment

钛合金因其质轻、高比强度和优异的耐腐蚀性能，在航空、航天工业得到广泛应用，且应用范围逐步扩大[1]。Ti8LC 是针对航弹新研制的 α＋β 型低成本钛合金，其机械性能与 TC4 相当，具有较高的强度和良好的焊接性能，适用于各种承力构件。在使用过程中，钛合金不可避免地会与铝合金、高强钢等其它结构材料相接触，由于钛合金电极电位较正，与这些结构材料之间存在一定的电位差，在热力学上存在电偶腐蚀的倾向，会加速电位较负金属的腐蚀[2]；因此，研究钛合金的电偶腐蚀性能及防护措施对其合理应用具有积极的意义。近几年，钛合金与其它结构材料偶接的电偶腐蚀效应越来越受到关注[1-5]，刘建华[1,5]、张晓云[3,6]等利用电化学技术先后研究了 TC2，TA15 等常用钛合金的电偶腐蚀行为。

文中将 Ti8LC 钛合金与 7710 铝合金、ZL59 铝合金和 30CrMnSiA 钢组成电偶对，探讨了 3 组电偶对的电偶腐蚀行为及偶接的可行性，在此基础上，研究了表面防护处理对其电偶腐蚀行为的影响，为钛合金与其它材料偶接时如何正确选择防护方式提供参考。

1 试验

1.1 试样

试验用 Ti8LC(锻件)钛合金的化学成分见表 1。

[收稿日期]2010-07-15；[修回日期]2010-08-25
[作者简介]苏艳(1971－)，女，重庆人，研究员级高级工程师，主要从事装备环境适应性研究。

另外，在电偶腐蚀试验中还使用了自研的 7710 铝合金（相当于 7050，拉伸强度＞680 MPa）、ZL59 铝合金（相当于 ZL101，拉伸强度＞340 MPa）及 30CrMnSiA 钢板材。将这 4 种材料均加工成 100 mm×30 mm×3 mm 的试样，用 200# 砂纸打磨直至试样表面满足试验要求。4 种试样的标识端采用聚氨酯双组分自干清漆封闭，有效表面积均约为 53.7 cm^2。采用丙酮清洗试样表面，干燥后置于干燥器中备用。

表 1 Ti8LC 钛合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of Ti8LC titanium alloy

元素	Al	Mo	Fe	Si	C
质量分数/%	5.0～7.0	1.0～3.0	0.5～2.5	0.20	0.08
元素	N	H	O	Ti	
质量分数/%	0.05	0.015	0.20	余量	

1.2 电极电位测试

电极电位测试参照 GB/T 15748—1995 进行。采用 2731 电化学测试系统，电解液为 3.5%NaCl 溶液（3.5%为质量分数，后同），参比电极为饱和甘汞电极。

1.3 电偶腐蚀电流测试

电偶腐蚀电流测试参照 GB/T 15748—1995 进行。试验采用 ZRA-1 型电偶腐蚀计，电解液为3.5%NaCl 溶液，偶接试样间距 3 cm，阴阳极面积比为 1∶1，试验温度为室温，时间 40 min。电偶对在电解液中产生电偶腐蚀效应的敏感性由电偶腐蚀电流的大小确定，根据 HB 5374 按平均电偶电流密度大小将电偶腐蚀敏感性分为 5 级。

2 试验结果与分析

2.1 4 种材料的电极电位测试结果

电极电位是试样在 3.5%NaCl 溶液中平衡 0.5 h 测得的平衡电位，试验结果为 3 组平行试验的平均值。4 种材料的电极电位-时间曲线见图 1，可见，Ti8LC 钛合金的电极电位最正，为－0.11 V，30CrMnSiA 钢为－0.61 V，ZL59 铝合金为－0.70 V，7710 铝合金为－0.79 V。由于 Ti8LC 钛合金与 7710 铝合金、ZL59 铝合金和 30CrMnSiA 钢之间存在一定的电位差（0.5～0.68 V），从热力学角度分析，当它们形成偶对时，就可能产生以 Ti8LC 钛合金为阴极、其它 3 种材料为阳极的电偶腐蚀。

2.2 Ti8LC 钛合金与其它 3 种材料偶对的电偶腐蚀行为

图 2 给出了 Ti8LC 钛合金与 7710 铝合金、ZL59 铝合金和 30CrMnSiA 钢偶接，电偶腐蚀电流随时间的变化规律。可以看出，电偶腐蚀电流均表现为初期大，

