

Ti35 合金在 NaOH 溶液中的腐蚀行为研究

刘旺瑛¹, 武 婧², 程卫军³, 邱张维佳⁴, 徐建平⁴, 李 欢⁴, 刘承泽⁴, 吴金平⁴

(1. 中国核电工程有限公司郑州分公司, 河南 郑州 450052)

(2. 中国核电工程有限公司, 北京 100840)

(3. 西安核设备有限公司, 陕西 西安 710021)

(4. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘 要: 采用全浸腐蚀和电化学腐蚀手段, 研究了 Ti35 合金在不同浓度 (1、9 M) 和温度 (25、95 °C) NaOH 溶液中的腐蚀行为。结果表明, Ti35 合金在 NaOH 溶液中浸泡 192 h 后的腐蚀速率均为负值, 这是由于样品表面形成腐蚀产物而导致其质量增加。电化学测试结果表明, 9 M-95 °C 条件下 Ti35 合金的极化电阻 (R_p) 较其他腐蚀条件下低一个数量级, 且钝化电流密度 (I_{pass}) 是其它条件 I_{pass} 的 3 倍以上, 腐蚀电流密度 (I_{corr}) 比其他三种条件下高一个数量级。在 9 M-95 °C 条件下, Ti35 合金表面的 TiO_2 倾向转化为水溶性 $HTiO_3^-$ 和低保护性的 Ti_2O_3 , 使得钝化膜的稳定性下降, 从而导致 Ti35 合金的耐蚀性能降低。

关键词: Ti35 合金; 腐蚀行为; 电化学; 全浸腐蚀试验

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2025)03-027-08

Study on Corrosion Behavior of Ti35 Alloy in NaOH Solution

Liu Wangying¹, Wu Jing², Cheng Weijun³, Qiu Zhangweijia⁴, Xu Jianping⁴, Li Huan⁴, Liu Chengze⁴, Wu Jinping⁴

(1. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Zhengzhou Branch, Zhengzhou 450052, China)

(2. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Beijing 100840, China)

(3. Xi'an Nuclear Equipment Co., Ltd., Xi'an 710021, China)

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

Abstract: Using full immersion corrosion and electrochemical methods, the corrosion behavior of Ti35 alloy in NaOH solutions with different concentrations (1 M and 9 M) and temperatures (25 °C and 95 °C) was studied. The results show that the corrosion rates of Ti35 alloy after 192 h immersion in NaOH solutions are negative values. This is due to the formation of corrosion products on the sample surface. Electrochemical test results show that the polarization resistance R_p of Ti35 alloy under the condition of 9 M-95 °C is one order of magnitude lower than that under other corrosion conditions. Additionally, the passive current density I_{pass} at 9 M-95 °C is more than three times that of the I_{pass} values under the other three conditions, and the corrosion current density I_{corr} was one order of magnitude higher than those of the other conditions. Under 9 M-95 °C conditions, the TiO_2 on the surface of Ti35 alloy tends to transform into water-soluble $HTiO_3^-$ and low-protective Ti_2O_3 , leading to a decrease in the stability of the passive film and reduction the corrosion resistance of Ti35 alloy.

Keywords: Ti35 alloy; corrosion behavior; electrochemistry; full immersion corrosion test

收稿日期: 2025-04-03

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目 (2023M742821); 国家自然科学基金项目 (12205242, 52203383); 陕西省博士后科研项目 (2023BSHGZZHQYXMZZ24)

通信作者: 武婧 (1985—), 女, 高级工程师。

在乏燃料后处理装置材料发展进程中, 材料体系经历了从不锈钢到钛合金/锆合金的迭代。研究表明, 传统不锈钢在高温硝酸介质中长期服役时易发生晶间腐蚀, 其失效风险推动了新一代钛/锆合金的工程应用研究^[1-2]。在此背景下, 我国自主研发的 Ti35 耐蚀钛合

金因其优异的性能备受关注^[3-4]。该合金针对乏燃料后处理等强腐蚀工况环境设计,具有良好的加工成形性能。

乏燃料后处理系统中的硝酸浓度最高可达 $14\text{ M}^{[1]}$ 。这种极端腐蚀环境将导致材料性能显著退化,服役期间需通过定期检修评估设备材料的损伤状态。由于设备长期用于处理带有放射性的 U、Pu 及裂变产物的溶液,检修之前需要去除设备中残留的放射性物质,将辐射剂量降低至可接受以下,避免对检修人员造成辐照伤害^[5-6]。在现行后处理设备的清洗工艺中,世界各国普遍采用 NaOH 溶液作为清洗剂。日本东海后处理厂在酸回收蒸发器的清洗工程中,构建了以 NaOH 为核心的多阶段标准化去污流程。比利时欧化后处理厂在清洗工程中的热室去污阶段,集中投用了 $1.22 \times 10^5\text{ L}$ 的 8.5 M NaOH 溶液。上述工程案例显示,在碱性条件下清洗设备的关键环节中已形成了重要工艺路径^[6]。

目前,关于金属在 NaOH 溶液中腐蚀行为的研究较少。本岡隆文等人^[5]研究了阀金属 Zr、Ti、Ta、Nb 在 NaOH 溶液中的腐蚀行为,发现腐蚀速率从高到低依次为 Nb、Ta、Ti、Zr。通常而言,高浓度碱溶液中缺乏去极化剂 H^+ ,因而对金属的腐蚀较小。然而,Contu 等人^[7]的研究结果表明,与纯钛和 Ti6Al4V 合金相比,Ti6Al7Nb 合金在 $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中具有极强的耐腐蚀性,而在 2 M NaOH 溶液中的耐腐蚀性极差^[7]。Robin^[8]研究发现,当 NaOH 溶液浓度高于 30% 时,即使在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下 Ta 也会发生钝化态-活性态的转变,氧化膜转变为无保护性的腐蚀产物^[8]。楠顶等人^[9]研究发现,纯钛在 40% NaOH 溶液中的腐蚀形式是均匀腐蚀,且随着温度的升高腐蚀程度加剧。以上研究表明,以阀金属为主要元素的合金在强碱性溶液中的腐蚀行为仍需进一步探究。

