

CP-Ti 在含氟离子硝酸中电化学腐蚀行为

徐建平^{1,2}, 苏航标², 郭荻子², 王 晓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: 采用开路电位(OCP)、动电位极化曲线(PPC)、电化学阻抗谱(EIS) 3种电化学测试手段对工业纯钛(CP-Ti)在含氟离子硝酸溶液中的电化学腐蚀行为进行研究。结果表明: 随着硝酸溶液中氟离子浓度的增加, CP-Ti 耐蚀性变差; 影响 CP-Ti 耐蚀性转变的临界氟离子浓度为 1.25 mmol/L; 氟离子与 CP-Ti 表面的氧化膜发生反应, 致使均匀、致密的氧化膜溶解转变为多孔膜, 降低了 CP-Ti 的耐蚀性。

关键词: 工业纯钛; 电化学腐蚀; 氟离子; 硝酸

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2019)01-030-05

Electrochemical Corrosion Behavior of CP-Ti in Nitric Acid Containing Fluoride Ions

Xu Jianping^{1,2}, Su Hangbiao², Guo Dizi², Wang Xiao², 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: The electrochemical corrosion behavior of CP-Ti in nitric acid solution containing fluoride ions was studied by electrochemical measurements including open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization curves (PPC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the corrosion resistance of CP-Ti decreases with the increase of fluoride ion concentration, and the critical value of fluoride ion concentration affecting the corrosion resistance of CP-Ti is 1.25 mmol/L. The reaction between fluoride ion and protective oxide film on CP-Ti surface results in the dissolution of homogeneous and dense oxide film into porous film, which deteriorates the corrosion resistance of CP-Ti.

Key words: CP-Ti; electrochemical corrosion; fluoride ions; nitric acid

0 引言

核能作为一种清洁能源, 为减少碳排放做出了巨大贡献。乏燃料后处理是实现核能可持续循环利用的重要一环, 其核心是采用普雷克斯流程来萃取乏燃料里面的铀和钚^[1]。由于乏燃料后处理关键设备长期处于高浓度的沸腾硝酸中, 服役环境对设备选材提出非常苛刻的要求。因此, 研究和开发满足乏燃料后处理关键设备用材料, 成为国内外学者关注的热点。

收稿日期: 2018-10-13

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2017ZDXM-GY-044)

通信作者: 许并社(1955—), 男, 教授。

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。由于不锈钢在含氧化性离子的硝酸中存在严重的晶间腐蚀问题以及锆合金在硝酸中存在应力腐蚀问题^[2-5], 因此钛合金成为乏燃料后处理设备的重要候选材料。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^[6]。因此, 在后处理环境中不可避免的会存在微量的氟离子, 其会与硝酸中的游离氢结合成为氢氟酸。对钛材料来说, 氢氟酸是极强的腐蚀介质, 即使在常温极稀的氢氟酸中, 钛也会遭到腐蚀。钛与氢氟酸的腐蚀反应为 $2\text{Ti} + 6\text{HF} = 2\text{TiF}_3 + 3\text{H}_2$ ^[7], 这样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,

因此作为乏燃料后处理中一些关键结构材料的使用受到了限制。

为探究含氟离子硝酸对钛合金耐蚀性能的影响,本研究预先探索含氟离子硝酸对无合金元素添加的工业纯钛(CP-Ti)耐蚀性能的影响,通过电化学曲线找出影响CP-Ti耐蚀性转变的氟离子浓度临界值,阐述氟离子与CP-Ti表面氧化膜的作用机理,为后续研究含氟离子硝酸对添加合金元素的钛合金的耐蚀性提供对比基础及参考,同时也为乏燃料后处理设备选材积累实验数据。

1 实验

实验选用厚度为3 mm的退火态CP-Ti板材,沿其轧制方向切取面积约为 1 cm^2 的圆片试样若干。用义齿基托树脂镶嵌试样,依次用150#、400#、1000#、2000#砂纸打磨,然后使用丙酮超声清洗,吹干。

