

CP-Ti 在含氟离子硝酸中表面附着物形成研究

徐建平^{1,2}, 苏航标², 郭荻子², 赵永庆², 许并社¹, 周 廉²

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 钛具有优良的耐蚀性能, 可长期工作在高浓度的沸腾硝酸介质中, 是商业后处理较为理想的设备用材。采用 SEM、EDS、XRD、XPS 等表征手段对 CP-Ti 在含氟离子硝酸中试样表面出现的白色附着物进行分析, 并解释其形成机理。结果表明: 氟离子浓度在 50 μL/L 以下时, CP-Ti 腐蚀速率呈现由大到小并趋于稳定的规律; 氟离子浓度在 50 μL/L 及以上时, 腐蚀速率呈现由大到小再变大的“v”型规律。试样表面的白色附着物的物相为 TiO₂, 其形成机理为: 先是试样表面多孔膜的形成; 其次是 TiO₂ 以多孔膜上的孔为基点进行生长、脱落。

关键词: 工业纯钛; 氟离子; TiO₂; 多孔膜; 硝酸

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3615-06

气候变化和能源安全已经成为本世纪最大关注点, 作为能源轿子的核能满足世界 11% 以上的电力需求^[1]。核能可持续循环利用的重要一环就是乏燃料后处理, 乏燃料后处理采用的普雷克斯流程就是萃取溶解于硝酸中的乏燃料里面的铀和钚^[2]。后处理设备的安全性成为大家关注的焦点, 然而要保证设备的安全性, 其实就是保证设备所用材料在设备环境中要具有优异的耐蚀性能。因此, 开发和研究满足于后处理设备用材料成为国内外学者关注的热点。

目前世界各国乏燃料后处理设备候选材料主要为不锈钢、钛合金和锆合金。各国学者主要集中研究这些合金在不同浓度硝酸中以及添加氧化性离子后的耐蚀性能以及耐蚀机理^[3-17]。相对于不锈钢和锆合金, 钛合金作为乏燃料后处理设备候选材料具有潜在优势。主要原因如下: (1) 不锈钢在后处理模拟料液中存在严重的晶间腐蚀现象^[7, 18-20]; 在同等条件下, 不锈钢的腐蚀速率高于钛合金的腐蚀速率 1 个数量级^[12]。(2) 锆合金在后处理环境中存在应力腐蚀现象, 而且锆合金不易于加工, 成品率低, 且价格昂贵, 对于制备大型后处理设备来说, 选用同等性能的钛合金则更经济^[3]。然而, 在下一代熔盐反应堆的概念中已提出熔融的氟化物盐作为乏燃料后处理中电化学分离的电解质^[21]。因此, 在后处理环境中不可避免的会存在微量的氟离子, 其会与硝酸中的氢结合成为氢氟酸。众所周知, 对钛来说, 氢氟酸是最强的腐蚀介质, 即使在

常温极稀的氢氟酸中, 钛也会遭到激烈的腐蚀。钛与氢氟酸的腐蚀反应如下^[22]:



这样就使原本耐蚀的钛合金在存在氟离子的环境中处于不利条件, 从而后处理上的一些结构材料的使用受到限制。然而研究钛合金在含氟离子的硝酸中的耐蚀性能的文献甚少, 为了探究氟离子对钛合金耐蚀性能的影响, 本课题组先研究氟离子对无合金元素添加的工业纯钛 (CP-Ti) 耐蚀性能的影响, 为后续研究氟离子对不同合金元素添加钛合金在此腐蚀条件下的耐蚀性提供建设性的指导意义, 同时也为后处理设备选材积累丰富的试验数据。

本研究在探究氟离子对 CP-Ti 耐蚀性影响的实验过程发现, 当硝酸中的氟离子含量达到 50 μL/L 后, 全浸在溶液中的 CP-Ti 挂片表面逐渐被一层白色附着物包覆, 并且这层白色附着物极易脱落。关于这一特殊现象, 为了排除偶然因素, 重复做了 3 次实验, 最终都是同样的结果。因此, 本研究旨在探究 CP-Ti 表面白色附着物的形貌、物相组成, 以及该白色附着物形成机理。