现已针对 Ti35 合金在硝酸介质中的腐蚀机制开展了一定的基础性研究^[10-11],然而对其在高浓度碱性环境下的腐蚀行为仍缺乏系统性认知。为此,通过全浸腐蚀实验和电化学实验系统研究了 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的腐蚀行为,通过扫描电镜和 X 射线光电子能谱表征了腐蚀后的合金表面形貌及成分,并使用电位-pH (E-pH) 图谱分析了合金表面钝化膜在水溶液中的稳定性。以期揭示 Ti35 合金在高浓度碱性环境下的腐蚀机理与钝化膜演化规律,为该合金在 NaOH 工况下的工程应用提供实验数据与理论支撑。

1 实验

用于全浸腐蚀实验的 Ti35 合金试样规格为 $30\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$,使用粒度 150#~2000# 的碳化硅

砂纸对其表面进行机械研磨后,在丙酮中超声清洗,再用蒸馏水清洗,最后干燥备用。腐蚀溶液分别为 1 M 和 9 M 的 NaOH 溶液,使用油浴加热至所需温度($25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $95\text{ }^\circ\text{C}$)。按照 JB/T 7901—2023《金属材料实验室均匀腐蚀全浸实验方法》进行全浸腐蚀实验。用高精度电子天平对腐蚀前后的试样称重,以确定其质量变化。

采用 SU 5000 扫描电子显微镜 (SEM) 观察全浸腐蚀实验后的试样表面和截面形貌,并使用其附带的能谱仪 (EDS) 进行成分分析。采用 ESCALAB 250xi X 射线光电子能谱仪 (XPS) 进行成分分析,光谱数据用 XPSpeak 4.1 软件拟合。

用于电化学测试的 Ti35 合金试样表面处理方式与全浸腐蚀实验相同,试样裸露面积为 1 cm^2 ,其余部分用聚四氟乙烯包裹。采用武汉科思特 CS 350 M 电化学工作站进行电化学测试,开路电位 (OCP) 测量时间设置为 2 h。随后进行电化学阻抗谱 (EIS) 实验,交流电压信号振幅为 10 mV ,频率范围为 $10\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$,每个数量级记录 5 个数据点。EIS 实验数据采用 ZSimpWin 3.60 软件进行拟合。动电位极化曲线在 $-0.5 \sim 2.5\text{ V}$ (vs. OCP) 范围内以 0.01 V/s 的扫描速率进行测试。电化学参数通过动电位极化曲线测试获得,其中腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 I_{corr} 采用 Corr Test CS Studio 软件拟合获得;钝化电流密度 I_{pass} 取极化曲线在 0.25 V (vs. Ag/AgCl) 电位处的稳定电流值;过钝化电位 E_{TP} 通过阳极极化曲线分析确定,其值为极化曲线阳极部分平行段与过钝化区电流急剧上升段切线的交点。

2 结果与讨论

2.1 全浸腐蚀行为

Ti35 合金在温度分别为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $95\text{ }^\circ\text{C}$,浓度分别为 1 M 和 9 M 的 NaOH 溶液中的全浸腐蚀速率如图 1 所示。从图 1 可以看到,当溶液条件为 $1\text{ M}-25\text{ }^\circ\text{C}$ 时,Ti35 合金腐蚀速率随着时间的增长而下降,浸泡 24 h 后平均腐蚀速率为 0.016 mm/a ,浸泡 192 h 后平均腐蚀速率为 $-6.0 \times 10^{-4}\text{ mm/a}$ 。当溶液条件为 $9\text{ M}-25\text{ }^\circ\text{C}$ 时,浸泡 24 h 后腐蚀速率为 -0.006 mm/a ,浸泡 192 h 后腐蚀速率为 -0.002 mm/a ;当溶液条件为 $1\text{ M}-95\text{ }^\circ\text{C}$ 时,整个浸泡实验过程中腐蚀速率均低于 0,浸泡 192 h 后腐蚀速率为 -0.008 mm/a 。当溶液条件为 $9\text{ M}-95\text{ }^\circ\text{C}$ 时,浸泡 24 h 后腐蚀速率为 0.012 mm/a ,浸泡 48~96 h 后腐蚀速率从 0.022 mm/a 突降至 -0.016 mm/a ,浸泡 192 h 后腐蚀速率为 -0.021 mm/a 。从以上结果可知,当浸泡 192 h 后,所有溶液条件下的腐蚀速率均为负值,表明试样质量随浸泡时间延长而增长。不同溶液条件下的

