

准原位研究 Ti35 合金在高温硝酸中的腐蚀行为与钝化膜稳定性机制

董宏亮¹, 刘忠亮², 邱张维佳³, 郭松松³, 徐建平³, 吴金平³

(1. 中核工程咨询有限公司, 北京 100037)

(2. 中国核电工程有限公司, 北京 100840)

(3. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 以乏燃料后处理用 Ti35 合金为研究对象, 结合电化学测试、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)表征与第一性原理计算, 探究其在 6 M 沸腾硝酸中的腐蚀行为及机理。结果表明, Ti35 合金腐蚀速率随浸泡时间延长逐渐降低, 96 h 后稳定在 0.07 mm/a, 自腐蚀电流密度降至 2 h 时的 1/4。合金表面形成的钝化膜由 TiO₂、Ti₂O₃、Ta₂O₅ 组成。Ti35 合金的腐蚀形式以均匀腐蚀为主, 且具备典型阳极钝化特征, 其腐蚀过程可分为基体活性溶解、钝化膜生长稳定及动态平衡三个阶段, 在沸腾硝酸中表现出优异的耐蚀性能。

关键词: 钛合金; 硝酸; 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(2026)02-029-07

Quasi-in-situ Investigation on Corrosion Behavior and Stability Mechanism of Passive Film of Ti35 Alloy in High-temperature Nitric Acid

Dong Hongliang¹, Liu Zhongliang², Qiu Zhangweijia³, Guo Songsong³, Xu Jianping³, Wu Jinping³

(1. China Nuclear Engineering Consulting Co., Ltd., Beijing 100037, China)

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

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

Abstract: Ti35 alloy for spent fuel reprocessing was used as the research object, the corrosion behavior and mechanism in 6 M boiling nitric acid were investigated by combining electrochemical tests, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and first-principles calculations. The results indicate that the corrosion rate of Ti35 alloy decreases gradually with prolonged immersion time, stabilizing at 0.07 mm/a after 96 h, while the self-corrosion current density drops to one-fourth of its value at 2 h. The passive film formed on the alloy surface consists of TiO₂, Ti₂O₃, and Ta₂O₅. The corrosion of Ti35 alloy is characterized primarily by uniform corrosion with typical anodic passivation characteristics. The corrosion process of Ti35 alloy can be divided into three stages: active dissolution of the matrix, growth and stabilization of the passive film, and dynamic equilibrium, and the alloy presents excellent corrosion resistance in boiling nitric acid.

Keywords: titanium alloy; nitric acid; corrosion behavior; electrochemistry; immersion corrosion test

乏燃料后处理关键设备长期服役于高温浓硝酸的极端环境中^[1-2], 对结构材料的耐蚀性能提出了严苛要求。近几十年来, 不锈钢作为传统材料被广泛应用

于乏燃料后处理设备^[3-4]。但随着后处理工艺持续升级, 以及设备服役寿命与安全标准不断提高, 传统材料已难以满足更高工况需求, 研究重心逐步转向钛合金^[5-6]、锆合金^[7-8]等新型耐蚀材料。

现有研究证实, 纯钛及常规钛合金在中低温、中低浓度硝酸中可依靠表面钝化膜维持良好耐蚀性, 腐蚀速率较低且钝化行为稳定^[9-11]。但在高温、高浓度

收稿日期: 2026-03-05

基金项目: 重点新材料研发及应用国家科技重大专项(2025ZD0619700; 2025ZD0619704)

通信作者: 吴金平(1970—), 男, 正高级工程师。

或含杂质硝酸等严苛工况下,其钝化膜易破损,致密性下降,腐蚀速率显著升高,难以满足乏燃料后处理设备的长周期服役要求。相比之下,Ti35合金在氧化性酸中可形成致密稳定的表面氧化膜,耐蚀性能优异,在众多候选材料中优势显著,成为核燃料后处理领域极具潜力的备选结构材料^[9-10,12]。研究表明,密排六方(HCP)金属(如钛、锆)与体心立方(BCC)金属(如铌、钽)会分别形成 MO_2 型和 M_2O_5 型钝化膜^[2,13],后者在沸腾硝酸溶液中表现出更优异的耐蚀性能。在钛中添加钽以提升其耐蚀性的主要机制包括:①金属离子原子尺寸相近,减少了因离子半径差异导致的沿惯习面偏析以及合金元素的选择性溶解风险;②促进形成更稳定的 M_2O_5 型钝化膜;③钽的氧化物在硝酸溶液中具有极低的溶解度^[2,13-15]。

