

引用格式:赵恒,李兰云,辛超,等.钛合金在油气开采中的应用及研究现状[J].热加工工艺,2024,53(4):1-4+15.

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20221528

http://www.rjggy.net rjggy@vip.163.com

综 述

钛合金在油气开采中的应用及研究现状

赵 恒^{1,2}, 李兰云¹, 辛 超², 赵 彬²

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065; 2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘 要:我国目前现有的油井管用钛合金都是在其他行业所用钛合金的基础上进行改进设计的,普遍存在抗腐蚀性性能较差、成本较高等缺点,并且钛合金在我国油气开采领域还未得到大规模的生产与应用。总结了钛合金油井管在油气开采领域的应用以及油井管用钛合金抗腐蚀能力的研究成果,并且梳理了我国目前油井管用钛合金材料抗腐蚀性能的不足,为后续的研究提供参考。

关键词:钛合金;油气开采;油井管;抗腐蚀性能

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2024)04-0001-04

Application and Research Status of Titanium Alloy in Oil and Gas Exploitation

ZHAO Heng^{1,2}, LI Lanyun¹, XIN Chao², ZHAO Bin²

(1. School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. Xi'an Institute of Rare Metal Material Limited, Xi'an 710016, China)

Abstract: The most of the existing titanium alloys for oil well pipes are improved from titanium alloys used in other industries, which has high cost and poor corrosion resistance for oil well pipes. As a result, titanium alloys for oil well pipes have not been produced and applied on a large-scale in oil well pipe industry in China. The application of titanium alloy well pipe in oil and gas exploitation and the corrosion resistance of titanium alloy were summarized. In addition, the corrosion resistance deficiency of titanium alloy material in China was sorted out, which provides references for subsequent research.

Key words: titanium alloy; oil and gas extraction; oil well pipe; corrosion resistance

随着经济发展,我国对能源的需求与日俱增。石油、天然气作为现代工业基础,关系着国家能源安全,其生产装备的升级换代越来越受到重视。而我国的油气田大多都是湖泊、河流相沉积,井数多、产量少,并且大部分都是高含硫气田,并且随着开采深度的增加,高温高压(HTHP)井下环境以及高含 H₂S、CO₂、Cl 的流体介质,对油井管的抗腐蚀能力的要求更加苛刻,油气开采技术面临极端条件的挑战^[1]。目前我国陆地开采石油的设施还是以碳钢、镍基合金为主。钢材的耐腐蚀性较差,并且密度较大,而镍基合金虽然耐腐蚀性能良好,但是其加工工艺复杂、管材

加工成本高。钛合金因具有低密度、高比强度、高比刚度、良好抗腐蚀性和无磁性等优异的性能,非常适合用于石油管材领域^[2]。2015 年,我国首次在超深高含硫气井中使用了钛合金油井管,这为我国在苛刻腐蚀环境下管材选用和油气安全提供了一种新型耐腐蚀材料,可见钛合金管材可以适应极端条件下油气开采的需要^[3]。2020 年,中石油管道工程技术研究院按照 SY/T68694—2019 标准,对中石油生产的钛合金套管进行了模拟现场工况评价试验。这次试验推动了钛合金材料在石油行业里的应用,也意味着,在石油开采领域我国钛合金材料逐渐成为研究的热点^[4-5]。

本文总结了钛合金油井管在油气开采领域的应用以及油井管用钛合金抗腐蚀能力的研究成果,并且梳理了我国目前油井管用钛合金材料抗腐蚀性能的不足,为后续的研究提供参考。

收稿日期:2022-05-24

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2021JQ-977);陕西省技术创新引导专项基金项目(2020CGXNX-023)

作者简介:赵恒(1997-),男,山西晋中人,硕士,主要研究方向:钛合金油井管腐蚀;E-mail:zhrushb@163.com

1 钛合金油井管的应用现状

油井管,又称石油专用管,是石油工业的基础,套管、油管及钻柱构件(钻杆、钻铤、方钻杆等)统称油井管(OCTG)。

美国 Torch 钻井技术服务公司在 1999、2000 年使用了钛合金钻具组合:PDC 钻头+旋转导向钻具组合+73.02 mm 钛合金钻杆+73.02 mm PH-6 钢钻杆完成了 6 口井的钻探。在 8.5m 井段,井斜角从 66.5°逐渐增大到 89.5°。21 世纪初,Weatherford 的 Grant Pfideco 子公司和 RTI 的 Texas 子公司生产的钛合金钻杆均采用了 TC4 材料,屈服强度为 840MPa。在使用中,其疲劳寿命是钢管的 100 倍^[2]。目前,国外某油田已有数百口小曲率井采用钛合金钻杆,取得了良好的经济效益。

