

TZM 合金在酸、碱腐蚀介质中的腐蚀行为研究

胡平¹, 于志涛¹, 王快社¹, 杨帆¹, 胡卜亮¹, 宋瑞¹, 谭江飞¹,
曹维成², 安耿², 郭磊³

- (1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)
(2. 金堆城钼业股份有限公司, 陕西 西安 710068)
(3. 西安瑞福莱钼有限公司, 陕西 西安 721914)

摘要: 对 TZM、掺杂 La-TZM 合金进行酸性和碱性介质腐蚀试验, 设计腐蚀周期分别为 10、30、50、70 d 4 个阶段。通过对 2 种 TZM 和掺杂 La-TZM 合金在 2 种腐蚀介质中不同腐蚀周期的质量损失、失重速度、平均腐蚀率以及腐蚀形貌的研究与比较, 分析 TZM 合金在 2 种介质中的腐蚀机理, 以及掺杂 La 对于 TZM 合金的耐酸、碱腐蚀性能的影响。研究表明 TZM 合金在酸性介质中主要发生电池反应, 阳极金属溶解, 阴极析氢; 腐蚀在金属表面缺陷、杂质富集、晶界处以及位错处优先进行, 并且表面存在划痕处的小于 0.00254 mm 的窄缝处发生缝隙腐蚀。TZM 合金在碱性介质中几乎不发生腐蚀; 掺杂稀土元素 La 可以略微提升 TZM 合金的耐蚀性, 但提升效果不显著。

关键词: 腐蚀; 酸性腐蚀介质; 碱性腐蚀介质; 阳极溶解

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3961-06

TZM 合金是在 Mo 中加入微量合金元素 Ti、Zr 之后, 使合金被强化。TZM 合金是目前应用最广泛的钼基合金^[1-3]。它在克服了纯钼再结晶温度低、脆性大和室温强度低等特点的同时, 继承了钼基体熔点高、导热导电性好、线性膨胀率低、抗蚀性能优异的特点^[4-6]。近年来, 随着 TZM 合金应用领域的不断推广, 服役条件愈来愈苛刻, 这对 TZM 合金在高温、高压、强蚀等极端环境下的性能提出了更高的要求。对于掺杂稀土元素 La 对于 TZM 合金在高温、高压条件下力学性能已进行了详尽的研究。

经研究发现, 钼合金在水溶液环境下, 在其表面形成钝化层, 从而表现出良好的耐蚀性能^[7-12]。许多研究者认为, 钼合金在水溶液中表面钝化膜主要由 Mo 和 MoO₂ 组成^[13,14]。当钼合金在酸性溶液中, 表面钝化膜主要为 MoO₃, 而在碱性溶液中, 则主要由 MoO₃ 及 Mo(OH)₃ 构成^[11,12]。但也有部分研究者对于钼合金在不同 pH 水溶液条件下, 表面钝化膜形成和合金腐蚀行为持不同观点, 并指出合金表面形成的钝化膜组成主要为 HMoO₄⁻ 和 MoO₄⁻, 随着 pH 的升高, 稳定性逐渐降低^[15,16]。

研究者对于在水溶液条件下钼合金表面腐蚀钝化膜的形成, 以及钝化膜对于钼合金耐蚀性做了大量研

究, 但是随着钼合金应用领域不断推广, 钼合金在酸性、碱性环境等特殊环境下的腐蚀性能还有待研究。例如: 采用钼合金作为卫星和飞船蒙皮、船翼及导向片对的保护涂层材料, 导弹的空气舵以及破甲药的药型罩等。目前, 对于 TZM 合金腐蚀的相关研究主要侧重于采用制备抗腐蚀涂层和掺杂 Si、B 等抗腐蚀合金元素以改善钼合金的抗腐蚀能力^[17-20]。但是, 对于 TZM 合金在某些特殊环境、介质中的腐蚀行为及腐蚀机理的研究较少, 对于不同介质下腐蚀行为研究还不够系统。本研究主要针对 TZM 合金在酸性、碱性腐蚀介质中的腐蚀行为进行了系统的研究, 重点在于对 TZM 合金在酸性、碱性腐蚀介质中腐蚀机理进行分析讨论, 对现有的 TZM 合金腐蚀相关研究进行补充和完善。旨在为 TZM 合金在酸性碱性环境下应用提供实践依据, 并对改善 TZM 合金耐蚀性能的研究提供理论依据。