尽管纯钛的耐蚀性能研究已被广泛报道,但针对Ti35合金在高温硝酸环境中的电化学行为及膜层演化规律的系统研究仍较为匮乏,尤其是缺乏揭示其优异耐蚀性成因的准原位研究。鉴于此,采用电化学测试技术,准原位研究了Ti35合金在6 M沸腾硝酸溶液中的表面形貌与阻抗谱演变规律,并结合实验表征与第一性原理计算,深入揭示了Ti35合金的腐蚀机理,以期为乏燃料后处理设备工程选材与服役安全评价提供理论支撑。

1 实验

实验材料为8 mm厚Ti35合金(名义成分为Ti-6Ta)热轧板材。将板材置于非真空炉内,于923 K退火1 h,空冷后切割成尺寸为15 mm×10 mm×2 mm的试样。使用粒度150[#]~2000[#]的碳化硅砂纸对试样表面进行机械研磨,依次在蒸馏水、丙酮中各超声清洗10 min后,干燥备用。腐蚀液为6 M的 HNO_3 溶液,使用油浴将其加热至微沸,按照JB/T 7901—2023《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》进行全浸腐蚀实验,腐蚀时间为2、7、12、24、48、96 h。用高精度电子天平对腐蚀前后的试样进行称量,以确定其质量变化。采用ESCALAB 250 Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),结合离子刻蚀技术对腐蚀96 h后试样表面钝化膜的成分进行表征分析。利用扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀试样的表面形貌。

电化学性能测试在武汉科思特仪器股份有限公司生产的CS 350M型电化学工作站上进行。实验采用三电极体系:以银/氯化银(Ag/AgCl)电极为参比电极,铂片为对电极,待测样品为工作电极(暴露工作面积为1 cm²)。电化学阻抗谱(EIS)测试施加振幅为10 mV的交流电压,测试频率范围为0.01 Hz~100 kHz。所得数

据采用ZSimpWin 3.0软件,通过等效电路模型进行拟合分析。动电位极化曲线从开路电位(OCP)负向偏移0.5 V开始,扫描至相对于Ag/AgCl参比电极正向偏移2.2 V后停止,扫描速率为0.01 V/s。腐蚀电位 E_c 和腐蚀电流 I_c 利用Corr Test CS Studio软件拟合获得。为确保实验数据可靠,所有电化学测试均平行重复3次。

本研究基于密度泛函理论,采用VASP软件包进行计算^[16-18]。交换关联势采用Perdew-Burke-Ernzerhof泛函的广义梯度近似方法描述^[19-20]。为实现高精度计算,将 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 Ta_2O_5 的截断能设置为500 eV,其Monkhorst-Pack k点网格分别设定为5×5×8、6×6×6和6×6×2。

2 结果与讨论

2.1 全浸腐蚀行为

图1为Ti35合金在6 M沸腾硝酸溶液中的腐蚀速率曲线。从图1可以看出,Ti35合金初期腐蚀速率较快,浸泡2 h时腐蚀速率达到0.30 mm/a。随着腐蚀时间延长,腐蚀速率快速下降,该现象表明Ti35合金表面在初期便形成了抑制腐蚀反应的钝化膜。尽管Ti35合金的腐蚀损伤行为仍在持续,但浸泡48 h后,腐蚀速率逐渐趋于稳定,96 h时腐蚀速率已稳定在0.07 mm/a左右。图1中插图展示了试样浸泡7 h和96 h时的表面形貌。可以看出,随着浸泡时间的增加,试样表面变得粗糙,但未观察到点蚀现象。点蚀通常发生在难以监测的微小区域,易引发裂纹萌生^[21-22]。以上结果表明,Ti35合金在6 M沸腾硝酸溶液中的腐蚀形式以均匀腐蚀为主。

