

Ti-6Al-4V 合金实海暴露的腐蚀特征*

朱小龙 林乐耘 严宇民

(北京有色金属研究总院表面技术中心, 100088)

收稿日期 1991年1月3日

关键词 海生物附着, 缝隙腐蚀, 潮差暴露

提要 Ti-6Al-4V 在我国海域各海区(青岛、厦门、榆林)暴露 1, 2 和 4a, 未发生宏观可测量的腐蚀。但在厦门站潮差区暴露 4a 后, 由于特殊的海水环境和试验设施, 该合金局部发生海生物附着下的缝隙腐蚀。微观分析表明, 腐蚀形貌呈蜂窝状, 其蚀坑深度约为 $130\mu\text{m}$ 。

钛合金因高的强度重量比以及优良的耐蚀性能使其成为海洋环境中应用的理想候选材料。钛合金在大气中或阳极氧化时其表面能形成保护性氧化物, 不仅在强的氧化性溶液中, 而且在中性和弱酸性溶液中都会发生自纯化。但对在实海中的研究工作报道较少^[1,3]。自 50 年

代美国研制 Ti-6Al-4V 成功以来, 许多国家都已经生产这种合金, 并且成为应用最广的一种钛合金。

考察 Ti-6Al-4V 在我国实海长时期、多阶

* 本课题属于海水腐蚀重大项目, 由国家自然科学基金资助。

表1 试验站海水环境因素

Tab.1 Environmental factors of sea water in Test Stations

环境因素		青 岛 站	厦 门 站	榆 林 站
平均盐度 (mg/L)		32.23	27.00	33~35
溶解氧 (mg/L)		5.57	5.30	4.3~5.0
pH		8.16	8.16	8.30
海水年平均温度 (°C)	最高	27.0	28.7	31.0
	最低	1.1	11.8	21.0
	平均	13.6	20.9	27.0
流速 (m/s)		0.1	0.30	0.31
潮 汐		半日潮,平均潮差2.7m	半日潮,平均潮差3.9m	混合潮,平均潮差1.64m
污染情况		小麦岛内,无河口,无污染源	厦门港内,九龙江口	榆林港内,有少量废柴油污染
主要海生物附着种类		藤壶、牡蛎、海鞘、绿藻	藤壶、牡蛎、苔藓虫	藤壶、牡蛎、苔藓虫、绿藻

段暴露的腐蚀状况,将为我国海洋工程开发和应用该材料积累腐蚀数据,从而提供设计依据。本文根据 Ti-6Al-4V 实海暴露结果,讨论了其腐蚀特征。

I. 实验材料及方法

实验材料的化学成分(%)分别为 Al 5.95, V3.99, Fe0.09, C 0.018, N 0.0081, H 0.003, O 0.033, Ti 余量,热处理状态为退火。实海暴露试样尺寸为 200mm × 100mm × 1.6mm。

实海暴露海域为:北海(青岛站 36°03'N, 120°25'E)、东海(厦门站 24°27'N, 118°04'E)、南海(榆林站 18°13'N, 109°32'E),各海域试验站的海水环境因素见表 1。暴露方式分别为:全浸、潮差、飞溅,各暴露条件取平行试样 3 块。

显微分析在普通光学显微镜、体视显微镜以及配有电子探针(TN5500)的扫描电子显微镜(JsM840)下进行。

实验站海水环境因素见表 1。

II. 实验结果与分析

Ti-6Al-4V 试样经实海暴露 1, 2 和 4a 后取出发现,在全浸和潮差区均有海生物附着,暴露青岛站的试样其海生物附着相对较少,而

厦门站、榆林站的试样其海生物附着严重(覆盖面积达 100%)。对清除附着海生物后的试样进行测试,未发现可测量的重量损失、点蚀或缝隙腐蚀,并且除厦门潮差区外其余试样表面均未看到腐蚀迹象。在厦门潮差区暴露 4a 的试样表面上局部出现凸起且粗糙不平(约占试样表面 5%),这些凸起点分布很不均匀,局部密集,如在试样的一个边缘上较多。在体视显微镜下观察,这些粗糙处呈蜂窝状而且由许多蚀坑组成(图 1),截面金相分析表明,蚀坑深度约为 130 μm。该合金显微组织为 α + β 两相组

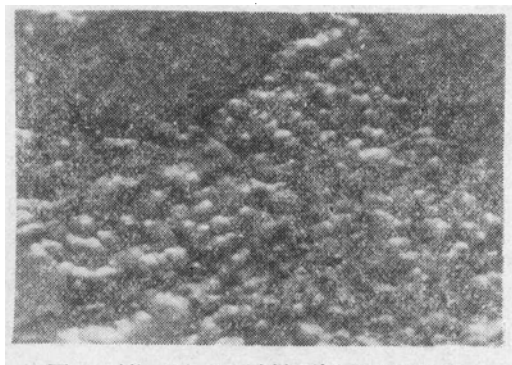


图1 Ti-6Al-4V 试样厦门潮差区暴露4a的腐蚀形貌(×25)

Fig.1 Corrosion morphology of Ti-6Al-4V specimens exposed to the mean tide zone of the Xiamen Station for 4a (×25)

