doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20220409002

工业纯钛 TA2 在液体推进剂单推-3 中的耐蚀机理

唐占梅 郭 伟 蒋榕培 方 涛

(北京航天试验技术研究所航天液体推进剂研究中心 北京 100074)

摘要: 发动机贮箱长寿命服役是航天技术发展的必然要求,工业纯钛 TA2 是火箭发动机重要结构材料之一,然而该材料与液体推进剂的长期相容性机理仍缺乏深入的研究,难以满足推进剂贮箱长寿命评估的需要。针对典型液体推进剂单推-3(DT-3), 采用电化学方法研究工业纯钛 TA2 在液体推进剂 DT-3 中的电化学腐蚀行为,应用扫描电镜(SEM)、光电子能谱(XPS)分析 TA2 表面钝化膜的结构特征。动电位极化曲线测试表明,TA2 在 DT-3 中自腐蚀电流密度为 58 nA/cm²,腐蚀速率约为 0.5 µm/a,点蚀电位为 2.15 V,耐点蚀能力强;具有两段钝化电位区,在点蚀电位下,肼和硝酸肼对 TA2 钝化膜的破裂溶解过 程具有协同效应。交流阻抗谱测试表明,TA2 表面钝化膜具有很高的反应阻抗,抗均匀腐蚀性能良好,且随着阳极电位的升高,表面钝化反应机理一致。氧化膜 XPS 分析表明,较高钝化电位下形成的钝化膜更完善,形成的是外层为 TiO₂,内层为 Ti₂O₃、TiO 的双层结构特征的钝化膜。获得的 TA2 在 DT-3 中的电化学腐蚀机理对贮箱寿命评估具有重要指导作用。 关键词:液体推进剂;TA2;电化学腐蚀;极化;光电子能谱(XPS);钝化膜

Corrosion-resistance Mechanism of Commercially Pure Titanium TA2 in Liquid Propellant DT-3

TANG Zhanmei GUO Wei JIANG Rongpei FANG Tao

(Aerospace Liquid Propellant Research Center, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: Long service life of engine tanks is necessary for development of aerospace technology. Commercially pure titanium TA2 is an important structural material for rocket engines. However, there has been insufficient research on the mechanism of long-term compatibility of TA2 with liquid propellants, making it impossible to assess the service life of propellant tanks or similar structure materials. The electrochemical corrosion behavior of commercially pure titanium TA2 with typical liquid propellant DT-3 was studied through potentiodynamic polarization tests and the electrochemical impedance spectrum(EIS). The structure of the passive film on the surface of TA2 was characterized by scanning electron microscopy(SEM) and x-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The results of potentiodynamic polarization tests showed that the corrosion current density of TA2 in DT-3 was approximately 58 nA/cm², which was converted to a corrosion rate of approximately 0.5 µm / a. There were two-stage potentials for passivation in the anodic area before the pitting potential of 2.15 V. The surface morphology of the sample after polarization curve testing was observed using SEM. When the principal components of hydrazine and hydrazine nitrate existed alone, the passive film did not rupture even if the electrode potential reached 4 V. However, considerable pitting corrosion occurred when they coexisted above 2.15 V. The SEM graphs showed that small pits rapidly developed and connected to form large circular pits. The EIS results showed that the passive film of TA2 had high electrochemical reaction impedance. With an increase in anode potential from -0.35 V to 2 V, the Nyquist diagram had only one capacitance arc, indicating that the corrosion process had only one dominant electrochemical reaction. The components and structure of TA2 oxide film in different oxidation conditions were characterized using the XPS Ar⁺ sputtering depth analysis method. The results showed that the thickness and structure of the oxide film were different from those of the lower potential in the two-stage potentials. The following conclusions can be drawn from this experimental study: (1) TA2 has a low self-corrosion current density,

