

钛合金及其油井管耐蚀性能研究进展

董盼¹, 朱世东¹, 李金灵¹, 刘强², 陈永楠³

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 中国石油天然气集团公司管材研究所 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 陕西 西安 710077)

(3. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘要: 综述了油井管现状、钛合金组织与力学性能, 重点探讨了钛合金作为油井管的耐蚀性能、影响因素与耐蚀机理, 并对第一性原理计算在钛合金管材成分设计与界面腐蚀特征中的应用进行了概述。研究发现, 钛合金管材具有较强的抗硫化物应力开裂(SSC)性能, 在高温高压(HTHP)油气田的工况条件下具有极低的腐蚀速率, 对孔蚀、缝隙腐蚀、接触腐蚀以及氢脆等也具有高的抵抗力; Ti-6Al-4V(TC4)合金表面的钝化膜在含H₂S腐蚀环境中更易遭到破坏, 其稳定性会因温度变化与其他元素介入而发生变化, 抗腐蚀性能也会随之发生改变。

关键词: 钛合金; 油井管; 腐蚀; 数值模拟; 界面腐蚀

中图分类号: TE931⁺.2; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)02-042-07

Research Progress on Corrosion Resistance of Titanium Alloy and Its Oil Country Tubular Goods

Dong Pan¹, Zhu Shidong¹, Li Jinling¹, Liu Qiang², Chen Yongnan³

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

(3. School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The present situation of oil country tubular goods (OCTG), titanium alloy microstructure and mechanical properties were reviewed, corrosion resisting property of titanium alloy as OCTG, influence factors and corrosion resistant mechanism were focused on, and the first-principles calculation in the composition design of the titanium alloy OCTG and the application of the interface corrosion characteristics were introduced. It is found that titanium alloy OCTG has strong resistance to sulfide stress cracking (SSC), the very low corrosion rate under the working conditions of high temperature and high pressure (HTHP) oil and gas field, and the strong resistance to pitting corrosion, crevice corrosion, contact corrosion and hydrogen embrittlement. The passivation film on Ti-6Al-4V(TC4) titanium alloy is more likely to be damaged in H₂S corrosion environment, the stability of titanium passivation film will change due to temperature change and other elements intervention, and then corrosion resistance will be different accordingly.

Key words: titanium alloy; oil country tubular goods; corrosion; numerical modelling; interfacial corrosion

中国社会经济发展已进入快车道, 对石油天然

气的需求随之日趋剧增, 这倒逼油气开发向极端苛刻的环境发起挑战, 而高温高压(HTHP)井下环境, 以及高含H₂S、CO₂、S、Cl⁻的流体介质, 对油井管的材质和防护技术提出更为严格的要求^[1]。

当前, 石油天然气行业油管用材所需的碳钢耐蚀性能较差, 双相不锈钢难以满足酸化要求, 镍基合金虽然满足高温高压以及高浓度腐蚀介质要求, 但其价格高昂。钛合金因具有比强度高、耐蚀性能

收稿日期: 2020-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974245, 21808182); 陕西省重点研发项目(2020GY234); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2019JM472, 2019JM506); 西安市科技计划项目(2020KJRC0097, 2020KJRC0098); 研究生创新与实践能力的培养计划立项项目(YCS20113058)

通信作者: 朱世东(1980—), 男, 博士, 副教授。

好、焊接性能优良、生物相容性好等优异性能而被广泛应用于航空航天、化工、医疗、舰船等领域。近些年来,我国尝试将钛合金应用于石油天然气行业。2015年,超深高含硫气井首次入井使用钛合金油管,这为我国苛刻腐蚀环境下管材选用和油气安全开发提供了一种新型材料,将大大改变传统材质油井管易被腐蚀的现状。

1 油井管及钛合金简介

1.1 油井管现状

越来越恶劣的非常规油气开发环境导致传统材质已无法满足油井管对其耐蚀性能的高要求。刘会等人^[2]研究发现,P110碳钢的腐蚀速率随着 Cl^- 浓度的增加呈现先增大后减小的趋势,在50 g/L时达到最大值6.8 mm/a;朱世东等人^[3]通过试验发现,P110碳钢静态腐蚀速率随 CO_2 分压的变化先增加后减小,在4 MPa时达到最大值11.2 mm/a;P110碳钢在其他条件下的腐蚀速率均远超NACE RP-0775—2005标准规定的0.254 mm/a,属于极严重的腐蚀。

