

TC4在液体推进剂单推-3中电化学腐蚀机理研究^{*}

唐占梅, 郭 伟, 蒋榕培, 方 涛

(北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘 要: 为了开发推进剂/金属材料电化学加速试验技术, 需要掌握材料的腐蚀特性。本文采用电化学测试方法, 结合扫描电镜 (SEM)、光电子能谱 (XPS) 分析手段, 研究了钛合金 TC4 在液体推进剂单推-3 中的电化学腐蚀行为与机理。结果表明: TC4 在单推-3 中的自腐蚀电流密度约为 $95\text{nA}/\text{cm}^2$, 腐蚀速率约为 $0.8\mu\text{m}/\text{a}$, 抗均匀腐蚀性能良好, TC4 在单推-3 中可长期使用; TC4 在单推-3 中具有两段不同的钝化电位区间, 随着极化电位的正移, 最终形成外层为 TiO_2 薄膜、中间 Al_2O_3 阻挡层、内层为 $\text{TiO}+\text{Ti}_2\text{O}_3$ 的三层结构特征的钝化膜, 并具有很正的点蚀电位; 单推-3 中主要组分肼和硝酸肼对 TC4 钝化膜的破裂溶解过程具有协同作用。

关键词: 电化学腐蚀; 钛合金; 液体推进剂; 钝化膜; 点蚀电位

中图分类号: V511⁺.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2022) 12-210827-08

DOI: 10.13675/j.cnki. tjjs. 210827

Electrochemical Corrosion Mechanism of TC4 in Liquid Propellant DT-3

TANG Zhan-mei, GUO Wei, JIANG Rong-pei, FANG Tao

(Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: In order to develop electrochemistry accelerated testing technology for propellant/metal materials, it is necessary to master the corrosion characteristics of materials in the propellants. The electrochemical corrosion behaviour and mechanism of titanium alloy TC4 in liquid propellant DT-3 were studied by electrochemical test and scanning electron microscopy (SEM) and photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the corrosion current density of TC4 in DT-3 is about $95\text{nA}/\text{cm}^2$ and the corrosion rate is about $0.8\mu\text{m}/\text{a}$, which indicates that TC4 has good uniform corrosion resistance and long lifetime in DT-3. It also shows that there are two different potential intervals for passivation of TC4 in DT-3. With the positive shift of potential, a three-layer characteristic passive film is finally formed with TiO_2 film as the outer layer and Al_2O_3 as the middle barrier layer and $\text{TiO}+\text{Ti}_2\text{O}_3$ as the inner layer while it has a very positive pitting potential. Hydrazine and hydrazine nitrate, the main components of DT-3, have a synergistic effect on the rupture and dissolution process of passive film of TC4.

Key words: Electrochemical corrosion; Titanium alloy; Liquid propellant; Passive film; Pitting potential

^{*} 收稿日期: 2021-11-27; 修订日期: 2022-01-19。

通讯作者: 唐占梅, 博士, 副研究员, 研究领域为推进剂材料相容性。

引用格式: 唐占梅, 郭 伟, 蒋榕培, 等. TC4 在液体推进剂单推-3 中电化学腐蚀机理研究[J]. 推进技术, 2022, 43(12): 210827. (TANG Zhan-mei, GUO Wei, JIANG Rong-pei, et al. Electrochemical Corrosion Mechanism of TC4 in Liquid Propellant DT-3[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2022, 43(12): 210827.)

1 引言

钛及钛合金具有高比强度、高耐蚀性能和良好的成形性及焊接性等优异性能^[1],在航天推进系统中应用十分广泛,如推进剂储箱、连通管、阀等^[2-3]。单推-3(DT-3)是由肼、硝酸肼和水组成的肼基燃料,是我国20世纪80年代自行研制的一种单组元液体推进剂,具有相对冰点低、密度大、能量高和低温启动性好等优良性能,在武器装备、航天器等领域得到广泛的应用^[4]。单推-3具有很强的腐蚀性,因其组分中肼是一种化学活性很高的物质,与水互溶,碱性与氨的碱性相当,而硝酸肼是一种强酸弱碱盐,在水中极易电离,二者组合形成的含水介质具有特殊的腐蚀性。因此,DT-3在使用和贮存过程中,与其接触的管路、阀门、储箱、发动机等所有结构材料可能面临严重的相容性问题。NASA在20世纪六七十年代开展了钛合金与肼-硝酸肼混合型推进剂的相容性试验研究^[5-6],结果发现钛合金腐蚀速率很低,但是腐蚀产生的金属V存在促进推进剂分解的问题。文献[7]报道,肼与钛金属的腐蚀分解过程受控于二者的电化学反应过程,并且通过电化学测试,掌握了钛合金在无水肼中的电化学腐蚀动力学规律,在此基础上,通过外加电流加速钛合金与肼的反应,以达到加速无水肼/钛合金相容性寿命的目的,最终通过2个月的时间评估了该体系10年贮存寿命,评估结果与“真实时间”浸泡试验结果符合得很好。