采用德国ZAHNER电化学三电极体系工作站进行电化学性能测试。工作电极为CP-Ti,参比电极为Ag/AgCl电极,辅助电极为铂电极。采用恒温水浴箱将实验温度控制在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。使用6 mol/L的HNO₃溶液作为腐蚀介质并加入氟化钠粉末(NaF),使腐蚀介质中的氟离子浓度分别为0、0.25、1.25、2.5、5 mmol/L。

电化学试验开始前,将样品放入相应的腐蚀介质中浸泡3 h,使得工作电极表面状态稳定。开路电位(OCP)测量时间为600 s,极化曲线扫描电压范围为-0.5~2.5 V,扫描速度为0.01 V/s,交流阻抗谱测试频率范围为 10^{-1} ~ 10^5 Hz,正弦扰动电位振幅为10 mV。电化学阻抗谱数据使用ZsimpWin软件进行拟合分析。

2 结果与分析

2.1 开路电位

OCP为电流密度为0时的电极电位随时间的变化关系曲线图,其目的是从热力学的角度,根据电极电位的正负来判定合金的腐蚀倾向。OCP中电极电位越正,发生腐蚀的可能性就越小。图1为CP-Ti在不同氟离子浓度硝酸溶液中的开路电位-时间曲线图。从图1可以清楚地看出,随着氟离子浓度的增加,CP-Ti的电极电位逐渐负移,由开始的氟离子浓度为0 mmol/L时的0.48 V变为氟离子浓度为

5 mmol/L时的0.3 V,表明CP-Ti随着氟离子浓度的增加,发生腐蚀的倾向增大。此外,从图1可以发现不同条件下的5条曲线分居3个部分,上部分氟离子浓度为0 mmol/L和0.25 mmol/L,2条曲线的电极电位相差不大,说明发生腐蚀的可能性大致相同;同样,氟离子浓度为1.25 mmol/L和2.5 mmol/L时的2条曲线为处于中间部分,氟离子浓度为5 mmol/L时的曲线处于下部分。从图1可以看出,腐蚀倾向转变的临界氟离子浓度约为1.25 mmol/L。

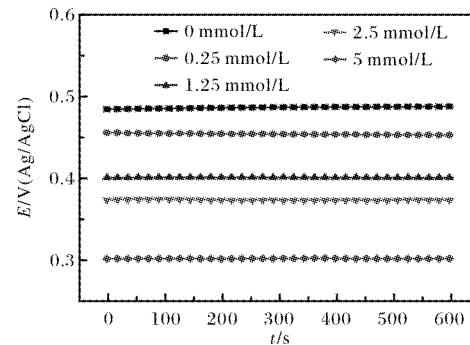


图1 CP-Ti在不同氟离子浓度硝酸溶液中的开路电位-时间曲线图

Fig. 1 Open potential circuit time curves of CP-Ti in nitric acid solution with different concentrations of fluoride ions

2.2 动极化曲线

图2为CP-Ti在不同氟离子浓度硝酸溶液中的动电位极化曲线图。从图2可以看出,随着氟离子浓度增加,5条动极化曲线均表现自发钝化行为,即由活性溶解区直接进入稳定钝化区,而未出现活化-钝化过渡区,表明CP-Ti在含氟离子的硝酸中具有良好的钝化能力。并且极化曲线整体表现出均匀的钝化区域,表明合金表面形成稳定的钝化膜。应