前期研究结果表明, 掺杂稀土元素 La 对 TZM 合金晶粒起到细化作用, 第二相分布更加细小、均匀, 从而提高其在高温、高压条件下的力学性能。TZM 合金表面开始氧化后, 生成的氧化层极不稳定, 向外扩张并极易挥发, 氧化钼的挥发使得合金基体逐步被氧化, 质量损失明显, 合金表面破坏严重^[21-23]。在前

收稿日期: 2016-12-25

基金项目: 西部材料科技创新基金项目(XBCL-3-21); 西安市科技计划-高校院所技术转移推进项目 (CX1521(3)); 西安建筑科技大学科技基金 (QN1505)

作者简介: 胡平, 男, 1985 年生, 博士, 副教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: huping1985@126.com

期研究基础上, 主要通过酸性腐蚀试验、碱性腐蚀试验, 分析 TZM 合金酸性、碱性条件下的腐蚀性能, 通过试验, 考察 TZM 合金腐蚀前后试样质量损失、腐蚀表面形貌特征以及杂质元素分布情况, 对其腐蚀机理进行分析, 对比不同介质条件下 TZM 合金的腐蚀行为。

1 实验

采用粉末冶金法制备 2 种不同成分的 TZM 合金, 传统 TZM 合金和掺杂 La-TZM 合金, 2 组合金成分如表 1 所示。制备 2 种合金均采用液-固掺杂工艺, 制备掺 La-TZM 合金, 分别将硝酸镧、柠檬酸溶于无水乙醇中, 再将混合后的溶液与商业钼粉(金堆城钼业股份有限公司)、TiH₂ 粉末、ZrH₂ 粉末(成都核八五七新材料有限公司)混匀, 将 2 种混合料浆放入 100±2 °C 干燥箱内进行干燥。采用冷等静压将烘干后的粉末压制成 200 mm×100 mm×20 mm 的方坯, 压制压力为 200 MPa。对压制成型的坯料进行 1900 °C 烧结, 烧结气氛为氢气气氛, 保温时间 3 h。再对烧结坯料进行 1250 °C, 氢气气氛退火处理, 退火时间 1 h。得到 2 种 TZM 合金烧结料, 然后, 采用轧制工艺将 2 种合金板坯轧成板材, 再将 2 种合金试样切成 10 mm×10 mm×0.5 mm 的样品, 选定 1 个 10 mm×10 mm 面作为测试面, 对其进行表面处理, 打磨去除其表面划痕及夹杂, 并对其进行抛光处理。

制备 30 个 10 mm×10 mm×0.5 mm 经过表面打磨抛光处理的试样, 将试样分为 6 组, 对 TZM、La-TZM 在不同条件下的腐蚀行为进行分析。腐蚀介质分别为酸性介质 (HCl, pH=3.0~5.0)、碱性介质 (KOH, pH=9.0~11.0) 中, 侵蚀时间为 10、30、50、70 d。试样标识如表 2 所示。

表 2 试验试样标识

Table 2 Testing sample label

Time/d	10			30			50			70		
TZM	T-A10	T-AL10	T-S10	T-A30	T-AL30	T-S30	T-A50	T-AL50	T-S50	T-A70	T-AL70	T-S70
La-TZM	L-A10	L-AL10	L-S10	L-A30	L-AL30	L-S30	L-A50	L-AL50	L-S50	L-A70	L-AL70	L-S70

T: TZM alloy; L: La-TZM alloy; A: acid medium; AL: alkaline medium; S: seawater

将所有经过表面处理后的试样进行干燥, 采用分析天平称量其腐蚀前重量。将试样按设计方案进行腐蚀试验, 将腐蚀后的试样从腐蚀介质中取出, 用去离子水清洗试样表面 3 次, 然后用无水乙醇清洗试样表面 3 次, 去除试样表面上的附着物, 清洗过程避免腐蚀层脱落。将清洗后的试样进行干燥处理, 再用分析天平称量腐蚀后重量, 计算出各腐蚀试样的质量损失。