腐蚀速率绝对值排序为: 9 M-95 °C > 1 M-95 °C > 9 M-25 °C > 1 M-25 °C。

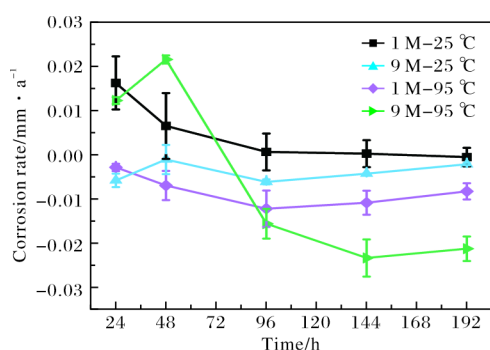


图1 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的腐蚀速率

Fig.1 Corrosion rates of Ti35 alloy in NaOH solutions

2.2 腐蚀形貌及成分分析

采用 SEM 观察 Ti35 合金在 NaOH 溶液中浸泡腐

蚀 192 h 后的腐蚀形貌, 结果如图 2 所示。从图 2a、2b 可知, 当温度为 25 °C 时, 无论 NaOH 溶液浓度为 1 M 或 9 M, Ti35 合金表面均较为平整, 除磨抛产生的划痕外无明显腐蚀痕迹。从图 2c、2d 可知, 当温度升高至 95 °C 时, Ti35 合金在 1 M 和 9 M 的 NaOH 溶液中浸泡后表面均出现了腐蚀产物, 且在 9 M NaOH 溶液中浸泡后形成的腐蚀产物更多。

综合图 1 和图 2 可知, 全浸腐蚀实验中获得负腐蚀速率实际上是由于合金表面腐蚀产物的积累所致。实验温度从 25 °C 升高到 95 °C, Ti35 合金的腐蚀速率总体上呈下降趋势, 这是由于反应速度更快, 腐蚀产物的积累速度也更快。9 M-95 °C 条件下腐蚀初期速率上升而后迅速下降, 其原因是在腐蚀初期由于反应过快, 形成的松散腐蚀产物难以附着在合金表面, 而在腐蚀中期 (≥ 96 h), 合金表面腐蚀进入较为平稳的阶段, 形成较为致密的腐蚀产物牢固附着在合金表面。

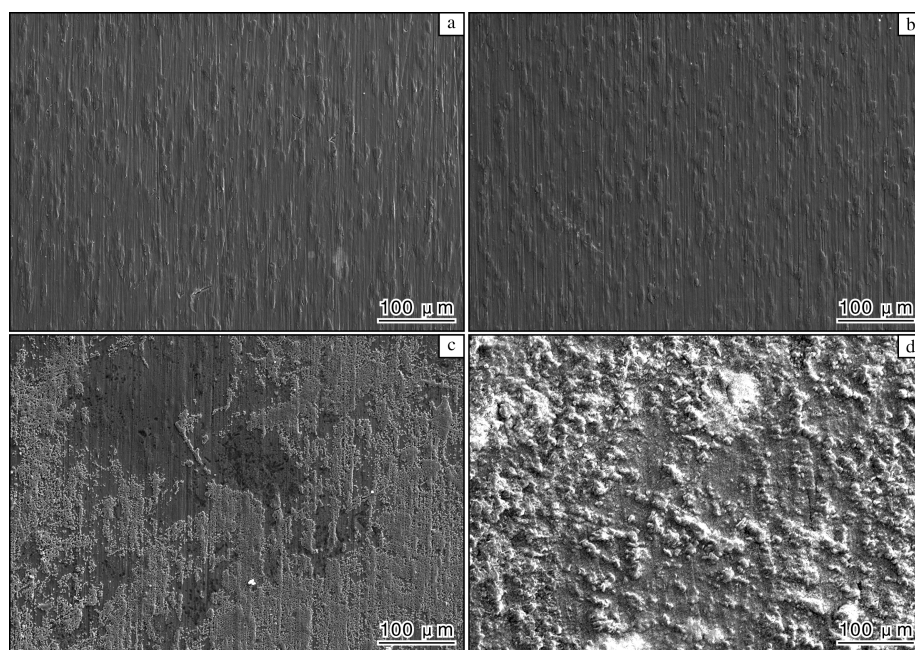


图2 Ti35 合金在 NaOH 溶液中腐蚀 192 h 后的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphologies of Ti35 alloy after 192 h corrosion in NaOH solutions:

(a) 1 M-25 °C; (b) 9 M-25 °C; (c) 1 M-95 °C; (d) 9 M-95 °C

Ti35 合金在 1 M-25 °C、9 M-95 °C 的 NaOH 溶液中腐蚀 192 h 后, 其表面 EDS 元素面扫图见图 3, Ti、O、Na、Ta 元素的 EDS 分析结果见表 1。从表 1 可以看出, 当溶液条件为 1 M-25 °C 时, 合金表面 Ti、O 原子分数合计约 98.5%, Na 和 Ta 原子分数合计约 1.5%, 无明显腐蚀产物, 表明合金表面形成了以 Ti 氧化物为主的钝化膜。而当溶液条件为 9 M-95 °C 时, 表面被腐蚀产物覆盖, Na 原子分数升高至 9.03%。此时 Ti、O、Na 三者的原子分数与水热法制备的钛酸钠

产物比例相近^[12], 表明腐蚀产物可能是以 Ti、O、Na 元素为主的钛酸钠相关化合物。

在 1 M-25 °C 和 9 M-95 °C 的 NaOH 溶液中浸泡 192 h 后, Ti35 合金样品表面的 Ti 2p XPS 图谱如图 4 所示。从图 4a 可以看出, 1 M-25 °C 条件下, 经分峰后的 Ti 2p_{3/2} 峰分别位于 459.1、456.9、455.9 eV, Ti 2p_{1/2} 峰分别位于 464.9、462.6、461.6 eV, 其分别来自于 TiO₂、Ti₂O₃ 及 TiO^[13], 相对含量分别为 67.54%、17.41%、15.05%。这表明当 NaOH 溶液的浓度、温度

