

表层纳米化对钛合金电化学腐蚀影响的研究进展

刘 星^{1,2}, 冉 斗^{1,2}, 孟惠民¹, 李全德^{1,2,3}, 巩秀芳^{2,3}, 隆 彬^{2,3}

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

(2. 长寿命高温材料国家重点实验室, 四川 德阳 618000)

(3. 东方汽轮机有限公司, 四川 德阳 618000)

摘 要: 表层纳米化处理可以改变材料表层的组织结构, 提高材料的表面性能, 而钛合金综合性能优异, 有着广泛的应用, 可以通过表层纳米化技术在钛合金表层制备出一定厚度的纳米层, 进一步提升钛合金的耐腐蚀性能。本文介绍了表层纳米化技术和钛合金表层纳米化的作用机理, 并综述了目前国内外表层纳米化对钛合金电化学腐蚀影响的研究进展, 重点阐述了表层纳米化后钛合金的表面状态、成分、残余应力和微观结构对耐蚀性的影响, 探索了钛合金表层纳米化今后的研究方向。

关键词: 钛合金; 表层纳米化; 作用机理; 电化学腐蚀

中图分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2244-10

中国学者卢柯在 20 世纪 90 年代提出了金属材料表层纳米化的概念^[1,2]。表层纳米化是利用机械处理方法在金属表面得到纳米晶颗粒。在高频、随机方向的载荷作用下, 金属材料的原始微观组织通过不同方向产生剧烈的塑性变形, 逐渐细化至纳米结构^[3]。材料的晶粒尺寸由表向里逐渐增大, 纳米表层与基体没有明显的界面, 且纳米晶粒化学成分与基体相同^[4]。而钛合金因其密度低、比强度高、耐腐蚀性能优异等优点, 被广泛应用于航空航天、海洋、医疗等领域^[5,6]。钛的优异耐蚀性来自于表面形成的钝化膜(一般为氧化膜), 钝化膜较不活泼且稳定^[7], 但在一定的环境条件下, 钛合金的钝化膜也会被破坏。为了能在更苛刻的环境下服役, 研究人员尝试通过使钛合金的表层纳米化来提高钛合金的使用性能。

腐蚀是金属材料常见的一种失效形式, 多数情况下的金属腐蚀是按电化学的形式进行的^[8]。金属材料腐蚀的发生和发展过程, 除了服役过程中受到的物理、化学等因素, 还与自身的成分结构、表面状态有关^[9]。所以, 通过一些表面改性技术, 可以优化金属材料的微观结构和力学性能, 从而显著改善材料的腐蚀行为。

近年来, 国内外学者对钛合金机械处理表层纳米化的研究逐渐增多, 但大部分集中于对疲劳性能的改善。张聪惠等^[10]采用超声波喷丸技术在 Ti-6Al-4V 钛合金上制备了纳米晶层, 发现超声波喷丸处理后, 试

样疲劳极限最大提高了 10.64%。李康等^[11]通过湿喷丸技术对 TC4 钛合金进行了表面纳米化处理, 对疲劳断口微观组织观察发现, 湿喷丸强化处理使试样疲劳裂纹萌生位置由表面转移至试样内部约 1 mm 深度区域, 显著提高了材料的疲劳寿命。Ni 等^[12]采用超声表面轧制工艺改善了等离子体电解氧化对钛合金疲劳性能的负面影响, 使得等离子体电解氧化涂层钛合金样品的高周疲劳寿命比基体提高约 50%。Kumar 等^[13]也采用超声喷丸强化技术对钛合金 Ti-6Al-4V 表面进行处理, 使 Ti-6Al-4V 的低周疲劳寿命增加近 4 倍。黄宇等^[14]研究深冷激光喷丸对 TC6 钛合金阻尼特性及振动疲劳寿命的影响, 并与室温激光喷丸作对比, 室温激光喷丸及深冷激光喷丸试样的疲劳寿命较未处理试样分别增加了 71.9% 和 120.2%。Liang 等^[15]研究了铣削抛光和铣削抛光喷丸振动抛光加工 TC17 合金叶片的疲劳性能。结果证明, 铣削抛光喷丸振动抛光加工叶片试件的振动疲劳寿命大于 200×10^5 周次, 比铣削抛光加工叶片试件的高周疲劳振动疲劳寿命提高约 119.5%。除了表层纳米化对钛合金疲劳性能的改善, Fu 等^[16]通过喷丸法在钛合金试样表面制备了具有纳米晶结构特征的表面层, 发现表面纳米晶化处理可以增强钛合金与钛铝基合金界面的扩散结合过程, 使接头的键合温度降低 50 K 以上。Che 等^[17]利用激光冲击的方法实现了钛合金表面的纳米化, 微动磨损率降低 50% 以上,

收稿日期: 2020-06-18

基金项目: 四川省科技计划应用基础研究项目 (2019YJ0699)

作者简介: 刘 星, 男, 1994 年生, 硕士生, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, E-mail: liuxing3304@163.com

大大提高了材料的耐微动磨损性能。

目前, 国内外对表层纳米化对钛合金电化学腐蚀影响的研究还很欠缺。通过探讨表层纳米化后的钛合金在腐蚀介质中的电化学行为和腐蚀萌生机制, 有助于钛合金电化学腐蚀理论的完善以及表层纳米化技术的进一步推广。对电化学腐蚀的传统研究手段主要是开路电位、动电位极化曲线和交流阻抗等电化学测试方法, 开路电位可以预测样品的耐腐蚀性和确保被测系统的稳定性。极化曲线一般通过材料在腐蚀介质中的电极电位与极化电流密度之间的关系来揭示材料的腐蚀机理^[18], 比如, 极化曲线中的腐蚀电流密度越大, 腐蚀速度越大^[19]。电化学交流阻抗谱(Nyquist图或Bode图)则被用来进一步表征钝化膜和确定在电解质-试样界面电化学过程的性质^[20], 所有材料的Nyquist图均由容抗弧构成, 容抗弧半径的大小直接体现电荷转移电阻, 电荷转移电阻与金属的溶解反应速率有关, 它是电荷通过双电层(金属与电解液接触金属的相界, 如钝化膜)转移的电阻。Nyquist图的圆弧半径越大, 表明电荷转移电阻越大, 该材料对电子转移的抑制作用越强, 说明材料具有更强的耐腐蚀性能。Bode图中, 高频区反映出试样材料与腐蚀溶液界面的腐蚀特性, 而中、低频区反映出材料的特性^[21], 低频区的阻抗幅值越大, 耐蚀性能越好^[22]。本文主要通过表层纳米化技术、钛合金表层纳米化的作用机理以及在电化学腐蚀方面的研究进展进行综述。

