

表面处理对 TC21 钛合金与铝合金和钢电偶腐蚀行为的影响

Effect of Surface Treatment on Galvanic Corrosion Between TC21 Titanium Alloy and Aluminium Alloys and Steels

张晓云, 赵胜华, 汤智慧, 宇波, 刘明, 刘明辉
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHANG Xiaoyun, ZHAO Shenghua, TANG Zhihui, YU Bo, LIU Ming, LIU Minghui
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 通过测定 TC21 钛合金与铝合金和钢电偶电流的方法, 研究了 TC21 钛合金与铝合金和钢在使用接触时发生电偶腐蚀的敏感性。结果表明: TC21 钛合金与铝合金和钢形成的电偶对极易发生电偶腐蚀, 不能直接接触使用; 对钛合金和铝合金分别进行阳极氧化处理可以在一定程度降低电偶腐蚀敏感性。TC21 钛合金与钢形成的电偶对, 电偶腐蚀行为与钢的成分有很大关系, 对钛合金进行阳极氧化处理, 对钢进行镀镉或镀镉-钛处理可以提高表面抗腐蚀性能, 降低电偶腐蚀敏感性。当 TC21 钛合金与铝合金和钢接触使用时, 必须采取有效的防护措施。

关键词: 钛合金; 电偶腐蚀; 防护

中图分类号: TG17 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)12-0040-06

Abstract: The susceptibility to galvanic corrosion of TC21 titanium alloy and aluminum alloys and steels were studied by measuring current density of couples. The results indicated that it was easy to produce the serious galvanic corrosion between TC21 titanium alloy and aluminum alloys and steels. TC21 titanium alloy was prohibited to contact with aluminum alloys and steels directly. There was a low sensitivity to the galvanic corrosion between anodized titanium and anodized aluminum alloys. The galvanic corrosion behavior has relationship with the chemical compositions of steels. The anti-corrosion property can be high by anodizing for titanium alloy and plating Cd or Cd+Ti for steels. It is necessary to protect for aluminum alloys or steels when they are used with TC21 titanium alloy.

Key words: titanium alloy; galvanic corrosion; surface treatment

Ti-6-22-22S (Ti-6Al-2Sn-2Cr-2Mo-0.23Si) 是美国 RMI 公司于 70 年代为抗高温而研制的 $\alpha+\beta$ 型钛合金。该合金通过热机械处理 (IMP) 后具有强度高、损伤容限性能好, 以及优良的抗疲劳裂纹扩展能力, 适用于制造高强度、高韧性的飞机承力构件。美国最先进的第四代战斗机 F22, 主要采用低间隙、损伤容限型的 Ti-6Al-4V 和 Ti-6-22-22S 两种合金, 其中 5% 的构件采用了 Ti-6-22-22S 合金, 可见其在飞机结构件应用上的重要地位。

与发达国家相比, 我国在钛合金材料的研究与应用技术方面还有较大的差距。为了满足第四代飞机研制, 适应损伤容限设计需要, “十五”期间, 我国在 Ti-6-22-22S 合金的基础上研发了新型的高强、高模量、高损伤容限型的 TC21 钛合金。

钛及其合金在潮湿大气、水和 3% (质量分数) NaCl 溶液中均具有高的抗腐蚀性, 在海水和海洋性大

气中不腐蚀^[1]。这是因为钛及其合金与氧有很高的亲和力, 容易与氧结合生成氧化膜, 并且氧化膜即使受到机械损坏也能很快修复^[2]。但由于钛合金的电位较正, 当与其他金属连接组成组合件时, 在腐蚀环境中使电位较负的金属产生电偶腐蚀, 从而加速了电位较负的金属的腐蚀速度。因此, 开展对 TC21 钛合金电偶腐蚀的研究对其应用具有很重要的意义。

1 研究过程及方法

1.1 实验材料

实验用 TC21 钛合金的化学成分列于表 1。另外, 在电偶腐蚀实验中还使用了 2A12 (板材), LD7 (厚板), 7B04 (厚板) 铝合金, 30CrMnSiA (板材), 30CrMnSiNi2A (板材), 1Cr15Ni4Mo3N (锻件), CN G2000 (锻件) 钢, 其化学成分分别见表 2, 3。

表 1 TC21 钛合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of TC21 titanium alloy(mass fraction/%)

Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Cr	Nb	Si	Fe	C	N	H	O
Substrate	6.0~ 5.5	2.0	2.0	2.5~ 3.0	1.7	2.0	0.1	≤0.15	≤0.08	≤0.05	≤0.015	≤0.15

表 2 2A12, LD7, 7B04 铝合金化学成分(质量分数/%)

Table 2 Chemical composition of 2A12, LD7, 7B04 aluminium alloys(mass fraction/%)