采用 SEM(JEOL, Japan)观察试样表面腐蚀形貌。用环氧树脂涂覆在试样截面处, 涂覆深度约为 5 mm, 涂覆层厚度 0.5 mm±0.2 mm, 经过 SEM 观察, 测量腐蚀层厚度, 利用 EDS 分析腐蚀层化学组成。将测试面上的腐蚀层剥离并收集, 利用 ICP-AES 测试对腐蚀层元素组成进行定性分析, 再对剥离的腐蚀层进行 XRD 测试, 分析其物相组成。测定每个试样腐蚀测试面的硬度、抗拉强度及伸长率。

2 结果与分析

2.1 酸性介质腐蚀分析

TZM 合金在酸性腐蚀介质中, 经过 10、30、50、70 d 腐蚀后, 质量变化情况如表 3 所示。

由图 1 可知, TZM 合金在室温条件下, 在 pH=3.50 的 HCl 酸性介质中, 腐蚀 10~70 d, 试样的质量损失均不明显, 腐蚀 70 d 后, 称取 TZM 合金腐蚀后质量损失为 0.0010 g, 失重速度 v 计算如下式:

表 1 TZM 合金及 La-TZM 合金的化学成分

Table 1 Compositions of TZM and La-TZM alloys (wt%)

Sample	Ti	Zr	Citric acid	La(NO ₃) ₃	Mo
TZM	0.5	0.08	0.25	0	Balance
La-TZM	0.5	0.08	0.25	1.99	Balance

表 3 TZM 合金在酸性介质中腐蚀前后试样质量变化

Table 3 Mass loss of TZM alloy corroded in acid

Identification	Uncorroded	T-A10	T-A30	T-A50	T-A70
Mass/g	0.4391	0.4388	0.4383	0.4381	0.4381
Mass loss/g	-	-0.0003	-0.0008	-0.001	-0.001
Mass loss rate, δ/%	-	0.0683	0.1822	0.2278	0.2278

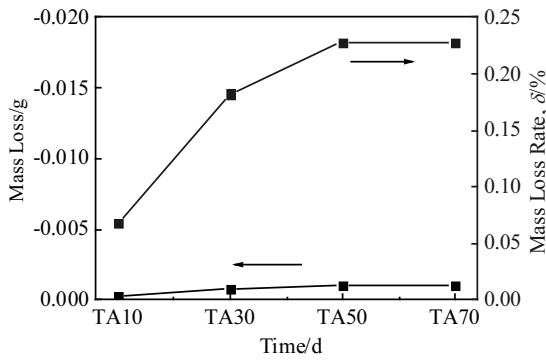


图 1 TZM 合金在酸性介质中腐蚀质量损失曲线

Fig.1 Curves of TZM alloy mass loss in acid

$$v = \frac{m_1 - m_i - m_0}{At} \quad (1)$$

其中, m_1 : 试样原始质量, g; m_i : 试样经 n 天腐蚀后质量, g; m_0 : 清除腐蚀产物同尺寸、材料空白试样校正失重, g; A : 试样面积, m^2 ; t : 试样周期, h。

根据上式计算出 TZM 合金在酸性介质(pH=3.50, HCl)中, 腐蚀 10、30、50、70 d, 失重速度分别为: 0.0083、0.0097、0.0075、0.0075 $g/(m^2 \cdot h)$ 。

换算成点位时间内的平均侵蚀深度, 这 2 类速度之间的换算公式为:

$$B = 8.76 \frac{v}{\rho} \quad (2)$$

其中, B : 腐蚀率, mm/a; v : 失重速度, $g/(m^2 \cdot h)$; ρ : 金属材料的密度, g/cm^3 。

根据上式计算出 TZM 合金在酸性介质(pH=3.50, HCl)中, 腐蚀 10、30、50、70 d, 腐蚀率为: 0.0071、0.0083、0.0064、0.0064 mm/a。

由图 2 可以看出, 10~30 d 内, 腐蚀率随腐蚀周期增加而增大, 此时试样发生阳极溶解反应, 在金属表面存在很多阳极点和阴极点, 这些阳极点和阴极点是在不断移动的, 在阳极点上发生了失电子的氧化反