1 实 验

实验选用退火状态的 CP-Ti 板材, 主要成分见表 1。从板材上切取尺寸为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的挂片试样。试验前用水砂纸将试样表面逐级打磨到表

收稿日期: 2018-11-15

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2017ZDXM-GY-044)

作者简介: 徐建平, 男, 1993 年生, 硕士生, 太原理工大学新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024, 电话: 029-86250729, E-mail: xujp201208@163.com

面粗糙度小于 0.8 μm。打磨完后用清水清洗，在丙酮中采用超声仪器清洗 300 s 后吹干，放入真空干燥箱待用。试验时，将干燥好的挂片试样采用聚四氟乙烯线悬挂全浸于氟离子浓度分别为 0、10、50、100、200 μL/L 的 6 mol/L 硝酸中，使用电加热套将硝酸加热至微沸状态，温度为(110±0.3) °C。

每 48 h 为一个周期，分别取出对应腐蚀介质中 3 个平行样品，进行丙酮清洗、干燥、称重。腐蚀速率计算按照 GB/T 1034 标准执行；再使用胶头滴管吸取 5 mL 样品溶液，采用 ICP-AES 法测量钛离子浓度。试验进行 5 个周期，共 240 h。对腐蚀 240 h 后烧瓶底部脱落的白色附着物粉末，使用胶头滴管吸取在试样瓶中，打开瓶盖放置在真空干燥箱，恒温干燥 12 h (温度为 60 °C)，待后续检测分析使用。

腐蚀后采用 JSM-6700 扫描电子显微镜 (SEM) 对腐蚀 240 h 后的试样进行表面形貌观察分析。采用带能谱 (EDS) 仪的 JSM-6460 SEM 对白色附着物粉末进行表面形貌观察和元素分析，采用布鲁克 D8 advance XRD 和 ESCALAB 250Xi X 光电子能谱 (XPS) 对白色附着物粉末进行分析。

2 结果与讨论

2.1 表面附着物形貌及物相分析

图 1a 为 CP-Ti 表面附着物粉末宏观照片，图 1b 为氟离子浓度在 50 μL/L 以上时试样表面形貌，图 1c 为氟离子浓度在 50 μL/L 以下时试样表面形貌。CP-Ti 在含氟离子的沸腾 6 mol/L 硝酸的腐蚀过程中，当溶液中氟离子浓度在 50 μL/L 以上 (包含 50 μL/L) 腐蚀一定时间后，试样表面就出现了一层白色附着物 (如

图 1b)，并且随着氟离子浓度的增加，出现该白色附着物的时间就越早，最终脱落到烧瓶底部的附着物也越多。

图 2a 是 CP-Ti 表面附着物粉末微观形貌，图 2b 是 CP-Ti 表面附着物粉末 EDS 能谱分析结果。从图 2b 中可以清楚地看出附着物粉末由 C、O、F、Ti 4 种元素组成。由表 1 可知，试样本身含有微量的 C 元素，且腐蚀介质中并没有 C 元素的存在，图 2b 中原子分数 15.88% 的 C 元素可能是由于在提取粉末的过程中空气中 C 元素的污染所导致。在粉末中元素大部分以 Ti 和 O 为主，推测该附着物粉末可能为钛的氧化物 (Ti_xO_y)。为了进一步确定粉末的物相，对粉末进行 XRD 物相分析。图 3 为附着物粉末 XRD 图谱，经与 PDF 卡片比对，图谱与金红石型二氧化钛 (TiO₂) 完全吻合，可以基本上确定粉末的物相为 TiO₂。然而在 EDS 能谱上显示有微量 F 元素的存在，推测可能存在氟化物，但未在 XRD 图谱上检测出来，可能由于其含量小于 XRD 检测的范围。相关文献实验结果表明：氟离子会与钛离子反应生成四氟化钛 (TiF₄) 白色络合物粉末^[23]，这与实验中所观察到现象很类似，为了探究粉末中是否有 TiF₄ 化合物存在，进一步对粉末进行 XPS 分析。图 4a 为 CP-Ti 表面附着物粉末 XPS 全谱图。从图中可以看出 XPS 全谱结果与 EDS 结果相一致，都表明粉末中的元素为 C、O、F、Ti 4 种元素。图 4b 为 CP-Ti 表面附着物粉末的 Ti 2p 峰的 XPS 拟合图，经过对 TiO₂ 和 TiF₄ 的拟合，计算其面积，可知粉末全为 TiO₂，TiF₄ 而的占比仅是万分之一，可以忽略不计。