Material	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ni	Ti	Al	Others	
										Single	Total
2A12	3.80~ 4.90	1.20~ 1.80	0.30~ 0.90	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 0.15	Bal	0.05	0.10
LD7	1.90~ 2.50	1.40~ 1.80	≤ 0.20	0.90~ 1.50	≤0.35	≤0.30	0.90~ 1.50	0.02~ 0.1	Bal	0.05	0.10
7B04	1.40~ 2.00	1.80~ 2.80	0.20~ 0.60	0.05~ 0.25	0.10	5.00~ 6.50					

表 3 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A, 1Cr15Ni4Mo3N, CNG2000 钢化学成分(质量分数/%)

Table 3 Chemical composition of 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A, 1Cr15Ni4Mo3N, CNG2000 steels(mass fraction/%)

Material	C	Mn	Mo	Si	S	P	O	N	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	Co
30CrMnSiNi2A	0.27~ 0.34	1.00~ 1.30		0.90~ 1.20	≤0.015	≤0.025			0.90~ 1.20	1.40~ 1.80	≤0.250			
1Cr15Ni4Mo3N	0.11~ 0.16	0.5~ 1.0	2.3~ 2.8	≤0.70	≤0.020	0.030		0.05~ 0.10	14.0~ 15.5	4.0~ 5.0				
CNG2000	0.21~ 0.25	0.1	1.1~ 1.3	≤0.1	≤0.005	≤0.008	≤0.0025	0.0015	2.9~ 3.3	11~ 12		0.015	0.015	13~ 14

1.2 实验方法

采用 HB 5374- 87“不同金属电偶电流测定方法”使用 ZRA-2 电偶腐蚀计测定, 试样尺寸为 100mm × 20mm × 2~ 3mm。实验后用 JSM-5600LV 扫描电镜观察外观形貌。

2 结果与分析

2.1 表面处理对 TC21 钛合金与铝合金电偶腐蚀行为的影响

表 4 是 TC21 钛合金与 2A12, LD7, 7B04 铝合金偶接后的电偶腐蚀实验结果。可以看出, TC21 与 2A12, LD7, 7B04 等铝合金偶接后均有较大的电偶电

流, 电偶电流密度分别为 3.95, 5.91, 6.33μA/cm², 根据 HB 5374- 87 的分级, 电偶腐蚀敏感性均为 D 级。实验后铝合金表面都存在不同程度的腐蚀产物, 因此, 在使用中均不能直接与钛合金偶接。

从阳极氧化^[3]的 TC21 钛合金与阳极氧化^[4]的 2A12, LD7, 7B04 铝合金偶接后的电偶腐蚀实验结果可以看出, 阳极化后钛合金和铝合金的电位和电偶电位均变正, 电偶电流密度下降, 2A12, LD7 铝合金电偶腐蚀敏感性下降为 B 级, 7B04 铝合金电偶腐蚀敏感性下降为 A 级。说明对铝合金和钛合金阳极分别进行阳极氧化, 在一定程度上降低电偶腐蚀敏感性, 可作为防止电偶腐蚀的辅助手段, 但不能完全阻止电偶腐蚀。

表 4 TC21 与 2A12, LD7, 7B04 铝合金组成的电偶对实验结果

Table 4 The results of TC21 titanium alloy coupled with 2A12, LD7, 7B04 aluminum alloys

Couple	Galvanic current density		Potential before coupled/mV		Potential after coupled/mV		Galvanic potential/mV	
	Cathod	Anode	Cathod	Anode	Cathod	Anode		
TC21		2A12	3.95	- 262	- 720	- 151	- 791	- 710
TC21		LD7	5.91	- 224	- 733	- 258	- 756	- 727
TC21		7B04	6.33	- 125	- 789	- 188	- 785	- 776
TC21 anodic oxidation	2A12 anodic oxidation		0.313	+ 288	- 624	- 321	- 842	- 629
TC21 anodic oxidation	LD7 anodic oxidation		0.313	+ 248	- 642	- 438	- 768	- 687
TC21 anodic oxidation	7B04 anodic oxidation		0.257	+ 251	- 679	- 437	- 770	- 684

图 1, 2 分别是 TC21 钛合金与 2A12, LD7, 7B04 铝合金组成的电偶对和阳极氧化后的 TC21 钛合金与阳极氧化后 2A12, LD7, 7B04 铝合金组成的电偶对的电偶电流密度-时间曲线(简称 i_g-t 曲线)。可以看出 i_g-t 曲线出现了峰值, 这是由于材料表面的物理化学性质差异引起的。无论阳极氧化处理与否, 铝合金表面都存在一层氧化膜, 当铝合金与钛合金偶接后, 由于铝合金氧化膜可能在不同区域存在一定差异, 一些地方比较容易被破坏, 出现点蚀, 因此电偶电流一段时间内呈上升趋势; 同时铝合金表面的氧化膜又有一定自修复能力, 因此在腐蚀过程中出现氧化膜溶解与修复一对相反过程, 引起电偶电流密度的波动。一定时间后电偶电流趋于稳定, 即膜的溶解和生成达到平衡时, 电偶电流逐渐稳定。