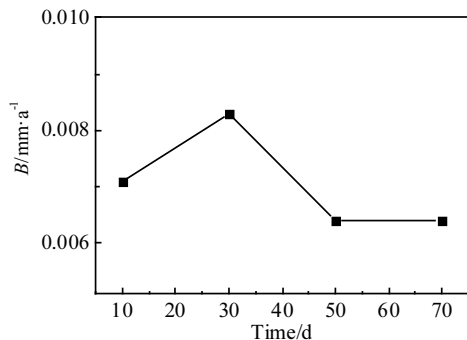


图 2 TZM 合金在酸性介质中腐蚀率随时间变化曲线

Fig.2 Relationship between corrosion rate and time

应, 金属由于如下反应而进入溶液, 阳极反应可表示为:



(晶格) (溶液中)

由于发生阳极反应, 在阴极点上必定同时发生得到电子的还原反应, 在溶液中酸性介质中的 H^+ 得到电子而析氢, 阴极反应可表示为:



整个腐蚀周期内阳极和阴极反应始终在同时进行, TZM 合金失重也随着腐蚀周期的增加而增大, 但随着电池反应的进行, 金属表面的可自由移动的活跃电子密度降低, 单位时间内金属表面的自由移动电子数小于腐蚀试验开始时的自由移动电子数。并且当腐蚀周期达到 30 d 时, 在 TZM 合金表面, 生成能够稳定存在于电解质溶液中的钼的氧化物, 氧化物附着在合金表面, 使合金无法得到自由电子变成金属离子, 此时 TZM 合金处于钝化状态, 即表面被钝化层包裹, 腐蚀速率在 30~50 d 时开始降低, 当腐蚀周期达到 50 d 时, 钝化层不再继续增加, 此时腐蚀速率如图 2 所示, 呈现出腐蚀速率平台。

图 3 分别为 TZM 合金在酸性介质中不同腐蚀周期的腐蚀形貌 SEM 照片。从图 3 可见, TZM 合金在酸性介质中腐蚀 10~70 d, 表面均未见明显孔蚀现象。但在腐蚀的 TZM 合金试样的表面存在缺陷的半平面处、晶界处以及位错处, 腐蚀形貌比其他平滑表面部位更明显, 可以理解为腐蚀优先在这些区域发生。因为金属阳离子在不规则表面比平滑表面容易溶解, 处于这样不规则表面上的原子的价键数目都是较小的, 而且其堆积也是更加无规律的, 所以可在晶界处、位错处等区域优先进行金属的溶解。

从图 3c、3d 中还可以观察到一些制样时样品表面留下的细长划痕, 这些划痕在合金表面形成了众多缝隙。在这些缝隙中均表现出不同程度的缝隙腐蚀形态。产生缝隙腐蚀, 缝隙宽度必须满足腐蚀液体能够流入, 但又必须使腐蚀液体在缝隙中维持静滞状态, 所以缝隙腐蚀通常发生在宽度等于或小于 0.00254 mm 的窄缝中。2 种合金腐蚀试样表面缝隙均为细长的窄缝, 这为缝隙腐蚀提供了必要的条件。腐蚀表面缺陷处的缝隙腐蚀虽然相互独立, 未形成连续腐蚀, 但腐蚀沿着窄缝的两壁有向基体扩散的趋势。随着腐蚀时间延长, 腐蚀将会通过此缝持续向基体蔓延, 最终各条缝隙腐蚀相连, 形成更大面积的腐蚀区域, 这将会对合金造成更严重的腐蚀危害。缝隙腐蚀通常孕育期较长, 然而一旦开始后, 就不断地以递增的速度发展。