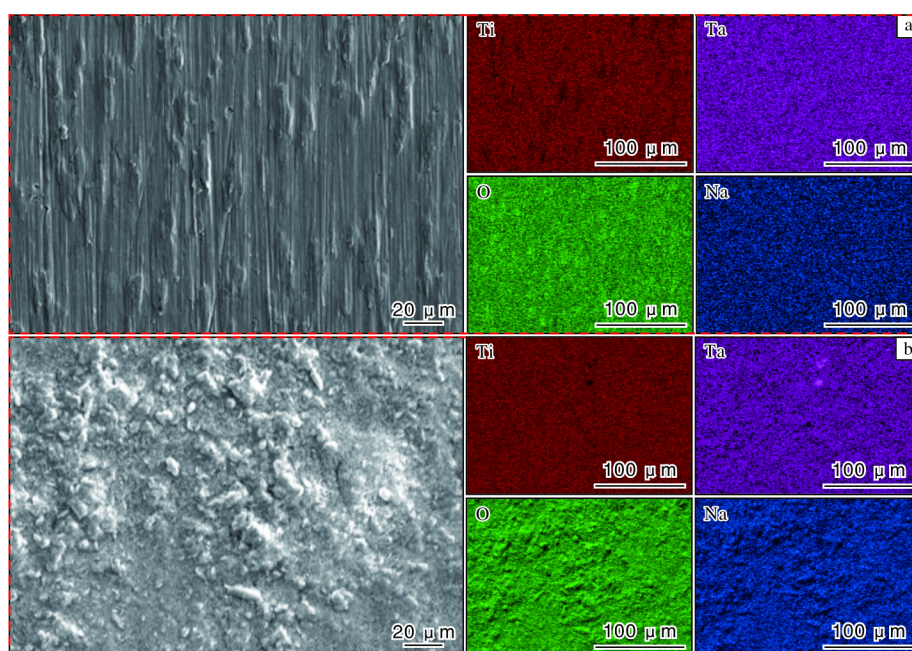


图3 Ti35 合金在 NaOH 溶液中腐蚀 192 h 后的 EDS 元素面分布图

Fig.3 EDS element distribution maps of Ti35 alloy after 192 h corrosion in NaOH solutions: (a) 1 M-25 °C; (b) 9 M-95 °C

表 1 Ti35 合金在 NaOH 溶液中全浸腐蚀 192 h 后的 EDS 元素分析结果 (原子分数/%)

Table 1 EDS analysis results of elements in Ti35 alloy after 192 h full immersion corrosion in NaOH solution

Condition	Ti	O	Na	Ta
1 M-25 °C	57.90	40.56	0.49	1.04
9 M-95 °C	24.63	65.85	9.03	0.48

均较低时, Ti35 合金表面形成了以 TiO_2 为主的钝化膜。从图 4b 可以看出, 在 9 M-95 °C 条件下, 图谱的最高峰位向低能级方向偏移 1.4 eV, 且位于 459.1 eV 和 464.9 eV 的衍射峰 (属于 TiO_2) 几乎消失, 取而代之的是位于 458.0 eV 和 463.7 eV 的双峰, 该峰位与水热法制备的钛酸钠产物 ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) 相近^[12]。经拟合, 钛酸钠与 Ti_2O_3 、 TiO 的相对含量分别为 58.11%、20.69%、21.20%。这表明当 NaOH 溶液浓度为 9 M、温度为 95 °C 时, Ti 元素以钛酸钠、 Ti_2O_3 和 TiO 形式存在。

2.3 电化学腐蚀行为

为表征 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的腐蚀行为, 测量其在 NaOH 溶液中的 OCP 曲线, 结果如图 5 所示。从图 5 可知, 4 种条件下的 OCP 曲线在 2 h 内均缓慢上升。总体而言, 9 M NaOH 溶液中的 OCP 低于 1 M NaOH 溶液中的 OCP 约 0.6 V。当腐蚀时间达到 2 h 时, Ti35 合金在 1 M-25 °C、1 M-95 °C 条件下的 OCP

分别为 -0.64 V 和 -0.57 V (vs. Ag/AgCl), 在 9 M-25 °C、9 M-95 °C 条件下的 OCP 分别为 -1.20 V 和 -1.22 V (vs. Ag/AgCl)。

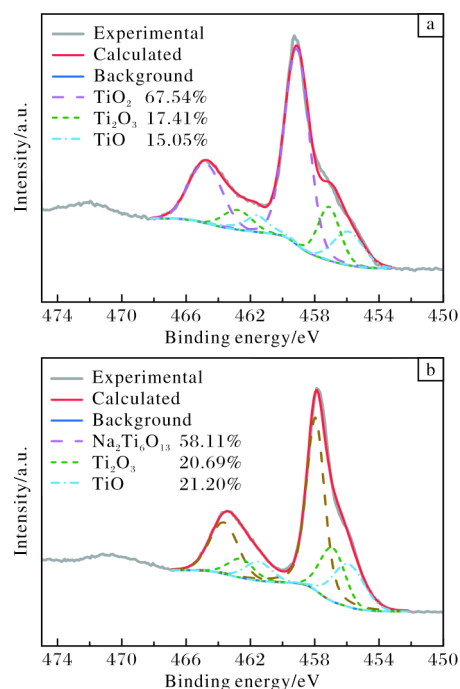


图4 Ti35 合金在 NaOH 溶液中腐蚀 192 h 后的表面 XPS-Ti 2p 谱图

Fig.4 Surface XPS-Ti 2p spectra of Ti35 alloy after 192 h corrosion in NaOH solution: (a) 1 M-25 °C; (b) 9 M-95 °C