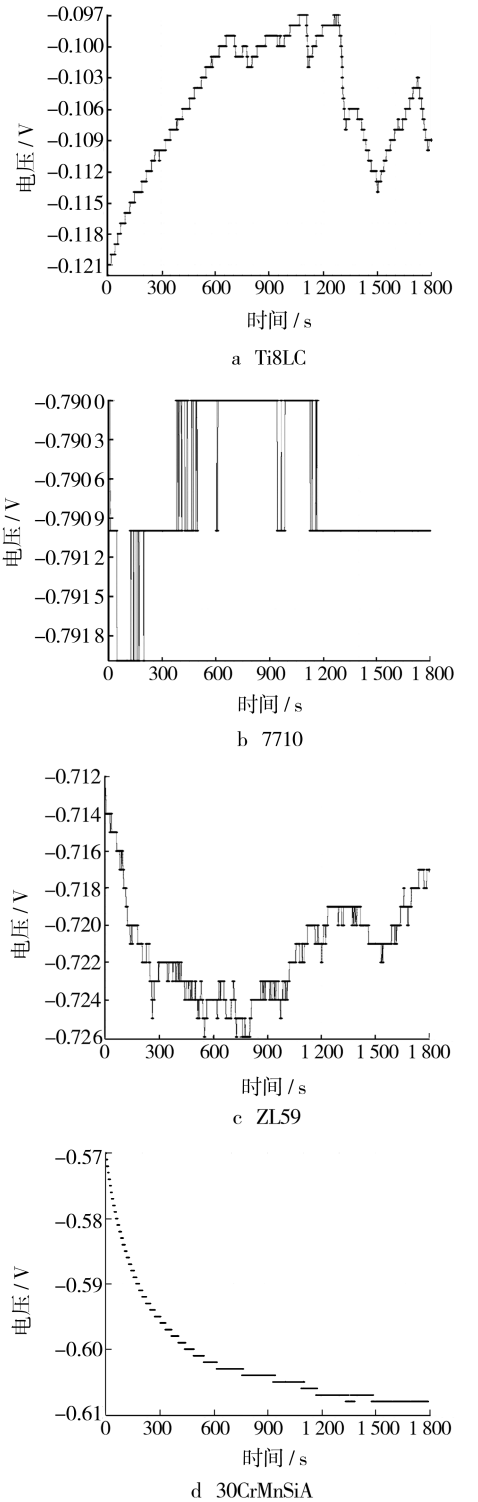


图 1 电极电位-时间曲线

Fig.1 Potential-time curves

随时间延长而快速降低，并逐渐达到一个相对稳定的平台。这是因为电偶对浸入溶液初期，金属表面裸露在电解质溶液中，此时的电极电位差较大，相应的电偶腐蚀反应推动力较大，从而电偶腐蚀电流较大，表明阳极金属腐蚀溶解速度较快。随着浸泡时间的延长，阳极金属表面易于形成覆盖整个表面的氧化膜，同时由于阳极极化的作用，导致阳极电极电位正移，抑制了电

偶腐蚀作用，因此电偶腐蚀电流减小并趋于稳定。

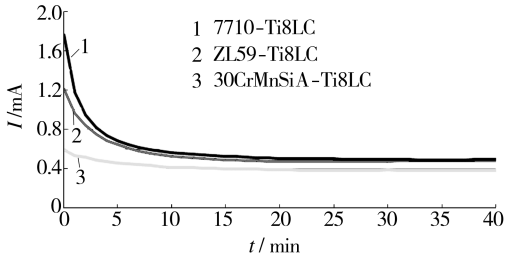


图 2　无防护电偶对的电偶腐蚀电流-时间曲线

Fig. 2 Current-time curves of couple without protection

有资料显示，随着浸泡时间的进一步延长，由于自然形成的氧化膜保护性差，容易产生点蚀，而氧化膜又具有一定的自修复能力，因此出现氧化膜溶解与修复这一对相反过程，导致电偶腐蚀电流波动[5]。

电偶腐蚀程度与电偶腐蚀电流成正比，而电偶腐蚀电流 I_g 可以用式(1)计算[7]：

$$I_g=\frac{E_C-E_A}{P_C/S_C+P_A/S_A+R} \quad (1)$$

式中：E_C 和 E_A 分别为阴、阳极金属偶接前的电极电位；P_C 和 P_A 分别为阴、阳极金属的极化率；S_C 和 S_A 分别为阴、阳极金属的面积；R 为欧姆电阻，包括溶液电阻和接触电阻。

从公式(1)可知，随电位差的增大和极化率、欧姆电阻的减小，电偶腐蚀电流增大。试验前，Ti8LC 与 7710 之间的电极电位差最大，达到 0.68 V，与 ZL59 之间的电极电位差(0.59 V)次之，与 30CrMnSiA 之间的电极电位差(0.5 V)最小。可以看出，3 组偶对的反应推动力顺序排列如下：Ti8LC-7710＞Ti8LC-ZL59＞Ti8LC-30CrMnSiA，这与图 2 中 3 组偶对的电偶腐蚀电流大小顺序一致。