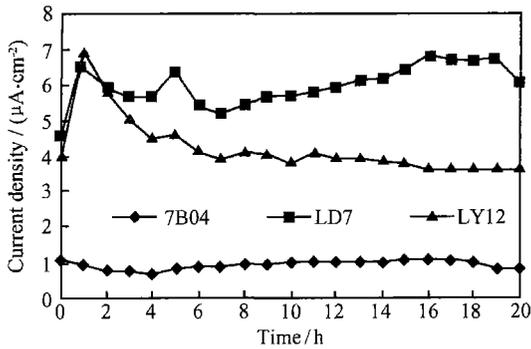


图 1 TC21 钛合金和铝合金电偶对的 i_g-t 曲线

Fig. 1 Current density-time curves of TC21 coupled with aluminum

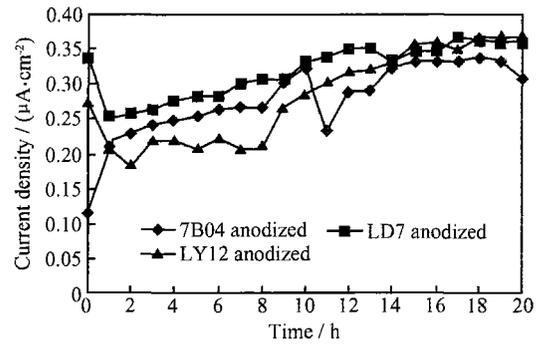


图 2 阳极氧化后 TC21 钛合金和铝合金电偶对的 i_g-t 曲线

Fig. 2 Current density-time curves of TC21 coupled with aluminum after anodic oxidation

图 3 为电偶腐蚀实验后 2A12, LD7, 7B04 铝合金的表面形貌。可以看出, 铝合金的腐蚀以点蚀为主, LD7, 7B04 的点蚀比 2A12 严重。图 4 为电偶腐蚀实验后阳极氧化的 2A12, LD7, 7B04 铝合金的表面形貌, 与未进行阳极氧化处理的表面形貌相比, 腐蚀减轻, 特别是 7B04 铝合金未进行阳极氧化处理时表面出现了严重的龟裂, 并且有大量的腐蚀产物剥落, 阳极氧化后表面仅出现了龟裂, 但是没有腐蚀产物剥落的情况。

2.2 阴阳极面积比对 TC21 和 7B04 铝合金电偶腐蚀行为的影响

表 5 是 TC21 钛合金与 7B04 铝合金以及阳极氧化后的 TC21 钛合金与阳极氧化后的 7B04 铝合金采取大阴极小阳极(阴极 TC21 与阳极 7B04 的面积比 $S_c/S_a=5:1$) 偶接后的电偶腐蚀实验结果。由表 5

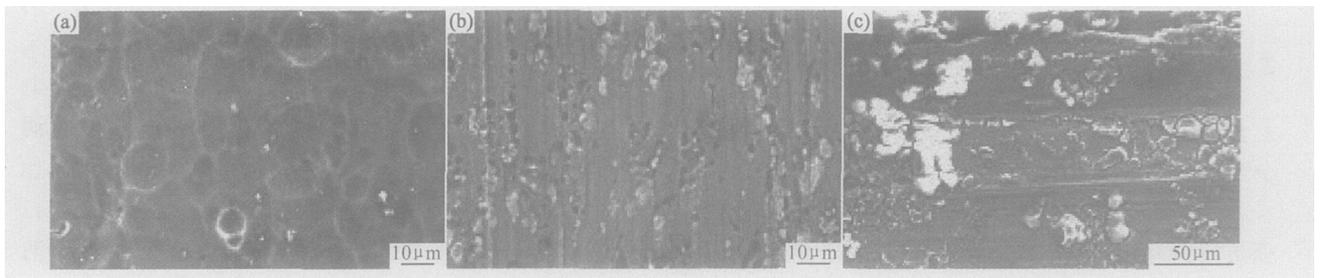


图 3 TC21 钛合金和铝合金电偶对中铝合金的腐蚀形貌 (a) 2A12; (b) LD7; (c) 7B04

Fig. 3 Microstructure of aluminum alloys coupled with TC21 (a) 2A12; (b) LD7; (c) 7B04