Sunaba等人^[4]研究了13Cr不锈钢在 Cl^- 和 CO_2 共存的高温环境下的腐蚀行为,认为13Cr不锈钢在高温条件下的腐蚀速率受 Cl^- 浓度影响显著。还有一些学者采用恒载荷与四点弯曲的方法均发现,超级13Cr不锈钢在室温 H_2S 、 CO_2 共存环境中会发生孔蚀,其主要原因是夹杂物在酸性溶液中引起了阳极溶解性腐蚀,但超级13Cr不锈钢在高温条件下未发生孔蚀和应力腐蚀现象,一方面高温下氢的扩散迁移加剧,不容易出现氢在低温下时常出现的聚集引起的氢脆问题;另一方面温度对溶液的pH值也有一定影响,低温下溶液的pH值较低,有利于阳极溶解类腐蚀的发生^[5],且超级13Cr不锈钢的耐蚀性能会随 Cl^- 浓度的增大而明显降低^[6]。

要解决非常规油气难以开采的问题,耐蚀油井管材料需先行。先前,我国采用高合金化的镍基耐蚀合金来解决此问题,但是由于其成本太高,一直未得到广泛应用。近年来,随着我国稀有金属炼制技术的进步,综合性能优良的钛合金已被应用于石油天然气行业中。研究发现,钛合金密度约为 4.5 g/cm^3 ,仅为B10铜镍合金密度的50%,且钛合金在海水中几乎不腐蚀,其设计寿命通常在30 a以上,可以很好地满足油气田管材的需求^[7]。

1.2 钛合金油井管简介及优势

国外,20世纪中期就已将钛合金管材用于油气

产业中^[8]。美国RMI Titanium Company对适合油气田行业的钛合金种类与性能进行了探索,发现钛合金种类的不同会直接影响其在苛刻油气田环境中的性能与使用。新西兰Quest Integrity NZL Ltd.公司通过对钛合金在地热资源开发中腐蚀问题的研究,认为钛合金处于25~165℃的地热流体下会表现出优异的耐蚀性能^[9]。美国Unocal公司试图将钛合金管材放置于290℃且超高浓度 Cl^- 的恶劣状况下,发现此钛合金管材的使用寿命超过15 a^[10]。

国内,2008年才开始尝试将钛合金用作油井管。中国石油集团石油管工程技术研究院针对钛合金油井管的适宜性与耐蚀性能开展了相关研究,认为钛合金在(超)高温高压井下环境以及高含 H_2S 、 CO_2 、 S 、 Cl^- 的流体介质中具有抗孔蚀与抗缝隙腐蚀的优异性能^[11]。东方钽业、西北油田石油工程技术研究院以及其他企业对钛合金管材逐步开始研制,并完成了钛合金油井管相关产品的生产^[12,13]。

如今,钛合金油井管(钛合金钻杆、油套管和连续管)因具有密度低、比强度高、优良的抗疲劳性能和极强的抗 CO_2 、 H_2S 、 Cl^- 腐蚀性能等优点,在(超)高温高压及含有 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 油气井中得以推广应用。

而且我国钛资源丰富,并且已经具备完整的钛工业生产体系。据了解,钛合金油井管在连接设计中占有一定优势,重点采取热处理方式提高其强度,且密度与杨氏模量基本上是高端镍基耐蚀合金的1/2,这有利于钛合金油井管在极端苛刻的环境下较长期的使用^[14]。

1.3 钛合金组织与力学性能

1.3.1 组织

钛合金室温平衡组织可分为 α 钛合金, $\alpha+\beta$ 钛合金与 β 钛合金,我国分别以TA、TC、TB来表示^[15]。

α 钛合金的组织在任何温度下均为 α 相,具有较强的抗氧化能力; β 钛合金本身就具有较高的强度,室温强度能够提高至1372~1666 MPa,但不具备较好的热稳定性; $\alpha+\beta$ 钛合金在综合性能、组织稳定性以及韧性等各项性能中表现优异,可通过淬火、时效使其强化。

在 $\alpha+\beta$ 钛合金中,Ti-6Al-4V(TC4)合金由于其抗腐蚀性能好、比强度高以及生物相容性好等优势,被广泛用于舰船、航空航天以及医疗等众多领域。

