



钛-铝连接时的电偶腐蚀及控制措施

赵平平^{1,3}, 宋影伟^{1,2}, 董凯辉^{1,2}, 韩恩厚^{1,2}

1. 中国科学院 金属研究所 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016;
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 珠海 519000;
3. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 合肥 230026

摘要: 采用电化学方法研究了钛合金 ZTi60 和铝合金 2024 连接后的电偶腐蚀行为, 以及控制电偶腐蚀的措施。采用零电阻电流计(ZRA)测量电偶电流, 极化曲线测量偶接金属的极化行为, 扫描电镜(SEM)观察样品的腐蚀形貌。结果表明: 阳极金属 2024 初期电偶腐蚀轻微, 之后腐蚀率逐渐增加并趋于稳定, 这与铝合金表面致密钝化膜逐渐转变为疏松产物膜有关。与未偶接的 2024 相比, 电偶腐蚀使铝合金表面点蚀坑变得更深, 但数量更少。对阳极 2024 进行防护比对阴极 ZTi60 进行防护抑制电偶腐蚀的效果更好。然而, 一旦阳极金属表面的防护涂层受损后, 受损面积越小, 电偶腐蚀的加速作用越明显。

关键词: 钛-铝连接; 电偶腐蚀; 表面防护; 控制措施; 钝化金属; 涂层受损

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1529-11

中图分类号: TG174

文献标志码: A

引文格式: 赵平平, 宋影伟, 董凯辉, 等. 钛-铝连接时的电偶腐蚀及控制措施[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1529-1539. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42083

ZHAO Ping-ping, SONG Ying-wei, DONG Kai-hui, et al. Galvanic corrosion of Ti-Al coupling and control measurements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1529 - 1539. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42083

钛及钛合金具有十分优异的耐蚀性, 在海洋、航空航天、石油化工等领域应用越来越广泛^[1-6]。然而, 考虑到成本问题, 钛合金通常仅在某些重要构件局部使用, 这就带来了钛合金和异种金属间连接使用的电偶腐蚀问题^[7]。

钛自身是一种很活泼的金属, 平衡电位较负 ($\varphi(\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}) = -1.63 + 0.0293[\text{Ti}^{2+}]$ vs V_{SHE}), 但钛表面可以自发生成十分致密的钝化膜^[8-9], 使其电位大幅正移, 甚至比很多常见金属的电位都更正, 通常作为连接件的阴极。钛合金表面钝化膜对电偶腐蚀有双重影响, 一方面, 钝化膜导致的电位正移, 增大了钛与异种金属间的电位差, 增强电偶腐蚀风

险; 另一方面, 这层钝化膜增大了钛表面电子传输的阻力, 影响其表面发生还原反应的速率, 从而抑制钛对阳极金属腐蚀的加速作用。也就是说, 钝化膜的存在对钛与异种金属间的电偶腐蚀存在两种相反的影响, 与传统材料的电偶腐蚀存在差别。如果与钛连接使用的材料也是易钝化金属, 两者的电偶腐蚀问题将更加复杂。

随着钛合金应用范围的不断扩大, 钛合金与异种金属材料间的电偶腐蚀变得十分常见^[10-18], 如 ZHANG 等^[17]发现 Q235 在人工海水中一旦与 Ti 偶接后会被加速腐蚀; 胡玉婷等^[18]发现海洋大气环境下 TC4-316L 铆接件中的 316L 腐蚀加速。因此, 必

基金项目: 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海)创新团队建设项目(311021013)

收稿日期: 2021-07-25; 修订日期: 2021-09-03

通信作者: 宋影伟, 研究员, 博士; 电话: 024-23893115; E-mail: ywsong@imr.ac.cn

须采取相应的措施控制电偶腐蚀。在实际工程应用中,除了选材、结构设计外,防护涂层是控制电偶腐蚀的有效方法^[19-21]。可以对阳极金属进行表面防护,抑制阳极溶解速率^[22],也可以对阴极钛合金进行防护,进一步增加钛合金表面的绝缘性,阻挡电子在界面的传输,抑制钛合金表面的还原反应,同样可以减缓电偶腐蚀。两种防护措施对电偶腐蚀抑制效果的差异,以及在实际应用中的可行性问题尚需进一步研究。此外,在长期服役过程中,阳极金属表面的防护涂层不可避免会存在破损问题,一旦暴露出内部的基体金属,对电偶腐蚀的影响也需要深入探讨。

因此,本文选择了两种表面都存在钝化膜的轻合金钛-铝连接时的电偶腐蚀进行研究,并对比了分别对阳极金属和阴极金属进行表面防护后抑制电偶腐蚀的效果,以及涂层受损后电偶腐蚀情况,为实际应用中钛-铝连接件的安全服役提供理论指导。

1 实验

本文所使用的材料为ZTi60钛合金和2024铝合金板材,具体成分如表1和2所示。

1.1 电偶腐蚀测试

电偶腐蚀测试按照国标GB/T 15748—2013《船用金属材料电偶腐蚀试验方法》进行。样品被加工成100 mm×30 mm×2 mm的片状,经过SiC水砂纸逐级打磨至2000[#]。电偶电流与电偶电位均采用科斯特CST508型多通道零电阻电流计进行测量。零电阻电流计测试(ZRA)以钛合金为工作电极(WE),阳极金属铝合金为对电极(CE),饱和甘汞(SCE)为参比电极(RE),所用的电解质为3.5%NaCl

溶液(质量分数),测试周期为15 d,测试温度为(35±2) °C(水浴保温)。

通过微弧氧化(Microarc oxidation, MAO)技术在钛合金ZTi60表面制备出氧化物陶瓷膜对阴极金属进行防护,所用的电源为哈尔滨工业大学生产的WHD-20型脉冲电源,ZTi60样品连接电源阳极,不锈钢板连接电源阴极。电解液的成分为5 g/L NaH₂P₂O₇、5 g/L NaF和30 g/L 六次甲基四胺(C₆H₁₂N₄)。采用的电参数为4.2 A/dm²恒流氧化,直到槽压增加到370 V,然后在370 V槽压下恒压氧化5 min。通过覆层测厚仪(TT220,北京时代)测量获得的微弧氧化膜厚度为6.2 μm。

采用阳极氧化预处理后涂覆有机涂层的方法对铝合金进行阳极防护。阳极氧化工艺为^[23] H₂SO₄ 35~65 g/L,硼酸 4~16 g/L,电压 12~24 V,温度 22.5~37.5 °C,时间 10~40 min,之后沸水封孔 30 min。阳极氧化后采用喷涂的方法将配置好的底漆和面漆依次涂覆到Al2024表面。有机涂层采用的是商用油性环氧漆,最终得到的有机涂层的厚度约为100 μm。