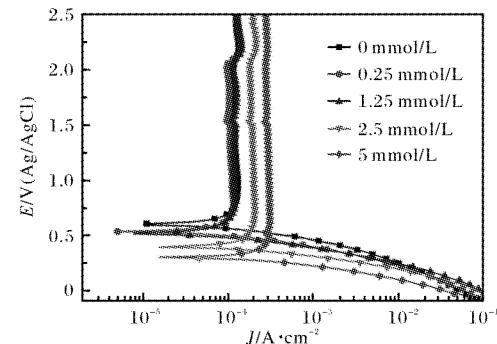


图2 CP-Ti在不同氟离子浓度硝酸溶液中的动电位极化曲线图

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of CP-Ti in nitric acid solutions with different concentrations of fluoride ions

用塔菲尔外推法,可以从极化曲线中得到氟离子浓度分别为0、0.25、1.25、2.5、5 mmol/L时,CP-Ti的腐蚀电位为0.61、0.53、0.51、0.40、0.30 V(Ag/AgCl)。与图1中OCP相比,极化曲线中的腐蚀电位与OCP呈现一致的规律性,均表明随着氟离子浓度的增加,合金发生腐蚀的可能性加大。此外,从极化曲线中发现,当扫描电压为1.5 V时,极化曲线的电流密度均发生轻微的波动,这种现象可能是由于溶液中溶解的氧发生了还原反应^[8]。

图3为CP-Ti在硝酸溶液中的腐蚀电流密度随氟离子浓度的变化曲线图。腐蚀电流密度是表征金属材料在腐蚀介质中腐蚀快慢的一个参量,其值越小,表明金属材料的耐蚀性能越好。由图3可以看出,氟离子浓度≤1.25 mmol/L时,CP-Ti的腐蚀电流密度相差不大,仅表现出随着氟离子浓度增加,其值略有增大。然而,氟离子浓度>1.25 mmol/L时,腐蚀电流密度急剧增大,表明CP-Ti的耐蚀性急剧变差。这说明影响CP-Ti耐蚀性转变的临界氟离子浓度为1.25 mmol/L,与图1的变化规律相一致。

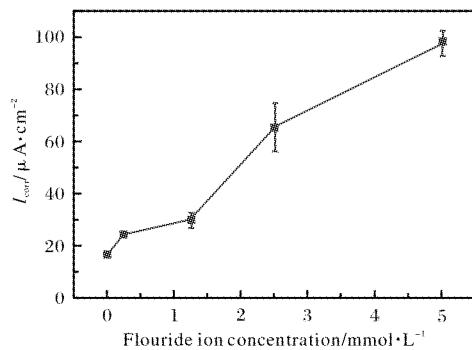


图3 CP-Ti 腐蚀电流密度随氟离子浓度变化的曲线图

Fig. 3 Curve of corrosion current density (I_{corr}) of CP-Ti vs. fluoride ion concentration

2.3 电化学阻抗谱(EIS)

图4为CP-Ti在不同氟离子浓度硝酸溶液中的Nyquist图,内部小图为图中黑色矩形框处的放大图。图4中不同的半圆弧曲线代表容抗弧,容抗弧的半径大小代表合金在腐蚀介质中的耐蚀性,即容抗弧的半径越大,金属材料的耐蚀性就越好。从图4可以看出,氟离子浓度≤1.25 mmol/L时,曲线中显示只有1个容抗弧,即等效电路中仅含有1个时间常数,且容抗弧半径较大,说明CP-Ti在此氟离子浓度下耐蚀性相对较好;氟离子浓度>1.25

mmol/L时,曲线中出现1个容抗弧和1个感抗弧,即等效电路中含有2个时间常数,且容抗弧半径逐渐变小,末端出现了感抗弧,说明随着氟离子浓度增加,CP-Ti的耐蚀性变差。

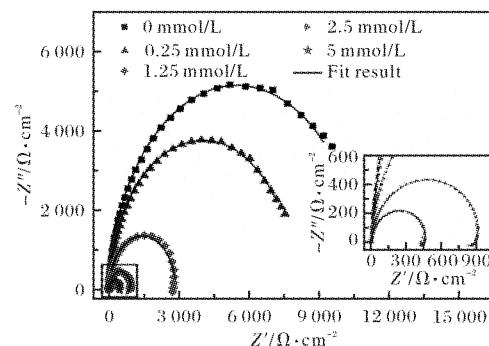


图4 CP-Ti 在不同氟离子浓度硝酸中的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plots of CP-Ti in nitric acid with different concentrations of fluoride ions