1 常见的表层纳米化方法及作用机理

1.1 常见的表层纳米化方法

1.1.1 表层机械研磨法

表层机械研磨法(surface mechanical attrition treatment, SMAT)是利用频率在50 Hz~20 kHz的振动发生器, 驱动光滑钢球(例如玻璃丸和陶瓷丸)产生共振, 反复高速冲击材料表面, 导致剧烈的塑性变形和晶粒细化, 使材料表层晶粒逐渐降低到纳米范围^[23]。球的速度为1~20 m/s, 具体取决于振动频率、样品表面与球之间的距离以及球的大小。Tchana等^[24]采用SMAT处理提高了低碳钴铬合金在Ringer溶液中的耐腐蚀性能, 有利于钴铬合金在生物医学上的应用; 而Olugbade等^[25]更是证明SMAT可以促进铬在316L不锈钢表面的扩散, 形成更致密的钝化层, 可以节省大量的贵金属, 使得316L不锈钢可以在大多数需要优良耐腐蚀性能和低成本的制造业中得到应用。同样, Acharya等^[26]通过SMAT处理不仅提高了低模量 β 型Ti-Nb-Ta-O合金的耐腐蚀性, 还提高了其表面硬度, 磨损量损失减少了32%, 摩擦系数降低了21%, 大大

提高了铌钛合金的耐磨性。

1.1.2 超声喷丸

超声喷丸(ultrasonic shot peening, USSP)是利用超声波对材料进行高幅机械冲击作用, 引发表面剧烈塑性形变。超声喷丸的能量来源于大功率超声, 经超声换能器、变幅器将超声波转变为同频机械振动, 驱动循环腔内的弹丸共振^[27]。在超声喷丸过程中, 所使用的喷丸介质可以是圆形的钢球, 也可以是具有不同曲率半径的喷针^[28]。Agrawal等^[29]对工业纯钛表面进行USSP处理, 纯钛表面细胞的存活率提高了20%左右, Zhang等^[30]通过USSP处理Ti-6Al-4V合金后, 表面显微硬度可达到7 GPa, 表明USSP处理可有效提高Ti-6Al-4V合金的使用寿命。

1.1.3 高能喷丸

高能喷丸(high-energy shot peening, HESP)是在高压气体作用下, 使较大尺寸弹丸(一般是铸钢丸)具有一定的初速度, 通过喷枪将高速弹丸流喷到工件表面。HESP与传统喷丸方法相比, 采用更大的空气压力和更长的喷丸时间。Wu等^[31]采用HESP处理使镁合金的显微硬度最大增加110.4%, 腐蚀速率最大下降29.2%, 镁合金骨板的抗压性和抗弯性分别提升18.2%和23.1%, 显著提高了镁合金的耐蚀性和力学性能。Yang等^[32]通过HESP处理TC17, 使其屈服强度和极限抗拉强度分别增加了10.1%和13.9%。Zhang等^[33]通过HESP使TA2表面的TiN膜附着力提升2倍, 纳米硬度提高2倍, 磨损率则降低了2倍以上, 耐磨性明显提高。

1.1.4 激光冲击强化

激光冲击强化(laser shock peening, LSP), 又叫激光喷丸, 是典型的非弹丸撞击式的全新表面强化技术。该技术通过超短脉冲(10~30 ns级)激光诱导等离子体高压冲击波(GPa级)作用于材料表面引起超高应变速率($>10^6 \text{ s}^{-1}$), 使材料表面发生塑性变形, 形成一定的残余压应力场^[34,35]。Zhang等^[36]使用LSP处理镍钛合金, 表面的细胞存活率从88%增加至93%, 表面硬度从2263 MPa增加到2613 MPa, 孙昀杰等^[37]通过激光喷丸强化使医用Ti-6Al-4V合金的钝化电流密度最大降低了2个数量级, 钝化区电位范围最大增幅为86.90%, 击穿电位最大增幅为88.31%, 自腐蚀电流密度最大降低了81.75%, 可有效改善医用Ti-6Al-4V合金表面的耐生物腐蚀性能, 此外, Revathi等^[6]也证明与锻造Ti64(Ti-6Al-4V)合金相比, 在LSP处理后, Ti64合金的硬度增加8%, 摩擦系数提升约21%, 磨损率降低近50%, 耐磨性大大提高。

1.2 表层纳米化的作用机理

在金属材料表层实现纳米化的过程中，外加载荷在材料表层产生的应力值、应变速率等随距表面深度的增加而逐渐减小，材料的晶粒尺寸由表向里逐渐过渡，进而分成了不同的变形区，具体分为纳米晶层、晶粒细化层、形变粗晶层和无应变粗晶层。

图 1 为超音速微粒轰击处理 30 min 后的 TC17 钛合金表层的透射电镜照片^[38]。观察钛合金的纳米晶粒尺寸、晶粒形貌和微观组织特征可以看到：表面的纳米晶层晶粒呈等轴状，分布比较均匀，但晶界不太明显，晶粒内部有大量位错(见图 1a)；深度距表面约 30 μm 处晶粒细化层的晶粒较纳米晶层的晶粒大，而且不再是单纯的等轴状(见图 1b)；深度约 60 μm 处的晶粒形状更加不规则，内部出现大量位错墙将晶粒分割成位错胞(见图 1c)；深度约 90 μm 的晶粒细化层，晶粒呈现出 2 种不同结构的薄片状板条组织，记为板条组织 A 和板条组织 B。可以看出，组织 A 中的位错密度比组织 B 中的大(见图 1d)；深度约 180 μm 的晶粒虽然也呈板条状，但其尺寸更大，且晶粒内部有位错塞积形成(见图 1e)。

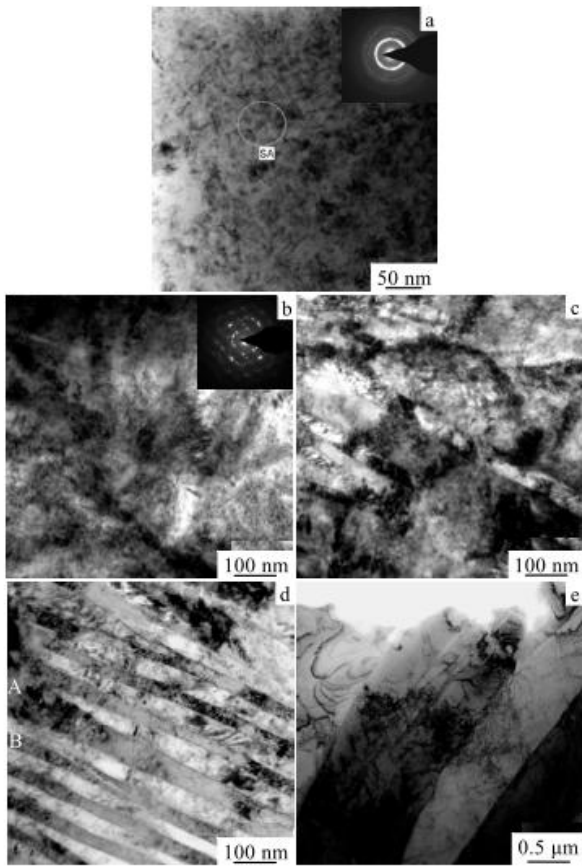


图 1 超音速微粒轰击处理 TC17 合金不同深度处 TEM 照片
Fig.1 TEM images of SFPB samples with different depths: (a) 10 μm, (b) 30 μm, (c) 60 μm, (d) 90 μm, and (e) 180 μm^[38]