目前,我国对钛合金与DT-3的电化学腐蚀研究工作几乎空白,并且,我国的DT-3与美国的混合肼推进剂完全不同,其相容性规律可能存在很大的差异。因此,很有必要把握钛合金在DT-3中的耐蚀机理及电化学腐蚀动力学规律,才能很好地指导钛合金在DT-3推进系统的可靠应用。本文采用电化学方法,结合材料表面微观表征技术,研究了钛合金TC4在DT-3中的腐蚀电化学行为及耐蚀机理。

2 方法

2.1 试样及溶液

试验材料为TC4钛合金棒材,符合国标GB/T 3621-2007,主要元素含量(wt.%):6.3Al, 4.0V, 0.17Fe, C/N<0.01, Ti余量。采用线切割加工成 $\phi=14.8\text{mm}\times 4\text{mm}$ 圆片状样品。

试验介质为符合国军标GJB9090-2017的DT-3推进剂,及其去掉硝酸肼的肼水混合物(介质1)和去掉肼的硝酸肼水混合物(介质2)。

2.2 测试方法

(1) 测试体系

电化学测试采用三电极体系:工作电极、辅助电极和参比电极。

辅助电极:采用Pt片,电极面积为 1cm^2 ;

参比电极:采用Pt丝电极,直径为1mm(因其它溶液型参比电极与推进剂不相容或污染推进剂,而惰性贵金属Pt在DT-3中的电位稳定,故作为参比电极),文中电位值未作其它说明的,均为Pt丝参比电位值;

工作电极:装入专用工作电极套内的圆片试样,测试面通过水砂纸600#, 800#, 1000#依次逐级打磨抛光至表面光亮状态,然后去离子水中超声波清洗10min,用异丙醇润湿的脱脂棉擦拭工作表面,冷风吹干,电极暴露面积为 0.5cm^2 ,试样其余面积密封。

测试设备为进口德国Zahner电化学工作站,型号为Zennium E。

(2) 动电位极化曲线法

玻璃电解池内装入200ml DT-3推进剂,三电极完全浸没在推进剂中,稳定50min后,开始极化曲线测试:扫描速率为 1mV/s ,扫描开始电位窗口为 -400mV (相对于开路电位) $\sim 4\text{V}$ 。

(3) 交流阻抗谱(EIS)

通过交流阻抗谱的测定,可以获得金属钝化膜形成及点蚀行为的大量信息^[8-9]。在目标电位下恒电位极化1h,研究不同氧化条件下TC4表面钝化膜结构特征;同时,测试该电位处的交流阻抗谱(EIS):激励电位为 10mV ,频率范围为 $10\text{mHz}\sim 1\text{MHz}$,研究该电位下电化学反应特征。

(4) 表面钝化膜结构成分分析

采用日本进口的PHI5000型光电子能谱仪(XPS)分析仪,Ar⁺溅射深度刻蚀,分析氧化膜结构特征。光电子激发采用Al K α ,溅射电压2kV,每溅射3min进行一次元素扫描分析,谱峰分析拟合时,首先以外来污染物碳结合能的标准值为 284.8eV 进行荷电校正。扫描电镜分析(SEM)采用日本进口的FEI Quantu 450电子显微镜。

3 结果与讨论

3.1 动电位极化曲线

TC4在DT-3中的动电位极化曲线表明(见图1),TC4的自腐蚀电位为 -0.32V ,自腐蚀电流密度为 95nA/cm^2 ,随着电极阳极极化,阳极电流密度逐渐增大,当电位达到 0.08V 时,阳极电流密度不再增大,材

料表面发生钝化,维钝电流密度 i_{p1} 约为 $7.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$;当电位达到1.2V后,阳极电流密度再次上升,但是,电流上升的速率相对缓慢,当电位达到1.65V时,阳极电流密度不再增大,材料表面发生再次钝化,维钝电流密度 i_{p2} 为 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$,此时形成的钝化膜结构特性与低电位区形成的钝化膜可能存在较大的差异。在电位达到2.95V时,钝化膜发生破裂,腐蚀电流快速增大,即点蚀电位为2.95V。由此可知,TC4在DT-3中阳极极化过程中存在几个特征电位区间:(1)阳极活化溶解区或氧化膜形成区, $-0.35\sim 0.36\text{V}$;(2)钝化I区, $0.36\sim 1.2\text{V}$;(3)氧化膜转变区, $1.2\sim 1.65\text{V}$;(4)钝化II区, $1.65\sim 2.95\text{V}$;(5)过钝化区。