2.2 表面附着物形成机理

2.2.1 CP-Ti 表面多孔膜的形成

CP-Ti 在不同氟离子浓度下的 6 mol/L 硝酸中腐蚀速率如图 5 所示。由图 5 可以看出，氟离子浓度为 0 和 10 μL/L 时，CP-Ti 的腐蚀速率相差不大，并且随着

表 1 CP-Ti 试验材料的化学成分
Table 1 Chemical composition of CP-Ti

Ti	Fe	C	N	O	H
99.847	0.03	0.012	0.008	0.10	0.003



图 1 CP-Ti 表面附着物宏观形貌

Fig.1 Macro morphologies of CP-Ti surface attachments: (a) surface attachment powder, (b) fluoride ion concentration above 50 μL/L, and (c) fluoride ion concentration below 50 μL/L

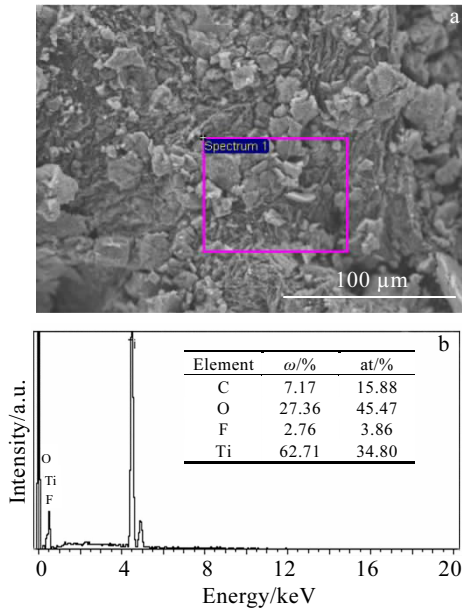


图 2 CP-Ti 表面附着物粉末微观形貌及 EDS 能谱分析

Fig.2 Morphology (a) and EDS analysis (b) of surface attachments powder of CP-Ti

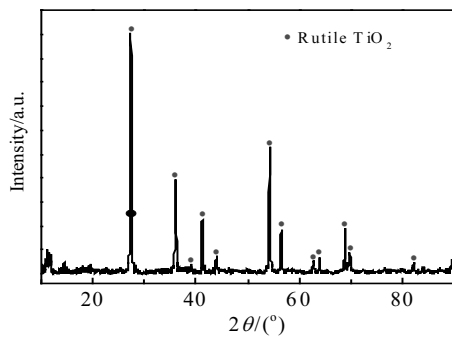


图 3 CP-Ti 表面附着物粉末 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of surface attachments powder of CP-Ti

腐蚀时间的增加, 腐蚀速率逐渐降低并趋于稳定。氟离子浓度大于 10 μL/L 时, CP-Ti 的腐蚀速率随着氟离子浓度的增加急剧上升, 尤其是氟离子浓度为 200 μL/L 时, 腐蚀速率达到了 2.16 mm/a; 氟离子浓度为 50、100、200 μL/L 时, CP-Ti 的腐蚀速率呈现为由大变小而后再变大的“v”型规律。这是由于腐蚀试验刚开始时为金属溶解过程, CP-Ti 金属表面被氧化为钛离子溶解在溶液中, 使得 CP-Ti 质量减少, 腐蚀速率增大, 该过程反应方程式如公式(2)^[24]; 随着溶液中溶解的金属阳离子增多, 强氧化腐蚀介质与这些金属阳离子结合, 在 CP-Ti 表面形成一层具有保护作用的氧化膜, 从而阻碍金属的溶解过程, 使得金属的腐蚀速率降低, 该过程反应方程式如公式(3)、(4)^[8, 24]; 然而,