其他表层纳米化研究中也观察到类似的微观组织变化，陈春焕等^[4]也利用透射电镜对表层纳米化后的工业纯钛横截面进行了表征。图 2 为工业纯钛不同深度的组织过渡情况。由图可见，随着距表面深度的增加，工业纯钛的晶粒逐渐增大，衍射花样也由环状向点阵过渡。工业纯钛表面处为纳米等轴晶，深度约 90 μm 范围内都是块状等轴晶，晶界清晰，取向随机。

由此可见，钛合金在表层纳米化后，从表面至基体，内部组织结构将会呈现出梯度变化。而钛合金表面在机械纳米化过程中，晶粒细化和塑性变形机制主要取决于钛合金的晶体结构和层错能大小^[39]。与 TC17 合金一样，TC4 钛合金也是 α+β 的两相合金，具有高层错能，张聪惠等^[40]认为 TC4 的塑性变形及晶粒细化过程是以位错运动实现的。在机械加工过程中，TC4 表面诱发剧烈塑性变形，产生大量位错，晶粒内部的位错通过滑移、积累、湮灭和重排形成了位错墙和位错缠结，将晶粒分割成位错胞。随着位错密度继续增加，位错墙和位错缠结发展成小角度亚晶界，位错胞变成了亚晶。随着应变继续增大，亚晶两侧的取向差不断增大，转变为大角度晶界，最终形成分布均匀、取向随机的纳米等轴晶粒。

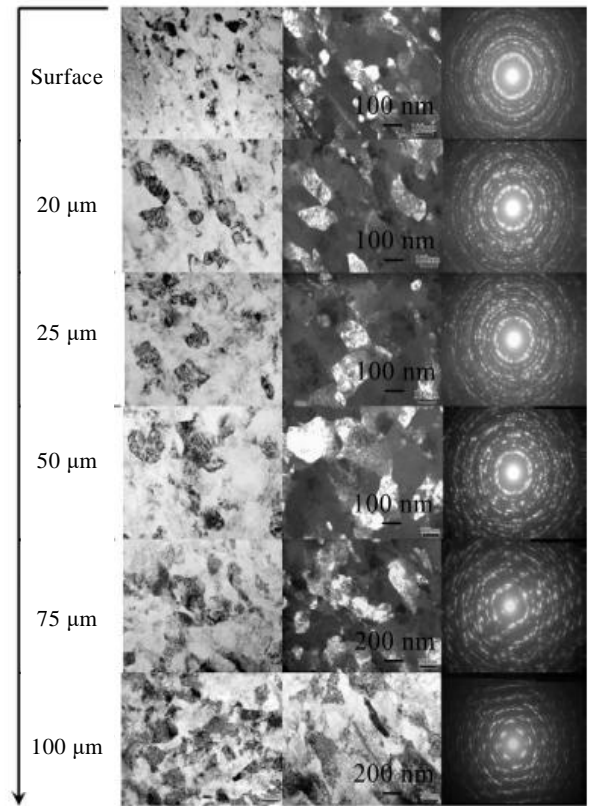


图 2 工业纯钛表层纳米化处理后不同深度的组织过渡
Fig.2 Microstructures transition of industrial pure titanium with different depths after surface nanocrystallization^[4]

但 Zhu 等^[41]在对 SMAT 处理的纯钛研究中, 通过光镜和透射电镜观察发现, 纯钛首先由孪生维持塑性变形, 随着应变的增加, 位错运动才起主导作用。Zhang 等^[42]分别采用激光冲击喷丸和电脉冲辅助激光冲击喷丸 (EP-LSP) 对 Ti64 (TC4) 样品进行处理。在透射电镜下观察, LSP 处理与 EP-LSP 处理后的近表组织存在位错缠结和位错壁, 在 LSP 处理后的样品中可以看到多向孪晶的生成, 位错和孪晶的密度较低, 表明在 LSP 处理后的样品中塑性变形的程度非常低。因为 α 相的堆垛层错能低于 β 相的堆垛层错能, 所以在 Ti64 合金的 α 相中很容易形成孪晶。在 EP-LSP 样品中却观察到更多的位错壁和位错缠结。进一步证明, 一旦孪晶不再能够承受塑性应变, 就会在晶界和孪晶边界附近产生致密的位错。晶界和孪晶边界具有较高的应变, 容易充当位错成核位点, 从而形成更多的位错, 最终位错将晶粒分割形成纳米晶。

钛合金在表层纳米化后, 表面的晶界数量急剧增加, 并引入了大量的位错^[43-45]。晶界的扩散系数比晶粒和位错的扩散系数大得多, 因此晶界促进了原子的扩散^[46,47], 也提高了钛合金与其他合金的扩散连接强度^[16,48]。一般材料表面晶粒细化后, 参与腐蚀反应的活性原子数增加, 表面活性增强, 不利于提高其耐蚀性。但金磊等^[49]通过表面机械研磨处理在 β 型钛合金表面制备了表层纳米结构, 对交流阻抗谱和动电位极化曲线的研究发现, 表面纳米化后的钛合金低频阻抗值更高, 腐蚀电位增大, 腐蚀电流密度降低, 耐腐蚀性能增强。所以, 晶粒细化会使活性金属材料溶解速度提高, 腐蚀速度加强, 但却使钝性金属材料表面更易形成钝化膜^[50]。其实, 影响耐蚀性的因素除了金属自身能否形成钝化膜, 钝化膜与基体的结合力、形成钝化膜的钝化元素在材料表面的分布以及材料表面的残余压应力等其他因素, 也会对材料的耐蚀性产生显著的影响^[39]。对于表层纳米化材料, 影响耐蚀性能的因素包括不同表层纳米化工艺对材料的表面状态、成分、微观结构及微观应力状态等造成的影响^[51]。

2 表层纳米化对钛合金电化学腐蚀的影响

2.1 表面状态对钛合金电化学腐蚀的影响

钛合金表面在纳米化过程中会发生剧烈的塑性变形, 容易形成凹坑和凸起, 起伏程度增大, 引起粗糙度的变化。过大的粗糙度一方面会增大基体与腐蚀液的接触面积, 另一方面会造成表面损伤, 引起应力集中, 降低表层纳米化的工艺效果, 不利于耐蚀性的提高。杨慧慧等^[52]采用激光选区熔化成形技术(selective laser melting, SLM)处理 TC4 钛合金试样, 测得 SLM