²⁰²²⁰⁴⁰⁹⁰⁰² 收到初稿, 20230530 收到修改稿

high electrochemical reaction impedance, and low annual corrosion rate in DT-3. It has good resistance to uniform corrosion in DT-3. (2) TA2 has a high pitting potential and a large difference between pitting potential and self-corrosion potential in DT-3, resulting in strong pitting resistance. When the electrode potential reaches the pitting potential, hydrazine and hydrazine nitrate have a synergistic effect on the dissolution process, causing the passive film to rupture, leading to local corrosion. Thus, with use of TA2 in liquid propellant DT-3, an excessive local potential difference must be prevented. (3) As the electrode potential increases, the passivation film thickens; however, the passivation mechanism of TA2 in DT-3 does not noticeably change. In the corrosion process, the valence state of titanium is oxidized from zero to two, three, and ultimately four. The electrode potential affects the structure of the passive film. The XPS analysis of the oxide film showed that a passive film formed under higher passivation potential became more perfect; the passive film eventually became a double-layer structure characterized by an outer layer of TiO₂ and an inner layer of Ti₂O₃ and TiO. The evolution of the passivation film structure of TA2 in liquid propellant DT-3 plays a crucial role in the surface treatment of titanium alloys.

Keywords: liquid propellant; TA2; electrochemical corrosion; polarization; photoelectron spectroscopy(XPS); passive film

0 前言

单推-3 (DT-3) 主要由肼、硝酸肼和水等组成, 是我国 20 世纪 80 年代自行研制的肼类单组元液体 推进剂^[1]。DT-3因具有相对冰点低、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 器的动力系统得到了广泛应用。由于 DT-3 的主成分 肼和硝酸肼在水中发生强烈的电离,易形成具有强 烈腐蚀性的电解质,与无水肼相比,它对金属的腐 蚀明显大得多。工业纯钛 TA2 具有良好的抗腐蚀能 力和优良的力学性能,是发动机贮箱重要结构材料 之一^[2]。但是,TA2 在特定环境条件下也会产生一 些典型的腐蚀现象。TA2 在盐卤^[3]、高温低氧水^[4] 等环境条件中存在缝隙腐蚀行为,在浓盐酸、浓硫 酸等还原性酸中会产生严重的腐蚀[5-6];在海水中, TA2 焊缝的腐蚀电流明显高于基体,显示出较差的 耐蚀性能^[7],与其他合金接触时会产生严重的电偶 腐蚀^[8-9]:TA2 在深海水环境中有一定的应力腐蚀敏 感性, 表现为随着硫化物浓度增加, 应力腐蚀敏感 性增大^[10]。DT-3 中既有还原性强的肼,又有氧化性 的硝酸根离子,对钛合金可能具有特殊的腐蚀性。 孙彦平等[11]研究发现,大量的硝酸肼的存在会使钛 合金的钝化膜变得薄而脆,从而降低了耐蚀性,并 且钛合金在混肼-50中具有应力腐蚀敏感性,钛合金 腐蚀溶解的V与肼类推进剂中的杂质苯胺易形成络 合物,对肼的分解具有明显催化作用。

美国 NASA 在 20 世纪六七十年代,对钛合金 与肼类推进剂相容性开展了大量的试验研究^[12-13],结果发现,肼类推进剂与金属材料不相容主要存在 以下两个问题:①材料对推进剂的催化分解作用,比如不锈钢中的 Fe 或 Cr、钛合金 TC4 中的 V 对肼 的分解均可能具有催化作用;②推进剂对材料的腐

蚀影响,比如肼-硝酸肼-水(wt.1%)混合推进剂对 钛合金具有一定的腐蚀影响,不过腐蚀速率很低^[14]。 BROWN等^[13]研究发现,肼与金属不相容反应主要属 于电化学反应过程。我国研制的 DT-3 水含量较高, 对金属的电化学腐蚀更有利,其腐蚀性更强。然而, 国内关于钛合金在肼类推进剂中的耐蚀行为及钝化 机理的研究鲜见报道。

前期,本课题组已开展了钛合金 TC4 与 DT-3 的电化学腐蚀行为研究工作^[15],获得了较多有用 的信息。本文主要针对发动机贮箱结构材料 TA2 开展相关研究,掌握其电化学腐蚀行为规律,为 TA2 在 DT-3 推进系统的长期应用及寿命评估提 供依据。

1 材料与方法

1.1 试样及介质

试验材料为工业纯钛 TA2,符合国标 GB/T 3621—2007,主要元素含量(wt.%):0.06 Fe、 C<0.01、N<0.001,Ti余量。采用线切割将材料加 工成 *ϕ*14.8×4 mm 圆片试样。试验介质为液体推进 剂 DT-3,符合国军标 GJB9090—2017。