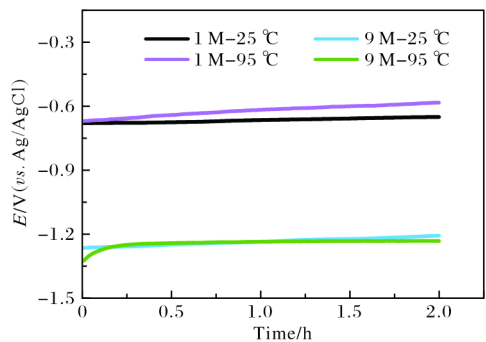


图 5 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的 OCP 曲线
Fig.5 Open circuit potential curves of Ti35 alloy in NaOH solutions

图 6 为 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的电化学阻抗谱及等效电路图,表 2 为拟合结果。图 6a 展示了电化学阻抗谱整体情况及相应的拟合结果,并在插图中放大

展示了 9 M-95 °C NaOH 溶液中的阻抗谱。图 6b 展示了阻抗谱的高频部分,可以看到虚部在高频部分存在正值,可能是由导线或仪器引入的寄生电感所致。对于该情况,过去通常的解决方法是沿虚部 $y=0$ 轴线进行截取,去除虚部为正值的点。Franzetti 等人^[14]认为,这样会导致对 EIS 高频区的错误理解,并提出在等效电路中考虑电感效应。在腐蚀电化学领域中,合金在溶液中的抗腐蚀性通常是由极化电阻 R_p 来决定的,导线或仪器引入的电感效应不会对实际腐蚀过程造成影响,因而本研究考虑使用如图 6c、6d 所示的等效电路对阻抗谱进行拟合,结果见表 2。表 2 中 L 代表系统寄生电感, R_s 代表溶液电阻, Q 和 R_f 分别代表由钝化膜带来的电容和电阻效应。由表 2 可以看出,拟合的卡方 χ^2 值数量级均在 10^{-4} ~ 10^{-3} 之间,表明拟合程度很好。

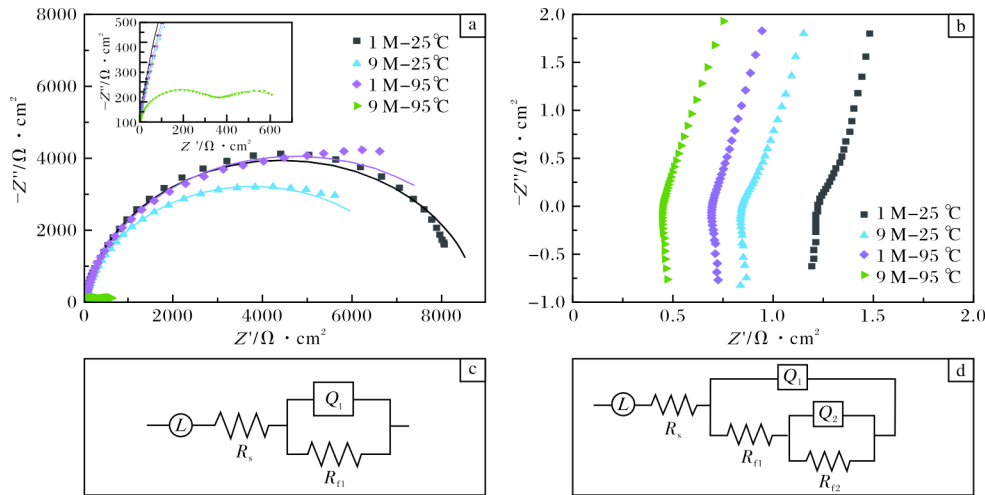


图 6 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的电化学阻抗谱和等效电路图
Fig.6 EIS spectra and equivalent circuit diagrams of Ti35 alloy in NaOH solutions: (a) EIS spectra; (b) magnified view of high-frequency region; (c) equivalent circuit diagram under 1 M-25 °C、1 M-95 °C and 9 M-25 °C; (d) equivalent circuit diagram under 9 M-95 °C

表 2 Ti35 合金在 NaOH 溶液中 EIS 拟合结果

Table 2 EIS fitting results of Ti35 alloy in NaOH solutions

Condition	$L/\mu\text{H}$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1-Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	Q_1-n	$R_f/\text{k}\Omega$	$Q_2-Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	Q_2-n	$R_{f2}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	χ^2
1 M-25 °C	0.99	1.24	2.19×10^{-4}	0.93	8.83	—	—	—	8.83	1.12×10^{-3}
1 M-95 °C	1.29	0.69	5.25×10^{-4}	0.91	9.41	—	—	—	9.41	1.29×10^{-3}
9 M-25 °C	1.35	0.85	7.31×10^{-4}	0.90	7.52	—	—	—	7.52	6.09×10^{-4}
9 M-95 °C	1.24	0.44	6.10×10^{-4}	0.90	0.37	1.52×10^{-2}	0.79	0.37	0.74	1.28×10^{-4}

为了考虑由于电极界面粗糙度引起的扩散效应, Q 使用常相位角元件 (CPE)^[15-16], 其表达式如式 (1) 所示。

$$Z_{\text{CPE}}=1/[Y_0(j\omega)^n]$$
 (1)