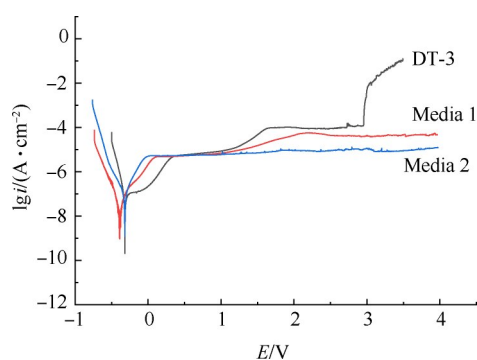


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of TC4 in different media

与介质1和介质2中的动电位极化曲线相比可知(见图1),TC4在DT-3、介质1和介质2的自腐蚀电流密度相当,均为几十个 nA/cm^2 ;但是,在阳极极化区,TC4在介质1和介质2两种介质中钝化膜均不发生破裂,而在DT-3中,当电极电位超过点蚀电位2.95V时,电流密度急剧增大,钝化膜破裂,发生严重点蚀。图2证实了当电极电位达到3.5V时,DT-3中的TC4钝化膜已变得不完整,充满腐蚀坑,而其它两种介质中的TC4钝化膜仍完整光亮。可以推知胍和硝酸胍对钝化膜的破裂溶解过程具有协同作用。

综上所述,TC4在DT-3中的自腐蚀电流密度极

低,且存在两段不同的钝化电位区间,点蚀电位很正,说明了TC4耐均匀腐蚀及点蚀性能良好。接下来,应用交流阻抗谱技术研究两个钝化区钝化膜的电化学反应动力学特征,同时,采用XPS分析钝化膜结构的演化规律。

3.2 交流阻抗谱

测试开路电位(-0.32V)、钝化I区电位(1V)和钝化II区电位(2V)等3个电极电位下的EIS,以获得TC4在液体DT-3中不同氧化条件下的电化学反应参数。由Nyquist图(见图3)看出,三个电极电位下的Nyquist图均只包含一个容抗弧,采用 $R_s(R_pC)$ 等效电路(其中: R_s 为溶液电阻; R_p 为电化学反应电阻; C 为双电层电容)进行拟合,可得到电化学反应体系各参数值,列于表1。表中数据表明,在自腐蚀电位处,TC4在DT-3中的 R_p 值极高,达 $7\text{M}\Omega$;当极化到钝化I区电位1V时, R_p 值降低到 $0.32\text{M}\Omega$,下降了20倍;当极化到钝化II区电位2V时, R_p 值继续下降到 $7\text{k}\Omega$,几乎降低了1000倍。这说明了TC4在DT-3中随着极化电位的正移,电化学反应电阻(R_p)显著降低,即电化学反应速率显著增大,也就是说2V时钝化膜的形成速率最大。EIS图只有一个时间常数,说明了TC4在DT-3中不同氧化条件下的钝化过程相似。

钛的耐蚀性好坏由自腐蚀状态下钝化膜决定,而表面钝化膜结构的稳定性可以通过等效电路中的 R_p 来评估, R_p 值越大,钛的耐蚀性就越好^[10]。TC4在DT-3中自腐蚀状态下的 R_p 值极高,说明了在自腐蚀状态下TC4的耐蚀性良好。

3.3 表面XPS分析

TC4空白试样即表面经水砂纸抛光后在空气中静置15min后开始电化学试验,因此,TC4在DT-3推进剂中初期的钝化膜结构与空气中的接近,其表面溅射刻蚀XPS分析结果列于图4。由图4可以看出,氧化膜中主要包括Ti,Al和O三种元素,并且主要集中在第一层,从第二层开始,只有Ti $2p_{3/2}$ 的453.9eV

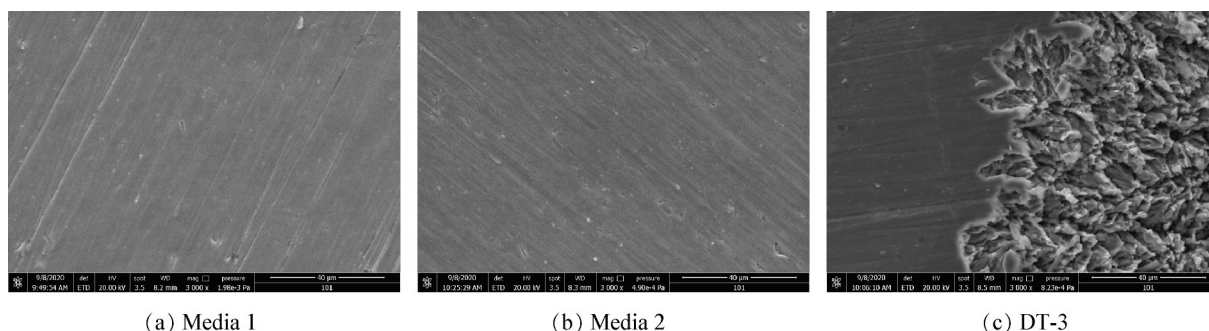


Fig. 2 SEM photos of surface of TC4 after testing of potentiodynamic polarization curves in different media

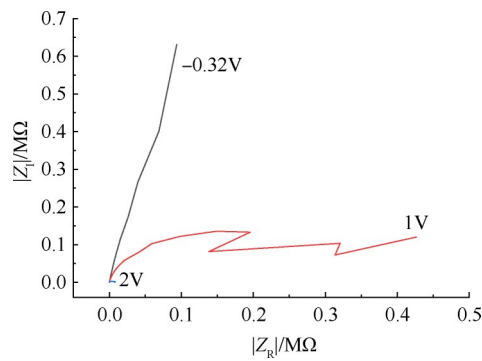


Fig. 3 Nyquist diagram of TC4 in DT-3 at different electrode potentials

Table 1 Fitting calculation results of EIS of TC4 in DT-3				
Electrode potential/V	R_s/Ω	$R_f/M\Omega$	$C/\mu F$	Error/%
-0.32	6.82	7.03	20.9	1.99
1	6.58	0.322	5.42	8.38
2	6.38	0.007	7.72	6.99