1.2 电化学测试

电化学测试包括动电位极化曲线和交流阻抗,样品加工成10 mm×10 mm×10 mm的块状,工作面积1 cm²,其余用树脂封装。采用PARSTAT4000(Princeton applied research)电化学工作站进行测试,样品为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。对于铝合金,初始延迟的时间为10 min,采用阴阳极分开的扫描方式,即从开路电位分别向阴极和阳极扫描得到阴极和阳极分支极化曲线,扫描速度为1 mV/s;对于钛合金,初始延迟的时间为1 h,扫描范围为-0.5~2 V(vs OCP),扫描

表1 ZTi60钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of ZTi60 Ti alloy (mass fraction, %)

Al	Zr	Mo	Fe	Si	N	O	Ti
2.97-3.01	0.78-0.82	1.26-1.30	0.076-0.082	0.01	0.013-0.014	0.039-0.054	Bal.

表2 2024铝合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of 2024 Al alloy (mass fraction, %)

Zn	Mn	Si	Fe	Cr	Ti	Mg	Cu	Al
0.25	0.3-0.9	0.5	0.5	0.1	0.15	1.2-1.8	3.8-4.9	Bal.

速度为1 mV/s。所获得的极化曲线采用CView软件中的Tafel模式进行拟合。测量电化学交流阻抗的参数为: 激励信号为幅值20 mV的正弦波, 频率为100 kHz~10 mHz, 初始延迟10 min。阻抗图谱采用Zsimpwin 2.3.4软件拟合。为了保证实验结果的重现性, 所有实验都重复三次以上。

1.3 腐蚀形貌观察

按照国标 GB/T 15748—2013 电偶腐蚀测试 15 d 的偶接和未偶接的铝合金样品, 表面腐蚀产物根据 GB/T 16545—1996 《金属和合金的腐蚀腐蚀试样上腐蚀产物的清除》中的方法进行清洗, 具体为 50 mL H_3PO_4 ($\rho = 1.69 \text{ g/mL}$) + 20 g CrO_3 + 950 mL H_2O , 室温清洗 5 min。清洗腐蚀产物后的微观形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, scanning electron microscope, Phillips XL30FEG) 进行表征, 其加速电压为 10~25 kV, 束斑直径为 2~3 μm , 探测深度为 2~3 μm 。宏观腐蚀形貌采用数码相机进行拍照。

2 结果与分析

2.1 ZTi60 和 Al2024 的电偶腐蚀测试

ZTi60 和 Al2024 电极在 3.5% NaCl (质量分数) 溶液中的开路电位 (OCP) 及偶接后的电偶电位 ϕ_g 随时间的变化曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出, Al2024 的 OCP 随着时间增加呈现先下降后平稳的

趋势, 其初始值为 -440 mV (vs SCE), 经过前期的快速下降后电位最终稳定在 -784 mV (vs SCE) 左右, 这表明铝合金表面钝化膜在 NaCl 溶液中遭到破坏, 化学活性增加; 而 ZTi60 的 OCP 曲线呈现先上升后平稳的趋势, 这表明钛合金表面钝化膜不但没有发生破损, 反而变得更稳定, 有文献报道, 钛合金在水溶液中表面钝化膜会与水反应而增厚, 进而提高钛合金的稳定性。ZTi60 和 Al2024 的电位稳定后, 两者电位的差值可达到 814 mV。根据电偶腐蚀原理, ZTi60 与 Al2024 间发生电偶腐蚀的热力学驱动力非常大, 且 ZTi60 将充当阴极加速阳极 Al2024 的溶解。

ZTi60-Al2024 电偶对在 15 d 内的 ZRA 电偶电流密度-时间曲线如图 2 所示。从图 2 中可以发现, 电偶电流密度 J_g 随着时间增加逐渐增大, 且经过 190 h 后达到最大值, 该值可达到 $16.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这表明两者具有非常大的电偶效应。在 190 h 以后, J_g 值随时间变化不大。

对于两电极耦合体系而言, 在不考虑浓差极化的条件下, ZRA 测得到的 J_g 值实质上就是阳极金属被阴极加速后所表现出来电流密度值, 而 J_g 值与阳极金属偶接前的腐蚀电流密度 J_{corr} 的比值就代表电偶腐蚀引起的增大效应。从 J_g 值的变化可以看出, ZTi60-Al2024 间的 J_g 值在前 190 h 时总体呈现上升趋势, 这表明 ZTi60 对 Al2024 的腐蚀加速效应随着时间延长发生了变化, 即两者间的电偶效应随时间

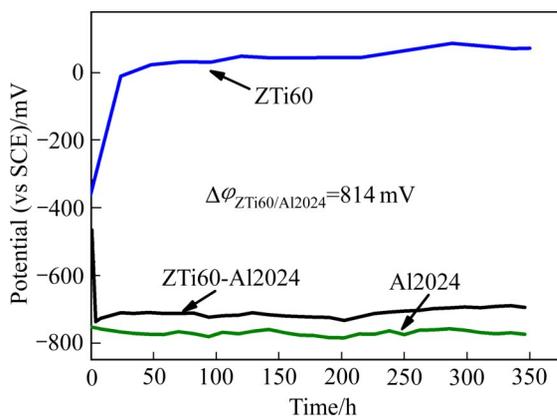


图1 ZTi60-Al2024 的电偶电压和 ZTi60、Al2024 的开路电位在 3.5% NaCl 中测试 15 d 的变化曲线

Fig. 1 Change curves of open circuit potential (OCP) of Al2024, ZTi60 and galvanic potential of ZTi60-Al2024 coupling during 15 d measurement in 3.5% NaCl

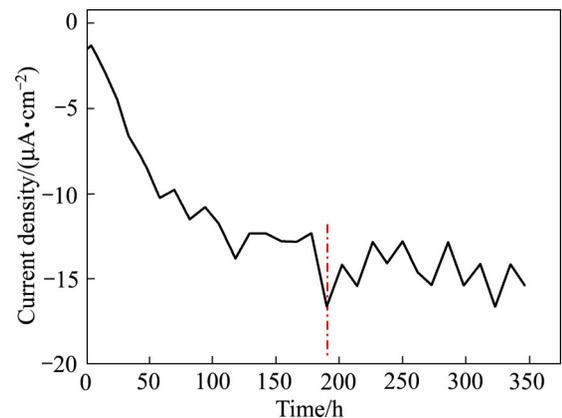


图2 ZTi60-Al 2024 的电偶电流在 3.5% NaCl 中测试 15 d 的变化曲线

Fig. 2 Change curves of galvanic current density of ZTi60-Al2024 coupling during 15 d measurement in 3.5% NaCl solution