早在 20 世纪 70 年代初,半潜式钻井平台(挪威的北海油田)使用了钛合金作为钻井隔水管,隔水管的重量系统在整个石油开采中减少了 50%,因此整个钻井 Water-isolating 支持的举升力只有原始管道的 37%,系统设计和制造的成本只有原来的 60%。英国的 Bunting 公司采用新型钛合金作为隔水支撑管道材料有效替代之前传统低碳钢的隔水支撑管道,其材料使用量和重量大幅度地减轻为原来的 20%,有效降低了隔水支撑管道轴承及其主体内部构件的材料使用量和重量,并且提高了隔水支撑管道的抗热、耐磨和抗腐蚀性能。20 世纪末,美国雪佛龙公司采用航空工业的一种耐腐蚀高强度钛合金 Ti-6246,研制了一套钻孔直径为 $\phi 245 \sim \phi 406$ mm 的 145 钢级新型钛合金套管,其两端连接处的螺纹接头为汉庭公司研发的新型 A-PEX 扣式,2003 年以来,已被成功应用于 20 多口热油气采井,使用温度达到 260~290℃^[6]。

中国石油天然气集团石油管道工程技术研究院研制了一套采用 $\alpha+\beta$ 型钛合金的新型 P110 钢级钛合金油管,并与加拿大 C-Fer 中心公司合作,研制出一种为钛合金材料量身开发的气密封特殊螺纹接头。接头结构根据油井管的国际标准 API5B 的要求,满足多次上卸扣的而不发生粘扣(套管满足 2 次不发生粘扣,油管满足 9 次不发生粘扣)^[7],并取得知识产权。

宝钛集团和西部钛业有限责任公司于 2010 年对 Ti-6Al-4V 进行改性,批量生产了直径为 $\phi 90 \sim \phi 120$ mm 的挤压钛合金管材,并对其屈服强度、抗拉强度等力学性能进行测试,测试结果表明:该挤压钛合金管材能够满足 API5CT-2011 对 110 钢级的质量要求。为了能找到一种更加经济实惠的材料代替镍基合金,中石化联合天津钢管集团有限公司在 Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 的基础上调整化学成分含量,开发出了 110 钢级、 $\phi 88.9 \text{ mm} \times 7.34 \text{ mm}$ 钛合金油井管,并对该油井管开展了抗腐蚀性能、力学性能等评价试验,结果表明该钛合金油井管的抗腐蚀性能与镍基合金油井管接近,甚至更优^[8]。

2 钛合金研究现状

2.1 α 钛合金

Brossia 等^[9]对纯钛进行抗腐蚀性能研究,发现纯钛在含氯离子的环境下会发生点蚀和缝隙腐蚀问题,在含硫及高盐水环境中超过 130℃就会出现局部腐蚀,并且存在较大的应力腐蚀敏感性,再加上纯钛的强度相对较低,不适用于油气行业。

Ti-3Al-2.5V(Gr9)是一种近 α 钛合金,这种钛合金一般很难通过热处理来提升其屈服强度,由于该合金抗拉强度只有 675 MPa,不满足油井管的强度要求并且不耐腐蚀。此后,美国 RMI 公司在 Gr9 合金的基础上添加了钨和钼元素,开发了 Ti-3Al-2.5V-Ru 合金,这是一种 $\alpha+\beta$ 型钛合金。通过热处理可以提高合金的强度,合金的强度可达 552 MPa。Schutz^[10]系统地测试了 Gr28(Ti-3Al-2.5V-Ru)合金在各种硫酸环境、热回收井、盐地热井等环境中的耐腐蚀性能。结果显示 Gr28 比 Gr.9(Ti-3Al-2.5V)的耐腐蚀性更好,但是由于 Gr28 中加入昂贵的 Ru 元素,不适用于油气开采领域。