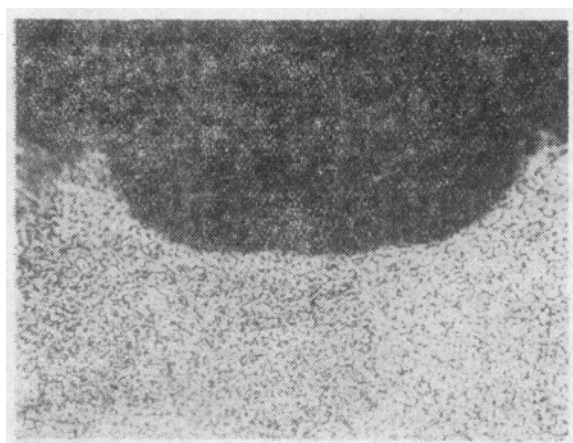


图2 Ti-6Al-4V 试样厦门潮差暴露4a
的截面金相($\times 125$)

Fig.2 Section metallograph of Ti-6Al-4V
specimens exposed to the mean tide zone
of the Xiamen Station for 4a ($\times 125$)



图3 Ti-6Al-4V 试样厦门潮差区
暴露4a 腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of Ti-6Al-4V
specimens exposed to the mean tide zone
of the Xiamen Station for 4a

表2 Ti-6Al-4V 试样化学成分 (EDS) (%)

Tab.2 Chemical compositions of Ti-6Al-4V
specimens (EDS)(%)

位 置	Ti	Al	V
坑 内	52.24	19.22	28.54
坑边缘	54.23	16.47	29.30
基 体	53.94	17.60	28.46

成,连续的 α 相中分布细小 β 相,在蚀坑的附近没有组织变化(图2),并且无论在蚀坑内还是在蚀坑边缘上化学成分与基体基本相同(表2)。用扫描电镜对蚀坑作进一步观察,发现在蚀坑内还存在许多更小的蚀坑(图3a, b)。

III. 讨论

Ti-6Al-4V 合金试样实海暴露 1, 2 和 4a 后有大量海生物附着的现象表明;该合金在实海中抗污能力差,但均未发生可测量的重量损失及点蚀深度,显示出该合金耐海水腐蚀性能优良。Ti-6Al-4V 在厦门潮差区发生局部腐蚀与该区特殊的海水环境有关。该站潮差区海生物附着严重,大量死亡的海生物壳体仍然附着在试样上,构成海生物附着下发生腐蚀的缝隙条件及化学环境^[2];当退潮试样露出水面时,缝隙处海水的溶氧及二氧化碳达到饱和,二氧化碳水解使溶解 pH 值下降,导致该处的海水溶液处于高溶氧和低 pH 值状态;厦门站的试验平台通风和日照条件较差,使缝隙中的潮湿状态可以保持较长时间。Dexter 在研究 Al-Mg 系合金腐蚀的基础上提出了在低温、低 pH 值及高溶氧的组合下,该系合金局部腐蚀最敏感,但他认为实海中并没有这种组合,相对来说,处于 3 种因素变化范围的中间值的组合是实海最苛刻的腐蚀环境。综上分析,可以认为厦门潮差区海水环境及试验设施提供了实海中对钝化金属的极为苛刻的腐蚀条件,这一点已被暴露 4a 的 11 种铝合金腐蚀结果所证实¹⁾。Ti-6Al-4V 在厦门潮差区发生的这种宏观上尚测

1) 北京有色金属研究总院海水腐蚀组: 有色金属海水腐蚀 4 年数据汇编。

量不到的局部腐蚀是海生物附着下的缝隙腐蚀,它的出现表明一方面腐蚀条件苛刻,另一方面该合金与工业纯钛相比其耐蚀性稍差。工业纯钛(TA2, TA5)在该区均未发现局部腐蚀迹象¹⁾。Ti-6Al-4V合金首先在表面某些位置发生腐蚀,构成缝隙腐蚀的核心,在腐蚀处裸露金属与未腐蚀的钝性表面之间存在电位差,在有利的缝隙腐蚀条件下,导致这种局部腐蚀不断发展。

IV. 结论

IV.1. Ti-6Al-4V合金在我国实海不同海域暴露1, 2或4a均未发现有测量的重量损失及宏观可测量的点蚀或缝隙腐蚀,表明该合金具有优良的耐海水腐蚀性能。

IV.2. 在厦门潮差区暴露4a Ti-6Al-4V

试样出现宏观粗糙不平,微观分析为深度约为130 μm 的蚀坑,但在蚀坑附近均无显微组织和成分的变化。

IV.3. 厦门潮差区海水因素及试验设施对易钝化金属提供了我国实海中极为苛刻的腐蚀条件,不仅对铝合金如此,对钛合金亦是如此。

参考文献

- [1] 朱相荣等, 1988. 钛合金在海水中电偶腐蚀性能研究. 海洋科学 60(6): 29~36.
- [2] Lin Leyun, Cong Wensong, 1991. Analysis for the Reason of Severe Corrosivity of Al-Mg Series Alloys Suffered in Mean-Tide-Zone in Xiamen Sea Area. To be published in 7th APCCC, Beijing.
- [3] M. Schumacher, 1979. Seawater Corrosion Handbook. Noyes Data Corp. pp. 502-519.

1) 北京有色金属研究总院海水腐蚀组: 有色金属海水腐蚀4年数据汇编。

CORROSION CHARACTERISTICS OF Ti-6Al-4V EXPOSED TO SEA IN CHINA

Zhu Xiaolong, Lin Leyun and Yan Yumin

(Beijing General Research Institute of Non-ferrous Metals Beijing 100088)

Received: Jan. 3, 1991

Key Words: Crevice corrosion, Tidal exposure, Biofouling

Abstract

Corrosion characteristics of Ti-6Al-4V exposed to different sea areas of China were investigated. The Results showed that macroscopically measurable corrosion of the alloy did not take place. After exposure in Xiamen tide station for 4a, the alloy locally generated crevice corrosion by marine biofouling. The depth of the corrosion was about 130 μm .