1.3.2 力学性能

钛合金组织中位错取向和相组成因合金中元素间的相互作用而发生变化,进而影响其机械性能^[16]。

α 与 β 钛合金在加热、冷却后晶型不变,当加热温度高于相变温度时,快速冷却后 β 相发生马氏体转变,在热处理过程中因加热温度及冷却速度不同,会得到不同的显微组织,从而呈现不同的力学性能。

对于钛合金油井管的组织与力学性能,增加等轴 α 相的尺寸与数量可以提高钛合金油井管的塑性,增加层片组织的含量可增强钛合金油井管的韧性和强度^[17]。

2 钛合金油井管耐蚀性能与影响因素

2.1 钛合金油井管的耐蚀性能

钛合金种类繁多,不同的钛合金材料会表现出不同的性能。纯钛和Ti-3Al-2.5V合金因强度较低(最高仅达440 MPa)而不适用作油井管;Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo(Beta-C)合金存在较差的冲击韧性与抗腐蚀性,也无法达到油井管材质的需求^[9]。相比而言,TC4钛合金具有较好的强度、韧性与耐蚀性能,被认为是油井管的首选材质。

查永进等人^[18]在高温高压含 H_2S/CO_2 条件下对钛合金进行了耐蚀性能测试,未发现钛合金油管表面发生腐蚀或孔蚀现象,表明孔蚀对钛合金油管的影响较小且钛合金具有优异的耐 H_2S/CO_2 腐蚀性能。

刘强等人^[19]对TC4钛合金进行了抗硫化物应力腐蚀开裂试验(SSCC),测得其均匀腐蚀速率低至0.001 mm/a,认为应力腐蚀开裂对TC4钛合金的影响较小。高文平等^[20]发现,TC4钛合金在高温高压 CO_2 腐蚀环境中表现出优异的耐蚀性能,当温度上升至220℃,其均匀腐蚀速率仅为0.0012 mm/a。同时,多项耐腐蚀研究结果均说明TC4钛合金对氢致开裂并不敏感,可满足抗高温、高压以及含 H_2S/CO_2 恶劣状况的条件,具有和镍基G3合金相当的耐蚀性能^[21]。

2.2 钛合金油井管耐蚀性能影响因素

油井管柱绝大多数受环境方面的影响,如温度、酸碱盐、pH值以及空气中水分和其他杂质等^[22]。在空气与潮湿环境中,钛与氧易发生氧化反应,形成一层致密的 TiO_2 钝化膜,使钛合金获得良好的耐

蚀性能,但其耐蚀性能会受多种因素影响。

2.2.1 服役环境

朱相荣等人^[23]采用对比钛合金在自然海水和80℃热海水中自腐蚀电位的方法,研究了钛合金发生电偶腐蚀的程度。研究发现,钛合金在自然海水中的自腐蚀电位值比在80℃热海水中的高,这是因为在温度上升的同时,氧在海水中的溶解度逐渐变小,钛合金表面的钝化膜难以形成,则钛合金很容易被极化,自腐蚀电位较负。林俊辉等人^[24]发现,深海环境下高 Cl^- 活性、高海水静压、高水平压应力等对钛合金的 TiO_2 钝化膜生成与修复、应力腐蚀开裂、蠕变等过程均产生较大影响。

而当添加铂族金属的钛合金处于 $pH < 4$ 的强酸环境时,其表面富含的Pd、Ru元素会使 H^+ 发生还原反应,合金的腐蚀过程反而受到抑制^[25]。在 $pH > 12$ 的 H_2O_2 溶液中, HO_2^- 的存在会导致钛合金腐蚀速率加快,这是因为当pH值高于10.6时, H_2O_2 溶液中的 HO_2^- 对钛合金存在较大的侵蚀性;相反,pH值相对较低时, H_2O_2 有利于钛合金表面钝化膜的修复,因而不会对钛合金的腐蚀起促进作用^[26]。

2.2.2 热处理工艺

TC4钛合金以炉冷方式冷却获得粗大片层 α 相组织及原始等轴态组织,在浓度为17%的盐酸溶液中,其耐蚀性能最差;经过水冷所获得细针状组织,由于晶界腐蚀程度较深,其耐蚀性能较弱;经过空冷所获得厚度较小的片层组织,其耐蚀性能较好;TC4钛合金组织的耐蚀性能会随等轴 α 相含量的降低而提高^[27]。