1.2 试验方法

电化学测试采用三电极体系:工作电极为工业 纯钛 TA2, Pt 片为辅助电极, Pt 丝为参比电极^[16]。 工作电极暴露面积为 0.5 cm²,试样其余面积密封, 工作电极测试面通过水砂纸 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 10 min,用异丙醇润湿的脱脂棉擦拭工 作表面,冷风吹干,装入专用工作电极装置;辅助 电极面积为 1 cm²;参比电极 Pt 丝直径为 1 mm;测 试设备为德国进口 Zahner 电化学工作站,型号为 Zennium E。 (1) 动电位极化曲线法

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

(2) 交流阻抗谱 (EIS)

在目标电位下恒电位极化 1 h,研究不同氧化条件下 TA2 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 10 mV,频率范围为 0.01 Hz~1 MHz,研究该电位下电化学反应特征。

(3) 表面钝化膜结构成分分析

材料表征选择光电子能谱仪(XPS)和扫描电 子显微镜(SEM)分析。XPS采用日本进口的 PHI5000型光电子能谱仪,通过Ar⁺溅射深度刻蚀, 分析氧化膜结构特征。光电子激发采用 Al Kα,溅 射电压 2 kV,每溅射 3 min 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 284.8 eV 进行荷电校正。SEM 采用日本进口 的 FEI Quantu 450 电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 电化学极化曲线

TA2 在 DT-3 中的动电位极化曲线表明 (图 1), TA2 的自腐蚀电位为-0.35 V,通过 Tafel 外推得到 自腐蚀电流密度为 58 nA/cm²,点蚀电位为 2.15 V。 阳极极化曲线段存在两段钝化电位区:钝化 I 区, -0.08~1.15 V;钝化 II 区,1.60~2.15 V,维钝电流 密度分别为 6.7 μA/cm²、90.0 μA/cm²。由此可知, TA2 在 DT-3 中的腐蚀电流密度极低,点蚀电位很 正,耐点蚀能力强,并且存在两种特征的钝化膜结 构。在较高钝化电位下,钝化膜的溶解速率比较低 钝化电位下的高 15 倍左右。下一步应用相应电位下 的 EIS 和 XPS 分析测试,研究钝化膜形成机制及演 化规律。

此外,测试了推进剂中两种主要组分硝酸肼和 肼对极化行为的影响,即采用 DT-3 中去掉硝酸肼的 肼水介质 a 和去掉肼的硝酸肼水介质 b,极化曲线 表明(图1),TA2 在 DT-3、介质 a 和介质 b 的自腐 蚀电位和自腐蚀电流密度相当,但是,在介质 a 和 介质 b 中,即使电极电位达到 4 V,TA2 钝化膜也 不发生破裂,而在 DT-3 中,当电极电位超过 2.15 V 时,电流密度急剧增大,钝化膜破裂。表面膜 SEM 图证实(图 2),只有 DT-3 中 TA2 钝化膜产生了呈 规则圆形的明显的局部腐蚀(图 2c),与传统的点 蚀形貌明显不同,此处腐蚀坑尺寸大、数量少,经 放大观察(图 2d),圆形腐蚀区域边缘由大量的小 圆弧构成,说明了这种大的圆形腐蚀区域是由小的 点蚀坑迅速发展联结而成。由此可以推知,肼和硝 酸肼对 TA2 钝化膜的破裂溶解存在协同效应:二者 单独存在时,钝化膜不破裂,而二者共存时,在电 位高于 2.15 V 时,钝化膜破裂产生严重局部腐蚀。 这种现象与 DT-3 的溶液特性相关。DT-3 中含有反 应活性很高的物质 N₂H₄, 肼极易发生水解:N₂H₄ +H₂O ⇔ N₂H₅⁺+OH⁻,而硝酸肼易发生电离: N₂H₄HNO₃ ⇔ N₂H₅⁺+NO₃⁻,从而,推进剂中含 有丰富的 N₂H₅⁺,它类似于 H₃O⁺,在电极过程中产 生阴极反应:

 $3N_2H_5^++2e \rightarrow H_2+2N_2H_4$

或

 $2N_2H_5^+ + 2e \rightarrow 2NH_3 + N_2H_4$





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, 而接触其他金属往往是包含两种还原反应^[13]。而电 极过程阳极反应主要是 Ti 的氧化反应, 钛和氧的亲 和势很高,极易与氧结合形成钛的氧化物^[17]。钛与 氧结合成氧化物呈现多种价态形式,其中,TiO₂是 最致密且能紧密贴合在钛合金表面的稳定钝化膜。 因此,在碱性推进剂中 TA2 的钝化膜的形成可能由 以下反应完成: Ti-4 e+4OH⁻→TiO₂+2H₂O。

随着电极电位升高,Ti氧化反应速率不断加快, 当电极电位高于 2.15 V时,由于电迁移作用,NO₃⁻ 聚集在阳极表面,并在很大程度上阻碍了 OH⁻向表 面迁移。此时,Ti⁴⁺+4NO₃⁻→Ti(NO₃)₄的反应逐渐 成为主导反应,形成的 Ti(NO₃)₄疏松易溶解,失去 保护作用,从而使得 TA2 表面溶解反应不断深入基 体,发生严重点蚀。 TA2 在 DT-3 推进剂中点蚀电位与自腐蚀电位 的差值达到 2.5 V,说明耐点蚀能力极强。TA2 作为 DT-3 推进剂系统结构材料,不存在出现如此高的过 电位的情况,因此,在该体系实际工作过程中不会 产生点蚀问题。



(a) Media a



(b) Media b



(c) DT-3



(d) Local enlarged drawing of c

图 2 三种介质中极化曲线测试后表面 SEM 图

Fig. 2 SEM photos of TA2 surface after polarization curves tests in different medias

2.2 交流阻抗谱 (EIS)

TA2 在 DT-3 推进剂中-0.35 V(开路电位)、1 V (钝化 I 区电位) 和 2 V (钝化 II 区电位) 等 3 个电 极电位下的 EIS 测试结果如图 3 所示,采用 *R*_s(*R*_rC) 等效电路(其中, *R*_s为溶液电阻, *R*_r为电化学反应 电阻, *C*为电极表面双电层电容)进行拟合计算, 得到的电化学反应特征参数值列于表 1。由表中数 据可以看出,在自腐蚀电位处,TA2在DT-3中的 *R*_r值极高,达1 MΩ;当极化到钝化 I 区电位1 V 时,*R*_r值降低到 0.095 MΩ,下降了约一个数量级; 当极化到钝化 II 区电位 2 V 时,*R*_r值继续下降到 0.029 MΩ。在电极电位正移的过程中,EIS 的 Nyquist 图均只包含一个容抗弧,说明 TA2表面电化学反应 机理未发生明显变化。但是,在高电极电位下,钝 化膜的反应阻抗更小,在DT-3中,可能形成Ti(NO₃)4 的反应逐渐增强,形成非致密产物,导致钝化膜发 生溶解,从而失去保护作用。



图 3 TA2 在 DT-3 中不同电极电位下 Nyquist 图 Fig. 3 Nyquist diagram of TA2 in DT-3 at different electrode potentials

钛的耐蚀性好坏由其表面保护性的钝化膜决定,而表面钝化膜结构的稳定性可以通过等效电路中的 *R*_r来评估,*R*_r值越大,钛的耐蚀性就越好^[18]。 TA2 在 DT-3 中自腐蚀状态下钝化膜的阻抗 *R*_r值高,说明 TA2 的钝化膜在 DT-3 发生腐蚀溶解的阻力大、速率低,耐蚀性良好。

表 1 TA2 在 DT-3 中不同电极电位下 EIS 拟合计算结果

Table 1 EIS Fitting results of TA2 in DT-3 at different electrode potentials

Electrode potential / V	Solution resistance / Ω	Electrochemical reaction resistance / MΩ	Capacitance / µF	Error / %
-0.35	6.73	1.02	41.6	1.43
1	6.75	0.095	8.6	3.96
2	6.79	0.029	4.76	8.37