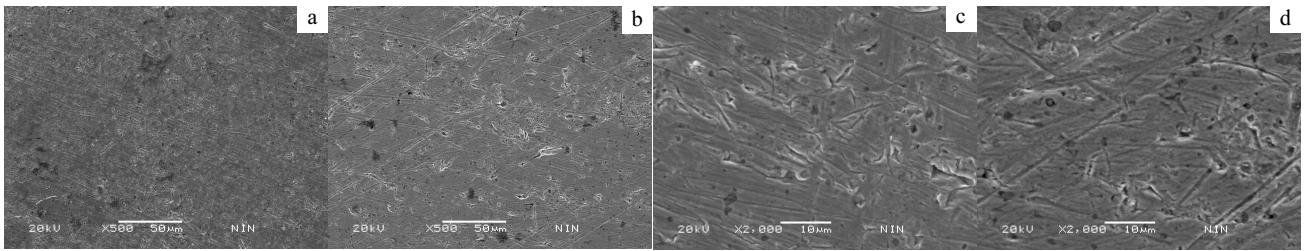


图 3 TZM 合金在酸性介质中腐蚀后的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of TZM alloy corroded in acid: (a) T-A10, (b) T-A30, (c) T-A50, and (d) T-A70

掺杂 La-TZM 合金在酸性腐蚀介质中, 经过 10、30、50、70 d 腐蚀后, 质量变化情况如表 4 所示。掺杂 La-TZM 合金在酸性介质中腐蚀质量损失曲线如图 4 所示。

通过比较 TZM、掺杂 La-TZM 合金腐蚀质量损失情况, 如图 5 所示, 可以看出在酸性腐蚀介质中分别腐蚀 10 d 时, 掺杂 La-TZM 合金的质量损失大于 TZM 合金, 但随着腐蚀时间的延长, 掺杂 TZM 合金质量损失曲线呈二次关系, La-TZM 合金呈线性关系, 在 30 和 50 d 时, TZM 合金质量损失均大于掺杂 La-TZM 合金。当腐蚀时间大于 50 d, TZM 合金质量损失几乎不发生变化, 在曲线中呈现出一个平台, 掺杂 La-TZM 合金腐蚀时间大于 50 d 时质量损失仍保持原来线性关系, 2 种合金的质量损失曲线在腐蚀时间为 70 d 时, 汇聚于一点, 此时 2 种合金质量损失均为 0.0010 g。图中实线为质量损失率曲线, 关系与质量损失关系一致。在室温酸性腐蚀介质条件下, 腐蚀初期 (≤ 10 d), La-TZM 合金的质量损失率高于 TZM 合金的质量损失率, La-TZM 的质量损失率是 TZM 质量损失率的 1.3 倍。随着腐蚀时间的延长, 当腐蚀达到 30 d 时, La-TZM 的质量损失率开始低于 TZM 的质量损失率。腐蚀时间为 30、50、70 d 时, La-TZM 的质量损失率分别为 TZM 质量损失率的 72.89%、77.70% 和 97.15%。可见掺杂稀土元素 La, 在 10~70 d 的腐蚀时间内, 可以有效阻碍腐蚀介质对合金基体的侵蚀, 减缓腐蚀速率, 提高合金的耐腐蚀性能。造成这种腐蚀速率差异的主要原因在于, TZM 合金由于掺杂了细小的氧化镧颗粒, 使合金组织致密, 并且由于 La 对晶界的钉扎作用, 在固相烧结过程中, 抑制晶粒长大, 从而对 TZM 合金起到细化晶粒的作用^[24]。La-TZM 合金晶粒尺寸小于 TZM 合金晶粒尺寸。从而, 在相同尺寸的合金试样中, La-TZM 合金比 TZM 合金含有更多的晶界。在这些晶界的不规则表面上的原子的价键数目较小, 而且其堆积也是无规律可循的, 所以在这些区域金属的腐蚀和溶解优先进行。所以腐蚀初期 (< 10 d) La-TZM 的质量损失率明显高于 TZM 的质量损失率。但随着

表 4 掺杂 La-TZM 合金在酸性介质中腐蚀前后试样质量变化

Table 4 Mass loss of La doped TZM alloy corroded in acid

Identification	Uncorroded	L-A10	L-A30	L-A50	L-A70
Mass/g	0.4519	0.4515	0.4513	0.4511	0.4509
Mass loss/g	-	-0.0004	-0.0006	-0.0008	-0.001
Mass loss rate, $\delta/\%$	-	0.0885	0.1328	0.1770	0.2213