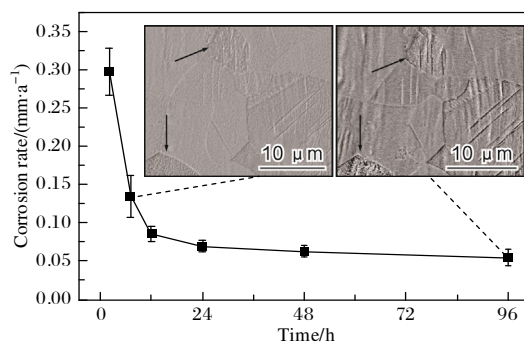


图1 Ti35合金在6 M沸腾硝酸中的腐蚀速率曲线

Fig.1 Corrosion rate curve of Ti35 alloy in boiling 6 M nitric acid

2.2 电化学腐蚀行为

图2为浸泡不同时间后Ti35合金的Nyquist阻抗谱图。容抗弧的半径反映了材料表面发生腐蚀反应的难易程度^[10,23]。总体而言,容抗弧半径随着浸泡时间

的延长而增大, 表明 Ti35 合金表面钝化膜的耐蚀性逐渐上升, 可阻碍合金基体发生腐蚀反应。图 2 等效电路中, R_s 、 R_{f1} 、 R_{f2} 分别为溶液电阻、双电层阻抗、钝化膜阻抗, Q_1 和 Q_2 为常相位角元件, 分别代表双电层电容特性与钝化膜电容特性^[9,24]。该合金在溶液中的抗腐蚀性是由极化电阻 R_p 决定的, 此处 $R_p=R_{f1}+R_{f2}$ 。

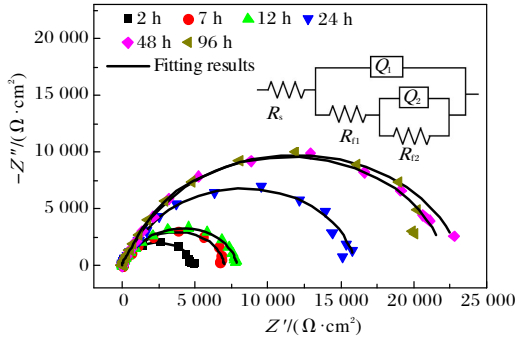


图 2 不同浸泡时间下 Ti35 合金的 Nyquist 阻抗谱图
Fig.2 Nyquist impedance spectra of Ti35 alloy at different immersion time

Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸中的电化学阻抗谱(EIS)拟合结果如表 1 所示。由表 1 可知, Ti35 合金在沸腾硝酸中浸泡 2~48 h 时, 极化电阻 R_p 从 $4.76 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 持续升至 $2.34 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。其中, 浸泡 2~12 h 阶段, R_p 从 $4.76 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 逐步增长至 $7.89 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 始终维持在 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级; 浸泡时间达到 24 h 时, R_p 跃升至 $1.60 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。该阶段 Ti35 合金的耐蚀性随浸泡时间延长持续提升, 这是由于合金表面快速形成钝化膜, 且钝化膜的致密性与防护性能随时间不断优化, 此阶段 R_{f2} 从浸泡 12 h 的 $6.20 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 大幅增长至 24 h 的 $1.37 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明合金耐蚀能力提升主要源于钝化膜的持续生长与完善, 有效抑制了 Ti35 合金表面的腐蚀电化学反应。当浸泡时间延长至 48~96 h 时, R_p 从 $2.34 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 小幅降至 $2.23 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这归因于此阶段 Ti35 合金的钝化膜局部破裂速率略高于膜的生长速率, 进而导致电阻值出现轻微下降。以上结果表明, Ti35 合金长期浸泡后, 极化电阻提升一个数量级并稳定在 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级。

表 1 Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸中的 EIS 拟合结果

Table 1 EIS fitting results of Ti35 alloy in 6 M boiling nitric acid

Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_2/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{f1}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{f2}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
2	8.41×10^{-1}	2.27×10^{-5}	4.56×10^{-5}	1.90×10^3	2.86×10^3	4.76×10^3
7	9.25×10^{-1}	2.39×10^{-5}	4.70×10^{-5}	1.61×10^3	5.39×10^3	7.00×10^3
12	9.34×10^{-1}	2.41×10^{-5}	4.87×10^{-5}	1.69×10^3	6.20×10^3	7.89×10^3
24	7.57×10^{-1}	2.67×10^{-5}	4.79×10^{-5}	2.27×10^3	1.37×10^4	1.60×10^4
48	7.96×10^{-1}	2.98×10^{-5}	4.85×10^{-5}	2.08×10^3	2.13×10^4	2.34×10^4
96	7.88×10^{-1}	3.66×10^{-5}	4.79×10^{-5}	2.19×10^3	2.01×10^4	2.23×10^4