Ti80 合金是我国自行研制的 875MPa 级耐蚀可焊结构钛合金,它是一种近 α 合金,具有高强、高韧、可焊、耐蚀等综合性能,主要用于深潜器和舰船的耐压壳体。熊茂县等^[11]对 Ti80(Ti、Al、Nb、Zr、Mo、Fe、Si)在甲酸钾完井液中进行高温高压失重腐蚀试验和应力腐蚀开裂试验,失重试验分别在 200、220、240℃下进行,Ti80 在 200℃下点蚀坑较密集;220℃下点蚀坑较少,属于严重腐蚀;240℃下点蚀坑数量

少而形貌较大,属于极严重腐蚀。Ti80 钛合金截面存在多条裂纹,试样上也有较为明显的点蚀坑,裂纹发生于点蚀坑底部。因为应力的存在,位错滑移导致 Ti 与钝化膜发生了电化学腐蚀,Ti 作阳极,发生瞬时腐蚀,形成新的钝化膜,又与 Ti 发生电化学腐蚀,周而复始,导致了裂纹的产生。所以,Ti80 的抗腐蚀能力也无法满足苛刻环境下的油气开采环境。

2.2 $\alpha+\beta$ 钛合金

TC4(Ti-6Al-4V)是一种 $\alpha+\beta$ 型钛合金,该钛合金的应用范围十分广泛。大量学者对 TC4 合金进行了各种油田工况下的抗腐蚀性能测试。吕祥鸿等^[12]研究了 TC4 合金分别在地层水 CO_2 和完井液 CO_2 环境中的失重腐蚀试验和应力腐蚀开裂试验,试验条件见表 1、2。

表 1 地层水 CO_2 腐蚀环境 SCC 试验条件^[12]
Tab.1 SCC conditions in the formation water corrosion environment with CO_2 ^[12]

项目	内容
材料	TC4
介质	0.26NaHCO ₃ ; 0.636Na ₂ SO ₄ ; 23.06CaCl ₂ ; 2.221MgCl ₂ ; 173.958NaCl; 12.646KCl
温度 /℃	200
CO_2 分压 /MPa	4.48
时间 /h	720

表 2 完井液 CO_2 腐蚀环境 SCC 试验条件^[12]
Tab.2 SCC conditions in the completion fluid corrosion environment with CO_2 ^[12]

项目	内容
材料	TC4
介质	有机盐完井液:密度 1.4 g/mL; pH 值=11.01(除氧 0.5 h)
温度 /℃	180
CO_2 分压 /MPa	1.33(试验过程中持续通入, 模拟 CO_2 浸入油套环空)
时间 /h	720

结果表明,在地层水 CO_2 环境中,随着温度和 CO_2 分压的升高,TC4 的抗腐蚀性能变化不大,具有良好的耐蚀性,但在完井液 CO_2 环境中,发生了较为严重的腐蚀。根据 NACESP0775—2013 标准,TC4 合金在完井液中存在严重的局部腐蚀。通过四点弯曲试验发现,TC4 在地层水环境中具有良好的抗 SCC 性能,但在完井液环境中会发生应力腐蚀开裂^[13]。经过国内外多年的实验研究发现,在任何浓度

的硫和二氧化碳分压下 TC4 合金都具有良好的耐腐蚀性能,但是在高于 85℃ 以上的中性、酸性环境中会出现缝隙腐蚀,并且在有 Cl^- 环境下,其呈现出应力腐蚀敏感性。当和其他更活泼的金属耦合时,因为钛合金 β 相中氢离子的扩散速度更快,会导致吸氢和氢脆问题。综上所述,TC4 不能完全满足石油行业的需求,因此未将 TC4 列为石油行业的可选材料。也有科研人员以及公司在 TC4 的基础上添加贵金属元素,TC23(Ti-6Al-4V-Ru)因为加入了钌族元素,有较强的抗缝隙腐蚀能力和抗应力腐蚀能力,且耐高温腐蚀性极限提高到 300℃。以美国 RMI 公司为代表的国际钛合金制造商也在 TC4 的基础上,通过降低间隙元素(C、N)含量,添加 Pd 或 Ru 提高合金的耐蚀性能^[14-16],分别改良开发出 Ti-6Al-4VELI、Ti-6Al-4V-0.05Pd、Ti-6Al-4V-0.1Ru。但是由于其成本太高,也不适用于油气开采工程。