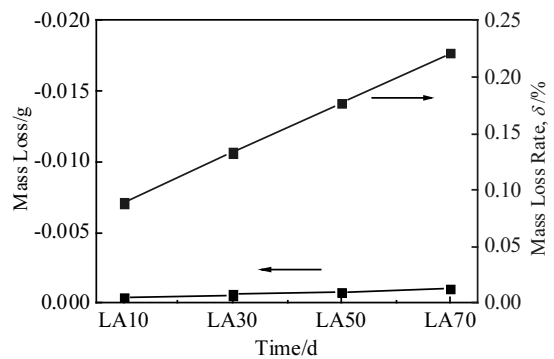


图 4 掺杂 La-TZM 合金在酸性介质中腐蚀质量损失曲线

Fig.4 Curves of La doped TZM alloy mass loss in acid

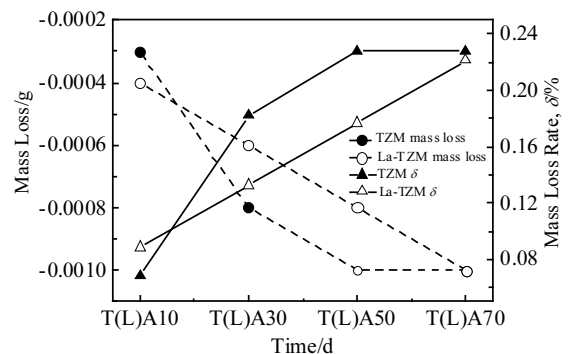


图 5 TZM、La-TZM 合金在酸性介质中腐蚀质量损失比较曲线

Fig.5 Comparison curves of mass loss between TZM and La doped TZM alloy in acid

腐蚀时间的延长, 腐蚀作用的继续深入, 对于腐蚀起主要作用的不再是晶界处优先腐蚀。此时, 氧化钨颗粒对晶界的钉扎阻碍了腐蚀向晶粒内部侵蚀。当腐蚀介质侵蚀到氧化钨颗粒附近时, 由于氧化钨颗粒对晶界的钉扎, 腐蚀氧化钨颗粒附近的基体需要克服更大的势垒, 腐蚀作用与钉扎颗粒相遇后, 通常向低势垒区域继续侵蚀, 而绕过该处高势垒区域, 从而延缓了合金的腐蚀速率^[21]。因此, 在腐蚀时间在 10~70 d 范围内, La-TZM 合金的质量损失率低于 TZM 合金的质量损失率。当到达腐蚀后期, 腐蚀作用逐渐克服氧化钨颗粒钉扎处的势垒, 此处的合金和氧化钨颗粒均受到腐蚀介质的侵蚀, 从而丧失了与基体的结合力, 甚至发生脱落, 形成腐蚀孔或腐蚀坑。此时, La-TZM 合金和 TZM 合金的腐蚀速率基本持平。这也很好地解释了当腐蚀时间到达 90 d 时, La-TZM 合金的质量损失率为 TZM 合金质量损失率的 97.15%, 二者质量损失率相差甚微。因此, 掺杂 La-TZM 合金在腐蚀初期耐蚀性比 TZM 合金略差, 随着腐蚀时间的延长, 当在酸性介质腐蚀 30 d 后, 掺杂 La-TZM 合金耐蚀性能开始优于 TZM 合金。综上所述, 掺杂稀土元素钨可以略微提升 TZM 合金的耐蚀性, 但提升效果不显著。

2.2 碱性介质腐蚀分析

TZM 合金在碱性腐蚀介质中, 经过 10、30、50、70 d 腐蚀后, 质量变化情况如表 5 所示。

从图 6 可以看出, TZM 合金在碱性介质中分别腐蚀 10、30、50、70 d 后, 质量损失很小, 腐蚀 70 d

表 5 TZM 合金在碱性介质中腐蚀前后试样质量变化

Identification	Uncorroded	T-AL10	T-AL30	T-AL50	T-AL70
Mass/g	0.4369	0.4368	0.4368	0.4367	0.4365
Mass loss/g	-	-0.0001	-0.0001	-0.0002	-0.0004
Mass loss rate, $\delta/\%$	-	0.0229	0.0229	0.0458	0.0916