处理以及抛光后的 TC4 钛合金纵截面粗糙度分别为 16.68、0.19 μm 。对比电化学极化曲线测试结果可知, 粗糙度为 16.68 μm 的试样几乎不存在钝化区, 腐蚀电流密度较粗糙度为 0.19 μm 的试样降低了 2 个数量级。因此, 小粗糙度试样的腐蚀速率要低一些。而且粗糙度为 16.68 μm 试样的钝化膜击穿电压更低, 说明试样粗糙度越小, 钝化膜越稳定。Chi 等^[53]研究了不同粗糙度 Ti-6Al-4V 合金试样在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下的 12% HCl 溶液中的电化学腐蚀现象。交流阻抗拟合结果表明, 随着试样表面粗糙度的降低, 电荷转移电阻增大, 在光滑的试样上形成了更完整、更致密的氧化层。电化学极化曲线得到的腐蚀电位、点蚀电位随粗糙度的减小而增大, 表明光滑的表面比粗糙的表面具有更低的点蚀敏感性和更少的活性位点, 而钝化电流的减小, 则进一步表明随着粗糙度的减小, 钛合金表面钝化膜的稳定性在增强。

Tang 等^[54]采用低温抛光的方法在 Ti-6Al-4V 钛合金表面制备了纳米晶层, 用动态电位极化曲线、电化学阻抗谱和莫特肖特基测量方法研究了样品在 0.9% NaCl 溶液中低温抛光前后的腐蚀行为。结果表明, 低温抛光样品的表面粗糙度比干燥抛光样品的表面粗糙度低很多。电化学测试结果显示, 低温抛光 2 次样品的电流密度最小, 未处理样品电流密度最大, 且 2 次低温抛光样品的电荷转移电阻大于一次低温抛光样品的电荷转移电阻。2 次低温抛光样品莫特肖特基曲线斜率最大, 表明施主密度最低, 而施主密度的降低会抑制电子的转移, 材料表面缺陷减少, 钝化膜层致密, 有较好的耐蚀性。所以, 低温抛光表面较高的晶体缺陷, 提供了更多的氧化通道和活性位点, 快速形成了较少缺陷和更均匀的钝化膜。

虽然钛合金更光滑的表面可以形成更稳定的钝化膜, 但为了避免过大粗糙度造成的表面损伤, 需要研究表面纳米化工艺参数与粗糙度的关系。Ranjith 等^[55]则研究了 LSP 的工艺参数对钛合金表面粗糙度的影响。结果发现, 钛合金的表面粗糙度随着激光波长的增大而增大, 随激光功率密度的增大而减小。从电化学极化结果也可以看出, LSP 的样品由于粗糙度的增大和表面物理损伤, 腐蚀电位向阴极方向移动, 腐蚀速率增大。Kumar 等^[56]采用超声喷丸法对 Ti-6Al-4V 合金进行了 15~30 min 的表面改性, 观察发现表面粗糙度随时间的延长而增大, 超声喷丸处理 30 mm 后的粗糙度最大, 破坏了纳米表面区域的连续性和均匀性。通过在 Ringer 溶液中对试样进行电化学极化表明, 试样的耐蚀性急剧下降。

此外, 粗糙度增加了合金表面的位错密度, 缺陷

密度高的粗糙表面更容易释放出电子, 导致较高的腐蚀率。因此, 电子从表面脱离的最小能量也随着粗糙度的增加而降低。

近年来, 微区电化学测量技术也逐步应用于腐蚀领域, 由于其采用微电极探针技术, 将电化学方法与表面成像技术相结合, 可以提供材料表面微观尺度下原位的电化学信息, 极大地弥补了传统电化学测试方法的不足。开尔文探针技术 (scan Kelvin probe, SKP) 是一种新的微区电化学测试技术, 用于非接触、无损地测量材料的表面平均电子功函数, 即电子从表面脱离的最小能量。功函数的变化反映了试样表面物理与化学结构的变化, 越是物理与化学结构均匀稳定的表面, 其功函数的波动越小, 所以功函数能准确反映试样表面结构特征^[57]。Barranco 等^[58]研究了爆破和热氧化处理后 Ti-6Al-4V 表面的物理化学特征和表面反应性。爆炸粒子对 Ti-6Al-4V 样品的冲击能量增加了粗糙度, 用开尔文探针记录了样品的表面反应性, 记录了样品 $3000\ \mu\text{m}\times 3000\ \mu\text{m}$ 微观区域的电位图。结果显示, 所有 Ti-6Al-4V 表面的电位值都是正的, 而且大于 200 mV, 表明了 Ti-6Al-4V 钛合金固有的钝化行为。低粗糙度的试样比高粗糙度的试样有更高的正电位, 说明表面粗糙度增加后, 氧化物增多, 具有较低的反应性。除了开尔文探针技术, 局部电化学阻抗测试 (local electrochemical impedance spectroscopy, LEIS) 也能够精确测量局部区域的阻抗行为及其参数, 研究金属界面的局部腐蚀^[59]。Krawiec 等^[60]通过 LEIS 研究了塑性变形的作用对 Ti-6Al-4V 在 10 g/L NaCl 溶液中的微电化学行为。研究表明, 由塑性变形导致的表面粗糙度增大使得阴极电流增大, 阴极还原反应优先发生在表面缺陷 (例如晶界、滑移带) 处。

在纳米晶层上制备涂层, 将表层机械处理纳米化工艺与涂层技术相结合, 也可以增强表层纳米化后的耐蚀性效果。Gu 等^[61]通过超声冷锻技术 (ultrasonic cold forging technique, UCFT) 对 Ti-6Al-4V 处理后, 在表面制备了微弧氧化 (micro-arc oxidation, MAO) 涂层, 通过扫描电镜观察 MAO 样品表面形成了许多微孔, UCFT-MAO 样品的微孔尺寸比 MAO 样品的微孔尺寸小、孔数少。XRD 测试结果表明 MAO 样品和 UCFT-MAO 样品相成分几乎相同, 说明超声冷锻工艺对相成分几乎没有影响。3.5%NaCl 溶液中的电化学测试结果表明, UCFT-MAO 样品有最低的腐蚀电流密度和最高的电化学阻抗, 具有最佳的耐蚀性。UCFT 处理后 Ti-6Al-4V 合金的晶粒细化和位错密度增大, 提供了更多的放电通道, 排放通道数量的增加导致孔径变小, 使得 MAO 涂层变得更致密和均匀。UCFT-MAO

样品结合了 UCFT 和 MAO 工艺, 显示出了优异的耐腐蚀性能。

Fu 等^[20]是在 SMAT 处理 TA1 纯钛之后, 在 450 °C 下进行等离子镀镍制备镍涂层, 该涂层由 Ni₃Ti 和 NiTi 相组成。在 3.5%NaCl 溶液中的电化学测试结果表明, 与 TA1 相比, 镍化的 SMAT Ti 样品显示更正的稳定开路电位值, 腐蚀电位正移了 0.82 V, 钝化电流密度降低了 1 个数量级。这表明镍化涂层充当了有效的阻挡层, 从而导致电解质向 Ti 基材的扩散减少, 镍化 SMAT Ti 样品表面上形成的钝化膜耐蚀性高于 TA1 的钝化氧化膜的耐蚀性。因此, 在 SMAT 工艺之后进行等离子镀镍可以进一步提高 TA1 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为。