谱峰,这是单质Ti的特征峰,结合O精细谱峰可知,第一层即是TC4合金氧化膜。采用Multipak Spectrum分析软件对第一层Ti 2p精细谱进行拟合计算,结果列于图5,Ti 2p_{3/2}包含453.9eV,455.5eV,457.3eV和458.7eV等4个谱峰,它们分别是单质Ti、二价Ti²⁺、三价Ti³⁺和四价Ti⁴⁺的特征峰;另外,表面存在铝的两种价态的特征峰(见图4),即Al 2p包含74.6eV和71.5eV两个谱峰,这是Al³⁺和单质Al特征峰,但峰强

度比较弱,含量较低。可以推知,TC4合金在空气中表面可快速形成一层很薄的氧化膜,主要由TiO₂,Ti₂O₃和TiO组成,并且Al元素也参与了钝化膜的形成,钝化膜中含有少量Al₂O₃。

TC4在DT-3推进剂中极化电位为1V,极化时间为1h,形成的表面氧化膜XPS分析结果列于图6~图8。Ar⁺溅射XPS分析结果见图6,氧化膜中主要包括Ti,Al和O三种元素,图谱显示从第三层开始Ti 2p_{3/2}均只有453.9eV的Ti单质特征峰,即达到合金基体。图7表明,第一层Ti 2p_{3/2}仅包含结合能为458.7eV的谱峰,这是TiO₂的特征峰,而Al 2p仅包含74.6eV谱峰,这是Al₂O₃特征峰;图8表明,第二层Ti 2p_{3/2}包含453.9eV和455.5eV两种谱峰,这是单质Ti和TiO特征峰,无Al₂O₃的特征峰。由此可知,在DT-3中阳极极化1V的氧化性条件下,表面的氧化膜主要由外层TiO₂+Al₂O₃、内层TiO组成。结果说明了,氧化膜厚度比空气中的增大,同时,空气中形成的氧化膜中靠外层的Al单质已经被氧化成Al₂O₃,氧化反应逐渐向基体扩展,靠近基体处的Ti被氧化成二价Ti氧化物。

TC4在DT-3推进剂中极化电位为2V,极化时间为1h,形成的表面氧化膜XPS分析结果列于图9~图12。Ar⁺溅射XPS分析结果见图9,氧化膜中主要包括Ti,Al和O三种元素,氧化膜主要由溅射前五层组成。对于钛元素,溅射前两层Ti 2p_{3/2}仅包含结合能为

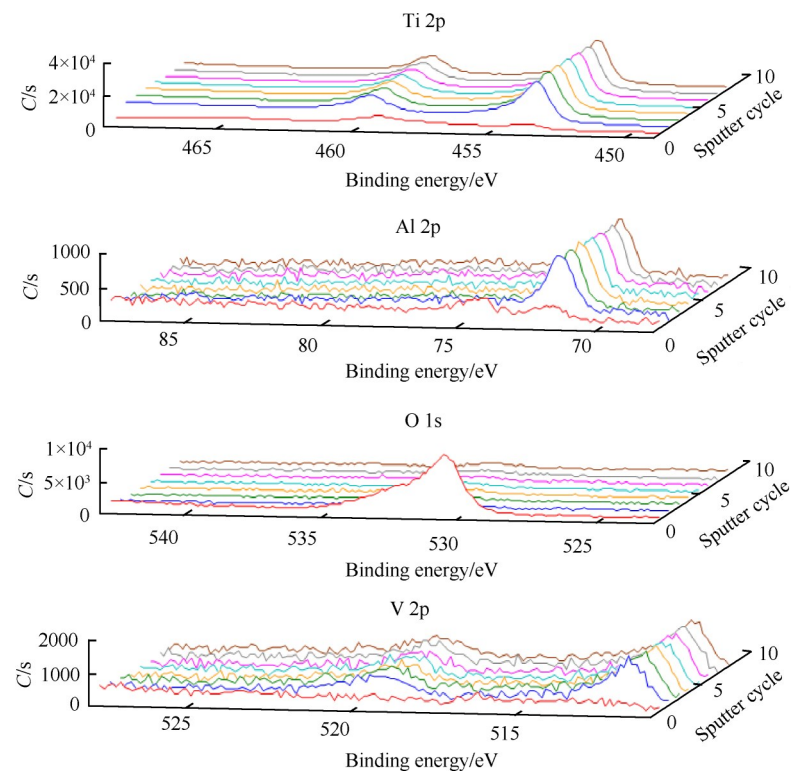


Fig. 4 XPS spectrum of Ar⁺ sputtering TC4 specimen with surface oxidation for 15min in air after mechanically polishing