2.2.3 表面改性处理

TC4钛合金经激光气体渗氮后所形成的纳米薄层成分主要为 TiO_xN_y 和 TiO_2 ^[28,29]。对比激光气体渗氮前后TC4钛合金的塔菲尔曲线发现,渗氮后的TC4钛合金腐蚀电位正移,可以推断经过激光气体渗氮后试样的耐蚀性能有所增加^[30]。

但是,在激光固体合金化或激光熔覆制备表面改性层的过程中,应注意避免气孔和裂纹缺陷的产生,因为这些缺陷可能会严重影响表面改性层的附着性能,进而会引发其剥落和开裂^[31]。

3 腐蚀类型及其机理

酸性油气田的井筒腐蚀可分为单一的 CO_2 +地层水的腐蚀介质类型和 H_2S/CO_2 +地层水的腐蚀介

质类型^[32]。钛合金油井管在此环境下服役,主要遭受应力腐蚀、孔蚀、缝隙腐蚀、接触腐蚀以及氢脆。

3.1 应力腐蚀

应力腐蚀是油气田行业中腐蚀危害较大的一种表现形式,处于腐蚀介质中的金属材料在拉应力作用下会发生断裂。发生应力腐蚀的基本过程为:拉应力作用下金属表层所形成的保护膜发生破损开裂,从而产生孔蚀或缝隙腐蚀,这2种腐蚀一般都是纵向延伸的,但在应力腐蚀中还存在拉应力,因此又会再次破坏缝隙两边的氧化膜,产生裂缝^[33]。钛合金应力腐蚀机理分为阳极溶解型和氢致开裂型。

关于阳极溶解型,当应力腐蚀发生时,伴随着外层钝化膜和疏松层的逐渐形成,所产生大的附加拉应力会使位错慢慢形成并且开始运动,直到材料表面应力达到一定临界值时,应力腐蚀微裂纹形核。在介质影响下,微裂纹扩展,造成低应力脆断。对于氢致开裂型,应力腐蚀过程中会伴随有氢离子的迁移与放电过程,所产生的一部分氢则吸附于钛合金表面或迁移到基体内部,导致钛合金管材应力脆断^[34]。

3.2 孔蚀与缝隙腐蚀

钛合金的孔蚀,即腐蚀产生于钛合金表面微孔内,随着氧的逐渐消耗,产生的氧浓度差加快了孔内腐蚀,其破坏与影响程度远大于全面腐蚀。

缝隙腐蚀经常存在于钛合金紧固件上,其腐蚀过程分为孕育期与活性溶解期。缝隙内发生钛的溶解且氧浓度随腐蚀的进行而逐渐减少,吸氧反应逐渐外移;同时钛溶解形成的 Ti^{3+} 发生水解,并产生 H^+ ,反过来又活化钛合金表面,进一步加速钛合金腐蚀^[35]。钛合金缝隙腐蚀后的宏观形貌如图1所示^[36]。

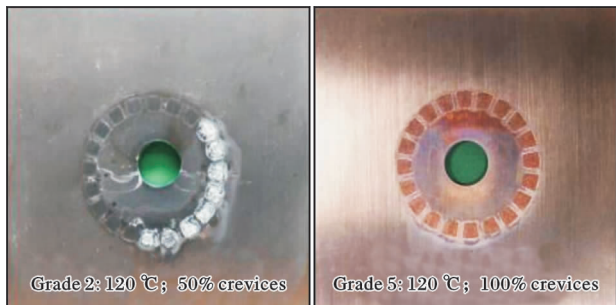


图1 钛合金缝隙腐蚀后的宏观形貌^[36]

Fig. 1 Macro-morphologies of titanium alloy after crevice corrosion

3.3 接触腐蚀

钛合金在使用期间会与异质材料相接触,由于钛合金表面电位较高,会与其接触的金属产生电化学回路,造成接触腐蚀^[35]。在接触腐蚀中,钛合金大多数作为阴极而被保护,其自身遭受电偶腐蚀影响不大,如钛合金同大气或海水接触会产生钝化,出现一层致密钝化膜,能够增强钛合金的抗腐蚀性能。但是接触腐蚀对整个构件的完整性影响较大,如外表电位偏高的钛合金与铜、铝及碳钢等金属发生接触时,这些金属作为阳极与钛合金发生电偶腐蚀^[37]。如T2铜片与TC4钛片间电偶腐蚀反应强烈,铜离子的释放速率能够稳定在 $160 \mu g/(cm^2 \cdot d)$ 左右,相比T2铜片发生自腐蚀时铜离子的释放速率提高了数十倍^[38]。