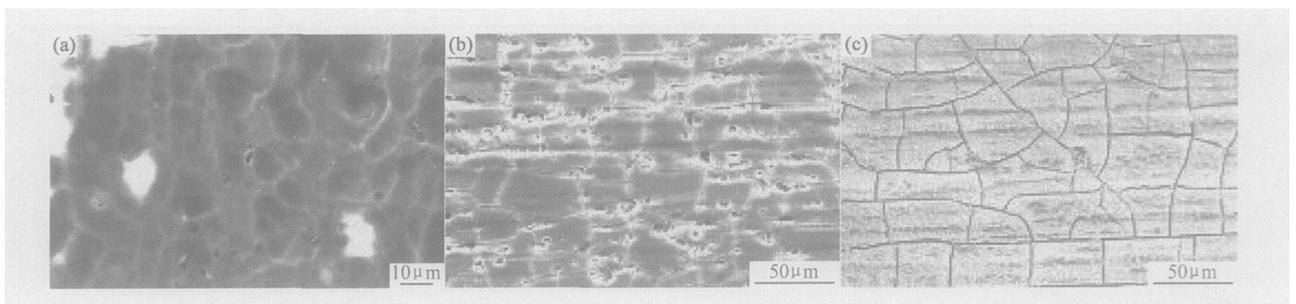


图 4 阳极氧化后 TC21 钛合金和阳极氧化后的铝合金电偶对中铝合金的腐蚀形貌 (a) 2A12; (b) LD7; (c) 7B04

Fig. 4 Microstructure of aluminum alloys coupled with TC21 after anodic oxidation (a) 2A12; (b) LD7; (c) 7B04

可以看出,采取大阴极小阳极的方式使 TC21 钛合金与 7B04 铝合金偶接、阳极氧化后的 TC21 钛合金与阳极氧化后的 7B04 铝合金偶接,电偶电流均增大,电偶电流密度分别为 $27.3, 1.29\mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性分别为 E 级和 C 级。图 5,6 是实验后的腐蚀形貌,对比图 3 与图 5 可以发现:TC21 钛合金与 7B04 铝合金偶接采用 5:1 的面积比后,试样表面出现了大量的腐蚀产物剥落;对比图 4 与图 6 可以发现,阳极氧化后的 TC21 钛合金与阳极氧化后的 7B04 铝合金偶接采用 5:1 的面积比后,试样表面出现了严重的龟裂。

由上述实验结果可知,不同金属偶接后电偶对中阴极和阳极面积的相对大小对腐蚀速度影响很大。在一般情况下,随着阴极对阳极面积的比值增加,腐蚀速度增加。这是因为当腐蚀反应的阴极过程为氢去极化

时,腐蚀电流密度为阴极电流控制,阴极面积越大,阴极电流密度越小,阴极上氢超电压就越小,氢去极化速度亦越大,结果阳极的溶解速度增加。当腐蚀反应的阴极过程为氧去极化腐蚀时,其腐蚀速度受氧扩散条件控制,若阴极的面积相对增加,则溶解氧更易抵达阴极表面进行还原反应,因而扩散电流增加,导致阳极的加速溶解。

在生产实际中,不同金属偶合起来,在不同的电极面积比下,对阳极的腐蚀速度就有不同的加速作用。从防腐的角度考虑,大阴极/小阳极的连接结构是危险的,因为它可使腐蚀电流急剧增加,连接结构很快受到破坏。而大阳极/小阴极的结构则较为安全,因为阳极面积大,阳极溶解速度相对减小,不至于短期内引起连接结构的破坏。

表 5 TC21 与 7B04 铝合金电偶对实验结果

Table 5 The results of TC21 titanium alloy coupled with 7B04 aluminum alloys

Couple		Galvanic current density/ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Potential before coupled/ mV		Potential after coupled/ mV		Galvanic potential/ mV
Cathod	Anode		Cathod	Anode	Cathod	Anode	
TC21	7B04	27.3	-245	-780	-330	-807	-716
TC21 anodic oxidation	7B04 anodic oxidation	1.29	521	-671	-298	-790	-624

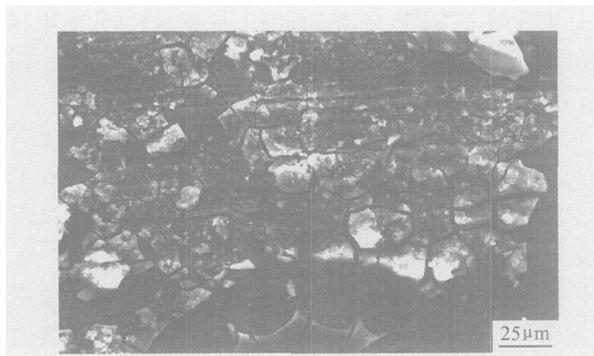


图 5 TC21 钛合金和 7B04 铝合金($S_c/S_a= 5: 1$)电偶对中 7B04 铝合金的腐蚀形貌

Fig.5 Microstructure of aluminum alloy coupled with TC21 ($S_c/S_a= 5: 1$)

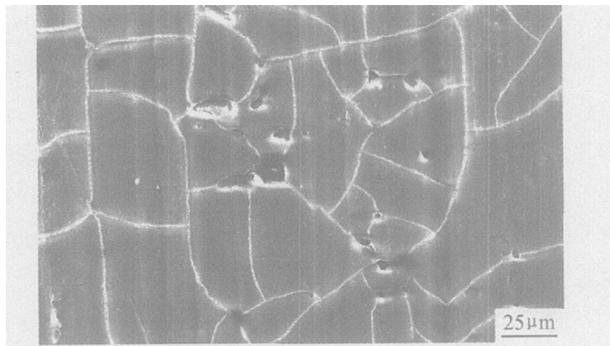


图 6 阳极氧化后的 TC21 钛合金和阳极氧化后的 7B04 铝合金($S_c/S_a= 5: 1$)电偶对中 7B04 铝合金的腐蚀形貌

Fig.6 Microstructure of aluminum alloy coupled with TC21($S_c/S_a= 5: 1$) after anodic oxidation