2.3 表面 XPS 分析

TA2 在液体推进剂 DT-3 中极化电位 1 V 和 2 V 条件下氧化 1 h,然后进行氧化膜 XPS 分析,并与 空气中氧化膜进行比较,分析其钝化机理。

TA2 空白试样即表面经水砂纸抛光后在空气中 静置 15 min 后开始电化学试验,因此, TA2 在 DT-3 推进剂中初期的钝化膜结构与空气中的是一致的, 其表面 XPS 分析结果列于图 4、5。谱峰分析拟合时, 首先以污染物碳结合能的标准值 284.8 eV 进行荷电 校正。Ar⁺溅射 XPS 分析结果表明(图 4,左侧纵 坐标是光电子数,右侧纵坐标是离子溅射层数,本 试验中每个样品均溅射 8 层),氧化膜中主要包括 Ti 和 O 两种元素,并且主要集中在第一层。从第二 层开始,只有 Ti 2p3/2的 453.9 eV 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 TA2 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可知 (见图 5), Ti 2p3/2包含 453.9、455.5、457.3 和 458.7 eV 等 4 个谱峰, 它们分别是单质 Ti (0)、二价 Ti (II)、 三价 Ti (III) 和四价 Ti (IV) 的特征峰。可以推知, TA2 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。



图 4 TA2 抛光后空气氧化 15min 后表面 Ar+溅射 XPS 谱图 Fig. 4 XPS spectrum of Ar⁺ sputtering TA2 after air oxidation for 15 min after polishing





TA2 在 DT-3 推进剂中电极电位 1 V 下极化 1 h 后,形成的表面氧化膜 XPS 分析结果列于图 6~8。 Ar⁺溅射 XPS 分析结果表明(图 6),氧化膜中主要 包括 Ti 和 O 两种元素,图谱显示从第三层开始, Ti $2p_{3/2}$ 均只有 453.9 eV 的 Ti 单质特征峰,即达到 合金基体,说明溅射的前两层为 TA2 氧化膜。图 7 显示,第一层 Ti 精细谱中 Ti $2p_{3/2}$ 包含结合能为 457.3 eV 和 458.7 eV 的谱峰,即第一层由 Ti₂O₃和 TiO₂组成;图 8 显示,第二层 Ti 精细谱中 Ti $2p_{3/2}$ 包 含 453.9 eV、455.5 eV 和 457.3 eV 的谱峰,即第二



层由 Ti 单质、TiO 和 Ti₂O₃ 组成。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 TiO₂、Ti₂O₃ 和 TiO 组成,并且氧化膜比空气 中的变厚,其外层 Ti 的价态较内层高。

TA2在DT-3推进剂中电极电位2V下极化1h 后,形成的表面氧化膜XPS分析结果列于图9~12。 Ar⁺溅射XPS分析结果表明(图9),氧化膜中主要包括Ti和O两种元素,图谱显示从第4层开始即完全达到合金基体。图10显示,第一层Ti精细谱中Ti2p₃/2仅包含结合能为458.7 eV的谱峰,即第一层为TiO₂薄膜;图11显示,第二层Ti精细谱中Ti2p_{3/2}包含结合能为455.5、457.3和458.7 eV的峰,即第二层主要由TiO、Ti₂O₃和TiO₂组成;图12显示,第3层 Ti精细谱中Ti2p_{3/2}包含结合能为453.9 eV和455.5 eV的谱峰,说明了第3层主要由单质Ti和TiO组成,接近基体。由此可知,在该极化电位条件下,内部基体的Ti不断从低价Ti氧化成高价Ti,氧化膜厚度进一步增厚,最终形成外层为TiO₂薄膜、内层为TiO+Ti₂O₃氧化物双层结构钝化膜。



the first sputtering layer of Fig. 9



the third sputtering layer of Fig. 9

氧化膜中不同价态的 Ti 含量随深度的变化见 表 2,随着氧化电位升高,TA2 氧化膜厚度增加, 氧化反应逐渐向基体内部扩展,且 Ti 的价态由表层 向内层逐渐降低,最外层最终转化成 TiO₂氧化膜, 内层形成低价 Ti 氧化物,构成双层结构特征的钝化 膜。由此可知,TA2 在空气中形成的钝化膜较薄且 并不完善,在 DT-3 中随着极化电位增高,钝化膜逐 渐增厚并完善致密。