延长呈现增大趋势,分析其原因可能与阳极Al2024表面发生的变化有关。通过对比浸泡不同时间后Al2024的极化曲线(见图3,拟合结果见表3)可以看出:浸泡初期,Al2024表面发生快速的阳极溶解反应,阴极分支为氧扩散控制的氧还原反应;而浸泡3 d后,Al2024阳极分支出现了一个钝化平台,这是由Al2024表面逐渐积累了一层腐蚀产物膜所致,阴极分支仍然为氧扩散控制的氧还原反应,但相比浸泡初期,反应速率大大提升。对于ZTi60,阴极发生的反应为电荷转移控制的氧还原反应,阳极在电压达到-56 mV后进入钝化区。基于电偶腐蚀机理,偶接金属极化曲线的交点可以用来预测电偶对的电偶电位和电偶电流。通过观察ZTi60阴极与浸泡不同时间后Al2024阳极的交点可以看出,两者的交点从Al2024的快速溶解区转到了Al2024的钝化平台区,并且两者极化曲线的交点对应的电偶电流密度 J_{couple} 从 $5.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 上升为 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,这与ZRA测得 J_g 值几乎一致,即ZRA测试结果与极化曲线预测结果吻合。

对于铝及铝合金,其表面在空气中暴露后会自发生成一层钝化膜,这层钝化膜的存在可以一定程

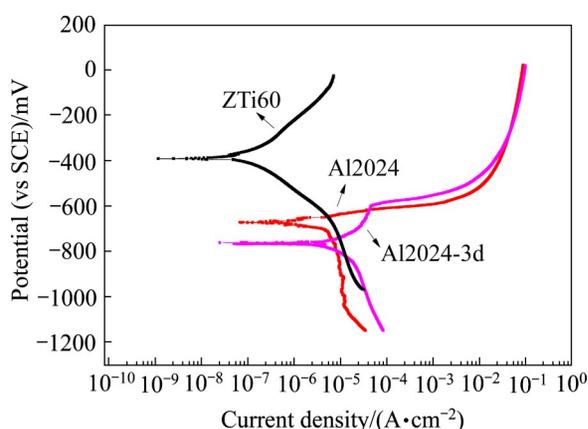


图3 ZTi60和Al2024在3.5% NaCl中浸泡不同时间后的极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of ZTi60 and Al2024 immersed in 3.5% NaCl for different time

表3 ZTi60和Al2024的极化曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of polarization curves

Specimen	$\phi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$
ZTi60	-391.3	0.13		-153.2
Al2024	-672.3	5.9	38.1	
Al2024-3d	-761.9	13.4	170.6	

度上阻挡周围介质对基体的侵蚀,使得铝合金在大气环境中具有良好的耐蚀性。然而,NaCl溶液中的Cl⁻离子对铝合金表面钝化膜有很强的侵蚀性,随着Al2024在NaCl中浸泡时间的延长,表面致密的钝化膜将逐渐转变为保护性较差的疏松腐蚀产物膜,进而导致铝合金表面的阴极和阳极反应速率都大幅增加。基于上述分析,ZTi60-Al2024偶对中阳极Al2024表面膜层的变化是导致两者电偶效应增大的原因,即表明偶接金属一方表面膜发生变化会影响两者间的电偶效应。

Al2024单独浸泡及与ZTi60偶接15 d后表面清除腐蚀产物的光学与SEM形貌如图4所示。对比光学形貌可以发现:未偶接和偶接后的Al2024表面发生了相似的变化:原有的金属光泽消失了,转变为灰白色的表面,并且腐蚀区域布满了灰白色麻坑,这是铝合金表面发生腐蚀溶解反应的结果。从SEM微观腐蚀形貌的结果发现,未偶接和偶接后Al2024腐蚀的微观形貌存在差异:未偶接Al2024表面的腐蚀坑数量远远高于偶接后的Al2024(见图4(c)和(g)),但未偶接样品表面的腐蚀坑相对较浅,且坑面较宽(见图4(d)和(h)),而偶接后样品表面的腐蚀坑相对较深,且面积较小。研究表明,铝合金在多数环境中的主要失效形式为点蚀,但点蚀坑密度和尺寸皆受到环境差异的影响^[24]。从点蚀的发展来看,点蚀的过程将分为萌生和扩展两大阶段。一般而言,局部侵蚀性Cl⁻的吸附是点蚀发生的第一步,而腐蚀坑的发展则需要坑外Cl⁻不断向内迁移和富集来促进,通常这一过程都是在电场作用下进行的^[25]。相比于未偶接的Al2024,偶接后Al2024将被阳极极化,这可以看作是表面正电荷数量的增加,此时外界Cl⁻向坑内迁移的作用将得到加强,因此偶接后表面的腐蚀坑将更容易向深处发展。这就对应了图4的结果,即偶接后样品表面点蚀坑向内发展的深度远远大于未偶接样品。这表明被阴

