

# Ti-3Ta-xNb 合金在沸腾硝酸中的电化学腐蚀研究

荣宇航<sup>1</sup>, 朱杰<sup>2</sup>, 吴金平<sup>2</sup>, 谢龙飞<sup>2</sup>, 李兰云<sup>1</sup>

(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:** 采用非真空自耗电弧熔炼获得成分均匀的 Ti-3Ta-xNb ( $x=0, 1, 3, 5$ ) 合金。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察发现, 随着 Nb 元素含量的增加, 合金的等轴  $\alpha$  相比例减少, 晶粒细化。通过电化学测试研究了 Ti-3Ta-xNb 合金在 6 mol/L 沸腾硝酸溶液中的开路电位、动电位极化曲线及电化学阻抗谱。结果表明: 随着 Nb 元素含量的增加, Ti-3Ta-xNb 合金的腐蚀电流密度降低, 极化电阻增加, 即合金的耐蚀性增强。

**关键词:** Ti-3Ta-xNb 合金; 电化学腐蚀; 电化学阻抗谱; 极化曲线

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)02-025-05

DOI:10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.02.006

## Electrochemical Corrosion Study of Ti-3Ta-xNb Alloy in Boiling Nitric Acid

Rong Yuhang<sup>1</sup>, Zhu Jie<sup>2</sup>, Wu Jinping<sup>2</sup>, Xie Longfei<sup>2</sup>, Li Lanyun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The Ti-3Ta-xNb ( $x=0, 1, 3, 5$ ) alloys with uniform composition were obtained by non vacuum consumable arc melting. Through scanning electron microscope (SEM) observation, it is found that with the increase of Nb content, the equiaxed  $\alpha$  phase ratio decreases and the grains are refined. The open circuit potential, potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectrum of Ti-3Ta-xNb alloy in 6 mol/L boiling nitric acid solution were studied by electrochemical test. The results show that with the increase of Nb content, the corrosion current density of Ti-3Ta-xNb alloy gradually decreases, and the polarization resistance of the alloy gradually increases, that is the corrosion resistance of the alloy gradually increases.

**Key words:** Ti-3Ta-xNb alloy; electrochemical corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; polarization curve

乏燃料后处理作为核燃料循环中关键的一个环节, 其中一些关键设备的服役环境为含有大量放射性离子的沸腾硝酸, 因此对设备材料的耐蚀性和抗辐照能力提出了严苛的要求。传统的奥氏体不锈钢材料在强氧化性离子作用下易发生晶间腐蚀而导致泄漏问题, 因此人们把目光转向了钛合金、锆合金等新型耐蚀合金<sup>[1]</sup>。目前, 后处理设备用钛合金的研究主要集中于 Ti-Ta 系合金。Ta 元素能够提升钛合金氧化膜的稳定性, 故 Ti-Ta 合金在沸腾硝酸中具

有较高的耐蚀性<sup>[2-3]</sup>。

为了满足后处理设备用材料的使用条件, 日本研发出 Ti-5Ta 合金, 印度则在 Ti-5Ta 合金的基础上添加了 Nb 元素, 并研发出 Ti-5Ta-1.8Nb 合金<sup>[4-5]</sup>。Ta 元素的添加量与钛合金的耐硝酸腐蚀性能并非线性关系, 当 Ta 元素的添加量为 3% 时, Ta 含量与钛合金的腐蚀速率变化曲线出现拐点, 钛合金腐蚀速率下降变缓<sup>[6]</sup>。另一方面, Ta 价格昂贵且熔点较高, 熔炼时会消耗大量能源导致高 Ta 合金的应用成本较高。因此, 从性能提升和成本因素 2 方面综合考虑将合金中 Ta 元素含量选择为 3%。

已有研究表明, Nb 元素具有提高钛合金耐蚀性的作用<sup>[4-5]</sup>。本研究对 Ti-3Ta-xNb ( $x=0, 1, 3, 5$ )

收稿日期: 2022-10-08

基金项目: 秦创原引用高层次创新创业人才项目 (QCYRCXM-2022-181)