Reshadi 等^[62]通过等通道角挤压处理后得到了超细晶粒 CP-Ti, 经过等离子电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, PEO) 工艺制备涂层, 通过扫描电镜观察涂层由具有许多微孔和纳米孔的外层和紧致的靠近基材的致密内层组成, 在室温下的 Ringer 溶液中进行电化学阻抗谱测试结果表明, 有 PEO 涂层的超细晶粒 CP-Ti 的耐蚀性高于未涂层的 CP-Ti 和超细晶粒 CP-Ti, 耐蚀性主要来自致密的内层。此外, 与 PEO 涂层粗晶 CP-Ti 相比, 有 PEO 涂层的超细晶粒 CP-Ti 表现出更多的抗腐蚀保护性能, 可以作为医疗植入物代替含有毒元素 Al 和 V 的 Ti-6Al-4V 合金植入人体。

2.2 成分对钛合金电化学腐蚀的影响

钛合金中的化学成分也会影响钝化膜的形成, 进而影响耐蚀性。Zhu 等^[63]研究了碳化硅钛 (Ti₃SiC₂) 和碳化钛铝 (Ti₃AlC₂) 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为, 并与商业纯钛 CP-Ti 进行了比较。动电位极化曲线测试结果表明, Ti₃SiC₂ 的腐蚀电流密度最小, 但钝化能力弱于 CP-Ti。采用 XPS 测试对恒电位极化形成的钝化膜分析发现, Ti₃SiC₂ 和 Ti₃AlC₂ 钝化膜中的硅和铝元素均以氧化物和氢氧化物的形式存在, 由于较弱的化学键作用, 硅和铝元素容易不均匀扩散到溶液中, 从而降低钝化膜的形成效率, 使得 Ti₃SiC₂ 与 Ti₃AlC₂ 的耐蚀性下降。Tang 等^[64]也通过 Ti-10V-2Fe-3Al 合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学试验, 研究了纳米马氏体 (α' 相) 和 β 相中的合金元素对钝化膜形成的影响。通过电化学测试可知, 与固溶退火试样相比, Ti-10V-2Fe-3Al 合金在抛光处理后具有良好的耐腐蚀性。而且经 XPS 测试分析, 室温抛光后的钝化膜比低温抛光的钝化膜厚约 6 nm, 但低温抛光的钝化膜更加致密稳定。这是因为低温抛光后钛合金的纳米级 β 相含量比室温抛光的钛合金高约 14.04%, 含有更多 V 元素的 β 相可以形成更稳定的氧化膜。室温抛光后的

马氏体 α' 相含量比低温抛光后的高约 14.23%, 马氏体 α' 相为亚稳态, 具有较高的腐蚀能态, 纳米马氏体 α' 相中的合金元素比 β 相中的更容易溶解, 可以促进钝化膜的形成。

除了影响钝化膜的形成, 表层纳米化后, 钛合金的化学成分在腐蚀溶液中降低离子释放率的作用也得到加强。Raducanu 等^[65]研究了累积辊(accumulative roll bonding, ARB)处理的 Ti-10Zr-5Nb-5Ta 合金(Ti、Zr、Nb 和 Ta 是提高钝化率和降低离子释放的元素)在模拟体液中的腐蚀行为, 并与铸态 Ti-10Zr-5Nb-5Ta 合金进行了比较。结果表明, 经过 ARB 处理的 Ti-10Zr-5Nb-5Ta 合金, 其钝化电位比铸态合金的钝化电位高, 相应的自腐蚀电位与钝化电位的差值较低, 钝化电流密度也低于铸态合金, 说明 ARB 处理后 Ti-10Zr-5Nb-5Ta 合金的钝化过程更容易, 钝化状态更加稳定。而且 ARB 加工后 Ti-10Zr-5Nb-5Ta 合金的腐蚀速率和离子释放速率低于铸态合金, 极化电阻也高于铸态合金, 具有更好的耐蚀性。

Dimic 等^[66]研究了高压扭转法处理的商业纯钛 CP-Ti 和 Ti13Nb13Zr(TNZ)合金在 37 °C 唾液中的电化学行为和生物相容性。结果表明, 高压扭转法处理显著提高了 CP-Ti 和 TNZ 合金在人工唾液溶液中的极化阻抗, 且高压扭转法处理 CP-Ti 的腐蚀电流密度最小, 耐蚀性明显提高。在人工唾液中的生物相容性测试表明, 高压扭转法处理后 CP-Ti 和 TNZ 合金释放的最高钛离子浓度分别比允许浓度低 14 倍和 12 倍左右, 说明 CP-Ti 和 TNZ 合金表层纳米化处理后, 离子释放率显著降低, 在人体唾液溶液中的生物相容性提高。Zhang 等^[36]则是研究了激光冲击强化对 NiTi 合金耐蚀性能和生物相容性的影响。电化学试验表明, 激光冲击强化处理提高了腐蚀电位和击穿电位, 降低了腐蚀电流密度, 提高了镍钛合金在模拟人体体液中的耐蚀性。与未处理的样品相比, 激光冲击强化处理显著降低了初始 Ni 离子释放速率, 有更高的生物相容性。所以, 激光冲击强化明显改善 NiTi 合金在生物医学应用中的耐蚀性和生物相容性。

Zhang 等^[67]研究了挤压加工后 Ti-Cu 烧结合金的耐生物腐蚀性能和抗菌性能, 并与未加工的 Ti-Cu 烧结合金作对比。结果表明, 挤压工艺没有改变相组成, 但晶粒明显细化。从交流阻抗曲线来看, 所有 Ti-Cu 合金的中频曲线较 CP-Ti 宽得多, Ti-Cu 合金的表面钝化膜电阻随着 Cu 含量的增加而增加, 说明适当添加 Cu 元素有助于改善耐生物腐蚀性能。所有含铜合金中都释放出相对较高的铜离子浓度, 但 Ti-5Cu 和 Ti-10Cu 挤压合金之间, 以及 Ti-5Cu 和 Ti-10Cu 烧结

合金之间的 Cu 离子释放浓度没有差异, 表明 Cu 含量对离子释放的抑制作用有限。从 Ti-Cu 挤压合金释放的 Cu 离子比从 Ti-Cu 烧结合金释放的 Cu 离子要少得多, 这表明挤压工艺引起的 Ti-Cu 合金表层纳米化显著降低了 Cu 离子的释放。

所以, 表面纳米化处理可以降低钛合金在腐蚀溶液中的离子释放率, 有利于提高钛合金的生物相容性, 从而扩大钛合金在生物医学上的应用。

2.3 残余应力对钛合金电化学腐蚀的影响

残余应力是外力或外力矩的作用消失后, 在材料内部存在并能保持平衡状态的内应力^[68]。许多研究表明, 钛合金在表层纳米化过程中会引入残余压应力层, 可以使保护性氧化膜快速形成, 从而确保钛合金在表层纳米化后的耐蚀性得以提高。