3.4 氢脆

钛合金管柱内的酸性液体中存在氢,且钛合金出现局部腐蚀和阴极过保护时也会形成氢,这会导致易吸氢的钛合金发生氢脆。

吸氢机理至少包含析氢和吸氢2个基本过程^[39]:在室温下,氢在 α 钛中的溶解度较小, α 钛与氢极易生成氢化钛,因此氢化物型氢脆是纯钛及 α 钛合金的主要氢脆表现形式;若钛中氢含量高于钛中氢的最大溶解度时,氢会与钛反应形成氢化钛,在氢含量逐渐增加的情况下,钛氢化物会进行延展并积聚,当钛氢化物的量到达一定程度时,钛基体的塑性则会显著降低,并因外应力的存在而发生塑性变形^[40]。表1为几种常用钛合金发生氢致延迟开裂的最低氢含量^[41]。

表1 常用钛合金发生氢致延迟开裂的最低氢含量($\mu g/g$)

Table 1 Minimum hydrogen content for hydrogen delayed cracking of commonly used titanium alloys

Ti6Al4V	Ti8Al11Mo1V	Ti2Fe2CrMo	Ti4Mo	Ti4Al3Mo1V
8	5	10	20	26

Teter等人^[42]研究发现, β 钛合金溶解的氢降低了其断裂应力和屈服强度;钛与低碳钢在HCl溶液中发生接触,钛表面的氧化膜因新生氢而遭到破坏,不仅会发生氢脆,而且还加速腐蚀。TC4钛合金油井管在下井过程以及服役过程中因蠕变、振动而引起表面损失,其钝化膜自修复困难^[43]。

Yuan等人^[44]进一步研究发现,增加置氢压力

可直线增大氢含量,然而提高置氢温度,合金中的氢含量随之先增后减。其实,吸氢过程就是氢的扩散过程,因为延长保温时间可使氢在合金中的分布逐渐均衡。

4 数值模拟的应用

由于油气开发所处环境非常恶劣,油管所接触介质亦极其复杂,所以对服役于此类苛刻环境中的钛合金管材的要求越来越高,许多研究者利用数值模拟的方法对在恶劣工况条件下和强腐蚀性介质复杂环境中使用的钛合金进行了研发、生产与应用研究。

4.1 钛合金成分设计

第一性原理可对钛合金进行成分优化,将实验所获取的晶体结构数据进行建模,利用第一性原理计算确定合适的截断能和 K -points,对晶体结构进行优化以便获取处于最低能量态的晶格常数,最后计算出此结构下的力学性能、热力学性能和电性能等^[45]。

在钛合金三相稳定性研究中,王俊^[46]利用第一性原理研究了加入 Mo、Nb 和 Ta 元素的钛合金 β 相、 α 相和 $\alpha + \beta$ 相的结构性质、相稳定性、弹性性质及晶格振动性质。研究表明,采用优化后的合金元素及其含量的方法可完成对钛合金中各相的调控,从而提高其各项性能。

关于钛合金原子迁移问题,第一性原理与 CI-NEB 方法^[47]能够在没有杂质元素和实验条件因素影响下,得出原子通过不同途径进行跳跃的迁移势垒。张连基等人^[48]利用第一性原理对合金原子在 α 钛中的扩散行为进行了相关探索。研究发现,通过空位扩散的合金原子,其迁移的能垒由高到低为 Al、V、Ti、Sn、Ta、Mo、Nb、Zr;通过间隙扩散的原子,其迁移的能垒较低,如 Co、Fe、Ni。

利用第一性原理还可对钛合金的热物理和电子性质及晶格动力学进行相关计算研究^[49]。平发平等^[50]利用第一性原理平面波赝势法研究发现,过渡族合金元素提高了 TiO_2 的氧化性能,进而降低了 TiO_2 的稳定性。

4.2 钛合金界面腐蚀分析

将第一性原理与分子动力学相结合,可对钝化膜在各种腐蚀环境中的腐蚀性能进行模拟分析。梁伟^[51]研究发现,当 Cl^- 、 HS^- 及 HCO_3^- 在 TiO_2 界面