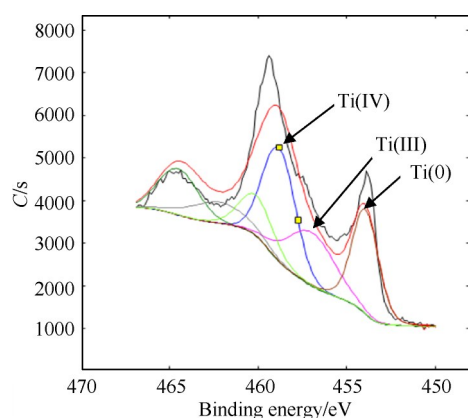


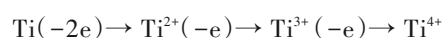
Fig. 5 XPS spectrum of Ti 2p of the sputtered first layer in Fig. 4

458.7eV 的谱峰,这是 TiO_2 薄膜,第三至第五层,是 Ti 的多种价态组合氧化层,经精细谱分峰拟合分析可知,第三和第四层均包含 Ti $2p_{3/2}$ 的 455.5eV, 457.3eV 和 458.7eV 的谱峰,即第三和第四层由 TiO , Ti_2O_3 和 TiO_2 组成,到达第五层时,只有二价的 Ti,并且出现了单质钛,说明已经接近基体;而对于 Al 元素,溅射第一层无特征峰,第二和第三层存在 Al 2p 的 74.6eV 谱峰,即存在 Al_2O_3 ,第四层以后,只有 Al 单质的谱峰。由此可知,在 2V 极化电位下,TC4 的钝化膜不断增厚,氧化不断向基体内部扩展,从外向内形成不同 Ti 价态的梯度变化结构特征,中间形成了 Al_2O_3 阻挡层,

构成了外层为 TiO_2 薄膜、 Al_2O_3 中间阻挡层、内层为 $\text{TiO}+\text{Ti}_2\text{O}_3$ 的三层结构特征的钝化膜。

因此,随着电极电位的正移,在 DT-3 中 TC4 钝化膜通过钛的氧化反应不断生长。XPS 定量结果表明(见表 2),氧化膜中的 Ti 元素由外层至基体, Ti 的价态逐渐降低,且越靠近外层,高价态 Ti 的含量越高,越靠近基体,低价态 Ti 的含量越高;此外,高电位钝化区形成的 Al_2O_3 位于钝化膜中间层,但是含量比例不超过 5%。

综上可知,TC4 在液体推进剂 DT-3 中发生电化学腐蚀的阳极反应过程主要是 Ti 的氧化反应,即



Ti 的阳极反应过程也是钝化膜形成的过程,同时,铝元素也参与了钝化膜的形成,在钝化膜内层形成少量的 Al_2O_3 ,构成了阻挡穿透钝化膜腐蚀阻挡层,钝化膜外层的 Al 可能发生了腐蚀溶解;但是,TC4 合金元素 V 不参与钝化膜形成,可能 V 元素优先发生了腐蚀溶解。

3.4 分析讨论

试验结果表明,钛合金 TC4 在空气中表面能迅速生成一层很薄的钝化膜,主要由 TiO , Ti_2O_3 和 TiO_2 组成,这是因为氧能显著降低钛的原子结合能,其与钛原子的亲和力较大^[11],易与钛反应形成结合力很强的氧化膜。同时,钛的钝化膜又具有非常好的自愈

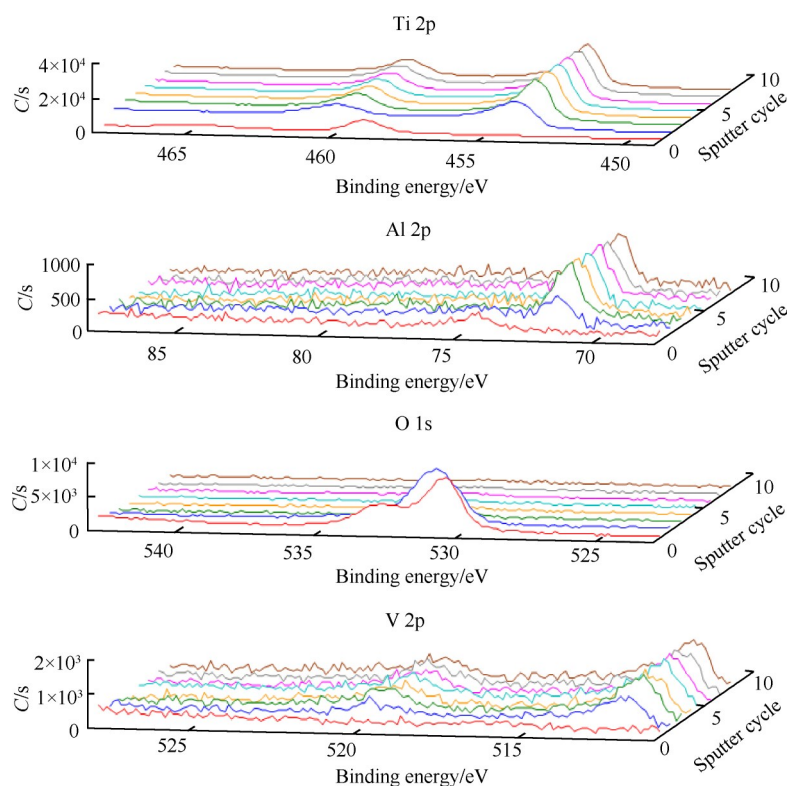


Fig. 6 XPS spectrum of Ar^+ sputtering TC4 specimen after anodic polarization to 1V for 1h in DT-3