整体来看, Ti35 合金在 2~12 h 与 24~96 h 浸泡阶段的 R_p 值相差一个数量级, 且 24 h 后 R_p 量级稳定在 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右。结合图 1 可知, 浸泡 48 h 后, 钝化膜的生长与破裂逐步进入动态平衡状态。该阶段钝化膜电阻 R_{f2} 从 $2.13 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 小幅回落至 $2.01 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 最终导致整体 R_p 略有降低; 但此阶段 R_p 仍稳定在 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级, 表明钝化膜主体结构未被破坏, 仍可有效阻碍腐蚀介质, 抑制基体的电化学反应。

图 3 为 Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸中浸泡 2 h 和 96 h 后的动电位极化曲线, 并标注了相应的自腐蚀电位(E_c)与自腐蚀电流密度(I_c)拟合结果。图 3 中两条极化曲线均展现出钛合金在强氧化性硝酸介质中典型的钝化特征^[10,12]: 曲线无明显的活化溶解区, 表明在测试电位范围内可形成稳定钝化膜; 随着电位升高, 未出现过钝化现象。

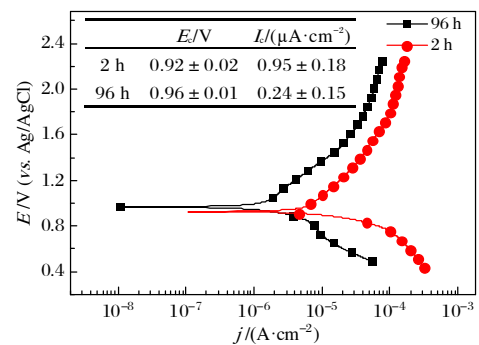


图 3 Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸中浸泡 2 h 和 96 h 后的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Ti35 alloy after immersion in 6 M boiling nitric acid for 2 h and 96 h

Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸溶液中呈现典型的阳极

钝化特征; 浸泡 2 h 后自腐蚀电位 E_c 为 (0.92 ± 0.02) V (vs. Ag/AgCl), 自腐蚀电流密度 I_c 为 (0.95 ± 0.18) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 浸泡 96 h 后, 自腐蚀电位略微正移至 (0.96 ± 0.01) V (vs. Ag/AgCl), 自腐蚀电流密度显著降低, 仅为 (0.24 ± 0.15) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。自腐蚀电位正移表明合金发生腐蚀的热力学趋势降低, 自腐蚀电流密度下降说明腐蚀反应的动力学速率降低。此外, 在相同阳极电位下, 浸泡 96 h 后试样的阳极电流密度始终低于浸泡 2 h 试样。这些变化共同表明, Ti35 合金浸泡 96 h 后, 表面形成的钝化膜有效抑制了腐蚀电化学反应的进行, 耐腐蚀性能较浸泡 2 h 时显著提升。

2.3 表面成分分析

图 4 为不同刻蚀时间下腐蚀 96 h 的 Ti35 合金表面 XPS 谱图。从图 4a、4d 可知, 刻蚀时间为 0 s 时, Ti 的信号峰分为 4 个峰, 即 TiO_2 和 Ti_2O_3 的 Ti 2p 双峰, 其中 TiO_2 的特征峰 Ti 2p_{3/2} 位于 459.0 eV, Ti_2O_3 的特征峰 Ti 2p_{3/2} 位于 457.3 eV; Ta 的信号峰也分为 4 个峰, 分别是 Ta_2O_5 和单质 Ta 的 Ta 4f 双峰, 其中 Ta_2O_5 的特征峰 Ta 4f_{7/2} 位于 25.7 eV, 单质 Ta 的特征峰 Ta 4f_{7/2} 位于 21.7 eV。结果表明, Ti35 合金在硝酸溶液的长期浸泡过程中, 表面形成的 TiO_2 、 Ti_2O_3 及 Ta_2O_5 化合物相对稳定。