通信作者: 李兰云 (1978—), 女, 教授。

合金进行组织形貌分析, 并对其在沸腾硝酸中的电化学性能进行测试, 分析 Nb 含量与自腐蚀电位、腐蚀电流密度、极化电阻的关系, 研究 Nb 含量对 Ti-3Ta- $x$ Nb 合金电化学腐蚀性能的影响, 以期为开发低成本耐蚀钛合金提供实验数据支持。

## 1 实验

采用真空非自耗电弧熔炼炉熔炼获得成分均匀

的 Ti-3Ta- $x$ Nb ( $x=0, 1, 3, 5$ ) 合金铸锭, 其化学成分如表 1 所示。将铸锭轧制成板材, 然后进行 650 °C/20 min/FC 退火处理。从经退火处理后的板材上切取金相试样和电化学试样, 其中电化学试样规格为 10 mm × 10 mm × 2 mm。电化学试样用环氧树脂涂封, 裸露面积为 1 cm<sup>2</sup>。用 80#、150#、400#、1200#、2000# 砂纸逐级将试样打磨光滑, 然后用丙酮脱脂、去离子水超声清洗后吹干。

表 1 Ti-3Ta- $x$ Nb 合金的化学成分 (w/%)  
Table 1 Chemical composition of Ti-3Ta- $x$ Nb alloy

Alloy	Ta	Nb	C	N	O	H	Fe	Ti
Ti-3Ta	2.79	-	0.03	0.09	0.15	0.004	0.04	Bal.
Ti-3Ta-1Nb	2.55	1.14	0.02	0.12	0.11	0.004	0.18	Bal.
Ti-3Ta-3Nb	2.75	2.95	0.03	0.16	0.07	0.004	0.18	Bal.
Ti-3Ta-5Nb	2.76	4.53	0.03	0.01	0.13	0.009	0.18	Bal.

采用 EM-30<sup>+</sup> 扫描电子显微镜 (SEM) 观察 Ti-3Ta- $x$ Nb 合金的原始组织形貌。用去离子水和 65% 硝酸配制浓度为 6 mol/L 的硝酸溶液, 利用调温加热套将溶液加热至沸腾, 将电化学试样放入溶液中浸泡 15 min, 然后采用 CS350M 电化学工作站依次进行开路电位、电化学阻抗谱和极化曲线测试。工作电极为测试合金, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 辅助电极为铂电极。扫描极化电位为 0 ~ 8 V, 扫描速度为 5 mV/s。电化学阻抗谱测试频率范围为 10<sup>-1</sup>

~10<sup>5</sup> Hz, 正弦扰动电位幅度为 10 mV。

## 2 结果与分析

### 2.1 组织形貌

图 1 为 Ti-3Ta- $x$ Nb 合金的 SEM 照片。从图 1 可以看到, Ti-3Ta-1Nb 合金以初生等轴  $\alpha$  相为主, 晶粒尺寸较大, 等轴化程度较高; Ti-3Ta-3Nb 和 Ti-3Ta-5Nb 合金以条状次生  $\alpha$  相为主, 另有少量初生等轴  $\alpha$  相。