电偶腐蚀敏感性按 40 min 内平均电偶电流密度 $\overline{J}_g$ 的大小进行评估，$\overline{J}_g$ 由(2)式算得[8]，计算结果见表 2。

$$\overline{J}_g=\frac{1}{S_A\times t_{终}}\int_0^{t_{终}} I_g(t)\,dt \quad (2)$$

式中：S_A 为阳极试板的有效表面积；$I_g(t)$ 为 t 时刻的电偶腐蚀电流；$t_{终}$ 为试验终点时间。

表 2　3 组电偶对的试验结果

Tab.2 The test result of 3 couples

电偶对	$\overline{J}_g$/(μA·cm^{-2})	敏感性等级
Ti8LC-7710	10.80	E 级
Ti8LC-ZL59	9.87	D 级
Ti8LC-30CrMnSiA	7.64	D 级

从表 2 可以看出，3 组电偶对的平均电偶电流密度都大于 3.0 μA/cm^2，电偶腐蚀敏感性达到 D 级、E 级，属于“不允许接触使用”。试验中发现，电偶对中的 Ti8LC 都作为阴极受到保护，而 7710 铝合金、ZL59 铝合金、30CrMnSiA 钢表面都存在不同程度的点蚀和腐蚀产物，因此，实际使用时必须进行有效的防护处理以阻止电偶腐蚀的发生。

2.3　表面防护工艺对 3 组偶对电偶腐蚀效应的影响

有资料显示[6]，对钛合金、铝合金和高强钢分别进行阳极氧化，相应的电极电位正移，平均电偶电流密度下降，可在一定程度上降低电偶腐蚀敏感性，但不能完全阻止电偶腐蚀。3 组偶对中的阳极按表 3 中的工艺进行表面防护处理后，在 3.5%NaCl 溶液中平衡 0.5 h 测得的平衡电位呈现正移趋势。7710 铝合金、ZL59 铝合金、30CrMnSiA 高强钢的电位分别从 −0.79，−0.70，−0.61 V 正移至 −0.227，−0.306，−0.363 V，而阴极 Ti8LC 钛合金的电位从 −0.11 V 负移至 −0.246 V，组成偶对的电位差大幅减小，即产生电偶腐蚀的驱动力大幅减小。

表 3　偶对用材料表面防护工艺

Tab.3 Surface protection technic of couples' material

材料名称	防护工艺
Ti8LC 钛合金	微弧氧化＋底漆(环氧树脂)＋面漆(桔红色聚氨酯丙烯酸)
7710 铝合金	阳极氧化＋底漆(环氧树脂)＋面漆(桔红色聚氨酯丙烯酸)
ZL59 铸造铝合金	阳极氧化＋底漆(环氧树脂)＋面漆(桔红色聚氨酯丙烯酸)
30CrMnSiA 钢	表面磷化＋底漆(环氧树脂)＋面漆(桔红色聚氨酯丙烯酸)

由于有机涂层的屏蔽作用，浸泡初期，电偶腐蚀电流为 0；随着浸泡时间的延长，NaCl 溶液中的水分逐渐渗透到漆膜与基材界面，形成腐蚀电池。表面防护处理后，3 组偶对的试验结果见表 4。

表 4　表面防护处理后偶对的试验结果

Tab.4 The test result of couples after surface protecting treatment

偶对	$\overline{J}_g$/(μA·cm^{-2})	敏感性等级
Ti8LC-7710	0	A 级
Ti8LC-ZL59	1.86×10^{-3}	A 级
Ti8LC-30CrMnSiA	3.72×10^{-3}	A 级

从表 4 可以看出，表面防护处理后，3 组偶对的电偶电流密度大幅下降，远远低于 0.3 μA/cm^2，说明材料表面处理基本上阻止了电偶腐蚀。

3　结论

1) Ti8LC 钛合金与 7710 铝合金、ZL59 铝合金、30CrMnSiA 高强钢之间存在 0.5～0.68 V 的电位差，

(下转第 50 页)

由表1、图1可以看出，随着几种缓蚀剂用量的增加，出现磷化膜少许露底甚至大面积无磷化膜的现象，且磷化膜膜重降低，硫酸铜点滴时间缩短。这是因为加入的缓蚀剂越多，试样酸洗后，缓蚀剂在局部区域的残留量越多，影响了磷化膜层的生长过程。相比之下，乌洛托品和硫脲-硫酸铝对后续磷化处理过程的影响低于硫脲和乌洛托品-碘化钾。根据表1中的实验现象及数据，几种缓蚀剂的使用范围依次为：乌洛托品的质量分数不高于0.3%，硫脲的质量分数不高于1.0%，硫脲-硫酸铝的质量分数不高于1.5%，而乌洛托品-碘化钾对磷化膜的耐蚀性影响较大，建议不使用。