图5为CP-Ti在不同氟离子浓度硝酸溶液中的Bode图。图5a为不同氟离子浓度下CP-Ti的阻抗模值随扰动频率的变化曲线。模值越大,金属材料的耐蚀性就越好。从图5可以看出,随着氟离子浓度增加,低频部分的模值逐渐下降,并且氟离子浓度

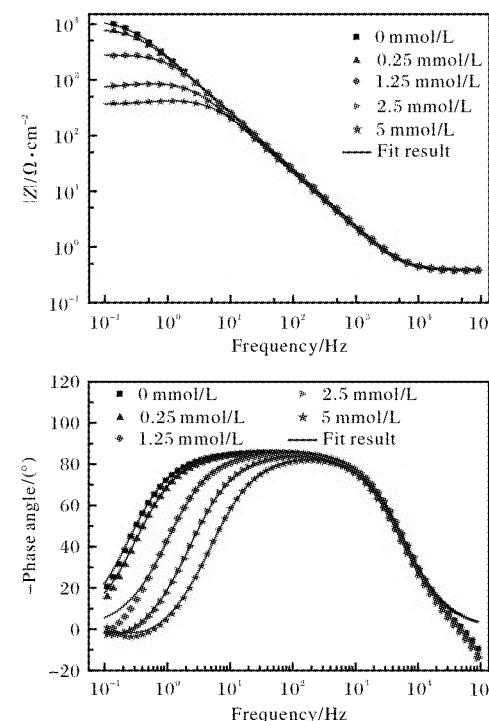


图5 CP-Ti 在不同氟离子浓度硝酸中的 Bode 图

Fig. 5 Bode plots for CP-Ti in nitric acid with different concentrations of fluoride ions: (a) impedance magnitude to frequency; (b) phase angle to frequency

为 1.25 mmol/L 时的曲线处于所有曲线的中间部分, 再次表明影响 CP-Ti 耐蚀性转变的临界氟离子浓度为 1.25 mmol/L。图 5b 为 CP-Ti 在不同氟离子浓度下相位角随扰动频率的变化曲线。相位角越大且越宽, 表示金属材料的耐蚀性越好。从图 5b 可以看出, 随着氟离子浓度增加, 相位角角度逐渐降低, 宽度逐渐变窄。

图 6 为 EIS 分析采用的等效电路图。采用等效电路拟合 EIS 结果的可靠性可以通过卡方(χ^2)值来评估。本实验所有拟合的 χ^2 值均小于 10^{-3} , 表明试验数据与拟合结果一致性较好。在等效电路图中, R_s 为溶液电阻, R_1 和 R_2 为膜电阻, Q 为常相位角元件, L 为电感。常相位角元件 Q 的表达式如下^[9]:

$$Q = Z_{\text{CPE}}(\omega) = [C(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

式中, n 为弥散指数($-1 \leq n \leq 1$), $n=1$ 时, 常相位角元件表示纯电容, $n=0$ 时, 常相位角元件表示纯电阻; ω 为频率; C 为电容。