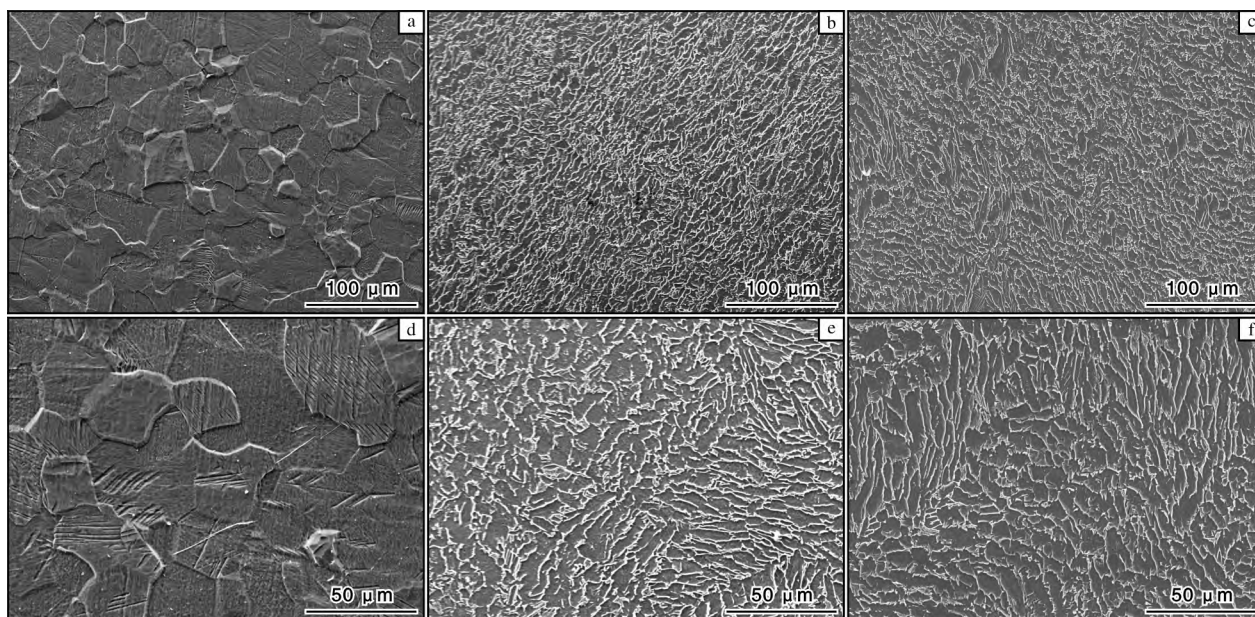


图 1 Ti-3Ta- $x$ Nb 合金的 SEM 照片

Fig. 1 SEM microstructures of Ti-3Ta- $x$ Nb; (a, d) Ti-3Ta-1Nb; (b, e) Ti-3Ta-3Nb; (c, f) Ti-3Ta-5Nb

Nb 作为  $\beta$  稳定元素, 能够降低合金的  $\beta$  相变点。在相同的退火温度下, 合金的相变点越低, 组织越容易发生回复和再结晶, 等轴  $\alpha$  相比例越少<sup>[7-8]</sup>。

## 2.2 开路电位

Ti-3Ta-xNb 合金在 6 mol/L 沸腾硝酸溶液中的开路电位曲线如图 2 所示。从图 2 可知, Ti-3Ta-xNb 合金的开路电位随着 Nb 含量的增加不断正移, 说明合金的腐蚀倾向逐渐减小。随着腐蚀时间的增加, Ti-3Ta-xNb 合金的开路电位在约 0.5 h 后不再有明显变化, 说明已经达到稳定状态, 所生成的钝化膜较为稳定。

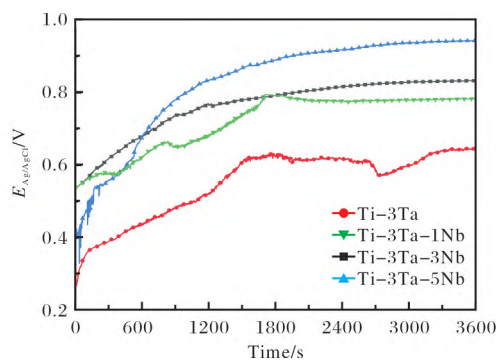


图2 Ti-3Ta-xNb 合金在沸腾硝酸溶液中的开路电位曲线

Fig. 2 Open circuit potential curves of Ti-3Ta-xNb alloy in boiling nitric acid solution

## 2.3 极化曲线

图 3 是 Ti-3Ta-xNb 合金在沸腾硝酸溶液中的动电位极化曲线。从图 3 可见, Nb 含量增加对极化曲线的影响较为明显。图中 4 种合金的阴极极化曲线变化趋势几乎相同, 表明 4 种合金在阴极上发生了相同的反应, 即析氢反应, 反应式如式(1)所示<sup>[9]</sup>。

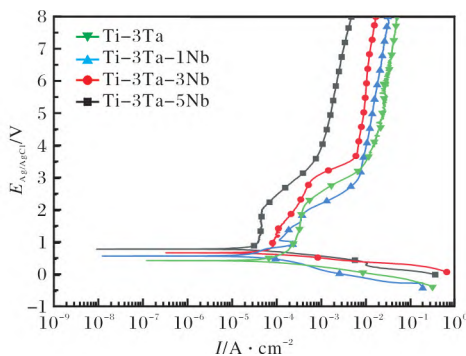


图3 Ti-3Ta-xNb 合金在沸腾硝酸溶液中的动电位极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of Ti-3Ta-xNb alloy in boiling nitric acid solution