为确定不同缓蚀剂对磷化处理过程的影响，对用不同缓蚀剂处理得到的磷化膜进行了交流阻抗测试，结果见图2。结合表1和图2可以看出，乌洛托品和硫脲-硫酸铝对磷化膜耐蚀性的影响小于硫脲和乌洛托品-碘化钾，且几种缓蚀剂对磷化膜耐蚀性的影响依次为：乌洛托品-碘化钾＞硫脲＞硫脲-硫酸铝＞乌洛托品。

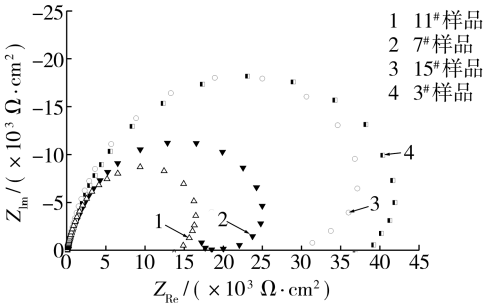


图2 使用不同缓蚀剂的磷化膜交流阻抗谱

Fig. 2 EIS spectra of phosphating films treated by different corrosion inhibitor

3 结论

1）缓蚀剂用量过大会导致磷化膜不连续甚至露底的现象，乌洛托品和硫脲-硫酸铝对后续磷化处理过程的影响低于硫脲和乌洛托品-碘化钾。

2）酸洗缓蚀剂的使用对磷化膜的耐蚀性有明显的影响，随着缓蚀剂用量的增多，磷化膜的膜重与耐蚀性下降。乌洛托品、硫脲、硫脲-硫酸铝在酸洗溶液中的质量分数分别不高于0.3%，1.0%，1.5%时，可满足使用要求；而乌洛托品-碘化钾对磷化膜的耐蚀性影响较大，建议不使用。

[参 考 文 献]

[1] 杨永飞，赵修太，邱广敏，等. 国内酸化缓蚀剂的现状[J]. 石油化工腐蚀与防护，2007，24(5)：6－9.

[2] 郑家焱，黄魁元. 缓蚀剂科技发展历程的回顾与展望[J]. 材料保护，2000，33(5)：11－16.

[3] 高宁宁，程瑾宁，李宁. 硫脲在电镀和化学镀中的应用[J]. 材料保护，2008，41(12)：50－54.

[4] 张辉. 优选酸洗缓蚀剂的试验分析[J]. 冶金标准化与质量，2008，46(3)：5－9.

[5] 胡传炘. 表面处理技术手册[M]. 北京：北京工业大学出版社，2001：305－310.

(上接第41页)

从热力学角度分析，此电位差会导致产生电偶腐蚀。

2）Ti8LC-7710偶对的平均电偶电流密度大于10 μA/cm²，电偶腐蚀敏感性达到E级；Ti8LC-ZL59和Ti8LC-30CrMnSiA偶对的平均电偶电流密度都大于3.0 μA/cm²，小于10 μA/cm²，电偶腐蚀敏感性达到D级。工程上都不允许接触使用。

3）采用涂层前处理＋有机涂层的表面处理工艺，可以有效降低Ti8LC钛合金与7710铝合金、ZL59铝合金、30CrMnSiA高强钢之间的电位差，使其平均电偶电流密度均远远低于0.3 μA/cm²，达到基本阻止电偶腐蚀的目的。

[参 考 文 献]

[1] 刘建华，易俊兰，李松梅，等. 不同镀层的30CrMnSiA高强钢-TA15钛合金电偶腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护，2007(7)：340－344.

[2] Nadia M, Taher, Abed S, et al. Galvanic Corrosion Behavior of Implant Suprastructure Dental Alloys[J]. Dent Mater，2003，19：54－59.

[3] 张晓云，汤智慧，孙志华，等. 0Cr13Ni8Mo2Al钢与铝合金和钛合金接触腐蚀与防护研究[J]. 腐蚀与防护，2002，23(10)：423－426.

[4] 王曰义. 钛及其合金在流动海水中的腐蚀及对其他金属材料的电偶腐蚀作用[J]. 金属学报，2002，38：623－625.

[5] 刘建华，吴昊，李松梅，等. 高强合金与钛合金的电偶腐蚀行为[J]. 北京航空航天大学学报，2003(2)：124－127.

[6] 张晓云，孙志华，汤智慧，等. TA15钛合金与铝合金和结构钢接触腐蚀与防护研究[J]. 材料工程，2004(2)：26－28.

[7] 刘永辉，张佩芳. 金属腐蚀学原理[M]. 北京：航空工业出版社，1993：210－212.

[8] 李君，董超芳，李晓刚，等. Q235-304L电偶对在Na_2S溶液中的电偶腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报，2006(5)：308－314.