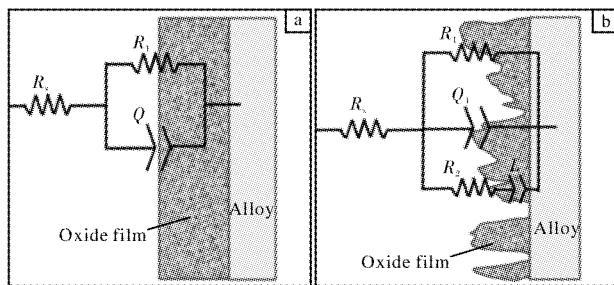


图 6 阻抗谱拟合等效电路图

Fig. 6 Equivalent circuits used to fit the impedance data

表 1 为使用等效电路获得的 CP-Ti 在不同氟离子浓度硝酸溶液中的电化学参数。钛的耐蚀性由其表面形成的氧化膜决定, 而表面氧化膜的好坏可以通过等效电路中的极化电阻(R_p)来评估, R_p 值越大, 钛的耐蚀性就越好。图 6a 中的等效电路为 $R_p = R_1$, 图 6b 中的等效电路为 $R_p = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ 。由表 1 可以看出, 在所有介质中的溶液电阻(R_s)平均值为 0.608 Ω, 相对误差小于 4%, 表明拟合的等效电路可靠。 R_p 值随着氟离子浓度的增加急剧下降, 从氟离子浓度为 0 mmol/L 时的 10.93 kΩ, 急剧下降到氟离子浓度为 5 mmol/L 时的 0.41 kΩ, 表明钛的耐蚀性随着氟离子浓度的增加急剧变差。此外, 氟离子浓度 ≤ 1.25 mmol/L 时, R_p 值处于同一数量级, 氟离子浓度 > 1.25 mmol/L 时, R_p 值降低一个数量级, 表明氟离子浓度为 1.25 mmol/L 时为钛耐

蚀性转变的临界值, 这与 2.1 和 2.2 部分的规律相一致。

表 1 使用等效电路获得的 CP-Ti 电化学参数

Table 1 The values of electrical parameters obtained for the CP-Ti in the fittings using the described circuits for all corrosion mediums

	F^- content/ mmol·L ⁻¹	$C/\mu F \cdot cm^2$	n	$R_p/k\Omega \cdot cm^2$	$R_s/\Omega \cdot cm^2$	L/kH
A	0	0.603	0.97	10.93	0.613	—
	0.25	0.637	0.97	8.01	0.633	—
	1.25	0.571	0.97	2.86	0.607	—
B	2.5	0.71	0.97	0.8	0.598	3.32
	5	0.678	0.96	0.41	0.591	0.8

随着硝酸介质中氟离子浓度的增加, CP-Ti 的耐蚀性逐渐变差, 产生这个现象的原因是: 在不含氟离子的硝酸溶液中, CP-Ti 表面均匀、致密的保护性氧化膜没有被破坏, 因而具有良好的耐蚀性; 在氟离子浓度较低(≤ 1.25 mmol/L)的硝酸溶液中, 这些均匀、致密的氧化膜局部发生溶解, 使得 CP-Ti 的耐蚀性有所下降, 但仍具有较好的耐蚀性; 氟离子浓度 > 1.25 mmol/L 后, 表面的氧化膜大部分发生溶解, 氧化膜形成速率远小于膜的溶解速率, 使得耐蚀性急剧下降。氧化膜溶解反应($TiO_2 + 4H^+ + 6F^- \rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O$)使得钛表面致密氧化膜溶解为多孔膜, 导致 OCP 电位负移(图 1), 极化曲线中腐蚀电流密度和钝化电流密度增加(图 2 和图 3), 钛的耐蚀性变差^[8]。

3 结 论

(1) 随着硝酸溶液中氟离子浓度的增加, CP-Ti 的耐蚀性变差。

(2) 硝酸溶液中氟离子浓度 ≤ 1.25 mmol/L 时, CP-Ti 的耐蚀性变化不大; 氟离子浓度 > 1.25 mmol/L 时, CP-Ti 的耐蚀性急剧变差。影响 CP-Ti 耐蚀性转变的氟离子临界浓度为 1.25 mmol/L。

(3) 硝酸溶液中氟离子与 CP-Ti 表面均匀、致密的氧化膜发生反应, 使得氧化膜溶解为多孔膜, 从而降低了 CP-Ti 的耐蚀性。

参考文献

- [1] Fauvet P. 19—Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants [J]. Nuclear Corrosion Science and Engineering,