Li 等^[69]采用湿喷丸处理在 Ti-6Al-4V 合金表面形成了纳米晶层, 通过 X 射线衍射分析、扫描电镜和透射电镜观察, 研究了纳米晶层的残余应力随表面深度的变化。结果表明, 残余压应力随深度的增加而减小, 终止深度为 160 μm 。显微组织观察表明, 在 80 μm 范围内, 晶粒细化强化和位错强化的共同作用使残余压应力得到了提高。在 80~160 μm 范围内, 残余压应力主要来源于位错的强化。

解志鹏等^[70]采用表面机械研磨处理纯钛(TA2)后制备了阳极氧化膜, 研究了在残余应力调控下钝化膜的耐蚀性能。结果表明, 当残余应力为 73.3 MPa 时, 阳极氧化后膜层厚度约为 270 nm, 是未施加残余应力试样的 5 倍。电化学测试也显示施加残余应力后, 腐蚀电位从 -1.36 V 提高到 -1.0~-1.15 V, 腐蚀电流密度由 $1.15 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ 降低到 $(4.17 \sim 9.0) \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, 分别提高和降低了 26.5% 和 63.7%, 说明表面残余应力可以提高钝化膜的生长速度, 增加钝化膜层的厚度, 降低膜层空位缺陷, 减少 Cl⁻ 传输的通道, 进而提高纯钛的耐蚀性。Nabiee 等^[71]也发现残余应力最大的 CP-Ti 试样在 Ringer 溶液中浸泡 7 d 后的阻抗值最高, 钝化区间最宽, 腐蚀电流密度最低, 表明 CP-Ti 在表层纳米化后引入的残余应力, 使得试样的耐蚀性大为提高。Kumar 等^[72]通过 Ti-6Al-4V 合金超声波喷丸处理, 与消除应力试样在模拟体液中进行耐蚀性比较, 也证明消除残余应力试样的耐蚀性降低。

但也有研究发现表层纳米化工艺引入的残余应力会破坏钛合金的钝化膜, 降低耐蚀性。Wang 等^[73]采用超音速细粒子轰击法(supersonic bombardment with fine particles, SFPB)对 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr 钛合金进行了纳米晶化, 在 3.5%NaCl 溶液中对 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr 钛合金进行了电化学测试。

电化学阻抗谱结果表明 SFPB 处理 30 min 后试样的阻抗低于未加工样品, 对 SFPB 后的钛合金进行应力释放退火后, 试样的腐蚀电位几乎与原始试样相同, 说明 SFPB 对钛合金耐腐蚀性能降低可以通过应力释放退火得到改善, SFPB 工艺产生的残余内应力是 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr 钛合金耐蚀性降低的主要因素之一。进一步分析可知, 在 SFPB 过程中, 钛合金的表面发生剧烈塑性变形, 位错密度有了很大的提高, 位错沿滑动面滑到表面, 形成滑动台阶, 氧化膜不能随着滑动台阶的形成而产生相应的变形时, 钝化膜上的薄弱点被击穿。暴露的钛合金基体与腐蚀介质反应迅速, 产生阳极溶解, 而其他外部表面仍然是阴极, 在表层形成了腐蚀裂纹源, 裂纹进一步扩展, 腐蚀速率增加, 使得纳米晶材料的耐蚀性降低。

以上研究说明, 表层纳米化过程引入的残余应力, 虽然会抑制点蚀的萌生和扩展, 促进保护性氧化膜的快速生成, 但在一定程度上也会促进腐蚀裂纹的开展。可见, 残余应力对腐蚀过程的影响是通过结构缺陷的作用来体现的。

2.4 微观结构对钛合金电化学腐蚀的影响

钛合金在冷加工导致的表层纳米化过程中, 微观结构也会发生变化。李鑫等^[18]通过等通道角挤压 (equal channel angular pressing, ECAP) 处理得到了超细晶纯 Ti (UFG-Ti), 通过电化学测试发现, UFG-Ti 的点蚀电位较粗晶 Ti 高, 而钝化电流密度远低于粗晶 Ti。由此可见, 经过 ECAP 处理后, 纯 Ti 的抗点蚀能力和钝化膜的自修复能力获得了提高。而且, 所有 UFG-Ti 的极化电阻均高于粗晶 Ti, 表明 UFG-Ti 耐腐蚀性能均高于 CG-Ti, 其中, ECAP 3P 试样的极化电阻最大, 说明 ECAP 处理 3 道次纯钛试样的耐腐蚀性能最强。通过 EBSD 测试分析, ECAP 3 道次试样的基面织构强度最大, 所以, ECAP 处理后基面织构强度的增大, 使得纯钛试样耐腐蚀性能提高。

将钛合金经冷加工的表层纳米化处理, 与通过不同的热处理和冷却方式得到的微观组织作对比, 有助于进一步研究微观结构对钛合金耐蚀性能的影响。刘冰等^[74]同样研究了 ECAP 处理的 CP-Ti 在模拟体液中的耐蚀性, 并与钛钯合金 (Ti-0.2Pd) 进行比较。CP-Ti 与 Ti-0.2Pd 经 ECAP 处理后得到剪切带组织, 剪切带之间的距离细密。通过不同的热处理, 分别得到魏氏组织、马氏体组织, 以及等轴组织, 但与 CP-Ti 相比, Ti-0.2Pd 的魏氏体组织, 马氏体组织的层间距较大, 等轴组织晶粒较粗, 且晶粒内部生成少许针状 α' 相。2 种钛合金在模拟人体体液中的电化学测试表明, ECAP 处理后腐蚀电流密度最小, 耐腐蚀性提高最大。此外,

由于等轴粗晶均匀分布, 等轴组织 CP-Ti 的耐蚀性也有一定的提高。Zhou 等^[75]也发现, 与粗晶粒的马氏体组织和魏氏组织 CP-Ti 相比, ECAP 处理后 CP-Ti 的电荷转移阻力更大, 形成的钝化膜更厚。但 Ahmed 等^[76]发现, 大尺寸弹丸的喷丸处理对双相组织 Ti-6Al-4V 钛合金在 37 °C 的 Ringer 溶液中的腐蚀行为没有显著影响, 但随着弹丸尺寸的减小, 喷丸处理会导致双相、球状 2 种微观结构的钛合金表面性能恶化, 腐蚀速率提高。由此可见, 包括喷丸处理在内的表层机械纳米化处理需要考虑工艺参数的影响, 即使钛合金会因为微观结构的原因, 降低过度机械纳米化处理带来的负面影响, 但最终还是会造表面性能恶化, 使耐蚀性下降。