Ti-6246(Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo)是一种 $\alpha+\beta$ 钛合金,最早应用于喷气式飞机引擎的钛合金材料,其抗 SCC 性能优异,但是通过固溶时效热处理后提高了合金的强度,导致耐腐蚀性下降。Sudha Joseph 通过对该合金在热盐下的微观组织分析,发现在长时间暴露 350h 后,在 350℃ 下观察到合金中出现有限裂纹,暴露 60h 后,在 450℃ 下出现断裂。在发生氧化的盐颗粒下方发现裂纹,并且发现合金元素 Al 和 Zr 向外扩散,使基体发生脱合金元素腐蚀,并在合金基体顶部形成层状沉积物。在基体和氧化物界面观察到较高的 Cl 元素水平,这说明 Ti-6246 在热盐中具有应力腐蚀敏感性。并且可能存在氢致开裂的现象^[17]。

新一代高强耐蚀钛合金 UNSR55400(Ti-5.5Al-4.3Zr-5.7V-1.3Mo-0.10O-0.06Pd),它是一种 $\alpha+\beta$ 型耐蚀钛合金^[18],是美国 Alcoa 公司专门为高温高压井开发的一种钛合金。该合金具有良好的高温性能、较强的抗蠕变性能、良好的局部耐蚀性和抗应力腐蚀性能^[19]。该合金通过固溶时效热处理后合金强度可达 910 MPa。Schutz 设计了以下几种模拟高温高压井工况的腐蚀环境,包括饱和 H_2S 溶液(25℃、720 h);在 20wt%NaCl 溶液中加入 3.45 MPa 的 H_2S 、3.45 MPa 的 CO_2 气体(177℃、720h);在 25wt%NaCl 溶液中加入 3.45 MPa 的 H_2S 、3.45 MPa 的 CO_2 气体和 1 g/L 的单质硫(288℃、90 d);在 25wt%NaCl 溶

中加入 3.45 MPa 的 H_2S 、6.90 MPa 的 CO_2 气体和 1 g/L 的单质硫 (288 $^{\circ}C$); 在 25wt%NaCl 溶液中加入 3.45 MPa 的 H_2S 、3.45 MPa 的 CO_2 气体和 1g/L 的单质硫 (260 $^{\circ}C$ 、30d)。在这些腐蚀环境中对 R55400 进行慢应力拉伸、四点弯曲、“C”型环试验。结果显示 R55400 在以上所有腐蚀介质中没有出现裂纹,也没有明显的 SCC 敏感性,具有良好的抗腐蚀性能。并且对 R55400 分别在沸腾的 10wt%HCl 和 12wt% HCl 中进行腐蚀失重试验,腐蚀速率分别为 0.22 mm/a、1.54 mm/a,在沸腾 10wt%HCl 中 R55400 性能优良^[20]。R55400 优良的抗腐蚀性能使其成为油井管的主要候选材料。

Ti-0.4Ni-3.6Mo-0.75Zr(Ti-475)是一种 $\alpha+\beta$ 型钛合金,Thorhallsson^[15]验证了 Ti-0.4Ni-3.6Mo-0.75Zr 在 pH=3 的 HCl、 H_2S 和 CO_2 混合的环境中的耐腐蚀性能,溶液是由表 3 中反应物混合制得的,总体积是 1000 mL。通过失重试验、XRD 分析,得出钛合金样品经腐蚀试验后仅出现少量变色现象,没有观察到局部腐蚀损伤或一般腐蚀的迹象。

表 3 反应物溶液中反应物种类的浓度^[16]
Tab.3 Concentrations of reactant species
in reactant solutions^[16]

种类	HCl	Na_2S	$NaHCO_3$
数量/(mmol)	31	8.8	11.4

2.3 β 钛合金

β -C (Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo), 它是一种近 β 型钛合金,这种合金最初被用于 Salton Sea 的地热井盐水开发^[19],具有较高的强度,但是由于此钛合金中 β 相较多,降低了合金的抗腐蚀性能,并且 β -C 钛合金油井管的可加工性不好,当环境温度达到 190 $^{\circ}C$ 后抗应力腐蚀和缝隙腐蚀能力较差,不适用油气开发;Kane 等^[21]对这种钛合金在酸化液环境中进行了验证,在 HCl 溶液中加入 Na_2MO_4 大幅度降低了其腐蚀速率,并且不会发生氢脆;在 204 $^{\circ}C$ 时,该合金在 10%HCl 溶液中和 177 $^{\circ}C$ 以上的 15%HCl 溶液中均会发生应力腐蚀;有机酸不会对其有腐蚀效果。之后 RMI 公司在该合金成分的基础上加入了钯元素,虽然提升了钛合金的抗腐蚀性能,由于钯元素过于昂贵,对于油气行业来说,显然钯元素的加入提高了材料成本,不适合大批量应用。