自腐蚀电位和腐蚀电流密度是评价合金耐蚀性的重要电化学参数。一般来说, 自腐蚀电位越高, 合金越不容易发生腐蚀, 腐蚀电流密度越小, 发生腐蚀时合金的腐蚀速率越低<sup>[10]</sup>。表 2 是通过塔菲尔外推法获得的 Ti-3Ta-xNb 合金的自腐蚀电位和腐蚀电流密度。从表 2 可以看到, 随着 Nb 含量的增加, Ti-3Ta-xNb 合金自腐蚀电位逐渐正移。Ti-3Ta-5Nb 合金的自腐蚀电位为 0.801 V, 相比 Ti-3Ta 合金(自腐蚀电位为 0.447 V)提升了 79%, 这与 2.2 节中开路电位的变化趋势一致。

表2 Ti-3Ta-xNb 合金的极化曲线数据

Table 2 Data of anode polarization curves of Ti-3Ta-xNb alloy

Alloy	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
Ti-3Ta	0.447	$6.35 \times 10^{-5}$
Ti-3Ta-1Nb	0.588	$5.27 \times 10^{-5}$
Ti-3Ta-3Nb	0.685	$4.82 \times 10^{-5}$
Ti-3Ta-5Nb	0.801	$1.39 \times 10^{-5}$

由表 2 还可以看到, Ti-3Ta-xNb 合金的腐蚀电流密度随着 Nb 含量的增加而不断减小。添加 Nb 元素后, 合金的腐蚀电流密度开始减小, 当 Nb 含量增加到 5% 时, 其腐蚀电流密度相比 Ti-3Ta 合金下降 78%。这说明添加 Nb 元素可以降低 Ti-3Ta 合金的腐蚀电流密度从而降低腐蚀速率。从图 3 可以看出, Ti-3Ta 与 Ti-3Ta-5Nb 合金均出现钝化区, 表明其表面形成了致密的钝化膜。Ti-3Ta-5Nb 合金的钝化电流密度明显小于 Ti-3Ta 合金, 说明 Nb 元素添加量为 5% 时合金的抗腐蚀能力得到显著提高。

## 2.4 电化学阻抗谱

图 4 为 Ti-3Ta-xNb 合金在沸腾硝酸溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图。由 Nyquist 图(图 4a) 可以看到, 4 种合金的阻抗图均表现为容抗弧特征。容抗弧半径代表电阻值, 即半径越大, 材料的表面电阻越大, 耐蚀性越好<sup>[11]</sup>。Ti-3Ta 合金中添加 Nb 元素后, 容抗弧半径增大, 其中 Ti-3Ta-5Nb 合金的容抗弧半径最大, 耐蚀性最好。

从相位角图(图 4b) 可以看到 2 个峰, 代表等效电路中有 2 个时间常数<sup>[12]</sup>。从模值图(图 4c) 可以看到, Ti-3Ta 合金中添加 Nb 元素后, 合金极低频区的模值明显增加。极低频区的模值越高, 合金的耐蚀性越好<sup>[13]</sup>。Ti-3Ta-5Nb 合金极低频区的模值远大于其他合金, 即耐蚀性最好。这是由于 Nb 含量增加