式中, ω 为角频率, Y_0 、 n 为常数, n 越接近 1, 常相位角元件的电化学行为越接近于理想电容。

图 6c 所示等效电路表征了典型阀金属在钝化条件下的电化学行为^[17-18]。在 NaOH 溶液 1 M-25 °C、

9 M-25 °C 及 1 M-95 °C 条件下的阻抗谱可用图 6c 所示的等效电路来拟合, 此时极化电阻 $R_p=R_{f1}$ 。从表 2 可知, 在 NaOH 溶液 1 M-25 °C、1 M-95 °C 条件下, R_p 分别为 8.83、9.41 $k\Omega\cdot cm^2$, 而在 9 M-25 °C 条件下 R_p 降低至 7.52 $k\Omega\cdot cm^2$, 但总体而言, 金属的抗腐蚀性处于同一水平。9 M-95 °C 条件下的阻抗谱由图 6d 所示的等效电路拟合, 使用该等效电路表示合金表面的钝化膜存在局部缺陷, 此时 $R_p=R_{f1}+R_{f2}$ 。从表 2 可知, 该条件下 R_p 为 0.74 $k\Omega\cdot cm^2$ 。需要说明的是, EIS 实验是在持续 2 h 的 OCP 实验结束后开始的, 表明 Ti35 合金在 9 M-95 °C 的 NaOH 溶液中浸泡 2 h 后, 抗腐蚀性大幅下降。

图 7 为 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的极化曲线, 表 3 为极化曲线参数。从图 7 和表 3 可知, 1 M-25 °C、9 M-25 °C、1 M-95 °C 条件下的腐蚀电流密度 I_{corr} 位于 10^{-5} A/cm² 数量级, 而 9 M-95 °C 条件下的 I_{corr} 则达到了 5.00×10^{-4} A/cm²。钝化电流密度 I_{pass} 的情况与腐蚀电流密度 I_{corr} 类似, 9 M-95 °C 条件下 I_{pass} 是其他情况的 3 倍以上。 I_{corr} 和 I_{pass} 的结果表明, Ti35 合金在 9 M-95 °C 条件下浸泡 2 h 后抗腐蚀性最低, 虽然仍维持钝化状态, 但表面已经遭受一定程度的腐蚀。

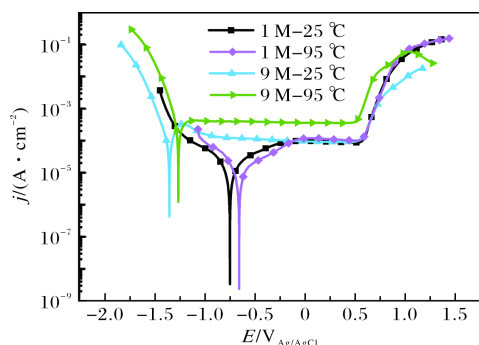


图 7 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of Ti35 alloy in NaOH solutions

表 3 Ti35 合金在 NaOH 溶液中的极化曲线参数

Table 3 Polarization parameters obtained of Ti35 alloy in NaOH solutions

Condition	I_{corr} /(A·cm ⁻²)	$I_{pass}(0.25\text{ V})$ /(A·cm ⁻²)	E_{corr}/V	E_{TP}/V
1 M-25 °C	2.39×10^{-5}	9.08×10^{-5}	-0.75	0.57
9 M-25 °C	8.87×10^{-5}	9.10×10^{-5}	-1.35	0.55
1 M-95 °C	2.08×10^{-5}	1.11×10^{-4}	-0.66	0.56
9 M-95 °C	5.00×10^{-4}	3.65×10^{-4}	-1.26	0.52

对于腐蚀电位 E_{corr} 而言, 9 M 条件的腐蚀电位均低于 1 M 条件的腐蚀电位约 0.6 V, 该结果与 OCP 曲

线结果相符。这是由于在高浓度 NaOH 溶液中, 去极化剂主要是溶解氧, 当 NaOH 浓度升高时, O₂ 的还原平衡电位显著向负方向移动, 而 Ti 的氧化平衡电位变化较小, 最终导致腐蚀电位随着阴极反应平衡电位的负移而向负方向移动。对于过钝化电位 E_{TP} 而言, 可以看到随着 NaOH 浓度和温度的上升, E_{TP} 略微降低, 这是由于 NaOH 浓度和温度的上升共同促进了钛酸钠腐蚀产物的生成, 并加速了钝化膜的溶解, 在二者的协同作用下, 过钝化过程在更低电位下触发。

综合以上结果可知, 9 M-95 °C 条件下, 高温与高浓度 NaOH 协同作用, 提高腐蚀动力学参数 I_{corr} 、 I_{pass} 加速钝化膜溶解, 协同促进可溶性腐蚀产物生成, 使过钝化电位降低, 钝化膜在更低电位下失效。在此条件下, 尽管 Ti35 合金仍维持钝化状态, 但钝化膜保护能力大幅下降, 表面腐蚀损伤加剧。

2.4 腐蚀机制及热力学分析

从以上实验结果可知, Ti35 合金在 4 种条件下的 NaOH 溶液中浸泡后腐蚀速率均为负值, 且在 9 M-95 °C 条件下试样质量增长最快, 这是由于表面生成腐蚀产物导致的。同时, 由电化学实验结果可知, 9 M-95 °C 条件下 Ti35 合金的抗腐蚀性最低。

Kokubo 等人^[19-20]为增加钛合金与人体骨骼的生物相容性, 采用 NaOH 水溶液处理钛合金表面以获得类似骨骼的磷灰石层。该研究表明, 当钛合金在浓度高于 0.5 M 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h 以上时, 其表面形成了钛酸钠水凝胶层。Le 等人^[21]对在 80 °C 下用 5 M NaOH 溶液处理后的钛试样进行了拉曼光谱检测, 结果表明腐蚀产物为 Na₂TiO₃。Meng 等人^[22]研究发现, 使用 30%~60% 的 NaOH 水溶液在 240 °C 下可将钛矿渣转化为钛酸钠。以上文献表明, 高温高浓度 NaOH 水溶液会对钛及钛合金表面以 Ti 氧化物为主的钝化膜造成一定程度的侵蚀。