- 2012: 679–728.
- [2] Priya R, Ningshen S, Kamachi Mudali U. Influence of oxidizing ion concentration on the corrosion resistance of type 304L stainless steel in nitric acid medium [J]. Corrosion, 2013, 69(4): 335–344.
- [3] Ningshen S, Kamachi Mudali U, Ramya S, et al. Corrosion behaviour of aisi type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 64–70.
- [4] Priya R, Mallika C, Kamachi Mudali U. Corrosion behavior of sensitized 304 SS in nitric acid medium containing oxidizing ions [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2014, 67(4): 459–467.
- [5] Tcharkhtchi-Gillard E, Benoit M, Clavier P, et al. Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains [J]. Corrosion Science, 2016, 107: 182–192.
- [6] Guo S, Zhang J, Wu W, et al. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications [J]. Progress in Materials Science, 2018, 97: 448–487.
- [7] 辛湘杰. 钛的腐蚀、防护及工程应用 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1988: 108–109.
- [8] Wang Z B, Hu H X, Liu C B, et al. The effect of fluoride ions on the corrosion behavior of pure titanium in 0.05 M sulfuric acid [J]. Electrochimica Acta, 2014, 135: 526–535.
- [9] 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.

行业动态

ATI 及其子公司 2018 年第 4 季度及全年经营状况

美国 ATI 公司 2018 年第 4 季度(2018 年 10 月 1 日至 12 月 31 日)销售额为 10.38 亿美元, 较 2017 年同期增长了 14%。其中, 高性能金属事业部(HPMC)销售额为 5.96 亿美元, 较 2017 年同期增长了 15%; 扁平轧材事业部(FRP)销售额为 4.42 亿美元, 较 2017 年同期增长了 13%。该季度公司营业利润为 0.87 亿美元, 其中 HPMC 为 0.76 亿美元, FRP 为 0.11 亿美元。

ATI 公司 2018 年全年销售额为 40.5 亿美元, 较 2017 年增长了 15%; 营业利润为 4.132 亿美元, 较 2017 年的 2.837 亿美元有大幅增长。其中, HPMC 营业利润为 3.35 亿美元, FRP 营业利润为 0.78 亿美元。此外, 从市场份额来看, 航空和国防领域仍是 ATI 公司产品的主要市场, 销售额为 19.66 亿美元, 占到销售总额的 49%, 其中商业飞机发动机、机身和国防市场分别占 29%、13% 以及 7%; 接下来为石油和天然气、汽车市场, 分别占到销售总额的 13%、8%。值得注意的是, 在过去的一年中, 餐具及厨具、建筑及开采领域的市场份额有所提升, 均在 2.3 亿美元左右, 占到了销售总额的 6%。

据透露, 2019 年 ATI 公司将重点关注飞机发动机市场, 扩大生产规模, 提升产品品质, 以期实现收入和营业利润的持续增长。

表 1 ATI 公司及其子公司 2018 年第 4 季度及全年经营状况

项目	2018 年 第 4 季度	2017 年 第 4 季度	2018 年 全年
销售额/百万美元			
高性能金属	596.1	517.7	2 334.2
扁平轧材	441.8	392.2	1 712.4
合计	1 037.9	909.9	4 046.6
营业利润(亏损)/百万美元			
高性能金属	76.0	65.8	335.4
扁平轧材	11.3	22.4	77.8
合计	87.3	88.2	413.2
营业利润占销售额的百分比/%			
高性能金属	12.7	12.7	14.4
扁平轧材	2.6	5.7	4.5
合计	8.4	9.7	10.2
净收益(亏损)/百万美元	45.0	5.2	236.7
公司净收益(亏损)/百万美元	41.1	1.7	222.4

何蕾编译自美国 ATI 公司官网