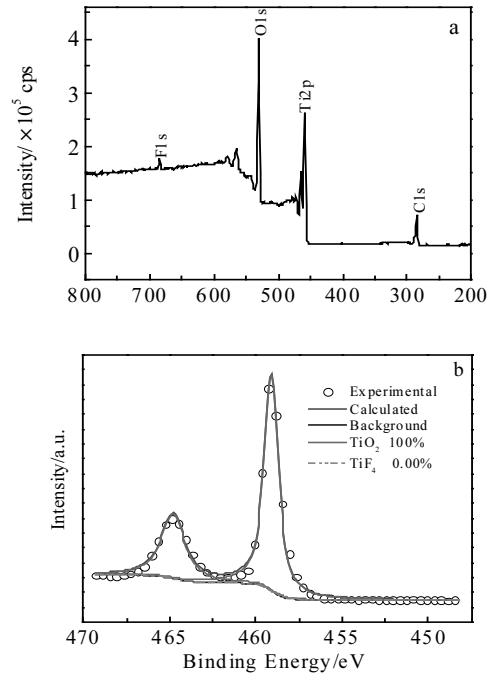


图 4 CP-Ti 表面附着物粉末 XPS 全谱图及 Ti 2p 峰拟合图谱

Fig.4 XPS full (a) and Ti 2p peak fitting (b) patterns of surface attachments powder of CP-Ti

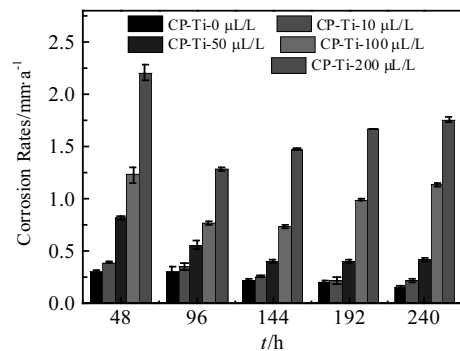
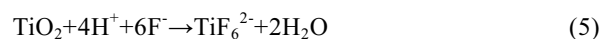
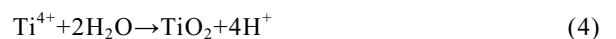


图 5 CP-Ti 在不同氟离子浓度下的 6 mol/L 硝酸中腐蚀速率图

Fig.5 Corrosion rate diagram of CP-Ti in 6 mol/L nitric acid with different fluoride concentrations

当溶液中氟离子浓度大于 50 μL/L (包括 50 μL/L) 时, 金属的腐蚀速率呈现“v”型规律, 这是由于氟离子浓度达到一定程度后, 金属表面生成的氧化膜与氟离子发生反应, 反应方程式如公式(5), 从而破坏这层保护膜, 使得金属的耐蚀性下降, 腐蚀速率增加^[25-27]。



CP-Ti 腐蚀表面的微观形貌如图 6 所示, 从图 6a、6b 可以看出, CP-Ti 在含 0 和 10 $\mu\text{L/L}$ 氟离子的硝酸中腐蚀后呈现出平坦、致密的表面, 仅是局部有小凸起。随着氟离子浓度增加到 50 $\mu\text{L/L}$ 及以上时, 平坦的表面开始出现大小不一的腐蚀坑, 使得 CP-Ti 表面形成了多孔膜, 放大图显示多孔膜的孔径达到纳米级, 呈现为纳米孔。这些孔的形成原因可能是膜层表面局部不均匀, 导致局部能量高, 当溶液中氟离子达到 50 $\mu\text{L/L}$ 时, 就会引起氟离子向这些高能量的膜层表面汇聚^[28]。因此, 表面氧化膜就会与氟离子发生反应方程式(4)的反应, 使得表面氧化膜遭到破坏, 形成多孔表面。