的吸附达到稳态后,这 3 种腐蚀性离子与 TiO_2 界面带正电荷的 Ti 离子之间存在较强的电荷作用,表明钛合金钝化膜在含此 3 种腐蚀性离子的环境中极易受损;随着 Cl^- 浓度增加或温度升高, TiO_2 界面结合能降低, Cl^- 与 TiO_2 界面越容易结合,钝化膜热力学稳定性越差; H_2S 、 CO_2 的加入会使 Cl^- 与 TiO_2 钝化膜更容易结合,在同种条件下, TiO_2 钝化膜在含 H_2S 环境中的热力学稳定性比含 CO_2 环境中的差。

此外,TC4 钛合金表面所附着的类金刚石(DLC)薄膜能够增强 TC4 钛合金的耐蚀性能与耐磨性能,但在腐蚀情况下,薄膜会从 TC4 钛合金界面发生脱落。曹磊^[52]发现,将 Cr 或 Cr 的氮化物及碳化物作为过渡层引向 DLC 薄膜和 TC4 钛合金的界面,可增强 TC4 钛合金的硬度,加大其与 DLC 薄膜界面结合能力。

5 结语

$\alpha + \beta$ 钛合金综合性能适用于油井管选材,其中 TC4 钛合金具有较强的抗 SSC 性能, CO_2 腐蚀速率极低,并且在抗孔蚀、缝隙腐蚀、氢脆等方面均具有优异性能。因此,钛合金用于油井管应用前景广阔,今后需要解决的问题主要有:①利用数值模拟等手段从原子或分子尺度探究钛合金的界面腐蚀特征,包括优化合金化元素及其含量、调控合金中各相,进而提高其各项性能;②加强钛合金油井管的热处理、渗氮工艺研究,改善其服役环境,以进一步提高钛合金油井管的力学性能和耐蚀性能;③进一步降低钛合金的生产成本,提高油井管的加工能力、螺纹质量与综合性能(强度、韧性等)。

参考文献 References

- [1] 肖国章. 钛合金油井管的生产加工工艺研究现状[J]. 钢管, 2018, 47(2): 9-15.
- [2] 刘会, 赵国仙, 韩勇, 等. Cl^- 对油套管用 P110 钢腐蚀速率的影响[J]. 石油矿场机械, 2008, 37(11): 44-48.
- [3] 朱世东, 白真权, 尹成先, 等. CO_2 分压对 P110 钢腐蚀行为的影响[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(5): 12-15.
- [4] Sunaba T, Ito T, Miyata Y, et al. Influence of chloride ions on corrosion of modified martensitic stainless steels at high temperatures under a CO_2 environment[J]. Corrosion, 2014, 70(10): 988-999.
- [5] 张春霞, 齐亚猛, 张忠铎. 超级 13Cr 在 H_2S 和 CO_2 共存环境下的腐蚀行为影响研究[J]. 宝钢技术, 2020(1): 7