性,当其钝化膜遭到破坏时,能够迅速修复,弥合形成新的保护膜^[12]。因此,钛合金具有良好耐蚀性。

在DT-3推进剂中,随着氧化电位升高(氧化性增强),表面氧化膜中的低价Ti氧化物逐渐被氧化成高价Ti氧化物,并且氧化过程不断向基体扩展,最终形成外层TiO₂薄膜、Al₂O₃中间阻挡层、内层为TiO+Ti₂O₃的三层结构特征的钝化膜,其中合金元素Al参与钝化膜的形成,对于增强钝化膜的抗局部腐蚀性能是有益的。众所周知,钛的氧化物中只有TiO₂才能形成致密的钝化膜,表面生成致密的TiO₂钝化膜是钛

合金耐蚀的关键。由此可知,随着氧化性增强,TC4表面氧化膜结构逐渐变得更加完善,耐蚀性增强。但是,在高电位下,即当电位超过2.95V时,TC4的钝化膜在肼和硝酸肼的协同作用下发生破裂,腐蚀速率显著上升。一方面,可能是由于在高电位下,钛合金表面逐渐形成TiO(NO₃)₂或Ti(NO₃)₄的物质,而这些物质极易溶解,使得腐蚀快速向金属内部扩展,形成大量的点蚀坑;另一方面,由于大量的硝酸肼存在使钛合金形成的膜变脆,因此降低了耐蚀性。交流阻抗谱的测试结果也说明随着极化电位升高,钝化