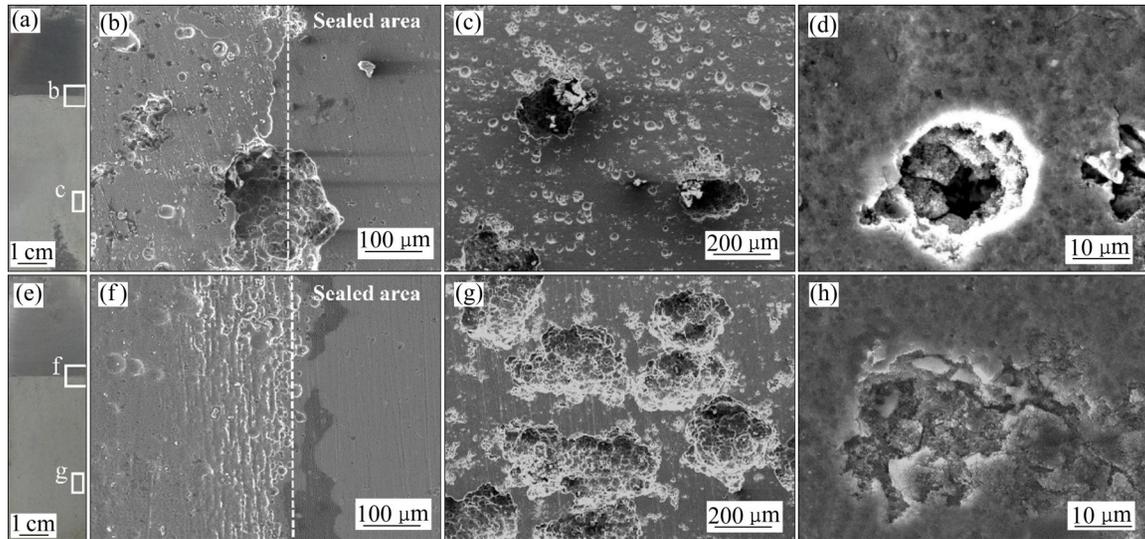


图 4 偶接和未偶接 Al2024 去除腐蚀产物后的腐蚀形貌

Fig. 4 Corrosion morphologies of Al2024 alloy after removing corrosion products: (a) Optical image, coupled Al2024; (b), (c), (d) SEM image, coupled Al2024; (e) Optical image, uncoupled Al2024; (f), (g), (h) SEM image, uncoupled Al2024

极加速的 Al2024 基体发生局部点蚀击穿的可能性加大, 这将严重影响材料的使用寿命。因此, 在实际工况下对异种金属的电偶腐蚀应采用有效的控制措施。

2.2 ZTi60 和 Al2024 的电偶腐蚀控制措施

钛由于具有很高的腐蚀电位, 当异种合金与其接触形成电偶对时, 钛常作为阴极加速其它金属的腐蚀, 实际应用时需要采取相应措施减缓电偶腐蚀, 电偶腐蚀防护措施的提出通常是建立在电偶腐蚀机理的分析上。根据图 3 极化曲线结果分析, 可以有两种方法控制电偶腐蚀, 一种是对钛合金进行表面处理, 使其阴极还原反应速率进一步降低, 钛合金的阴极曲线无法与铝合金的阳极曲线相交; 或者将铝合金进行表面处理, 使阳极曲线向左上方正移, 与钛合金的阴极曲线无法相交, 都可以减缓电偶腐蚀的破坏性。本文对比了两种方法对电偶腐蚀控制的效果。

2.2.1 阴极金属表面防护控制电偶腐蚀

采用微弧氧化(MAO)对 ZTi60 进行表面防护, 研究阴极金属表面防护后对电偶腐蚀的影响。ZTi60 进行 MAO 处理后 (ZTi60@MAO), 偶接 Al2024 并在 3.5% NaCl(质量分数)中进行 ZRA 测试, 得到的 J_g 随时间的变化曲线如图 5 所示。由图

5 可见, ZTi60@MAO-Al2024 在 15 d 内的 J_g 值始终在 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右波动, 且波动幅值未超过 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。对比 ZTi60-Al2024 电偶对的 J_g 值(见图 2), 阴极金属表面处理后的 J_g 的值从 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降为 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 电偶腐蚀的评级从 E 降为 B, 这表明对阴极金属表面防护后电偶效应明显下降。

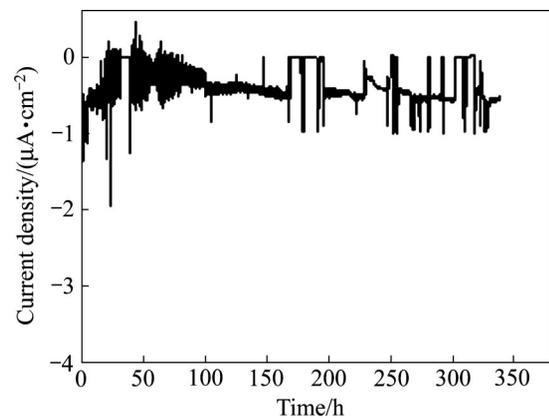


图 5 ZTi60 微弧氧化处理后与 Al2024 偶接在 3.5% NaCl 中电偶电流随时间的变化曲线

Fig. 5 Galvanic current density of ZTi60 coated with MAO-Al2024 coupling during 15 d measurement in 3.5% NaCl

图 6 对比了 Al2024 和不同处理条件下的 ZTi60 在 NaCl 中的极化曲线, 拟合结果如表 4 所示。可以发现: ZTi60 和 ZTi60@MAO 的极化曲线形状相

似, 阳极分支呈现钝化行为, 阴极分支为电荷转移控制的氧还原反应, 但两者反应的速率相差较大, 与ZTi60基体相比, MAO处理后ZTi60的阴、阳极反应速率皆下降。从阴阳极极化曲线的交点来看, ZTi60@MAO与Al2024的交点所对应 J_{couple} 值远远小于ZTi60与Al2024的, 表明两者间的电偶效应明显降低, 这与测得电偶电流 J_g 值的变化可以对应。

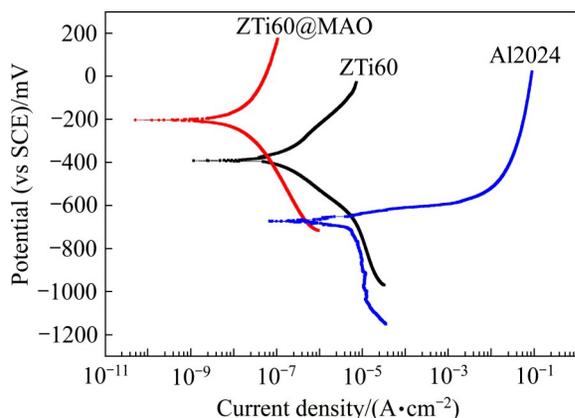


图6 Al2024和经过不同处理的ZTi60在3.5% NaCl中的极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of Al2024 and ZTi60 after different treatments in 3.5% NaCl

对极化曲线进行拟合, 其结果如表4所示。由表4可以看出, MAO处理后, ZTi60阴极反应的塔菲尔斜率 b_c 值增大。钛合金的阴极反应速率受到表面电子传输性能的影响。一方面, 微弧氧化膜是一种在高压下形成的氧化物陶瓷涂层, 这层膜能够作为屏蔽层进一步降低钛合金表面电子传输能力, 从而降低表面电化学反应的速率, 抑制对阳极金属的电偶腐蚀加速作用。另一方面, MAO膜层的存在使得ZTi60的腐蚀电位增大, 即阴极防护处理后ZTi60与Al2024间的电位差是增加的, 这也是电偶效应的影响因素。然而, 结合 J_g 值的变化可以发现: 表面发生还原反应的速率(阴极塔菲尔斜率)对钛合金与异种金属间电偶腐蚀的影响大于电位差的