2.2.2 表面附着物 TiO_2 在多孔膜上生长

由上述分析可知, CP-Ti 表面形成多孔膜, 破坏试样表面的完整性, 从而加快试样中钛离子的溶解, 因此溶液中钛离子浓度就会增加。图 7 为不同氟离子浓度的腐蚀介质中钛离子浓度随腐蚀时间的变化曲线。由图 7 可以看出, 在氟离子浓度为 0 和 10 $\mu\text{L/L}$ 时, 溶液中钛离子浓度随腐蚀时间增加, 呈现为近似线性增长, 然而当腐蚀时间为 192 h 时, 氟离子浓度为 10 $\mu\text{L/L}$ 的腐蚀介质中钛离子浓度由略微下降趋势; 当溶液中氟离子浓度为 50 $\mu\text{L/L}$ 时, 从腐蚀开始到 144 h, 溶液中的钛离子浓度均呈现出线性上升趋势, 然而等到 192 h 时, 钛离子浓度突然下降, 并且在腐蚀实验

过程中观测到 CP-Ti 在氟离子浓度 50 $\mu\text{L/L}$ 下, 表面白色附着物出现在 144 h 后; 当溶液中氟离子浓度为 50 $\mu\text{L/L}$ 以上时, 溶液中钛离子浓度在腐蚀 96 h 就上升到很高的数值, 与此同时, 在腐蚀 96 h 之后, 试样表面就开始出现白色附着物 TiO_2 。由此可以证明白色附着物 TiO_2 的出现, 伴随着溶液中钛离子浓度的急剧下降, 说明白色附着物 TiO_2 上大部分的钛来源于溶液中的钛离子。这也间接证明通过反应(4)生成了表面附着的 TiO_2 。

通过以上分析, 可以推断试样表面白色附着物 TiO_2 的形成过程可以分为 2 步: 第 1 步就是试样表面多孔膜的形成, 形成原因在 2.2.1 部分已叙述。第 2 步就是附着物 TiO_2 在表面多孔膜上的生长。由于表面多孔膜的形成具有一定的吸附功能, 并且表面膜的不完整, 使得表面能量较高, 将溶液中的氟离子与溶解的钛离子聚集到多孔膜表面, 以表面多孔膜上的孔为生长基点, 逐步长大, 在此过程中将同时发生反应(2)~(5) 的系列反应, 该生长的过程是 CP-Ti 表面溶解钛离子形成氧化膜和氧化膜溶解的共同结果^[28,29]。

氟离子在该过程中起着非常重要的作用, 在反应开始阶段, 氟离子将试样表面平坦、致密的氧化膜破坏为多孔膜, 为附着物的生长奠定基础; 在第 2 阶段, 表面附着物生长的过程中, 开始由于多孔膜的表面能