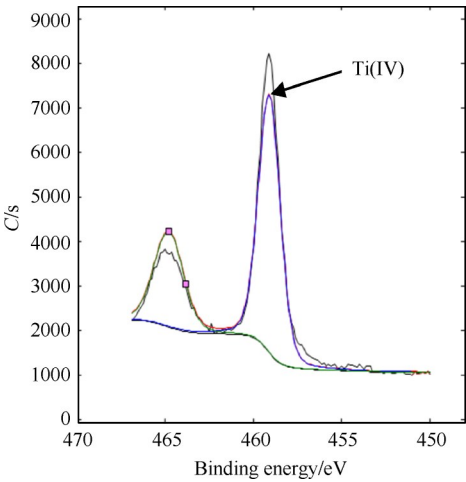


Fig. 7 XPS spectrum of Ti 2p of the sputtered first layer in Fig. 6

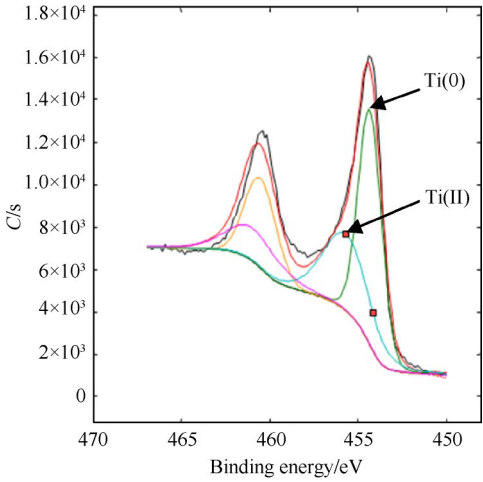


Fig. 8 XPS spectrum of Ti 2p of the sputtered second layer in Fig. 6

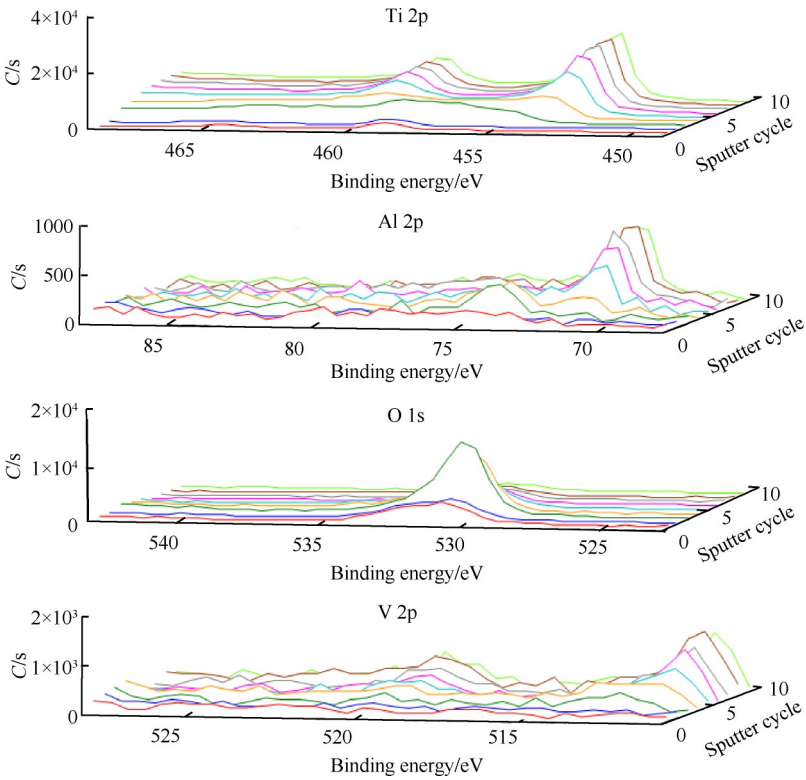


Fig. 9 XPS spectrum of Ar⁺ sputtering TC4 specimen after anodic polarization to 2V for 1h in DT-3

膜的电化学反应速率明显增大,一旦出现破坏钝化膜的反应,氧化反应将快速向基体内部扩展。文献[13]证实了在液体推进剂四氧化二氮中钛合金表面易形成一种 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 腐蚀产物。

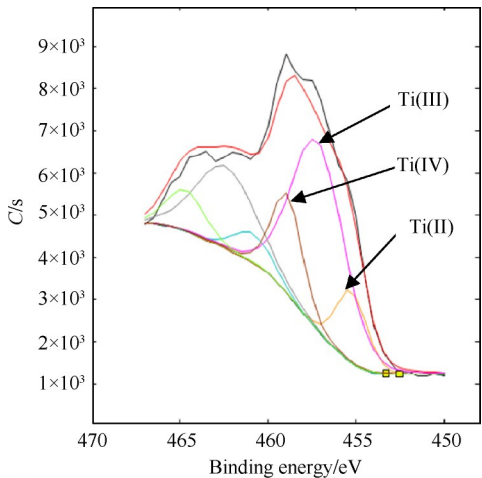


Fig. 10 XPS spectrum of Ti 2p of the sputtered third layer in Fig. 9

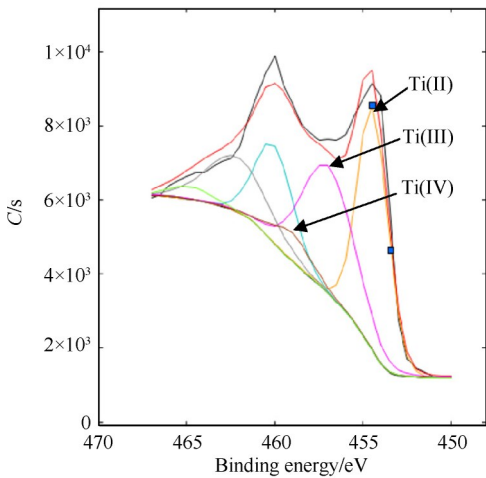


Fig. 11 XPS spectrum of Ti 2p of the sputtered fourth layer in Fig. 9

根据 XPS 分析结果可知,TC4 在 DT-3 中腐蚀的阳极反应过程为 Ti 的氧化反应,最终形成 TiO_2 。

而腐蚀的阴极反应过程为:首先,DT-3 中的肼和硝酸肼发生水解和电离,即 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$; $\text{N}_2\text{H}_4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{NO}_3^-$ 。然后,形成的 N_2H_5^+ (类似于 H_3O^+) 产生电化学还原反应^[14] 为 $3\text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{N}_2\text{H}_4$ 或 $2\text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_4$ 。

阴极还原反应产物与接触的金属材料有很大的关系,如果接触到 Pt 金属,将显著依赖于析氢反应,而接触其它金属往往是包含两种还原反应^[14]。

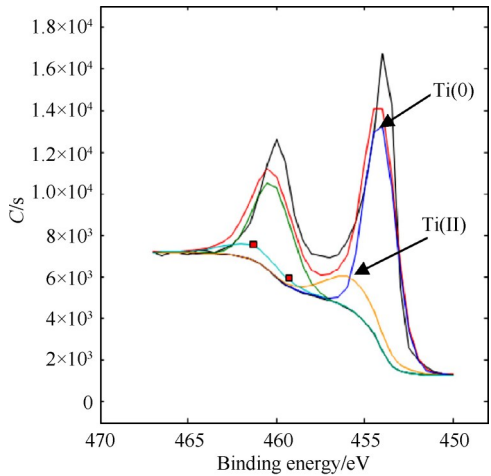


Fig. 12 XPS spectrum of Ti 2p of the sputtered fifth layer in Fig. 9

根据法拉第定律,金属腐蚀的质量与电化学反应电量存在如下关系,即

$$\Delta m = \frac{M}{nF} Q \quad (1)$$

将 $Q = I\Delta t$, $i^0 = I/S$ 代入式(1),并整理得

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = 3600 \cdot \frac{M}{nF} \cdot i^0 \cdot S \quad (2)$$