表 2 TA2 在不同氧化条件下表面氧化膜中 不同价态 Ti 元素组成

Table 2Composition of titanium element with different
oxidation states in surface oxide film of

TA2 under different oxidation conditions

Oxidation	Sputter cycle	Atomic concentration / %			
condition		Ti(0)	Ti(II)	Ti(III)	Ti(IV)
Air oxidation for 15 min	1st	19.41	19.53	26	35.06
Polarization	1st	0	0	25.75	74.25
in DT-3	2nd	67.11	18.45	14.44	0
Polarization	1st	0	0	0	100
to 2 V for 1 h	2nd	0	40.95	35.36	23.67
in D1-3	3rd	63.65	36.35	0	0

因此, TA2 在液体推进剂 DT-3 中发生电化学 腐蚀的阳极反应过程应为:

 $Ti-2 e \rightarrow Ti^{2+}-e \rightarrow Ti^{3+}-e \rightarrow Ti^{4+}$

TiO₂ 膜非常致密地紧密结合在 TA2 表面, TA2 的腐蚀过程首先发生的是 Ti⁴⁺的腐蚀溶解,即 TA2 在液体推进剂 DT-3 中的电化学腐蚀过程中反应电 子数 n=4。根据电化学腐蚀反应机理及法拉第定律, 可建立 TA2 年腐蚀速率 v 与电化学反应参数的关系 式^[15]:

$$v = \frac{Mi^0}{nF\rho} \times 3.15 \times 10^5$$

式中 v——年腐蚀速率, mm/a;

 i^0 ——交换电流密度,即自腐蚀电流密度, mA/cm²;

M——金属摩尔质量,g/mol;

n——反应电子数;

F──法拉第常数,克摩尔当量(96 488 C / mol);

 ρ ——金属密度, g/cm³;

将有关参数代入以上公式,可得钛合金 TA2 在 DT-3 中年腐蚀速率约为 0.5 μm/a,腐蚀速率极低, 推进剂与材料相容性良好,该结果为 TA2 在 DT-3 推进系统的长期应用提供有力参考。

3 结论

(1) TA2 在 DT-3 中自腐蚀电流密度低,电化 学反应阻抗高,年腐蚀速率小,耐均匀腐蚀性能良 好,主要与形成 TiO₂ 致密钝化膜有关。

(2) TA2 在 DT-3 中具有较强的耐点蚀能力, 但当电极电位达到点蚀电位时, TA2 的表面钝化膜 破裂而发生严重局部腐蚀, 肼和硝酸肼协同作用破 坏钝化膜完整性。因此, 在液体推进剂 DT-3 中 TA2 服役过程中, 应防止局部电位差过高的现象发生。

(3) TA2 在 DT-3 中存在两段钝化电位区间, XPS 分析揭示了在较高钝化电位区间可形成更加 完善的双层结构特征的钝化膜,对金属的保护能 力更强。TA2 在液体推进剂中钝化膜结构的演变, 对于钛合金的表面钝化处理及应用具有重要参考 价值。

参考文献

 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京:中国宇航出版社, 2011.
 LI Yayu. Liquid propellants[M]. Beijing: China Astronautic Publing House, 2011. (in Chinese) [2] 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.

LIU Quanming, ZHANG Zhaohui, LIU Shifeng, et al. Application and development of titanium alloy in aerospace and military hardware[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 27(3): 1-14. (in Chinese)