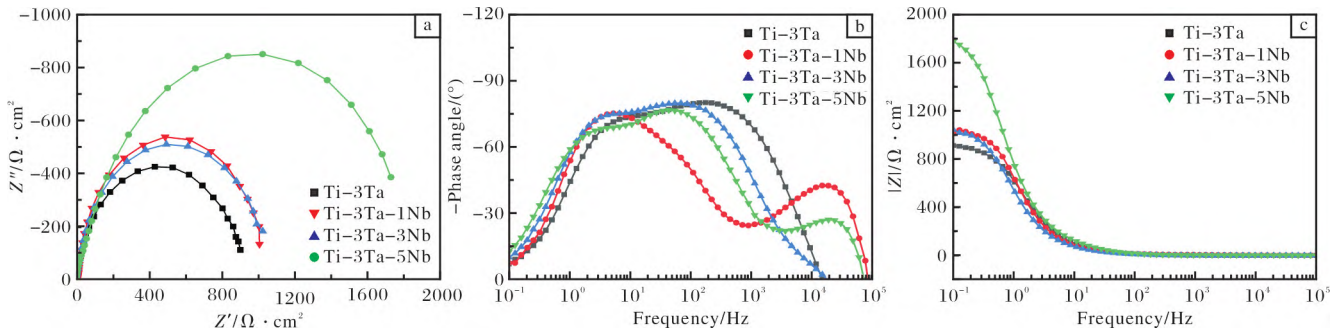


图4 Ti-3Ta-xNb合金在沸腾硝酸溶液中的Nyquist图和Bode图

Fig. 4 Nyquist diagram and Bode diagrams of Ti-3Ta-xNb alloy in boiling nitric acid solution: (a) Nyquist diagram; (b) phase angle; (c) impedance magnitude diagram

使得钝化膜更加稳定，硝酸溶液难以通过钝化膜渗入基体<sup>[14]</sup>。

利用Zview软件对Ti-3Ta-xNb合金的电化学阻抗谱图进行拟合，其等效电路如图5所示。其中， $R_s$ 为溶液电阻， $R_f$ 为膜层电阻， $R_{ct}$ 代表电荷转移电阻，CPE为常相位角元件。常相位角元件阻抗 $Z_{CEP}$ 的表达式如式(2)所示<sup>[11]</sup>。

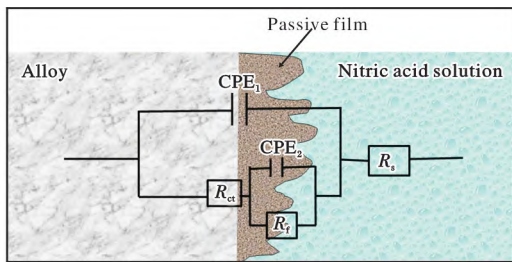


图5 阻抗谱拟合等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuits used to fit the impedance data

$$Z_{CEP} = [C(j\omega)^n]^{-1} \quad (2)$$

式中： $\omega$ 为频率； $C$ 为电容； $n$ 为弥散指数( $-1 \leq n \leq 1$ )。 $n$ 值与合金表面的不均匀性相关， $n=1$ 时，该元件表示为纯电容； $n=0$ 时，该元件表示为纯电阻。

利用Zview软件拟合Ti-3Ta-xNb合金在沸腾硝酸溶液中的电化学参数，结果如表3所示。表中 $\chi^2$ 用来评价等效电路拟合结果的可靠性。从表3可以看出， $\chi^2$ 的数量级为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ ，说明拟合结果较好。在该等效电路中，极化电阻 $R_p$  ( $R_p = R_f + R_{ct}$ )随着Nb含量的增加而增大，说明添加Nb元素有利于提高极化电阻。 $R_p$ 可以用来评价合金表面钝化膜的耐蚀性， $R_p$ 越大，说明表面钝化膜阻挡腐蚀介质的能力越强，合金的耐蚀性越好。在Ti-Ta合金中加入Nb元素后，有利于提高合金的钝化性能<sup>[4]</sup>，对表面氧化膜起到增强作用，合金耐蚀性增加<sup>[15]</sup>。

表3 Ti-3Ta-xNb合金的电化学阻抗谱拟合参数

Table 3 Electrochemical impedance spectroscopy fitting parameters of Ti-3Ta-xNb alloy

Alloy	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_{CPE1}$	$n_1$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_{CPE2}$	$n_2$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\chi^2$
Ti-3Ta	0.459	101.90	$1.21 \times 10^{-4}$	0.98	749.6	$9.68 \times 10^{-5}$	0.90	851.5	0.004
Ti-3Ta-1Nb	6.570	129.69	$1.31 \times 10^{-4}$	0.97	822.3	$9.60 \times 10^{-4}$	0.98	952.0	0.005
Ti-3Ta-3Nb	0.843	311.60	$2.27 \times 10^{-4}$	0.95	1047.0	$5.95 \times 10^{-5}$	1.00	1358.6	0.0007
Ti-3Ta-5Nb	2.986	401.00	$1.32 \times 10^{-4}$	0.95	1459.0	$1.01 \times 10^{-4}$	0.97	1860.0	0.0008