参考航天标准 Q/Tm 53.1-2011^[15]可知,金属年腐

Table 2 Composition of titanium with different oxidation states in surface oxide film of TC4 under different oxidation conditions

Oxidation conditions	Sputtering depth	Atomic percentage/%			
		Ti(0)	Ti(II)	Ti(III)	Ti(IV)
Air oxidation	The first layer	22.80	0	28.13	50.93
1V	The first layer	0	0	0	100
	The second layer	41.5	58.5	0	0
2V	The first layer	0	0	0	100
	The second layer	0	0	0	100
	The third layer	0	14.08	65.26	20.66
	The fourth layer	0	47.79	44.54	7.67
	The fifth layer	79.71	20.29	0	0

蚀速率计算公式为

$$v = \frac{8.76 \times 10^4 \cdot \Delta m}{\rho S \cdot \Delta t} \quad (3)$$

将式(2)代入式(3),并整理得

$$v = 3.15 \times 10^8 \cdot \frac{M \cdot i^0}{n F \rho} \quad (4)$$

式中 v 为年腐蚀速率, mm/a; i^0 为交换电流密度, 即自腐蚀电流密度, A/cm²; M 为金属摩尔质量, g/mol; n 为反应电子数, 本试验 TC4 的电化学腐蚀过程中 $n=4$; F 为法拉第常数, 克摩尔当量(96488C/mol); ρ 为金属密度, g/cm³; Δm 为金属腐蚀质量, g; S 为暴露面积, cm²; Δt 为腐蚀时间, h; Q 为电化学反应电量, C。

将有关参数代入式(4), 可得 TC4 在 DT-3 中年腐蚀速率约为 0.8 μm/a, 材料与推进剂一级相容。因此, TC4 在 DT-3 推进剂中可长期使用。

4 结 论

本文通过研究, 得到如下结论:

(1) TC4 合金在空气中表面很快形成一层很薄的氧化膜, 主要由 TiO₂, Ti₂O₃ 和 TiO 组成, 并且含有少量 Al₂O₃。TC4 在单推-3 中随着氧化电位的升高, 最终形成外层 TiO₂ 薄膜、中间 Al₂O₃ 阻挡层、内层为 TiO+Ti₂O₃ 的三层结构特征的钝化膜。

(2) TC4 的自腐蚀电位为 -0.32V, 腐蚀电流密度为 95 nA/cm², 点蚀电位为 2.95V, 具有两段不同的钝化电位区间, 在单推-3 中具有良好的抗均匀腐蚀和点蚀性能; TC4 在单推-3 中发生点蚀与胂和硝酸胂的协同作用有关。

(3) TC4 在单推-3 中年腐蚀速率约为 0.8 μm/a, 腐蚀速率极低, TC4 在液体推进剂单推-3 中可长期使用。

致 谢: 感谢刘墅研究员在单推-3 推进剂对金属材料腐蚀特性分析讨论过程中进行了指导及 PHI-China 高德英特(北京)科技有限公司鲁德凤工程师在 XPS 元素拟合分析过程中给予了细心指导。

参考文献

[1] 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.

[2] 赵树萍, 吕双坤. 钛合金在航空航天领域中的应用[J]. 钛工业进展, 2002(6): 18-21.

[3] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 1-14.

[4] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011.

[5] Toth L R, Cannon W A, Coulbert C D, et al. Propellant/Material Compatibility Program and Results [R]. JPL Technical Memorandum 33-779, 1976.

[6] Brown C T. Determination of Long-Term Compatibility of Hydrazine with Selected Materials of Construction [R]. AFRPL-TR-1976.

[7] Brown C T. Electrochemical Test Method for Evaluating Long-Term Propellant Material Compatibility [R]. AFR-PL-TR-1978.

[8] 余 强, 司云森, 曾初升. 交流阻抗技术及其在腐蚀科学中的应用[J]. 化学工程师, 2005(9): 35-37.

[9] Martini E M A, Muller I L. Characterization of the Film Formed on Iron in Borate Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2000, 42(3): 443-454.

[10] Wang Z B, Hu H X, Zheng Y G. Synergistic Effects of Fluoride and Chloride on General Corrosion Behavior of AISI 316 Stainless Steel and Pure Titanium in H₂SO₄ Solutions [J]. Corrosion Science, 2018, 130: 203-217.

[11] 刘贵立. 钛的腐蚀与钝化机理电子理论研究[J]. 物理学报, 2008, 57(7): 4441-4445.

[12] 余存焯. 耐蚀钛合金的发展[J]. 钛工业进展, 2003, 20(1): 12-19.

[13] Michael R A Dove, Norman Logan, Simon A Wood. Corrosion of Ti-6Al-4V Alloy and 304L Stainless Steel in Liquid Nitrogen Oxides [J]. Journal of Propulsion and Power, 1996, 12(1): 48-52.

[14] Brown C T. Determination of Long-Term Compatibility of Hydrazine with Selected Materials of Construction [R]. AFRPL-TR-76-21, 1976.

[15] Q/Tm 53.1-2011, 金属材料与常规液体推进剂相容性试验方法[S].

(编辑: 刘 萝 威)