为了从热力学角度探究 Ti35 合金钝化膜在 NaOH 溶液中被破坏的原因, 采用 HSC Chemistry 6.0 软件计算了 Ti 在水溶液中的 E-pH 图, 其中 HTiO₃⁻、Ti²⁺ 等溶液离子的热力学数据参考了文献[23]中的结果。式 (2) 为 Ag/AgCl 电极相对于标准氢电极的电位差 (E_0) 计算公式^[24]。

$$E_0=0.237\ 35-5.3783\times 10^{-4}\times T-2.3728\times 10^{-6}\times T^2 \quad (2)$$

式中: T 为温度, °C。

图 8 为利用 HSC Chemistry 6.0 软件计算的 95 °C 下 Ti 在水溶液中的 E-pH 图。其中, 设定 Ti²⁺ 的质量摩尔浓度为 10^{-6} mol/kg, 当 pH=2 时, TiO₂ 在 -0.8 V (vs. Ag/AgCl) 以上范围内均处于稳定状态, 且随着 pH 值的升高, 其稳定的电位区间进一步向负方向扩

展。图 8 右侧展示了 HTiO_3^- 的稳定区间, 其中“-6”、“-7”、“-8”分别代表 HTiO_3^- 质量摩尔浓度为 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} mol/kg 时的计算结果。这表明当溶液处于一定电位下时, 随着 pH 值的升高, Ti 会进入 HTiO_3^- 的优势区间, 在该条件下 TiO_2 钝化膜会逐渐转化为 HTiO_3^- 。其转化机制如式 (3) 及式 (4) 所示^[20], 带有负电荷的 HTiO_3^- 与带正电的 Na^+ 结合, 随后生成钛酸钠腐蚀产物层。

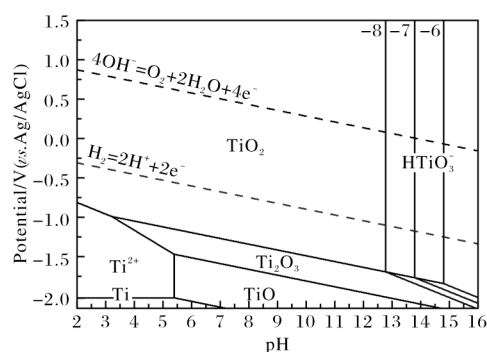
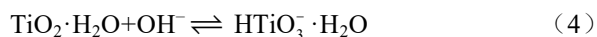


图 8 Ti 在水溶液中的 E-pH 图

Fig.8 Potential-pH (E-pH) diagram of Ti in aqueous solution

从开路电位和极化曲线实验结果可知, 当 NaOH 溶液温度为 95°C 、浓度为 9 M (pH $\approx$ 15) 时, Ti35 合金在溶液中的开路电位和腐蚀电位约为 -1.2 V, 在图 8 中该点既靠近 HTiO_3^- 区也靠近 Ti_2O_3 区, 因此在该条件下 TiO_2 钝化膜不仅会转化为 HTiO_3^- , 还有转化为 Ti_2O_3 的倾向。研究表明, Ti_2O_3 膜对合金基体的保护作用远低于 TiO_2 , 因而腐蚀速率高^[2,25]。

3 结 论

(1) Ti35 合金在 1 M- 25°C 、9 M- 25°C 、1 M- 95°C 和 9 M- 95°C 的 NaOH 溶液中浸泡 192 h 后, 腐蚀速率均为负值, 这由于表面腐蚀产物的积累所致。

(2) 温度为 25°C 时, Ti35 合金在 1 M 和 9 M NaOH 溶液中浸泡后无明显腐蚀痕迹, 表面形成了以 TiO_2 为主的钝化膜; 温度升高至 95°C 时, 表面均出现了腐蚀产物。此外, 9 M- 95°C 条件下腐蚀产物中的 TiO_2 消失, 其成分由钛酸钠、 Ti_2O_3 和 TiO 构成。

(3) 电化学实验表明, 在 9 M- 95°C NaOH 溶液中, Ti35 合金的极化电阻 R_p 较其他腐蚀条件低一个数量级, 且钝化电流密度 I_{pass} 是其它三种条件的 3 倍以上, 腐蚀电流密度 I_{corr} 比其他三种条件高一个数量级。