- [3] 黄文恒, 龚敏, 邹振, 等. TA2 在卤水环境中的缝隙腐 蚀电化学行为[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(4): 303-306.
 HUANG Wenheng, GONG Min, ZOU Zhen, et al. Electrochemical crevice corrosion behavior of TA2 in bittern[J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(4): 303-306. (in Chinese)
- [4] PANG J, BLACKWOOD D J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 17-24.
- [5] 张梦蛟,欧飞洋,陈显春. 纯钛表面处理及其耐腐蚀性和润湿性研究[J]. 功能材料, 2019(10): 10081-10086. ZHANG Mengjiao, OU Feifang, CHEN Xianchun. Study on the surface treatment of pure titanium and its corrosion resistance and wettability[J]. Journal of Functional Materials, 2019(10): 10081-10086. (in Chinese)
- [6] 宣伟,张平则,黄俊. 纯钛表面渗钽改性层在硫酸中的 耐腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2010, 34(9): 50-54.
 XUAN Wei, ZHANG Pingze, HUANG Jun. Corrosion resistance of tantalum modified layer on pure titanium surface in H₂SO₄ solution[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2010, 34 (9): 50-54. (in Chinese)
- [7] 李权,李瑜煌,舒畅,等. 钛合金 TA2 焊缝耐海水腐蚀 性能的实验研究[J]. 材料导报, 2015, 29(25): 454-456.
 LI Quan, LI Yuhuang, SHU Chang, et al. Experimental research on corrosion resistance of welded line of titanium alloy TA2 in sea water[J]. Materials Review, 2015, 29(25): 454-456. (in Chinese)
- [8] 王绍明,陈立庄,赵勇. TA2 钛合金与 5083 铝合金电偶腐蚀行为和连接工艺的研究[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2012, 26(2): 133-136.
 WANG Shaoming, CHEN Lizhuang, ZHAO Yong. Study on galvanic corrosion behaviors of TA2 titanium alloy & 5083 aluminum alloys and connection technology[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2012, 26(2): 133-136. (in Chinese)
- [9] 杨小佳,刘智勇,张达威,等. 工业纯钛 TA2 在含硫化 物深海水环境中的应力腐蚀行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 18-25.

YANG Xiaojia, LIU Zhiyong, ZHANG Dawei, et al. Stress corrosion cracking behavior of industrial pure titanium TA2 in sulfide containing deep seawater environment[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 18-25. (in Chinese)

- [10] 李志强,胡靖元,邱胜闻,等.工业纯钛 TA2、镍铝青 铜BA17-7-2-2 与船用钢 921A 电偶腐蚀行为分析[J]. 材 料开发与应用,2018,33(6):46-50.
 LI Zhiqiang, HU Jingyuan, QIU Shengwen, et al. Analysis on galvanic corrosion behavior of TA2, BA17-7-2-2 and 921A[J]. Development and Application of Materials, 2018, 33(6):46-50. (in Chinese)
- [11] 孙彦平, 孟晓雄. 钛合金在肼类推进剂中的应力腐蚀[J]. 飞航导弹, 1998(1): 58-61.
 SUN Yanping, MENG Xiaoxiong. Stress corrosion of titanium alloy in hydrazine typed propellant[J]. Winged Missiles Journal,1998(1): 58-61. (in Chinese)
- [12] BROWN C T. Electrochemical test method for evaluating long-term propellant material compatibility[R]. East Hartford, Connecticut: United Technologies Research Center, AFRPL-TR-78-80, 1978.
- BROWN C T. Determination of long-term compatibility of hydrazine with selected materials of construction[R].
 East Hartford, Connecticut: United Technologies Research Center, Final Report, AFRPL-TR-76-21, 1976.
- [14] TOTH L R, CANNON W A, COULBERT C D, et al.

Propellant / material compatibility program and results[R]. Pasadena: JPL Technical Memorandum 33-779, 1976.

- [15] BLUE G D, MORAN C M. Electrochemical corrosion studies in low conductivity media[R]. Pasadena: Jet Propulsion Laboratory, Final Report, AD-A230-591, 1990.
- [16] 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 Zhanmei, GUO Wei, JIANG Rongpei, et al. Study on electrochemical corrosion mechanism of TC4 in liquid propellat DT-3[J]. Journal of Propulsion Technology, 2022, 43(12): 210827. (in Chinese)
 [17] 刘贵立. 钛的腐蚀与钝化机理电子理论研究[J]. 物理
- [17] 对员立. 钛的腐蚀与纯化机理电子理论研充[J]. 初建 学报, 2008, 57(7): 4441-4445.
 LIU Guili. Ectronic theoretical study on the corrosion and passivation mechanism of Ti metal[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(7): 4441-4445. (in Chinese)
- [18] 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.

作者简介:唐占梅,男,1982 年出生,博士,副研究员。主要研究方 向为推进剂与材料相容性。 E-mail:zhanmeitang@163.com