影响。因此, ZTi60界面阴极反应速率的下降可以有效降低ZTi60与Al2024间的电偶效应。

研究钛合金与异种金属电偶腐蚀防护措施的目的, 是为了保护偶接金属不受电偶腐蚀的作用而造成破坏加速。对比Al2024在不同条件下浸泡15 d的腐蚀形貌选(见图7)可以发现, 三种条件下Al2024腐蚀程度存在差异, 相对于未偶接的Al2024, 偶接ZTi60后, Al2024的腐蚀加重, 但对于偶接了ZTi60@MAO的Al2024阳极而言, 腐蚀程度有所降低, 这表明阴极金属表面防护对电偶腐蚀起到了一定的抑制作用, 但阳极Al2024表面仍然存在较明显的腐蚀。结合表4的结果, Al2024本身的自腐蚀电流就很大, 因此, 即使阴极金属表面防护后降低了对Al2024的阳极加速作用, 但Al2024本身的自腐蚀也不能忽略。也就是说, 实际应用中更应该考虑对阳极金属进行防护从而抑制电偶腐蚀。

2.2.2 阳极金属表面防护控制电偶腐蚀

通过对Al2024表面涂覆有机涂层的方法探讨阳极金属表面防护对电偶腐蚀的抑制作用。Al2024进行有机涂层涂覆后(Al2024@paint), 偶接ZTi60并在3.5% NaCl中进行ZRA测试, 得到的 J_g 值随时间的变化曲线如图8所示。由图8可以发现, 阳极表面防护后, ZTi60-Al2024的 J_g 值几乎接近 $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这表明阳极金属表面防护对电偶腐蚀作用的降低效果明显。

为了分析阳极金属表面防护抑制电偶腐蚀的作用机理, 对比了Al2024基体与Al2024@paint在NaCl中的EIS, 结果如图9(a)所示。由图9(a)可知: Al2024基体显示为两个容抗弧, 而Al2024@paint只存在一个容抗弧, 并且Al2024@paint的容抗弧直径远远大于Al2024基体的。Al2024和Al2024@paint拟合所用的拟合电路如图9(b)和(c)所示, EIS的拟合结果在表5中列出。通过拟合的结果可以发现,

表4 ZTi60和Al2024的极化曲线拟合结果

Table 4 Fitting results of polarization curves

Specimen	$\phi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1})$
ZTi60	-391.3	0.13		-153.2
ZTi60@MAO	-203.4	0.01		-242.8
Al2024	-672.3	5.9	38.1	

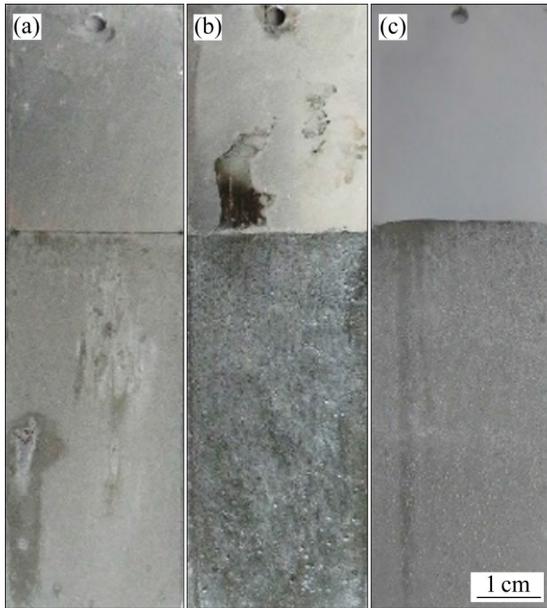


图 7 Al2024 去除腐蚀产物后的光学形貌
Fig. 7 Optical morphologies of Al2024 after removing corrosion products: (a) Uncoupled Al2024; (b) Al2024 coupled with ZTi60; (c) Al2024 coupled with ZTi60@MAO

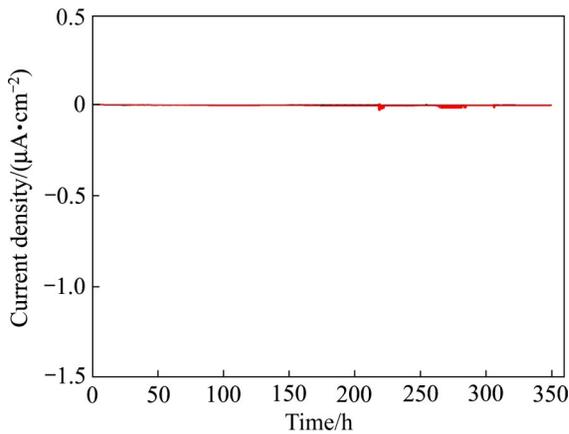


图 8 ZTi60 与涂覆有机涂层 Al2024 偶接后在 3.5% NaCl 中的电偶电流随时间变化曲线
Fig. 8 Change curves of galvanic current density of ZTi60 coupled with Al2024 coated with paint during 15 d measurement in 3.5% NaCl

Al2024@paint 的膜层电阻 R_f 值远远大于基体的 R_f 值。这表明膜层的存在大大增加了阳极金属表面电

子传输的阻力, 与阴极金属表面防护的分析相似, 电子传输能力的下降将大大降低异种金属间的电偶腐蚀作用。

在工程应用中, 阳极金属表面涂覆涂层是控制电偶腐蚀应用较为广泛的防护措施。涂层的存在能够屏蔽腐蚀介质和基体的接触, 从而有效减轻电偶腐蚀的作用。然而, 在服役过程中, 表面涂层不可避免会受到一定程度的破坏。对于阳极金属而言, 一旦涂层发生破坏, 裸露的位置会成为腐蚀活化点, 并发生快速的阳极溶解。此时, 涂层破损后阳极金属与阴极金属的电连接作用将发生变化, 从而影响两者的电偶腐蚀效应。目前, 对电偶腐蚀的研究, 主要还是针对不同防护涂层对电偶腐蚀的影响, 而关于防护涂层破损后对电偶腐蚀行为的影响鲜见报道。因此, 本文选用 ZTi60-Al2024@paint 电偶对, 通过人工划伤阳极 Al2024@paint 表面的有机涂层, 探讨涂层破损对电偶腐蚀的影响。