(4) 通过热力学分析可知, 在 9 M- 95°C NaOH 溶液中, Ti 在 E-pH 图谱上的位置既靠近 HTiO_3^- 区也靠

近 Ti_2O_3 区, Ti35 合金表面形成的 TiO_2 倾向于转化为水溶性 HTiO_3^- 和非保护性的 Ti_2O_3 , 使得钝化膜的稳定性下降, 从而降低了合金的耐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Raj B, Kamachi Mudali U. Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants[J]. Progress in Nuclear Energy, 2006, 48(4): 283-313.
- [2] 宋贵康, 王一, 查智博, 等. 乏燃料后处理用合金腐蚀行为研究进展[J]. 中国表面工程, 2024, 37(5): 57-76.
- [3] 吴金平, 杨英丽, 赵恒章, 等. 焊接热循环对 Ti35 钛合金组织性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 650-653.
- [4] 阮健, 毛小南, 杨义, 等. 固溶温度对 Ti35 合金显微组织的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(20): 209-211.
- [5] 本岡隆文, 山本正弘. 水酸化ナトリウム水溶液中における Zr, Ti, Ta, Nb の腐食挙動[J]. 材料と環境, 2011, 60(9): 394-401.
- [6] 石樽显吉. 核设施去污技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1997: 349-358.
- [7] Contu F, Elsener B, Böhm H. Serum effect on the electrochemical behaviour of titanium, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys in sulphuric acid and sodium hydroxide[J]. Corrosion Science, 2004, 46(9): 2241-2254.
- [8] Robin A. Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(1): 37-42.
- [9] 楠顶, 董俊慧. 温度对 5 种金属在浓碱中腐蚀行为的影响[J]. 氯碱工业, 2007(9): 40-45.
- [10] Xu J P, Liu C Z, Wu J P, et al. New insight into the role of microscale residual stresses on initial corrosion behavior of Ti35 alloy[J]. Corrosion Science, 2022, 206: 110491.
- [11] Xu J P, Liu C Z, Li H, et al. Orientation dependence of corrosion resistance of a near-alpha Ti35 alloy applied in nuclear industry[J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 568: 153873.
- [12] Zárate R, Fuentes S, Cabrera A, et al. Structural characterization of single crystals of sodium titanate nanowires prepared by hydrothermal process[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(15): 3630-3637.
- [13] Naumkin A V, Kraut-Vass A, Stephen W, et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 5.0[DB]. 2023 [2025-02-11]. <https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [14] Franzetti I, Pushkarev A, Chan A-L, et al. Parasitic effects in impedance spectrum of PEM water electrolysis cells: case

- study of high-frequency inductive effects[J]. Energy Technology, 2023, 11(12): 2300375.
- [15] Lemallem S E, Fiala A, Ladouani H B, et al. Corrosion inhibition performance of two ketene dithioacetal derivatives for stainless steel in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Electrochemical Science Technology, 2022, 13(2): 237-253.
- [16] Cui Z Y, Wang L W, Ni H T, et al. Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates[J]. Corrosion Science, 2017, 118: 31-48.
- [17] Liu C C, Zhang L M, Liu Z, et al. Influence of Zr alloying on the corrosion behavior of Ti-Zr alloys in simulated hot HNO₃ reprocessing conditions[J]. Corrosion Science, 2025, 246: 112729.
- [18] Ningshen S, Kamachi Mudali U, Mukherjee P, et al. Influence of oxygen ion irradiation on the corrosion aspects of Ti-5%Ta-2%Nb alloy and oxide coated titanium[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2124-2134.
- [19] Kokubo T, Miyaji F, Kim H M, et al. Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(4): 1127-1129.
- [20] Kim H M, Miyaji F, Kokubo T, et al. Apatite-forming ability of alkali-treated Ti metal in body environment[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1997, 105(1218): 111-116.
- [21] Le T T, Nguyen T V, Nguyen T T T, et al. Alkali surface modification of titanium for biomedical implants[J]. Vietnam Journal of Chemistry, 2024: 1-8.
- [22] Meng F C, Xue T Y, Liu Y H, et al. Recovery of titanium from undissolved residue (tionite) in titanium oxide industry via NaOH hydrothermal conversion and H₂SO₄ leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1696-1705.
- [23] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions[M]. New York: Pergamon Press, 1966: 214.
- [24] Greeley R S, Smith Jr W T, Stoughton R W, et al. Electromotive force studies in aqueous solutions at elevated temperatures. I. The standard potential of the silver-silver chloride electrode1[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1960, 64(5): 652-657.
- [25] Saroja S, Vijayalakshmi M, Raj B. Ti-5Ta-1.8Nb: an advanced structural material for high performance application in aggressive oxidising environments[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2012, 65: 111-133.

研究简报

高强钛合金剪切强度与拉伸强度的逆相关关系研究

钛合金具有比强度高、机械性能优异等特点,被广泛应用于航空航天工业,尤其是需要减重的应用场景中。例如,现代民用飞机的紧固件数量可能超过 100 万件,总重量约 4.5 t,若将钢制紧固件替换为钛制紧固件则可显著减轻飞机重量。目前,钛合金紧固件主要采用 Ti6Al4V 合金,其剪切强度不超过 650 MPa,而拉伸强度为 1050~1100 MPa。

高强钛合金如 VST55531 的拉伸强度可达 1700 MPa,同时保持可接受的塑性。作为紧固件关键性能的剪切强度,很少超过 800 MPa。根据米塞斯准则,剪切屈服强度应为拉伸屈服强度的 0.57 倍。在低强度钛合金中,这一比例成立,然而,在高强钛合金中,通过双剪切试验获得的剪切强度与拉伸试验获得的屈服强度或抗拉强度的比值在 0.4~0.75 之间波动,并随着拉伸强度的增加而降低。为探究这一现象的原因,选用 $\phi 12$ mm 的高强 Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1Zr 和 Ti-3Al-4V-5Mo 合金棒材为实验材料,通过热处理调控显微结构,以获得不同强度的样品。显微结构分析采用 FEI Quanta 3D 扫描电子显微镜。力学性能测试包括室温拉伸试验 (ASTM E8-E8M) 和双剪切试验 (NASA 1312-13)。拉伸试样直径为 6 mm,标距长度为 24 mm;双剪切试样直径为 11.11 mm。

实验结果表明,高强钛合金中剪切强度与拉伸强度的逆相关关系可能与试样在破坏时应力分布的不均匀性有关。在双剪切试验初期,应力集中在夹具端,而试样中心区域的应力显著较低。当试样表面应力达到屈服点时,开始发生屈服,而中心区域的应力仍不足以引发屈服。由于高强钛合金通常具有较低的塑性,破坏会在应力分布不均匀时发生,低剪切塑性导致试样过早破坏,最终的剪切强度低于预期值。该研究结果可为开发高质量高强度钛合金紧固件提供关键依据。

刘凡、雷征摘译自《ТИТАН》2024,84(4)