3 结语与展望

(1) 钛合金是新时代油气采输的重要材料。在国外,钛合金钻杆已经得到广泛的应用,而在国内还处在试验阶段。钛合金与钢相比耐磨性较差,导致对连接油井管的特殊扣的研究是至关重要的一步,且国内具备特殊扣设计和评价能力的单位较少,也是制约油井管应用的重要因素。

(2) 通过对国内外研究发现 TC4、 β -C、Ti80 在油气开采环境中抗腐蚀能力不足,纯钛、Gr9、Gr28 等合金强度不足,UNS55400 抗腐蚀性能及强度优良,但是在国内还没有专门生产过。目前可用在油气开采行业的钛合金种类较少,可用在苛刻工况下的钛合金材料更少。也有部分学者在现有钛合金的基础上通过添加钎、靶元素来提高抗腐蚀性能,甚至没有进行改进,直接测试其抗腐蚀性能。这就导致材料成本过高,不适用于油气开采领域。

(3) 现有油井管用钛合金不适用于高温高压下苛刻的石油开采环境,到目前为止,国内钛合金油井管还处在开发试验阶段,还未进行大规模的应用。所以,我国想要大规模应用钛合金油井管,还需要不断研发油气开采专用钛合金,制定行业标准,最终形成可适用不同工况的钛合金体系,指导钛合金材料选用。

参考文献:

- [1] 董盼,朱世东,李金灵,等. 钛合金及其油井管耐蚀性能研究进展[J]. 钛工业进展,2021,38(2):42-48.
- [2] 孙建刚,宋德军. 国内外石油、天然气用钛合金研究及应用概况[J]. 材料开发与应用,2019,34(6):96-102.
- [3] 鲜宁,荣明,李天雷,等. 钛合金在高温高压酸性油气井的应用研究进展[J]. 天然气与石油,2020,38(5):96-102.
- [4] Fu Yuwei, Zhao Liping, Zhao Yabing. Application foreround of titanium alloy in petroleum exploration and development [J]. Oil Drilling & Production Technology,2017,39(5):662-666.
- [5] Zhou Xiaofeng, Sun Yu, Zhang Chuanyou. R&D of TP-Ti-110TP-G₂(Ti)titanium alloy oil tubing with premium connection [J]. Steel Pipe,2019,48(1):20-23.
- [6] 付亚荣,谷胜群,宋惠梅,等. 钛合金管材在高含硫天然气开发中的应用现状[J]. 石油机械,2018(3):116-124.
- [7] 徐志谦,孙宇,史彬,等. 用于钛合金油井管用的特殊螺纹接头连接结构:CN106168122B[P]. 2018-07-06.
- [8] 史雪枝,周小虎. 钛合金油井管性能研究及应用评价现状[J]. 钢管,2015,44(1):10-14.

(下转第 15 页)

- [33] Luo X, Yuan D, Wang H, et al. Multi-stage thermomechanical treatment Cu-6.5Fe-xMg alloy:Excellent physical and mechanical properties[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2022,556:169407.
- [34] 李周,肖柱,龚深,等. 一种具有电磁波屏蔽性能的高强高导耐热 Cu-Fe-Y-Mg 合金材料及其制备方法:CN109022896A[P]. 2018.
- [35] 杨斌,袁大伟,肖翔鹏,等. 一种 Cu-Fe-Cr-Mg 电磁屏蔽材料及其制备方法:CN112111670A[P]. 2020.
- [36] Pang Y, Chao G, Luan T, et al. Microstructure and properties of high strength,high conductivity and magnetic Cu-10Fe-0.4Si alloy [J]. Materials Science and Engineering A,2021,826:142012.
- [37] Ma R, Xie Q, Huang J, et al. Theoretical study on the electronic structures and magnetism of Fe₃Si intermetallic compound [J]. Journal of Alloys and Compounds,2013,552:324-328.
- [38] 龚深,李周,刘斌,等. 一种高电磁屏蔽高强高导 Cu-Fe-Si-Cr 合金及其制备方法:CN111876626A[P]. 2020. 