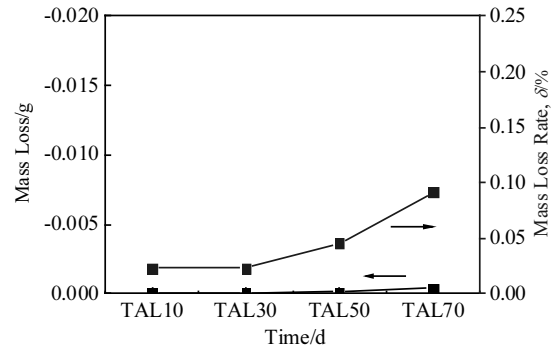


图 6 TZM 合金在碱性介质中腐蚀质量损失曲线

Fig.6 Curves of TZM alloy mass loss in alkaline

后, 质量损失仅为 0.0004 g, 失重速度为 $0.0012 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。钼在室温下的 KOH 溶液中几乎不发生腐蚀。

图 7 为 TZM 合金碱性介质腐蚀形貌 SEM 照片, 通过分析腐蚀 SEM 照片, 可以看到, TZM 合金在碱性介质中, 腐蚀程度比在酸性介质中要低。仅在杂质富集处, 表面不平滑的半平面处以及划痕在表面留下的窄缝处可观察到程度较低的腐蚀形貌。

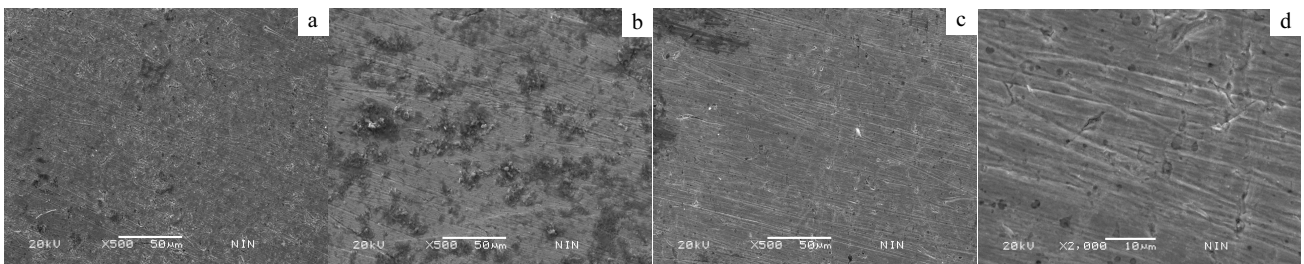


图 7 TZM 合金在碱性介质中腐蚀的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of TZM alloy corroded in alkaline: (a) T-AL10, (b) T-AL30, (c) T-AL50, and (d) T-AL70

3 结 论

1) TZM 合金在酸性介质中首先发生电池反应, 阳极点金属失去电子变成金属离子进入溶液, 阴极点溶液中的 H^+ 得到电子从而析氢, 腐蚀速率随着腐蚀周期的延长而增大。

2) 随着电池反应的进行, 金属表面的可自由移动的活跃电子密度降低。此时在 TZM 合金表面, 生成

了能够稳定存在于电解质溶液中的钼的氧化物, 氧化物附着在合金表面, 使合金无法得到自由电子变成金属离子, 此时 TZM 合金处于钝化状态, 即表面被钝化层包裹, 腐蚀速率与腐蚀开始时相比降低。当腐蚀周期继续延长时, 钝化层厚度不再发生改变, 此时腐蚀速率曲线出现平台。

3) 在酸性介质中腐蚀的 TZM 合金表面无明显孔蚀现象。但由于 TZM 合金试样的表面存在缺陷的半

平面处、晶界处以及位错处这些不规则表面上的原子的价键数目较小, 而且其堆积也是更加无规律的, 所以在这些区域金属的溶解优先进行。在 TZM 合金表面, 由于制样时的划痕而留于表面不大于 0.00254 mm 的窄缝中, 可观察到缝隙腐蚀形貌。