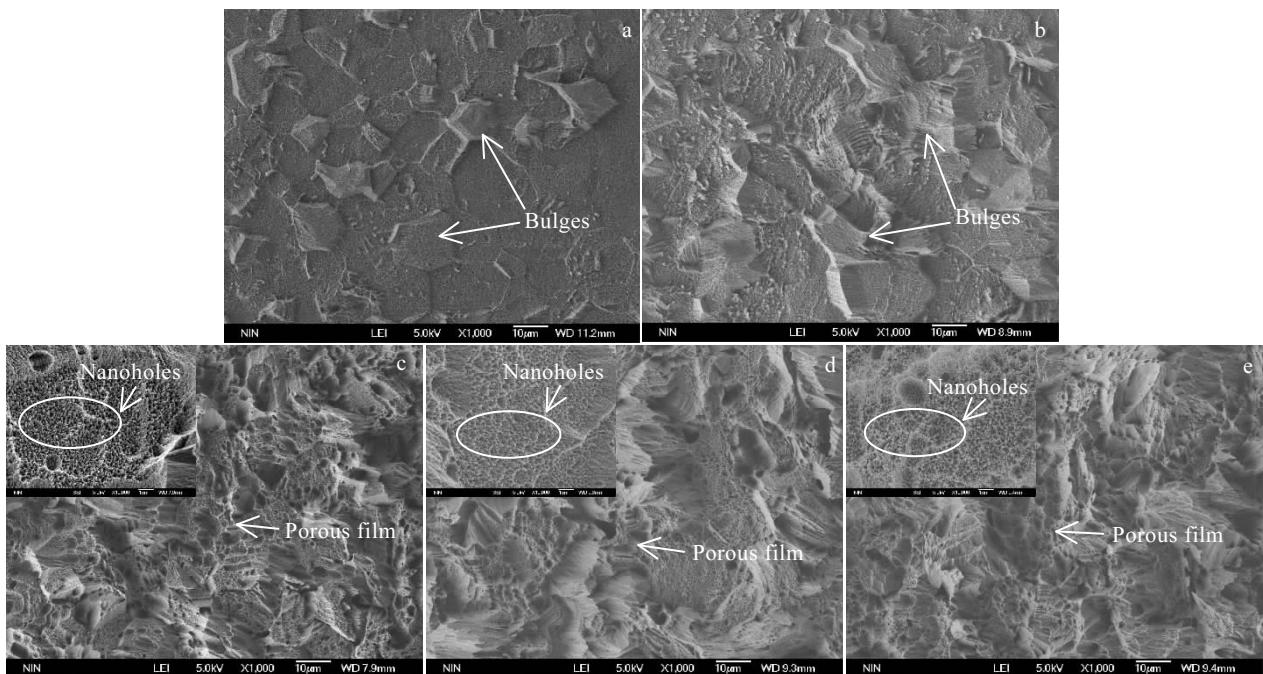


图 6 CP-Ti 在不同氟离子浓度下的 6 mol/L 硝酸中表面腐蚀微观形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of CP-Ti surface in 6 mol/L nitric acid with different fluoride concentrations: (a) 0 $\mu\text{L/L}$, (b) 10 $\mu\text{L/L}$, (c) 50 $\mu\text{L/L}$, (d) 100 $\mu\text{L/L}$, and (e) 200 $\mu\text{L/L}$

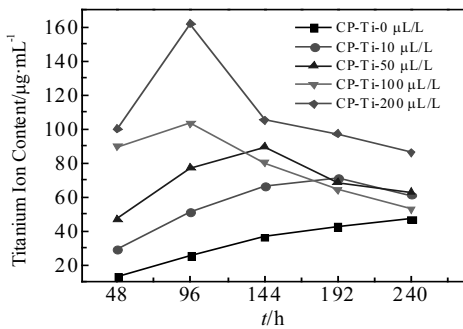


图 7 不同氟离子浓度的腐蚀介质中钛离子浓度随腐蚀时间的变化曲线

Fig.7 Curves of titanium ion concentration with corrosion time in corrosion medium with different fluoride ion concentrations

量不均匀,导致氟离子与钛离子聚集到表面多孔膜上;随着反应的进行,溶液中的氟离子消耗殆尽,表面生成的 TiO_2 开始累积,由于表面膜凹凸不平,生长的 TiO_2 结合不牢靠,而且经沸腾的溶液冲刷,使得 TiO_2 脱落到烧瓶底部。

3 结论

1) CP-Ti 在含氟离子的硝酸中腐蚀过程中,试样表面出现白色附着物,经过提取该附着物及对其成分进行鉴定,确定该白色附着物为 TiO_2 。

2) 氟离子浓度为 0 和 10 $\mu\text{L/L}$ 时,CP-Ti 腐蚀速率呈现由大变小到稳定的趋势;氟离子浓度为 50、100 和 200 $\mu\text{L/L}$ 时,CP-Ti 腐蚀速率呈现由大变小再变大的“v”型规律。

3) 试样表面附着物 TiO_2 的形成分为两步:第 1 步为试样表面多孔膜的形成,第 2 步为 TiO_2 以表面多孔膜的微孔为基点生长、脱落。

参考文献 References

- [1] Suman S. *Journal of Cleaner Production*[J], 2018, 181: 166
- [2] Fauvet P. *Nuclear Corrosion Science and Engineering*[J], 2012, 679: 186
- [3] Hiroo N, Haruhiko K, Yamanaka K. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 198: 127
- [4] Takao Y, Shigeki T, Okamoto S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 228: 162
- [5] Fanny B, Pierre F, Fauvet P et al. *Corrosion Science*[J], 2000, 42: 1685
- [6] Ningshen S, Mudali U K, Mukherjee P et al. *Corrosion*