Pazhanivel 等^[77]研究了热处理前后的激光粉末床熔合处理 Ti-6Al-4V 试样, 在 3.5%NaCl 溶液和充气 PBS (pH=7) 电解液中的耐腐蚀性能。热处理前, Ti-6Al-4V 样品的微观结构主要是针状 α 马氏体, 热处理后, 部分 α 相发生溶解并生成 β 相, 形成混合的超细晶粒的 α 相和 β 相。电化学测试表明, 与非热处理样品相比, 热处理样品显示出更低的腐蚀电流密度和腐蚀电位, 以及更高的容抗弧半径, 电荷转移电阻约为热处理前的 4 倍, 这可能是由于在热处理条件下通过表层纳米化形成了更细的晶粒。在 PBS 电解液中的动电位极化曲线也显示, 热处理前样品的腐蚀电流密度约为非热处理样品的 3 倍, 进一步说明 Ti-6Al-4V 样品经过热处理, 由于晶粒细化而表现出较低的腐蚀速率。其中, α 相溶解是影响 Ti-6Al-4V 合金耐腐蚀性能的主要因素。此外, 合金元素导致的 α 相和 β 相的均匀分布, 在降低腐蚀速率中也起着重要作用。Yang 等^[78]是通过固溶时效处理进一步提高激光固态成型 Ti-6Al-4V 钛合金的耐蚀性。激光固态成型 Ti-6Al-4V 的微观结构显示出粗大的柱状晶体, 柱状晶内垂直分布着大量细针状马氏体相。固溶时效处理后, Ti-6Al-4V 的组织转变为更均匀的网篮式组织。在 3.5%NaCl 溶液中的电化学测试结果表明, Ti-6Al-4V 样品在固溶时效处理后具有更好的耐腐蚀性。这是由于固溶时效处理后, 激光固态成型 Ti-6Al-4V 样品的组织从粗柱状晶粒组织转变为更均匀的网篮式组织, 腐蚀发生的边界优先被中断甚至消失。

综上所述, 在表层纳米化过程中, 需要考虑工艺参数的影响, 避免造成钛合金表面损伤, 使得耐蚀性下降。与此同时, 可以通过表层纳米化与热处理相结合, 提高钛合金微观组织分布的均匀性和致密性, 从而降低腐蚀速率。

3 结 语

表层纳米化技术可以在钛合金表层制备出一定厚度的纳米晶, 显著改善钛合金在复杂环境下的电化学腐蚀性能。但是, 表层机械处理纳米化处理钛合金, 也会造成一定的表面缺陷, 降低纳米化工艺效果。同时钛合金的组织 and 结构会随残余应力而产生变化, 残余应力通过对结构缺陷的作用来影响耐腐蚀性能的变化, 但残余应力的类型和大小对钛合金电化学活性的影响, 目前还没有明确的定论。

综上所述, 国内对钛合金表层纳米化的研究仍有不足, 需要进一步系统、深入的完善表层纳米化理论与技术。为此, 可以从以下几个方面开展。

1) 优化钛合金表面机械处理的工艺参数。通过制备分布均匀、致密的结构组织, 减少机械纳米化处理带来的表面损伤, 有效提高钛合金表层纳米化后的表面性能。

2) 研究残余应力的类型和大小对钛合金电化学活性的影响机制。通过钛合金表层纳米化过程中的微观组织演变, 系统分析晶内、晶外在局部塑性变形过程中残余应力对钛合金表层塑性变形过程中结构缺陷的影响而引起耐腐蚀性能变化的机理。除此之外, 还可以通过改变钛合金服役环境的温度、pH 值等因素, 来进一步探究残余应力与钛合金表面状态的相互影响关系。

3) 尝试新的表征方法来探究钛合金表层纳米化后电化学腐蚀性能。比如可以采用微区电化学测量技术检测钛合金表面微区原位且实时的电化学信息, 精确测量、准确分析微区电化学行为以及腐蚀萌生机制, 从而弥补传统电化学研究手段的不足。

4) 创新钛合金的表层纳米化技术。将表层纳米化技术与其他表面改性技术结合, 比如在钛合金纳米化表层上制备涂层, 从而进一步提升钛合金表层纳米化后的耐腐蚀性、耐磨性以及热稳定性等表层性能, 从而扩大表层纳米化钛合金的使用范围。

参考文献 References

- [1] Lu K, Wang J T, Wei W D. *Journal of Applied Physics*[J], 1991, 69(1): 522
- [2] Lu Ke, Lu Jian. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 1999, 15(3): 193
- [3] Chinese Mechanical Engineering Society(中国机械工程学会). *China Material Engineering Dictionary*(中国材料工程大典[M]). Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- [4] Chen Chunhuan(陈春焕), Ren Ruiming(任瑞铭). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 98
- [5] Prakash C, Singh S, Pruncu C I *et al. Materials (Basel)*[J], 2019, 12(7): 1006
- [6] Revathi A, Das M, Vamsi K B *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 100: 104
- [7] Souto R M, Burstein G T. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 1996, 7: 337
- [8] Li Xiaogang(李晓刚). *Material Corrosion and Protection*(材料腐蚀与防护)[M]. Changsha: Central South University Press, 2009
- [9] He Yedong(何业东), Qi Huibin(齐慧滨). *Introduction to Material Corrosion and Protection*(材料腐蚀与防护概论)[M]. Beijing: China Machine Press, 2005
- [10] Zhang Conghui(张聪惠), Xie Gang(解 钢), Song Wei(宋 薇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 866
- [11] Li Kang(李 康), Fu Xuesong(付雪松), Li Zhiqiang(李志强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3068
- [12] Ni A, Liu L X, Zhang X H *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 489: 595
- [13] Kumar S, Chattopadhyay K, Singh V. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(2): 1214
- [14] Huang Yu(黄 宇), Zhou Jianzhong(周建忠), Li Jing(李 京) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2017, 47(4): 402 011
- [15] Liang T, Chang F Y, Zhang D H *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2020, 136: 105 630
- [16] Fu Xuesong, Wang Xiaochen, Wang Qi *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(10): 5551
- [17] Che Zhigang, Yang Jie, Gong Shuili *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(5): 1056
- [18] Li Xin(李 鑫), Dong Yuecheng(董月成), Dan Zhenhua(淡振华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(8): 967
- [19] Wang Z B, Lu J, Lu K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(6): 2796
- [20] Fu T L, Zhan Z L, Zhang L *et al. Materials and Corrosion*[J], 2016, 67(12): 1321
- [21] Shukla A K, Balasubramaniam R, Bhargava S. *Intermetallics*[J], 2005, 13(6): 631
- [22] Yang Yongjin(杨勇进), Zhang Xiaoyun(张晓云), Liu Minghui(刘明辉). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材