### 3 结论

(1) Ti-3Ta-xNb合金极化曲线分析表明，腐蚀电流密度( $I_{corr}$ )随着Nb含量的增加而不断减小；自腐蚀电位( $E_{corr}$ )随着Nb含量的增加不断正移；添加一定含量的Nb元素能够降低Ti-3Ta-xNb合金的钝

化电流密度。

(2) Ti-3Ta-xNb合金的电化学阻抗谱分析表明，Nb元素能够增大表面电阻，极化电阻 $R_p$ 随着Nb含量的增加逐渐增大。

(3) 添加Nb元素可以有效改善Ti-3Ta合金在沸腾硝酸溶液中的耐蚀性。

## 参考文献 References

- [1] Fauvet P, Balbaud F, Robin R, et al. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 375(1): 52-64.
- [2] 桑彪, 韩汶武, 李乐, 等. Ta 元素对 TA23 合金显微组织及腐蚀性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(1): 70-74.
- [3] 徐潇潇, 崔岚, 邱绍宇, 等. Ti-5% Ta 钛合金在乏燃料模拟溶解液中的腐蚀行为[J]. *核动力工程*, 2005(4): 406-409.
- [4] Kapoor K, Kain V, Gopalkrishna T, et al. High corrosion resistant Ti-5% Ta-1.8% Nb alloy for fuel reprocessing application[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 322(1): 36-44.
- [5] Sano Y, Takeuchi M, Nakajima Y, et al. Effect of metal ions in a heated nitric acid solution on the corrosion behavior of a titanium-5% tantalum alloy in the hot nitric acid condensate[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 432(1-3): 475-481.
- [6] 西安稀有金属材料研究院有限公司. 一种耐硝酸腐蚀的 Ti35 钛合金: CN112662913B[P]. 2021-12-10.
- [7] 肖寒, 于佳新, 张宏宇, 等. 退火温度对新型高强耐蚀钛合金组织与性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(3): 947-952.
- [8] 李周波, 刘云, 刘翔, 等. 热处理工艺对钛合金油管组织与力学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2022, 51(16): 127-130+134.
- [9] 林翠, 刘枫, 赵晴, 等. 氢氟酸-硝酸体系中 TC4 钛合金的腐蚀行为[J]. *失效分析与预防*, 2008, 3(2): 11-15.
- [10] Shamir M, Junaid M, Khan F N, et al. A comparative study of electrochemical corrosion behavior in Laser and TIG welded Ti-5Al-2.5Sn alloy[J]. *Journal of Materials Research & Technology*, 2019, 8(1): 87-98.
- [11] Milošev I, Kosec T, Strehblow H H. XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(9): 3547-3558.
- [12] Su B X, Luo L S, Wang B B, et al. Annealed microstructure dependent corrosion behavior of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 62(3): 234-248.
- [13] Assis S L D, Wolyneć S, Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8): 1815-1819.
- [14] 杨帆. 钛钽合金的组织结构与腐蚀行为研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [15] Xu J P, Su H B, Guo D Z, et al. Electrochemical corrosion behavior of Ti35 alloy in 6 M nitric acid containing fluoride ions[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(4): 1124-1129.

## 2022 年 1—9 月日本钛产品产销数据统计

时 间	钛锭产量 /t	钛材出货量/t			钛产品出口量/t			钛产品进口量/t		
		国内	国外	合计	未锻 轧钛	粉末及 废料	其他钛 制品	未锻轧钛 及粉末	废料	其他钛 制品
2022 年 1 月	1181	372	721	1093	2378	337	899	5	50	86
2022 年 2 月	1219	468	816	1284	2350	370	666	1	58	82
2022 年 3 月	1248	526	765	1291	3173	401	986	4	83	100
2022 年 4 月	1580	363	523	886	2096	601	776	16	120	105
2022 年 5 月	1548	336	748	1084	3265	406	506	1	294	155
2022 年 6 月	1988	426	682	1108	3013	620	787	1	75	242
2022 年 7 月	1616	344	758	1102	2179	425	859	1	147	114
2022 年 8 月	1372	432	697	1129	3242	597	679	2	55	213
2022 年 9 月	1962	583	870	1453	3427	515	738	16	45	92
合 计	13 714	3850	6580	10 430	25 123	4272	6896	47	927	1189

王运锋摘自《チタン》