2.3 表面处理对 TC21 钛合金与钢电偶腐蚀行为的影响

表 6 为表面处理前后 TC21 钛合金与 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A, 1Cr15Ni4Mo3N, CNG2000 钢偶接后的电偶腐蚀行为实验结果。可以看出,TC21 钛合金与 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A 钢组成的电偶对的电偶电流较大,电偶电流密度分别为 $5.21, 1.18\mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性分别为 D 级, C 级;TC21 钛合金与 CNG2000 钢组成的电偶对的电偶电流密度为 $0.468\mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性为 B 级;TC21 钛合金与 1Cr15Ni4Mo3N 钢组成的电偶对的电偶电流密度为 $0.0344\mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性为 A 级。实验后钢表面都存在不同程度的腐蚀产物。因此,当 TC21 钛合金与 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A, CNG2000 钢在使用中接触时,必须进行防护处理才可以使用,但是 TC21 钛合金与 1Cr15Ni4Mo3N 钢在使用中可以直接接触。

对 TC21 钛合金按 Q/6SZ 1922-2002 的规定进行阳极氧化^[3]处理,对 30CrMnSiA 钢按 Q/6SZ 1921-2002 的规定进行氯化铵镀镉^[5]处理后,电偶电流密度从 $5.21\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.452\mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性下降为 B 级;对 30CrMnSiNi2A 钢按 Q/J11 3043-2002 的规定进行低氢脆镀镉-钛^[6]处理后,电偶电流密度从 $1.18\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.310\mu\text{A}/\text{cm}^2$,电偶腐蚀敏感性下降为 B 级;对 CNG2000 钢按 Q/J11 3043

– 2002 的规定进行低氢脆镀镉-钛^[6]处理后, 电偶电流密度略微下降, 电偶腐蚀敏感性仍为 B 级。以上实验结果说明, 对钢进行表面处理, 可以作为防止电偶腐

蚀的辅助手段, 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。

图7, 8分别是未进行表面处理的TC21钛合金和

表 6 TC21 与钢组成的电偶对实验结果

Table 6 The results of TC21 titanium alloy coupled with steels

Couple		Galvanic current density/ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Potential before coupled/ mV		Potential after coupled/ mV		Galvanic potential/ mV
Cathod	Anode		Cathod	Anode	Cathod	Anode	
TC21	30CrMnSiA	5.21	- 139	- 615	- 181	- 686	- 674
TC21	30CrMnSiNi2A	1.18	- 226	- 748	- 145	- 639	- 633
TC21	CNG2000	0.468	- 45.3	- 232	- 25.7	- 322	- 318
TC21	1Cr15Ni4Mo3N	0.0344	- 209	- 207	- 284	- 305	- 325
TC21 anodic oxidation	30CrMnSiA plating cadmium	0.452	+ 423	- 596	- 97	- 587	- 577
TC21 anodic oxidation	30CrMnSiNi2A plating cadmium-titanium	0.310	+ 331	- 744	- 309	- 755	- 747
TC21 anodic oxidation	CNG2000 plating cadmium-titanium	0.426	+ 482	- 598	- 362	- 821	- 716

钢组成的电偶对的 $i_{\text{g}}-t$ 曲线, 图 9 是表面处理后的 TC21 钛合金和钢组成的电偶对 $i_{\text{g}}-t$ 曲线。可以发现, TC21-30CrMnSiA 的 $i_{\text{g}}-t$ 曲线基本处于递增的趋势(见图 7), TC21-1Cr15Ni4Mo3N 的 $i_{\text{g}}-t$ 曲线随 t 的延长呈平稳趋势(见图 8), 说明 1Cr15Ni4Mo3N 钢比 30CrMnSiA 钢的电偶腐蚀敏感性低。实验前 30CrMnSiA 自腐蚀电位比 1Cr15Ni4Mo3N 低 0.400V 左右, 实验后低 0.350V, 说明 30CrMnSiA 比 1Cr15Ni4Mo3N 活性大, 而且实验后 1Cr15Ni4Mo3N 自腐蚀电位和电偶电位均增大, 表明其表面发生了钝化; 实验后 30CrMnSiA 自腐蚀电位和电偶电位减小, 说明 30CrMnSiA 处在活性溶解状态。实验过程中, 随着 30CrMnSiA 锈蚀斑点的出现, 溶液变黄, 且随时间推移溶液黄色加深, 钢表面锈蚀斑点增多; 而 1Cr15Ni4Mo3N 试样表面无明显变化。