4) TZM 合金在碱性腐蚀介质中几乎不发生腐蚀, 与在酸性介质中相似, 在杂质富集区域、不规则表面以及窄缝处可以观察到轻微腐蚀形貌以及缝隙腐蚀形貌。

5) 腐蚀初期, 掺杂稀土元素铈将促进合金受到腐蚀。随着腐蚀时间的延长, 氧化铈颗粒钉扎可以阻碍其附近合金受到腐蚀, 减缓腐蚀速率。

参考文献 References

- [1] Majumdar S, Kapoor R, Raveendra S *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2009, 385(3): 545
- [2] Cockeram B V, Smith R W, Hashimoto N *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2011, 418(1-3): 121
- [3] El-Genk M S, Tournier J M. *J Nucl Mater*[J], 2005, 340(1): 93
- [4] Alur A P, Kumar K S. *Acta Mater*[J], 2006, 54(2): 385
- [5] Cockeram B V, Smith R W, Snead L L. *J Nucl Mater*[J], 2005, 346(2-3): 145
- [6] Byun T S, Li M, Cockeram B V *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2008, 376(2): 240
- [7] Besson J, Drautzburg G. *Electrochimica Acta*[J], 1960, 3(1-2): 158
- [8] Wilkstrom L L, Nobe K. *J Electrochem Soc*[J], 1969, 116(4): 525
- [9] Johnson J W, Chi C H, Chen C K *et al.* *Corrosion*[J], 1970, 26(8): 338
- [10] Johnson J W, Lee M S, Chen C K *et al.* *Corrosion*[J], 1970, 26: 507
- [11] Hull M N. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*[J], 1971, 30(1): 1
- [12] Hull M N. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*[J], 1972, 38(1): 143
- [13] Yang W, Ni R C, Hau H Z *et al.* *Corros Sci*[J], 1984, 24: 691
- [14] Badawy W A, Al-Khara F M. *Electrochimica Acta*[J], 1998, 44: 693
- [15] Chakraborty S P. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(5): 623
- [16] Torri P, Mahiout A, Koskinen J *et al.* *Scripta Materials*[J], 2000, 42: 609
- [17] Gonzalez-Rodriguez J G, Rosales I, Casales M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 371(1-2): 217
- [18] Abrams T, Jaworski M A, Kaita R *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2014, 89(12): 2857
- [19] Yang Fan, Wang Kuaishe, Hu Ping *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2014, 593: 196
- [20] Wang KuaiShe, Tan Jiangfei, Hu Ping *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 636: 415
- [21] Hu Ping, Yang Fan, Wang Kuaishe *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2015, 52: 131
- [22] Liu G, Zhang G J, Jiang F *et al.* *Nature Materials*[J], 2013, 3544: 344
- [23] Hu Ping(胡平), Wang Kuaishe(王快社), Yang Fan(杨帆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(7): 1722
- [24] Yang F, Wang K S, Hu P *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 593: 196

Corrosion Behavior in Acid and Alkaline Medium of TZM Alloy

Hu Ping¹, Yu Zhitao¹, Wang Kuaishe¹, Yang Fan¹, Hu Boliang¹, Song Rui¹, Tan Jiangfei¹,
Cao Weicheng², An Geng², Guo Lei³

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Jinduicheng Molybdenum Group Co. Ltd, Xi'an 710068, China)

(3. Xi'an REFRA Tungsten & Molybdenum Co. Ltd, Xi'an 721914, China)

Abstract: The corrosion behaviors of TZM and La doped TZM alloy in acid and alkaline medium were investigated. Four corrosion period stages as 10, 30, 50, 70 d were designed, and the mass loss condition, weight loss condition, average corrosion rate and corrosion morphology were investigated and compared. The corrosion mechanism in acid and alkaline of TZM alloy and the effect of La doping on corrosion resistance of TZM alloy were analyzed. The results show that TZM alloy corroded in acid sets off cell reaction and anode dissolves with cathode hydrogen evolution. Corrosion prior occurs at the surface defect, impurity, grain boundary and dislocation. Crevice corrosion morphology is observed at the narrow slit which is formed by scratch and width less than 0.00254 mm. Corrosion hardly occurs in alkaline medium. La doping could slightly promote the corrosion resistance of TZM alloy, but the improvement is not significant.

Key words: corrosion; acid corrosion medium; alkaline corrosion medium; anode dissolve

Corresponding author: Hu Ping, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: huping1985@126.com