Science[J], 2008, 50(8): 2124

- [7] Ningshen S, Mudali U K, Ramya S et al. *Corrosion Science*[J], 2011, 53(1): 64
- [8] Ningshen S, Sakairi M, Suzuki K et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 91: 120
- [9] Shankar A R, Raju V R, Rao M N et al. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(9): 3527
- [10] Fauvet P, Balbaud F, Robin R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 375(1): 52
- [11] Jayaraj J, Krishnaveni P, Krishna D N G et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 473: 157
- [12] Kapoor K, Kain V, Gopalkrishna T et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 322(1): 36
- [13] Ningshen S, Mudali U K, Mukherjee P et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 408(1): 1
- [14] Samantaroy P K, Suresh G, Paul R et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 418(1-3): 27
- [15] Sano Y, Takeuchi M, Nakajima Y et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 475
- [16] Tanno T, Takeuchi M, Ohtsuka S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 494: 219
- [17] Ningshen S, Sakairi M. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2015, 19(12): 3533
- [18] Priya R, Ningshen S, Mudali U K. *Corrosion*[J], 2013, 69 (4): 335
- [19] Priya R, Mallika C, Mudali U K. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2014, 67(4): 459
- [20] Tcharkhtchi-Gillard E, Benoit M, Clavier P et al. *Corrosion Science*[J], 2016, 107: 182
- [21] Guo, S Q, Zhang J S, Wu W et al. *Progress in Materials Science*[J], 2018, 97: 448
- [22] Xin Xiangjie(辛湘杰), Xue Junfeng(薛峻峰). *Corrosion, Protection And Engineering Application of Titanium* (钛的腐蚀、防护及工程应用)[M]. Anhui: Science and Technology Press, 1988: 108
- [23] Lin C, Du N, Hu G et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(10): 2628
- [24] Furuya T, Kawafuku J, Satoh H et al. *ISIJ International*[J], 1991, 31(2): 189
- [25] Li D G, Chen D R, Wang J D et al. *Electrochimica Acta*[J], 2016, 207: 152
- [26] Wang Z B, Hu H X, Zheng Y G et al. *Corrosion Science*[J], 2018, 130: 203
- [27] Mor G K, Varghese O K, Paulose M et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2006, 90: 2011

- [28] Zou Jianpeng(邹俭鹏), Tang Ningxin(唐宁馨), Li Hongchao (李红超) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(2): 337
- [29] Xiong Bitao(熊必涛), Zhu Zhiyan(朱志艳), Wang Changrong(王长荣) *et al.* *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2013, 71: 443

Formation Mechanism of Surface Attachment of CP-Ti in Nitric Acid Containing Fluoride Ions

Xu Jianping^{1,2}, Su Hangbiao², Guo Dizi², Zhao Yongqing², Xu Bingshe¹, Zhou Lian²

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Titanium has excellent corrosion resistance and can be used for long-term operation in boiling high concentration nitric acid medium. It is an ideal material for reprocessing equipment. The white attachment of the surface of CP-Ti in nitric acid with fluorine ion were analyzed by SEM, EDS, XRD and XPS characterization methods and its formation mechanism was explained. The results show that when the concentration of fluorine ions is below 50 $\mu\text{L/L}$, the corrosion rate of CP-Ti decreases and then tends to be stable gradually. When the concentration of fluorine ions is 50 $\mu\text{L/L}$ and above, the corrosion rate decreases first and then increases, presenting a "v" pattern. The phase of the white attachment on the CP-Ti surface is TiO_2 . The formation mechanism of the attachment is divided into two steps: firstly, the porous film forms on the surface of the CP-Ti; secondly, TiO_2 is grown with the pore of porous film as the base point and then falls.

Key words: CP-Ti; fluoride ions; TiO_2 ; porous film; nitric acid

Corresponding author: Xu Bingshe, Ph. D., Professor, Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010311, E-mail: xubs@tyut.edu.cn