实验结果与 30CrMnSiA 和 1Cr15Ni4Mo3N 钢的成分有关。1Cr15Ni4Mo3N 的 Cr 含量(14.0%~15.5%, 原子分数)比 30CrMnSiA 的 Cr 含量(0.80%~1.10%, 原子分数)高, 这使得 1Cr15Ni4Mo3N 表面的钝化能力有较大改善, 在含 Cl^- 的水溶液中钝化膜破坏后的修复能力增强。按照 HB 5374-87 的规定, 其电偶腐蚀敏感性等级为 A 级, 1Cr15Ni4Mo3N 钢和 TC21 钛合金可安全接触使用。

图 7, 8 与图 9 对比可以发现, 阳极氧化处理后的 TC21 钛合金与氯化铵镀镉处理后的 30CrMnSiA 钢偶接后, 30CrMnSiA 钢的电偶电流密度从 $5.21\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.452\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。从 $i_{\text{g}}-t$ 曲线变化趋势可以看到,

二者偶接后, 在较短时间内使电偶电流趋于稳定, 并在一定程度上降低。出现上述现象的重要原因是阳极氧化处理后的 TC21 钛合金表面有一层稳定性好、电阻很高的致密氧化膜, 其可以有效稳定和降低电偶电流。因此, TC21 钛合金阳极氧化可以减小电偶电流。

对 30CrMnSiNi2A, CNG2000 钢按照 Q/J11-3043-2002 的规定进行低氢脆镀镉-钛^[6]处理后(见图 9), 电偶电流密度略微下降, 电偶腐蚀敏感性仍为 B 级。以上实验结果说明, 对钢进行表面处理, 可以作为防止电偶腐蚀的辅助手段, 在一定程度上降低电偶腐蚀敏感性, 但不能完全阻止, 必须配合其他更为有效的防护措施(如多层涂漆)。

对比图 8 和图 9 可以发现, 阳极氧化处理后的 TC21 钛合金与低氢脆镀镉-钛处理后的 CNG2000 钢偶接后, 并没有发生很明显的电偶电流变化, CNG2000 钢的电偶电流密度从 $0.468\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.426\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 虽然电偶电流密度只稍微降低了一点, 但 $i_{\text{g}}-t$ 曲线变化趋势却发生了比较大的变化, 图 8 中 TC21 和 CNG2000 电偶对的 $i_{\text{g}}-t$ 曲线有一个较宽范围的电流峰, 而在图 9 中阳极氧化的 TC21 和镀 Cd-Ti 的 CNG2000 的 $i_{\text{g}}-t$ 曲线则平稳下降(小的峰值电流可能是由于镀层存在的缺陷引起)。

图 10 为表面处理前电偶对中钢的腐蚀形貌。图 11 为表面处理前电偶对中钢的腐蚀形貌。可以看出, 在 TC21 钛合金与 30CrMnSiA 钢的电偶对中 30CrMnSiA 钢中有大量的腐蚀产物, 即存在非常严重的腐蚀(见图 10a); 而阳极氧化处理后的 TC21 钛合金与氯化铵镀

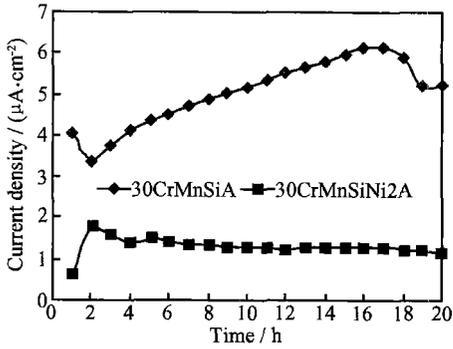


图 7 TC21 与 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A 组成的电偶对 i_{E-t} 曲线

Fig. 7 Current density-time curves of TC21 coupled with 30CrMnSiA and 30CrMnSiNi2A