- 12.
- [6] 王毅飞, 谢发勤. 超级 13Cr 油管钢在不同浓度 Cl^- 介质中的腐蚀行为[J]. 材料导报, 2018, 32(16): 2847-2851.
- [7] 宋德军, 牛龙, 杨胜利. 船舶海水管路钛合金应用技术研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(3): 1100-1104.
- [8] 陈正云. 钛在石油化工中的应用[J]. 钛工业进展, 2000, 17(4): 35-37.
- [9] 刘强, 惠松骁, 宋生印, 等. 油气开发用钛合金油井管选材及工况适用性研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(5): 841-853.
- [10] 袁文义, 张泉海. 国外钛合金钻杆的研究进展[J]. 新疆石油科技, 2006, 16(3): 13-15.
- [11] 刘强, 宋生印, 李德君, 等. 钛合金油井管的耐腐蚀性能及应用研究进展[J]. 石油矿场机械, 2014, 43(12): 88-94.
- [12] 李永林, 朱宝辉, 王培军, 等. 石油行业用 TA18 钛合金厚壁管材的研制[J]. 钛工业进展, 2013, 30(2): 28-31.
- [13] 钛合金钻杆首次深井试验成功[J]. 钛工业进展, 2020, 37(4): 48.
- [14] 李娜, 吕祥鸿, 周鹏遥, 等. HPHT 井完井管柱材质研究及应用进展[J]. 材料导报, 2015, 29(5): 95-99.
- [15] 吉喆 陈宇豪 郭涛. 钛合金晶界变形损伤有限元仿真研究[J]. 钛工业进展, 2019, 36(3): 1-6.
- [16] Lu J W, Ge P, Zhao Y Q. Recent development of effect mechanism of alloying elements in titanium alloy design [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(4): 775-779.
- [17] 张峰, 黄文克, 李远征, 等. 钛合金油井管应用研究现状及进展[J]. 焊管, 2017, 40(11): 7-11.
- [18] 查永进, 胡世杰, 卓鲁斌, 等. 钛合金石油管材应用前景研究[J]. 钻采工艺, 2017, 40(4): 1-3, 135.
- [19] 刘强, 惠松骁, 汪鹏勃, 等. 油气开采用钛合金石油管材料耐腐蚀性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(4): 1427-1435.
- [20] 高文平, 吕祥鸿, 谢俊峰, 等. 苛刻环境中钛合金石油管材的抗腐蚀性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(1): 151-156.
- [21] 杨闯, 刘静, 马亚芹, 等. TC4 钛合金真空渗氮层的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2015, 48(7): 60-62.
- [22] 黄国亮, 薛蔓凌, 字映竹. 金属材料腐蚀与防护机理研究述评[J]. 世界有色金属, 2018(6): 217-218.
- [23] 朱相荣, 邹中坚, 陈振进, 等. 钛合金在海水中电偶腐蚀性能研究[J]. 海洋科学, 1988(6): 29-33.
- [24] 林俊辉, 淡振华, 陆嘉飞, 等. 深海腐蚀环境下钛合金海洋腐蚀的发展现状及展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(3): 1090-1099.
- [25] Schutz R W. 2003 FN speller award lecture: platinum group metal additions to titanium: a highly effective strategy for enhancing corrosion resistance [J]. Corrosion, 2003, 59(12): 1043-1057.
- [26] Pan J, Thierry D, Leygraf C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application [J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(7): 1143-1153.
- [27] 刘俐. 钛合金显微组织对其超声参量及耐蚀性能的影响[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2012.
- [28] Selamat M S, Watson L M, Baker T N. XRD and XPS studies on surface MMC layer of SiC reinforced Ti-6Al-4V alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 142(3): 725-737.
- [29] 王培, 李争显, 黄春良, 等. 激光表面改性技术在钛合金上的应用研究[J]. 激光杂志, 2014, 35(2): 4-6.
- [30] 吕群. 金属腐蚀机理与腐蚀形态[J]. 九江师专学报, 1997, 15(5): 71-75.
- [31] 张建斌, 余冬梅. 钛及钛合金的激光表面处理研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(1): 247-254.
- [32] 周玉霞, 袁辉, 梁玉凯, 等. 酸性天然气气田井筒管材料腐蚀及缓蚀剂筛选[J]. 油气田地面工程, 2016, 35(12): 75-78.
- [33] 高文平. 高含 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 苛刻环境钛合金管材的耐蚀机理研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2017.
- [34] 杨东, 郭金明. 钛合金的腐蚀机理及耐蚀钛合金的发展现状[J]. 钛工业进展, 2011, 28(2): 4-7.
- [35] 唐洋洋, 袁守谦, 卫琛浩, 等. TC4 钛合金表面处理技术对腐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺, 2015, 44(8): 21-23.
- [36] Pang J J, Blackwood D J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater [J]. Corrosion Science, 2016, 105: 17-24.
- [37] 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, 29(2): 124-127.
- [38] 陈云飞, 李争显, 刘林涛, 等. T2/TC4 在静态人造海水中的电偶腐蚀行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(4): 1161-1167.
- [39] 尹雁飞, 侯智敏, 赵彬, 等. 超细晶钛及钛合金的腐蚀性能研究进展[J]. 钛工业进展, 2018, 35(4): 1-5.
- [40] 何磊. 钛合金海水管路腐蚀与污损防护研究进展[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(3): 121-126.
- [41] 沈保罗, 冯可芹, 高升吉. 钛合金氢脆的研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2000, 14(3): 22-25.