图 10 对比了 Al2024@paint 表面不同划痕长度对电偶电流的影响。可以发现: 一方面, 即使涂层表面存在划伤, 划伤初期, 尤其是 50 h 之内, 电偶电流的值仍能保持在相对较小的数值(50 μA 左右); 当划伤后偶接时间超过 50 h 后, 电偶电流进入快速上升阶段。相对于划伤面积较大的涂层而言(划伤长度为 2 cm), 划伤面积较小涂层(划伤长度为 1 cm)的电偶电流增大速率更快: 划伤长度为 1 cm 时, 电偶电流在 70 h 内增大到最大值; 而划伤长度为 2 cm 时, 所用时间为 150 h。经过快速增长阶段后, 划伤后涂层的电偶电流不再随时间变化, 稳定在最大值。另一方面, 当阳极金属表面涂层划伤后, 即使阳极裸露出来的面积在整个阳极中微不足道, 长期偶接后电偶电流仍能够达较高的值(600 μA 左右, 接近 ZTi60-Al2024 偶对的电流值)。图 11 对比了不同划痕长度的 Al2024@paint 与 ZTi60 偶接 15 d 后的光学腐蚀形貌。从宏观上就可以看出, 划伤处裸露的基体发生了严重的阳极溶解反应, 表面

表 5 Al2024 和 Al2024@paint 在 3.5%NaCl 中阻抗谱拟合结果

Table 5 Fitting results of EIS spectra of Al2024 and Al2024@point in 3.5%NaCl

Electrode	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_f/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_{dl}/$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	n_t	$R_f/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_f/$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	n_f
Al2024	13.57	4.71×10^3	3.53×10^{-5}	0.90	1.18×10^5	1.37×10^{-4}	0.92
Al2024@paint	2873				4.11×10^{10}	6.94×10^{-10}	0.97

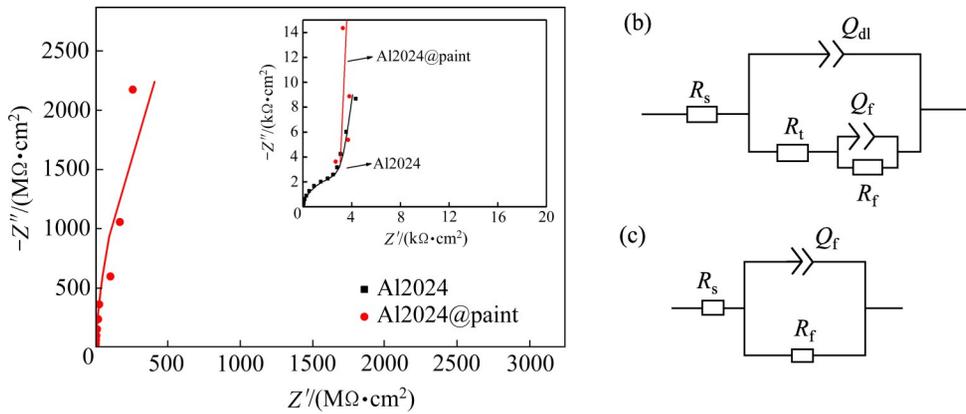


图9 Al2024与Al2024@paint在3.5% NaCl中的阻抗谱和等效电路

Fig. 9 EIS of Al2024 and Al2024@paint in 3.5% NaCl(a), equivalent circuit for Al2024(b) and Al2024@paint(c)

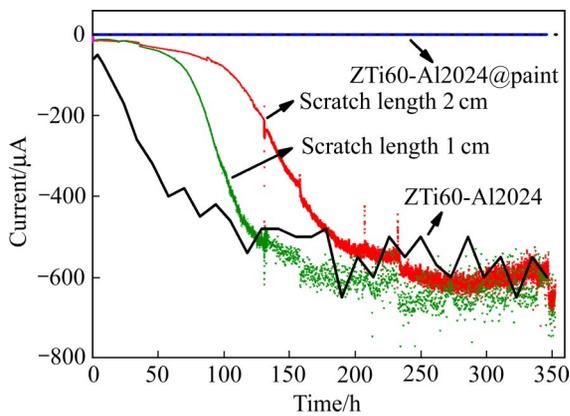


图10 Al2024@paint表面不同长度的划痕对偶接ZTi60后电偶电流的影响

Fig. 10 Effect of different scratch lengths of paint on galvanic current of ZTi60-Al2024@paint coupled with ZTi60

从银白色变为了灰黑色。同时，与腐蚀前相比，腐蚀后划伤处裸露的基体面积增加，这是划伤处剧烈的阳极溶解反应造成附近的涂层脱落引起的^[26]。

在研究电偶腐蚀时，一般不是采用电偶腐蚀电流，而是采用阳极金属溶解的电流密度 $J_{a,M}$ ，即它的阳极溶解速度^[27]。对于ZTi60-Al2024而言，偶接后的电偶电流密度 J_g 即为阳极的溶解电流密度。为了解释阳极金属表面涂层损伤对电偶腐蚀的影响机制，划伤长度不同的电偶电流密度 J_g 随时间的变化曲线如图12所示。其中，划痕宽度取划痕工具的宽度0.03 cm，则划伤长度为1 cm的Al2024@paint阳极暴露面积为0.03 cm²，划伤长度为2 cm的阳极暴露面积为0.06 cm²。从图12中可以看出，存在涂

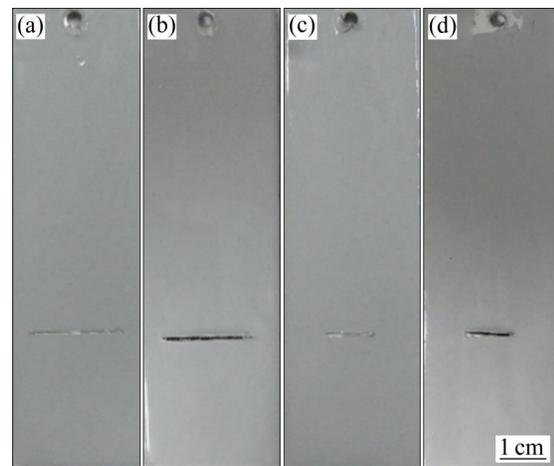


图11 表面存在不同长度划痕的Al2024@paint与ZTi60偶接的腐蚀形貌

Fig. 11 Optical corrosion morphologies of Al2024@paint with different scratch lengths coupled with ZTi60: (a) 2 cm scratch length, before 15 d galvanic corrosion measurement; (b) 2 cm scratch length, after 15 d galvanic corrosion measurement; (c) 1 cm scratch length, before 15 d galvanic corrosion measurement; (d) 1 cm scratch length, after 15 d galvanic corrosion measurement