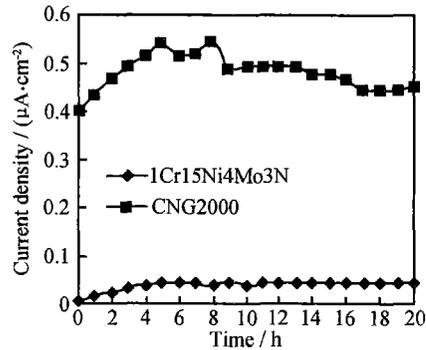


图 8 TC21 与 CNG2000, 1Cr15Ni4Mo3N 组成的电偶对 i_{E-t} 曲线

Fig. 8 Current density-time curves of TC21 coupled with CNG2000 and 1Cr15Ni4Mo3N

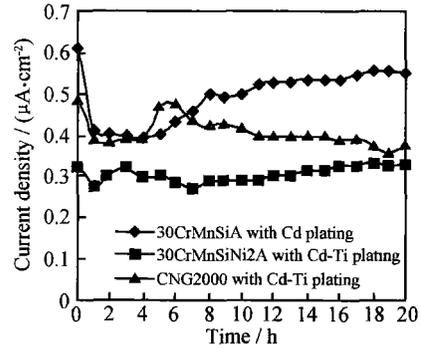


图 9 阳极氧化的 TC21 与带镀层的钢组成的电偶对 i_{E-t} 曲线

Fig. 9 Current density-time curves of TC21 coupled with steels with plating

镉处理后的 30CrMnSiA 钢的电偶对中 30CrMnSiA 钢中并没有发现有大量的腐蚀产物, 表面存在一层比较致密的氧化膜(见图 11a)。CNG2000 钢与 TC21 钛合金偶接后, 产生了比较严重的点蚀(见图 10c); 低氢脆镀镉-钛处理后的 CNG2000 钢与阳极氧化处理后的 TC21 钛合金偶接后, 并没有明显的点蚀现象(见图 11c), 这是因为低氢脆镀镉-钛处理后 CNG2000 钢的试样表面的镉-钛镀层具有良好的抗腐蚀性, 可以有效降低电偶电流。因此, 对 CNG2000 钢进行低氢脆镀镉-钛处理后可以减小电偶电流。

值得注意的是, 1Cr15Ni4Mo3N 钢和 CNG2000 钢的阳极腐蚀电流都很小(见图 8), 即二者均属钝性

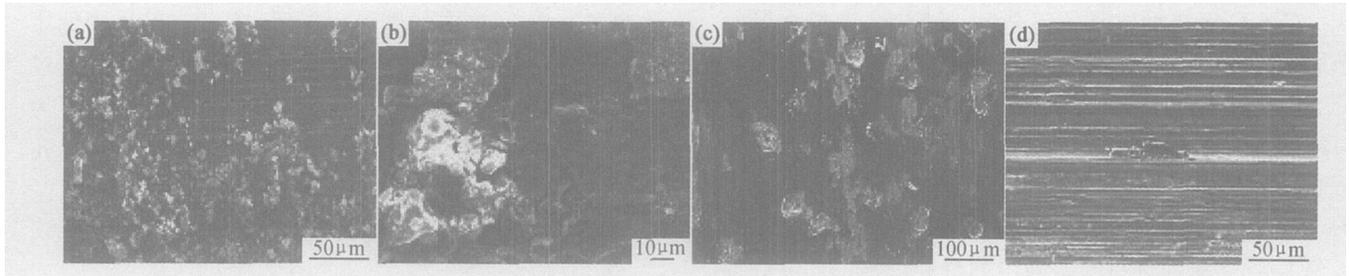


图 10 TC21 钛合金和钢电偶对中钢的腐蚀形貌 (a) 30CrMnSiA; (b) 30CrMnSiNi2A; (c) CNG2000; (d) 1Cr15Ni4Mo3N

Fig. 10 Microstructure of steels coupled with TC21 titanium alloy (a) 30CrMnSiA; (b) 30CrMnSiNi2A; (c) CNG2000; (d) 1Cr15Ni4Mo3N

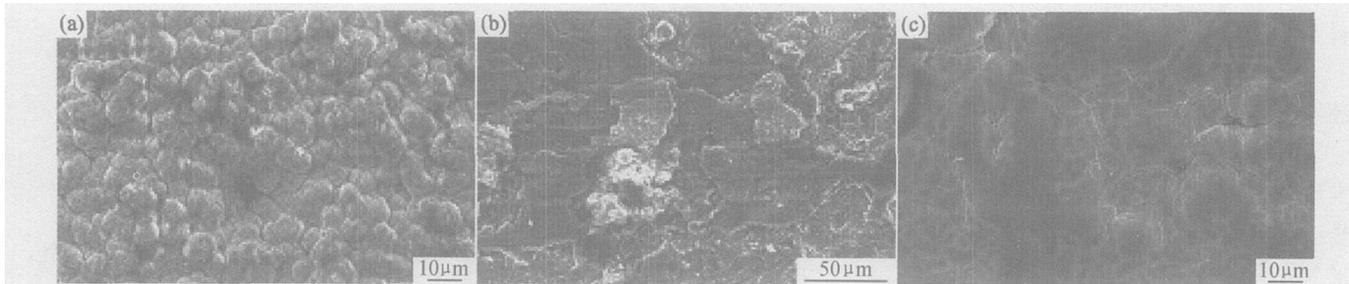


图 11 阳极氧化后 TC21 与表面处理后的钢组成的电偶对中钢的腐蚀形貌

(a) 30CrMnSiA 镀 Cd; (b) 30CrMnSiNi2A 镀 Cd-Ti; (c) CNG2000 镀 Cd-Ti

Fig. 11 Microstructure of steels with plating coupled with TC21 titanium alloy after anodic oxidation (a) 30CrMnSiA with Cd plating; (b) 30CrMnSiNi2A with Cd-Ti plating; (c) CNG2000 with Cd-Ti plating