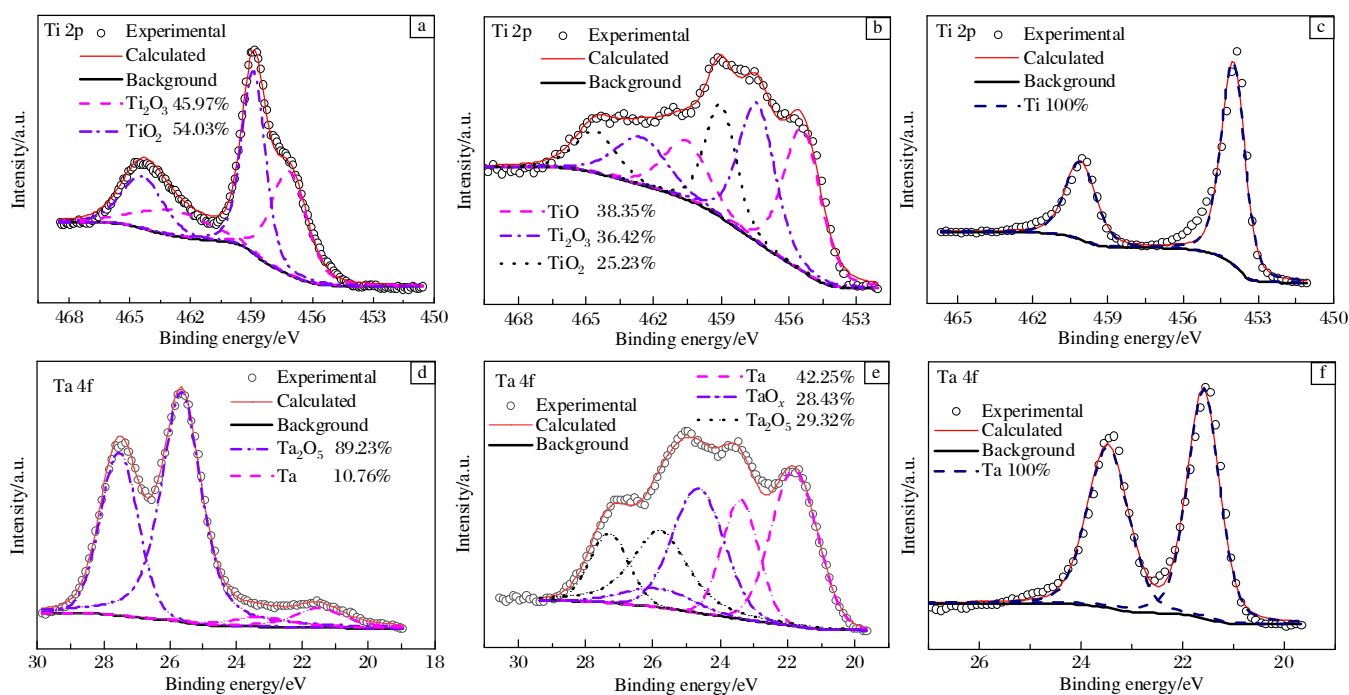


图 4 不同刻蚀时间下 Ti35 合金的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Ti35 alloy at different etching time: (a, d) 0 s; (b, e) 180 s; (c, f) 2340 s

从图 4b、4e 可知, 刻蚀时间为 180 s 时, Ti 的信号峰分为 6 个峰, 即 TiO_2 、 Ti_2O_3 以及 TiO 的 Ti 2p 双峰, 其中 TiO_2 的特征峰 Ti 2p_{3/2} 位于 459.0 eV, Ti_2O_3 的特征峰 Ti 2p_{3/2} 位于 457.3 eV, TiO 的特征峰 Ti 2p_{3/2} 位于 455.4 eV; Ta 的信号峰也分为 6 个峰, 即 Ta_2O_5 、 TaO_x (低价氧化 Ta) 和单质 Ta 的 Ta 4f 双峰, 其中 Ta_2O_5 的特征峰 Ta 4f_{7/2} 位于 25.7 eV, TaO_x 的特征峰 Ta 4f_{7/2} 位于 24.8 eV, 单质 Ta 的特征峰 Ta 4f_{7/2} 则位于 21.7 eV。上述结果清晰展现了钝化膜沿深度方向的化学态演变规律: 与合金外表面相比, 靠近膜/基体界面的钝化膜内层在刻蚀时间 180 s 时新增了低价 TiO 与 TaO_x 物相, 这是由于钝化膜的生长受氧的扩散过程控制, 氧从硝酸介质侧沿膜层向基体侧扩散时, 浓度逐步降低, Ti、