层划伤的 J_g 值随时间的变化曲线呈现先增加后稳定的趋势，同时 J_g 值增加的过程和电偶电流一致，分为缓慢增加阶段(前50 h)和快速增加阶段(50~150 h)。然而，对于划伤长度不同的 J_g 值，最终达到的最大值不同，划伤长度为2 cm时， J_g 值的最大值为12 mA/cm²左右，而划伤长度为1 cm时， J_g 值的最大值为24 mA/cm²左右。由此可见，划痕长度对偶接阳极的电偶效应存在重要影响。

首先，根据电偶腐蚀原理，当阴极金属ZTi60

的面积 A_2 固定时, 阳极面积 A_1 的改变将会引起电偶电流密度 J_g 值的改变^[27]:

$$\left(\frac{\partial \ln J_g}{\partial \ln A_1}\right)_{A_2} = -\frac{\beta_{c2}}{\beta_{a1} + \beta_{c2}} \quad (1)$$

式中: β_{a1} 和 β_{c2} 分别为Al2024的阳极塔菲尔斜率和ZTi60的阴极塔菲尔斜率。根据表3的结果, $\beta_{c2} \gg \beta_{a1}$, 则 β_{c2} 与 $\beta_{a1} + \beta_{c2}$ 的比值约等于1, 因此, 电偶电流密度 J_g 值将随着 A_1 的增加而减小。这也就解释了阳极损伤面积对异种金属间电偶效应的影响关系。阳极损伤面积越小, 电偶效应加速阳极腐蚀的作用越强。

其次, 基于上述ZTi60-Al2024电偶对间Al2024表面膜变化对电偶腐蚀行为影响的分析, 对防护涂层划伤后, 电偶电流密度随着时间变化的两个阶段主要归因于阳极金属表面状态的变化。对于Al2024涂层破损处而言, 裸露处阳极溶解速率(以 J_g 值的大小表征)远远高于偶接ZTi60-Al2024的阳极溶解速率, 因此, 偶接初期Al2024划伤处就可以快速的生成一层较厚的腐蚀产物膜, 此时界面进行反应时离子的传导(主要是Cl离子)阻力增加, 因此, 偶接初期 J_g 值的增加相对缓慢, 而偶接后期, 随着腐蚀产物脱落和迁移, 表面的腐蚀产物对离子的阻挡能力将逐渐下降, 从而使得电偶腐蚀的 J_g 值快速增大。最终, 当产物膜的状态稳定后, J_g 值也趋于稳定。

通过对阳极金属表面涂层损伤后 J_g 值的分析发

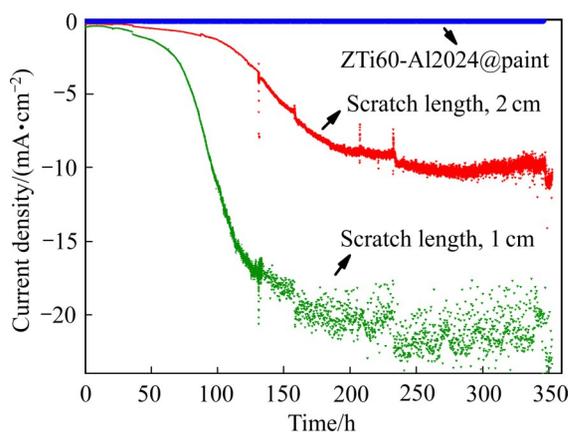


图12 不同长度划痕对Al2024@paint与ZTi60偶接后电偶电流密度的影响

Fig. 12 Effect of different scratch lengths on galvanic current density of Al2024@paint with coupled with ZTi60

现, 即使破损面积非常微小, 电偶腐蚀也将会给阳极金属带来非常严重的后果。因此, 在实际服役使用过程中, 可以通过对偶接部位进行监控, 建立相应的预防措施, 阻断涂层损伤带来的重大破坏。

3 结论

1) ZTi60和Al2024之间的电位差约814 mV, 存在严重的电偶腐蚀。随着偶接时间增加, 电偶腐蚀加剧, 最终趋于稳定, 这是由铝合金表面致密钝化膜逐渐被疏松产物膜替代所致。与未偶接的Al2024相比, 偶接样品的点蚀坑数量少, 但蚀坑更深, 原因是偶接的Al2024被阳极极化, 表面正电荷富集, 更多Cl向坑内迁移。

2) 通过对ZTi60表面进行MAO处理, 可以降低钛合金表面的电子传输能力, 抑制阴极还原反应速率, 大幅降低电偶腐蚀风险, 但阳极Al2024表面仍然存在自腐蚀。

3) 对阳极Al2024进行有机涂层涂覆后, 隔绝了阳极金属与环境之间的离子传输, 可以有效降低ZTi60-Al2024间的电偶腐蚀效应。但是当阳极上的涂层出现损伤后, 即使破损面积非常小, 暴露出来的表面也将成为阳极溶解活化位置, 并在电偶效应的作用下快速失效。

REFERENCES

- [1] TIYYAGURA H R, KUMARI S, MOHAN M K, et al. Degradation behavior of metastable β Ti-15-3 alloy for fastener applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 518-523.
- [2] PANG J J, BLACKWOOD D J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 17-24.
- [3] 王昊, 张娇娇, 冯晓飞, 等. 表面渗硼对新型 β -钛合金耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 230-236. WANG Hao, ZHANG Jiao-jiao, FENG Xiao-fei, et al. Effect of surface boronizing on corrosion resistance of new β -titanium alloy[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 230-236.
- [4] 段冰冰, 王治国, 蔡晋, 等. 钛合金表面纳米化强化研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 202-216, 245. DUAN Bing-bing, WANG Zhi-guo, CAI Jin, et al. Research