- [42] Teter D F, Robertson I M, Birnbaum H K. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -titanium[J]. Acta Materialia, 2001, 49(20): 4313 - 4316.
- [43] 吕祥鸿, 舒滢, 赵国仙, 等. 钛合金石油管材的研究和应用进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 1518 - 1524.
- [44] Yuan B G, Wang Y J, Zheng Y B, et al. Hydrogenation behavior of Ti6Al4V Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(6): 1486 - 1490.
- [45] 林廷艺. 第一性原理计算在镍钛合金中的应用[J]. 冶金与材料, 2019, 39(4): 159 - 160.
- [46] 王俊. 低弹性模量钛合金相稳定性与弹性性质第一性原理研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [47] Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9901 - 9904.
- [48] 张连基, 胡青苗, 杨锐. 钛合金中原子迁移性质的第一原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(S1): 246 - 249.
- [49] Tao X M, Guo Z F, Xu G L, et al. Investigation of thermo-physical, electronic and lattice dynamic properties for CaX_2Si_2 ($X = \text{Ni, Zn, Cu, Ag, Au}$) via first-principles calculations[J]. Computational Materials Science, 2015, 102: 167 - 173.
- [50] 平发平, 胡青苗, 杨锐. 利用第一原理研究合金化对 γ -TiAl抗氧化性能的影响[J]. 金属学报, 2013, 29(4): 385 - 390.
- [51] 梁伟. 苛刻腐蚀环境中钛合金管材的界面特性研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2018.
- [52] 曹磊. TC4 钛合金表面硬质薄膜的制备及腐蚀磨损和减摩抗磨机理研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2019.

行业动态

2021 中国钛年会暨钛产业发展高峰论坛 在钛谷宝鸡隆重召开

4月20日, 2021年中国钛年会暨钛产业发展高峰论坛在“中国钛谷”陕西宝鸡隆重举行。本次大会以“新产品 新应用 新格局”为主题, 由宝鸡市人民政府、中国有色金属工业协会钛锆铅分会主办, 宝鸡市高新区管委会、宝钛集团、北京海闻展览有限公司承办, 并得到了中国船舶重工集团公司第七二五研究所、贵州遵钛(集团)有限公司、朝阳金达钛业股份有限公司、西部超导材料股份有限公司、洛阳双瑞万基钛业有限公司等国内多家知名企业以及高校、科研机构、媒体的大力支持。

中国有色金属工业协会特邀顾问、原会长陈全训, 中国科学院院士曹春晓, 宝鸡市委常委、副市长王宁岗, 国家工信部原材料工业司副司长常国武, 中国有色金属工业协会副会长段德炳, 宝鸡市人民政府副市长张礼涛, 中国有色金属工业协会钛锆铅分会会长王文生、国家科技部火炬中心副主任张木, 中国有色金属工业协会钛锆铅分会副会长贾翊等政府及协会领导, 中国船舶集团有限公司第七二五研究所所长王其红、西部超导材料科技股份有限公司总经理冯勇、遵义钛业股份有限公司董事长郭晓光、朝阳金达钛业股份有限公司总经理王继宪等企业代表出席了此次大会。

宝鸡被誉为“中国钛工业的摇篮和旗舰”。全市拥有各类钛企业590余户, 其中规上企业92户, 形成了钛及钛合金研发、生产、销售、服务的全产业链条, 产业规模居全国之首, 世界第二。从“两弹一星”到“嫦娥登月”工程, 从C919大飞机到万米深潜器载人球舱, 从苹果手机的钛螺丝到植入人体的钛毛细管, 都有“宝鸡钛”的身影。

2019年, 宝鸡钛及钛合金产业被确定为国家“先进结构材料产业集群”发展工程。2020年, 全市钛及钛合金产业实现产值510亿元, 同比增长6.38%。下一步, 宝鸡市将围绕打造“世界钛都、中国钛谷”和建设国际一流钛产业集群的目标, 大力推进总投资800亿元的宝钛金属复合材、钛及新材料产业园、正威宝鸡世界钛谷等重点项目建设, 设立100亿元的产业发展基金, 组建宝鸡钛谷学院、钛交易中心, 与西北有色金属研究院、宝钛集团等共同建设西北先进结构材料研究院, 力争“十四五”期间, 建成千亿级先进结构材料产业集群。

会上, 首次发布了《2020年中国钛工业发展报告》, 贾翊副会长兼秘书长从2020年中国钛工业发展现状、中国钛工业经济运行情况分析、中国钛产业存在的突出问题和对策等方面对我国钛工业的发展进行了深入系统的阐述, 既让我们看到了过去一年中我国钛工业发展所取得的各项喜人成绩, 也进行了一次深刻的剖析, 指出了未来发展的方向。

本刊记者 何蕾