(上接第 4 页)

- [9] Brossia C S, Cragolino G A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium [J]. Corrosion Science,2004,46(7):1693-1711.
- [10] Schutz R W, Jena B C, Walker H W. Comparing environment resistance of UNS R55400 alloy tubulars to other oilfield titanium alloys[C]//Houston:NACE International,2016.
- [11] 熊茂县,宋洋,赵密锋,等. 钛合金油管在甲酸钾完井液中的抗腐蚀及应力腐蚀开裂性能[J]. 热加工工艺,2020,49(24):62-670.
- [12] 吕祥鸿,高文平,谢俊峰,等. 钛合金油管在苛刻井下环境中的抗腐蚀性能研究[J]. 热加工工艺,2017,46(6):58-62.
- [13] 高文平. 高含 H₂S/CO₂ 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.
- [14] Schmitt G, Pankoke U, Klemp G, et al. Performance of CRA in concentrated brines at 130℃ to 180℃ effect of H₂S, elemental sulfur and brine composition [R]. NACE International, Houston, TX (United States),1997.
- [15] Thorhallsson A I, Karlsdottir S N. Corrosion behaviour of titanium alloy and carbon steel in a high-temperature, single and mixed-phase, simulated geothermal environment containing H₂S,CO₂ and HCl [J]. Mater. Degrad.,2021,2:190-209.
- [16] Schutz R W. Performance of ruthenium-enhanced alpha-beta titanium alloys in aggressive sour gas and geothermal well produced-fluid brines[C]//Houston:NACE International, 1997.
- [17] Joseph S, Lindley T C, Dye D, et al. The mechanisms of hot salt stress corrosion cracking in titanium alloy Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo[J]. Corrosion Science,2018,134(4):169-178.
- [18] Kane R D, Srinivasan S, Craig B, et al. A comprehensive study of titanium alloys for high pressure high temperature (HPHT) wells[C]//Houston:Corrosion,2015.
- [19] 刘强,惠松晓,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.
- [20] Schutz R W, Jena B C, Walker H W. Environmental resistance of the R55400 titanium alloy under severemenergy industry service conditions [C]//California:John Wiley & Sons, Ltd.,2016.
- [21] Kane R D, Craig S, Venkatesh A. Titanium alloys for oil and gas service: A review [C]//Houston:Corrosion,2009. 

(上接第 9 页)

- [27] 彭超. 生物医用 β 型 Ti-12Mo-3Nb-1.5Cu 合金高温变形行为及组织性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
- [28] Li B Q, Li C L, Wang Z X, et al. Preparation of Ti-Nb-Ta-Zr alloys for load-bearing biomedical applications [J]. Rare Metals,2019,38(6):571-576.
- [29] Zhang J J, Wang H F, Yang S Y, et al. Corrosion and wear properties of biomedical Ti-Zr-based alloys [J]. Materials Corrosion,2018,69(12):1703-1712.
- [30] Ji P F, Li B, Chen B H, et al. Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films[J]. Corrosion Science,2020,170:108696-1-13.
- [31] Sotniczuk A, Kuczyńska-Zemła D, Kwaśniak P, et al. Corrosion behavior of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and commercially pure Ti under simulated inflammatory conditions-comparative effect of grain refinement and non-toxic β phase stabilizers[J]. Electrochimica Acta,2019,312:369-379.
- [32] Gnanavel S, Ponnusamy S, Mohan L, et al. Electrochemical behavior of biomedical titanium alloys coated with diamond carbon in Hanks's Solution[J]. Journal of Materials Engineering and Performance,2018,27(4):1635-1641.
- [33] Iona R, Stoianb A B, Dumitriu Cristina, et al. Nanochannels formed on TiZr alloy improve biological response[J]. Acta Biomaterialia,2015,24(15):370-377.
- [34] Liu W, Liu S F, Wang L Q. Surface modification of biomedical titanium alloy:Micromorphology,microstructure evolution and biomedical applications[J]. Coatings,2019,9(4):249-262. 