- progress on surface nanocrystallization strengthening of titanium alloys[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(12): 202–216, 245.
- [5] 杨英丽, 苏航标, 郭荻子, 等. 我国舰船钛合金的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): s1002–s1007.
YANG Ying-li, SU Hang-biao, GUO Di-zi, et al. Research progress in titanium alloys for naval ships in China[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): s1002–s1007.
- [6] 杜彬, 张志斌, 雷云清, 等. 电子束冷床炉熔炼TA15钛合金的工艺技术[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(11): 2706–2713.
DU Bin, ZHANG Zhi-bin, LEI Yun-qing, et al. Melting technology of electron beam cold hearth melting of TA15 titanium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(11): 2706–2713.
- [7] AMRUTHA M S, FASMIN F, RAMANATHAN S. Effect of HF concentration on anodic dissolution of titanium[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(4): H188–H197.
- [8] ZHAO P P, SONG Y W, SHI L J, et al. Destruction of few fluorides to passive film of Ti-6Al-4V alloy under oxygen deficiency crevice conditions[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56(4): 3510–3524.
- [9] MILOŠEV I, METIKOŠ-HUKOVIĆ M, STREHBLOW H H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(20): 2103–2113.
- [10] WANG C L, LI Q F, WU J H. Galvanic corrosion of titanium/Cu-Ni alloy/high strength steel multiphase material system in seawater[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 525/526: 325–328.
- [11] CHENG X, LI X, DONG C, et al. Micro-electrochemical characterization of galvanic corrosion of TA2/316L composite plate[J]. *Materials and Corrosion*, 2011, 62(12): 1106–1110.
- [12] ARSLAN H, ÇELIKKAN H, ÖRNEK N, et al. Galvanic corrosion of titanium-based dental implant materials[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(6): 853–859.
- [13] SERHAN H, SLIVKA M, ALBERT T, et al. Is galvanic corrosion between titanium alloy and stainless steel spinal implants a clinical concern? [J]. *The Spine Journal*, 2004, 4(4): 379–387.
- [14] 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(S9): s623–s625.
WANG Yue-yi. Corrosion resistance of titanium alloys to flowing seawater and galvanic couple corrosion effect on other metals[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(S9): s623–s625.
- [15] GROSGOGEAT B, RECLARU L, LISSAC M, et al. Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti₆Al₄V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(10): 933–941.
- [16] GENG H, ZHANG D K, CHEN K, et al. Galvanic corrosion behavior between Ti₆Al₄V and CoCrMo alloys in saline solution[J]. *Materials Express*, 2014, 4(3): 213–220.
- [17] ZHANG X D, DU X Q, CAI C, et al. Galvanic corrosion behavior of 907A/titanium couple in simulated seawater[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12: 2412–2428.
- [18] 胡玉婷, 董鹏飞, 蒋立, 等. 海洋大气环境下TC4钛合金与316L不锈钢铆接件腐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2020, 40(2): 167–174.
HU Yu-ting, DONG Peng-fei, JIANG Li, et al. Corrosion behavior of riveted joints of TC4 Ti-alloy and 316L stainless steel in simulated marine atmosphere[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, 40(2): 167–174.
- [19] 沈文雁, 徐福源. Ti-15-3钛合金电偶腐蚀与防护研究[J]. *表面技术*, 1997, 26(1): 20–22.
SHEN Wen-yan, XU Fu-yuan. Study on the galvanic corrosion and protection of Ti-15-3 titanium alloy[J]. *Surface Technology*, 1997, 26(1): 20–22.
- [20] 曹文健, 汤智慧, 原玲, 等. 钛合金紧固件用铝涂层抗电偶腐蚀行为研究[J]. *装备环境工程*, 2016, 13(1): 116–120, 125.
CAO Wen-jian, TANG Zhi-hui, YUAN Ling, et al. Behaviour of galvanic corrosion resistance of aluminum coating on titanium alloy fastener[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2016, 13(1): 116–120, 125.
- [21] 蔡健平, 刘明辉, 张晓云. 钛合金脉冲阳极氧化膜抗电偶腐蚀性能及机理[J]. *材料保护*, 2009, 42(3): 15–17, 92.
CAI Jian-ping, LIU Ming-hui, ZHANG Xiao-yun. Mechanism for pulsed anodizing of titanium alloy and resistance of the anodizing coating to galvanic corrosion[J]. *Materials Protection*, 2009, 42(3): 15–17, 92.
- [22] 赵月红, 林乐耘. 不同加工及表面处理状态LF6铝镁合金的深海腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S1): 27–30.
ZHAO Yue-hong, LIN Le-yun. Corrosion behaviors of LF₆ Al-Mg alloy with different processing and surface treatment in deep seawater[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(S1): 27–30.
- [23] 王英君, 刘洪雷, 王国军, 等. 新型高强稀土Al-Zn-Mg-Cu-

- Sc 铝合金的阳极氧化及其抗腐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(2): 131-138.
- WANG Ying-jun, LIU Hong-lei, WANG Guo-jun, et al. Investigation of anodic film on a novel RE-containing Al-alloy Al-Zn-Mg-Cu-Sc[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(2): 131-138.
- [24] 刘艳洁. 纯铝及铝合金在典型大气环境中的腐蚀行为与机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015. LIU Yan-jie. Corrosion behavior and mechanism of pure Al and Al alloy in typical atmospheric environment[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [25] 王彬彬. LY12和LC4铝合金在中国西部盐湖大气环境中腐蚀行为的研究[D]. 沈阳: 中国科学院大学, 2013. WANG Zheng-bin. Study of the critical fluoride concentration for the corrosion of pure titanium and its protective measurements in desul gas environment[D]. Shenyang: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [26] MENG F J, HAN E H, WANG J Q, et al. Localized corrosion behavior of scratches on nickel-base alloy 690TT [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1781-1785.
- [27] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- CAO Chu-nan. Principles of corrosion electrochemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

Galvanic corrosion of Ti-Al coupling and control measurements

ZHAO Ping-ping^{1,3}, SONG Ying-wei^{1,2}, DONG Kai-hui^{1,2}, HAN En-hou^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519000, China;

3. School of Materials and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The galvanic corrosion of ZTi60-Al2024 coupling and its control measures were investigated by electrochemical methods. The galvanic current was measured by zero resistance ammeter(ZRA), the polarization behavior of the coupled metals was detected by polarization curves, and the corrosion morphology was observed by scanning electron microscopy(SEM). The results indicate that the galvanic corrosion of Al2024 anode is slight in the initial stage, and then the corrosion rate increases gradually, finally tends to a stable value, which is related to the transition of dense passive film to loose product film on Al2024 surface. Compared with the uncoupled Al2024, the corrosion pits on the coupled Al2024 are less but deeper. The protection of Al2024 anode can inhibit the galvanic corrosion better than the protection of ZTi60 cathode. However, once the protective coating on the anodic metal is damaged, the smaller the damaged area is, the severer the galvanic corrosion is.

Key words: Ti-Al coupling; galvanic corrosion; surface treatment; control measures; Passive metals; damaged coating

Foundation item: Project(311021013) supported by Innovation Group Project of Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), China

Received date: 2021-07-25; **Accepted date:** 2021-09-03

Corresponding author: SONG Ying-wei; Tel: +86-24-23893115; E-mail: ywsong@imr.ac.cn

(编辑 李艳红)