Ta 元素无法被完全氧化, 进而生成低价氧化物。

从图 4c、4f 可知, 刻蚀时间为 2340 s 时, Ti 2p 的信号峰分别位于 454.0、460.0 eV, 分别对应单质 Ti 的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}; Ta 4f 的信号峰分别位于 21.7、23.5 eV, 分别对应单质 Ta 的 Ta 4f_{7/2} 和 Ta 4f_{5/2}, 表明该信号源于 Ti35 合金基体。

2.4 钝化膜中氧化物晶体结构与键合特征分析

通过对钝化膜分析可知, Ti35 合金在腐蚀过程中形成具有分层结构的保护性氧化膜, 表层以 Ta_2O_5 、 TiO_2 和 Ti_2O_3 为主, 内层还存在 TiO、 TaO_x 等低价氧化物。Ti35 合金优异的耐蚀性主要归因于 Ta_2O_5 、 TiO_2 和 Ti_2O_3 氧化物的形成。图 5 为完整 Ta_2O_5 、 TiO_2 和 Ti_2O_3 晶体结构的几何弛豫结果及对应的键布居分析

结果。其中, Ta₂O₅ 晶格常数为 $a=0.384$ nm、 $b=0.387$ nm、 $c=1.304$ nm, TiO₂ 晶格常数为 $a=0.460$ nm、 $b=0.460$ nm、 $c=0.296$ nm, Ti₂O₃ 晶格常数为 $a=0.511$ nm、 $b=0.511$ nm、 $c=1.378$ nm。

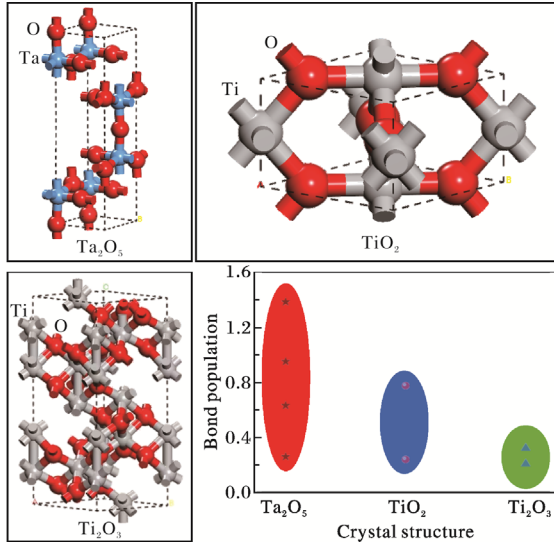


图 5 完整 Ta₂O₅、TiO₂、Ti₂O₃ 晶体结构的几何弛豫结果及对应的键布居分析结果

Fig.5 Geometric relaxation results of perfect Ta₂O₅, TiO₂, and Ti₂O₃ crystal structures and the corresponding bond population analysis

表 2~4 分别为完整 TiO₂、Ta₂O₅ 和 Ti₂O₃ 晶体结构的键布居及键长。由表 2~4 和图 5 可知, Ta₂O₅ 中所有 Ta—O 原子的键布居值均大于 0, 最大值为 1.36, 最小值为 0.27, Ta—O 键键长在 0.187~0.221 nm 之间。TiO₂ 中 Ti—O 原子的键布居值同样均大于 0, 最大值为 0.77, 最小值为 0.25; Ti₂O₃ 中 Ti—O 原子的键布居值为 0.22~0.33, TiO₂ 与 Ti₂O₃ 中 Ti—O 键的键长均约为 0.2 nm。若键布居值大于 0, 化合物中原子间以共价键为主, 且数值越大共价键越强^[25-26]。因此, Ta—O

表 2 TiO₂ 中的键布居及键长

Table 2 Bond populations and bond lengths in TiO₂

Bond pair	Population	Length/nm
O3-Ti2	0.77	0.197
O2-Ti2	0.77	0.197
O4-Ti1	0.77	0.197
O1-Ti1	0.77	0.197
O3-Ti1	0.25	0.201
O2-Ti1	0.25	0.201
O4-Ti2	0.25	0.201
O1-Ti2	0.25	0.201