电铸层的硬度升高, 并认为这是由于该温度下在晶间形成了分散的硫化锰相; 镍锰相的变化。电沉积 $Ni_{1-x}Mn_x$ 合金中少量的 Mn 能以 $NiMn$, Ni_2Mn 和 Ni_3Mn 的形式存在, 但 Ni_2Mn 不稳定, 加热情况下会分解形成 $NiMn$ 和 Ni_3Mn 。面心四方的 $NiMn$ 分布在面心立方的 Ni 基体中会造成位错和晶格畸变, 使材料产生塑性变形所需的应力增加。

3 结论

(1) 通过脉冲电沉积法制备得到纳米晶 $Ni_{1-x}Mn_x$ 合金, 经 250~280 °C 退火 120 min 后其显微硬度和抗拉强度均有提高。

(2) 电沉积纳米晶 $Ni_{1-x}Mn_x$ 合金的热稳定性比电沉积纳米晶 Ni 好, 退火后晶粒没有发生明显的长大。

(3) 电沉积纳米晶 $Ni_{1-x}Mn_x$ 合金退火后显微硬度和抗拉强度的提高是由于退火时一些极小的晶粒和非晶区域消失, 同时晶间形成了分散的硫化锰相, 镍锰相也发生了变化。

参考文献

- [1] 杨建明, 朱荻, 曲宁松, 等. 纳米晶镍锰合金的脉冲电铸研究[J]. 中国机械工程, 2003, 14(22): 1974-1977.
- [2] NATTER H, SCHMELZER M, HEMPELMAN R. Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: synthesis, characteriza-

tion, and thermal stability[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(5): 1186-1197.

- [3] MEHTA S C, SMITH D A, ERB U. Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel-1.2wt.% phosphorus alloy[J]. Materials Science and Engineering, 1995, A204: 227-232.
- [4] 喻辉, 戴品强. 脉冲电沉积纳米晶体镍镀层热稳定性的研究[J]. 金属热处理, 2005, 30(6): 16-18.
- [5] 卢柯, 周飞. 纳米晶体材料的研究现状[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 99-106.
- [6] CZERWINSKI F, LI H, MEGRET F, et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Ni-45% Fe alloys[J]. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 1997, 451: 501-505.
- [7] YAMASAKI T. High strength nanocrystalline nickel-tungsten alloys produced by electrodeposition[J]. Galvanotechnik, 2000, 91: 2603-2606.
- [8] 曹刚敏, 杨防祖, 黄令, 等. 退火前后镍钨合金电沉积层的结构与性能[J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 150-154.
- [9] WEARMOUTH W R, BELT K C. Electroforming with heat-resistant, sulfur-hardened nickel[J]. Plating and Surface Finishing, 1979, 66(10): 53-57.

收稿日期: 2006-08-14; 修订日期: 2006-09-09

作者简介: 乔斌(1966-), 男, 副教授, 博士研究生, 主要从事材料成型及表面技术研究, 联系地址: 江苏省连云港市淮海工学院机械工程系(222005)。

(上接第 45 页)

材料, 但对比图 10 的腐蚀形态可知, CNG2000 钢的腐蚀以局部点蚀为特征, 即使电偶电流不大, 仍有可能出现破坏性的点蚀坑, 1Cr15Ni4Mo3N 钢无明显腐蚀迹象, 因此, 对钝性金属材料, 仅以平均电偶电流大小评定其接触腐蚀敏感性是不合适的。对 CNG2000 钢制承力件应防止因点蚀引起的破坏隐患。

3 结论

(1) TC21 钛合金与 2A12, LD7, 7B04 铝合金形成的电偶对极易发生电偶腐蚀, 不能直接接触使用; 对 TC21 钛合金和 2A12, LD7, 7B04 铝合金分别进行阳极氧化处理后可以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, 必须配合其他更为有效的防护措施。

(2) TC21 钛合金与 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A, 1Cr15Ni4Mo3N, CNG2000 钢组成的电偶对, 电偶腐蚀与钢的成分有很大关系, 对 TC21 钛合金进行阳极氧化

处理, 对 30CrMnSiA, 30CrMnSiNi2A, 1Cr15Ni4Mo3N, CNG2000 钢进行镀锡或镀锡-钛处理, 可以提高表面抗腐蚀性能, 降低电偶腐蚀敏感性。

参考文献

- [1] 郭敏, 彭雀. 钛的应用与防腐[J]. 全面腐蚀控制, 2000, 14(2): 20-24.
- [2] 中国腐蚀与防护学会主编. 有色金属的耐腐蚀性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [3] Q/6SZ 1922-2002, 钛合金硫酸-磷酸型阳极氧化工艺[S].
- [4] Q/J11 3033-2002, 铝及铝合金合金硫酸型阳极氧化工艺[S].
- [5] Q/6SZ 1921-2002, 氯化铵镀锡工艺[S].
- [6] Q/J11-3043-2002, 高强度钢镀锡-钛工艺[S].

收稿日期: 2005-12-13; 修订日期: 2006-05-11

作者简介: 张晓云(1967-), 女, 硕士, 研究员, 主要从事腐蚀与防护方面的研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱(100095)。