- 料学报)[J], 2015, 35(5): 57
- [23] Lu K, Lu J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 38
- [24] Tchana N D V, Simescu-Lazar F, Drevet R *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2018, 22(4): 1091
- [25] Olugbade T, Liu C, Lu J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2019, 21(8): 1 900 125
- [26] Acharya S, Panicker A G, Gopal V *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2020, 110: 110 729
- [27] Sun Q Q, Han Q Y, Xu R *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 130: 218
- [28] Yan Linlin(闫林林). *Manufacturing Technology & Machine Tool(制造技术与机床)*[J], 2010(6): 37
- [29] Agrawal R K, Pandey V, Barhanpurkar-Naik A *et al. Ultrasonics*[J], 2020, 104: 106 110
- [30] Zhang C H, Song W, Li F B *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2015, 10(11): 9167
- [31] Wu S X, Wang S R, Wang G Q *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(8): 1641
- [32] Yang C, Liu Y G, Shi Y H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 784: 139 298
- [33] Zhang C H, Zheng M, Wang Y M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 378: 139 298
- [34] Spanrad S, Tong J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(4-5): 2128
- [35] Montross C S, Wei T, Ye L *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2002, 24(10): 1021
- [36] Zhang R, Mankoci S, Walters N *et al. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*[J], 2019, 107(6): 1854
- [37] Sun Yunjie(孙昫杰), Zhou Jianzhong(周建忠), Huang Shu(黄舒) *et al. Chinese Journal of Lasers(中国激光)*[J], 2017, 44(7): 702 003
- [38] Zhao Kun(赵坤), Wang Min(王敏), Lin Chenxiao(蔺成效) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(10): 2048
- [39] Ou Xinbing(欧信兵), Zhang Jin(张津). *Surface Technology(表面技术)*[J], 2008, 37(3): 60
- [40] Zhang Conghui(张聪惠), Xie Gang(解钢), Wang Yaomian(王耀勉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(11): 2682
- [41] Zhu K Y, Vassel A, Brisset F *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52(14): 4101
- [42] Zhang H, Ren Z C, Liu J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 802: 573
- [43] Ao N, Liu D X, Xu X C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 742: 820
- [44] Lainé S J, Knowles K M, Doorbar Pn J *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 123: 350
- [45] Liu Y G, Li M Q. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 773: 860
- [46] Keiichiro O I, Kaveh E, Hyoung Seop K *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(9): 3482
- [47] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(19): 6814
- [48] Han Jin(韩靖), Sheng Guangmin(盛光敏), Zhou Xiaoling(周小玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(1): 42
- [49] Jin Lei(金磊), Cui Wenfang(崔文芳), Wen Xiu(宋秀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(1): 80
- [50] Li Ying(李瑛), Wang Fuhui(王福会). *Corrosion & Protection(腐蚀与防护)*[J], 2003, 24(1): 6
- [51] Li Huimin(李慧敏), Li Miaoquan(李淼泉), Li Yingang(刘印刚) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2015, 25(3): 641
- [52] Yang Huihui(杨慧慧), Yang Jingjing(杨晶晶), Yu Hanchen(喻寒琛) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2018, 46(8): 127
- [53] Chi G F, Yi D Q, Liu H Q. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(2): 1162
- [54] Tang J, Luo H Y, Zhang Y B. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2016, 88(9-12): 2785
- [55] Ranjith K G, Rajyalakshmi G, Swaroop S *et al. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*[J], 2019, 41(3): 129
- [56] Kumar S, Chattopadhyay K, Singh V. *Materials Characterization*[J], 2016, 121: 23
- [57] Wang Meifeng(王梅丰), Wei Hongyang(魏红阳), Chen Dongchu(陈东初) *et al. Corrosion & Protection(腐蚀与防护)*[J], 2016, 37(11): 896
- [58] Barranco V, Onofre E, Escudero M L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(23): 3783
- [59] Wang Wenhe(王文和), Wang Changxi(王昌西), Shen Kuiling(沈溃领). *Journal of Materials Protection(材料保护)*[J], 2016, 49(12): 64
- [60] Krawiec H, Vignal V, Schwarzenboeck E *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 104: 400
- [61] Gu Y H, Chen L L, Yue W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 664: 770

- [62] Reshadi F, Faraji G, Baniassadi M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 316: 113
- [63] Zhu M, Wang R, Chen C *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(7): 5708
- [64] Tang J, Luo H Y, Qi Y M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 283: 1300
- [65] Raducanu D, Vasilescu E, Cojocaru V D *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2011, 4(7): 1421
- [66] Dimic I, Cvijovic-Alagic I, Hohenwarter A *et al. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*[J], 2018, 106(3): 1097
- [67] Zhang E L, Li S Y, Ren J *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 69: 760
- [68] Withers P J. *Reports on Progress in Physics*[J], 2007, 70(12): 2211
- [69] Li K, Fu X S, Chen G Q *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(11): 2868
- [70] Xie Zhipeng(解志鹏), Yu Xiaohua(于晓华), Zhang Yannan(张雁南) *et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2018, 43(12): 25
- [71] Nabiee M, Fattah-Alhosseini A, Mahmoudi A H. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(11): 6556
- [72] Kumar S, Pandey V, Chattopadhyay K *et al. Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2019, 72(3): 789
- [73] Wang M, Fan Y. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 96(5-8): 1601
- [74] Liu Bing(刘冰), Zhou Qin(周清), Qu Ruifeng(瞿瑞锋) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2015, 25(4): 959
- [75] Zhou Q, Wang L, Zou C H. *Metals*[J], 2017, 7(7): 7 070 245
- [76] Ahmed A A, Mhaede M, Wollmann M *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 363: 50
- [77] Pazhanivel B, Sathiya P, Sozhan G. *Optics and Laser Technology*[J], 2020, 125: 106 017
- [78] Yang X W, Dong X R, Li W Y *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(2): 1559

Research Progress of the Effect of Surface Nanocrystallization on the Electrochemical Corrosion of Titanium Alloys

Liu Xing^{1,2}, Ran Dou^{1,2}, Meng Huimin¹, Li Quande^{1,2,3}, Gong Xiufang^{2,3}, Long Bin^{2,3}

(1. Institute of Advance Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. State Key Laboratory of Long-life High Temperature Materials, Deyang 618000, China)

(3. Dongfang Turbine Co., Ltd, Deyang 618000, China)

Abstract: Surface nanocrystallization treatment can change the surface structure of the material and improve the surface properties of the material. Titanium alloy has excellent comprehensive performance and has a wide range of applications. Surface nanocrystallization technology can be used to prepare a certain thickness of nanolayer on the surface of the titanium alloy, which can further enhance the corrosion resistance of titanium alloys. This article introduces the surface nanotechnology and the mechanism of surface nanocrystallization of titanium alloy, and reviews the current research progress on the effect of surface nanocrystallization on the electrochemical corrosion of titanium alloy at home and abroad. The effects of the surface state, composition, residual stress and microstructure of the titanium alloy on the corrosion resistance of the nanolayer after surface nanocrystallization were mainly explained. And the future research direction of surface nanocrystallization of titanium alloy is explored.

Key words: titanium alloy; surface nanocrystallization; mechanism of action; electrochemical corrosion

Corresponding author: Long Bin, Master, Senior Engineer, State Key Laboratory of Long-life High Temperature Materials, Dongfang Turbine Co., Ltd, Deyang 618000, P. R. China, E-mail: longb@dongfang.com