表 3 Ta₂O₅ 中的键布居及键长

Table 3 Bond populations and bond lengths in Ta₂O₅

Bond pair	Population	Length/nm
O6-Ta3	1.36	0.187
O5-Ta4	1.36	0.187
O10-Ta1	1.36	0.187
O7-Ta2	1.36	0.187
O9-Ta4	0.63	0.192
O8-Ta2	0.63	0.192
O9-Ta1	0.63	0.192
O8-Ta3	0.63	0.192
O4-Ta4	0.94	0.201
O3-Ta3	0.94	0.201
O2-Ta2	0.94	0.201
O1-Ta1	0.94	0.201
O3-Ta4	0.27	0.221
O4-Ta3	0.27	0.221
O2-Ta1	0.27	0.221
O1-Ta2	0.27	0.221

表 4 Ti₂O₃ 中的键布居及键长

Table 4 Bond populations and bond lengths in Ti₂O₃

Bond pair	Population	Length /nm	Bond pair	Population	Length /nm
O4-Ti2	0.33	0.201	O4-Ti4	0.22	0.207
O1-Ti3	0.33	0.201	O2-Ti2	0.22	0.207
O4-Ti1	0.33	0.201	O3-Ti1	0.22	0.207
O1-Ti4	0.33	0.201	O1-Ti1	0.22	0.207
O3-Ti4	0.33	0.201	O6-Ti3	0.22	0.207
O2-Ti4	0.33	0.201	O1-Ti2	0.22	0.207
O2-Ti3	0.33	0.201	O5-Ti4	0.22	0.207
O5-Ti1	0.33	0.201	O4-Ti3	0.22	0.207
O5-Ti2	0.33	0.201	O5-Ti3	0.22	0.207
O6-Ti1	0.33	0.201	O6-Ti4	0.22	0.207
O6-Ti2	0.33	0.201	O3-Ti2	0.22	0.207
O3-Ti3	0.33	0.201	O2-Ti1	0.22	0.207

与 Ti—O 原子间的作用力以共价键为主, 说明 Ta₂O₅、TiO₂ 和 Ti₂O₃ 均为共价化合物, 具备一定的结构稳定性与耐蚀性能。而由键布居值可知, Ta₂O₅ 中原子间形成的共价键强于 TiO₂ 和 Ti₂O₃, 而共价键有助于提升耐蚀性^[27], 这表明相比于 TiO₂ 和 Ti₂O₃, Ta₂O₅ 对 Ti35 合金的耐蚀性能起到了更关键的作用。

Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸中的腐蚀机理如图 6 所示, 其腐蚀演化可归纳为以下三个阶段。

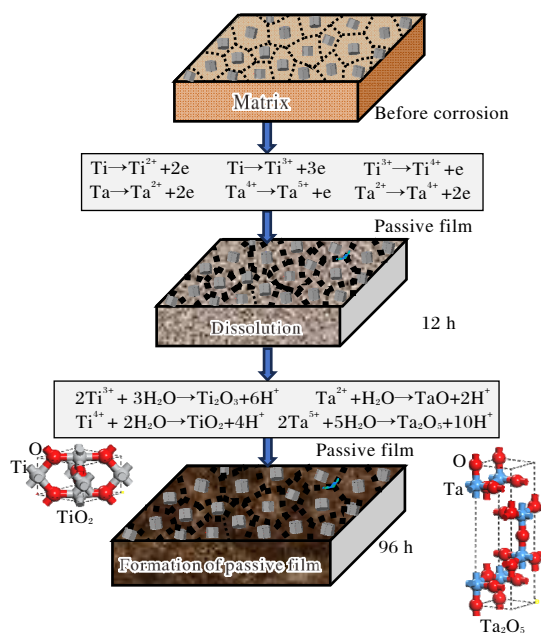


图 6 Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸中的腐蚀机理示意图

Fig.6 Schematic diagram of corrosion mechanism of Ti35 alloy in 6 M boiling nitric acid

腐蚀初期(0~12 h)为基体的活性溶解期。Ti35 合金浸入沸腾硝酸后, 表面发生氧化反应, 基体中的 Ti、Ta 元素发生逐级失电子的氧化溶解: Ti 原子逐步失去电子生成 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 并进一步氧化为 Ti^{4+} , Ta 原子则经氧化生成 Ta^{2+} 、 Ta^{4+} 并最终形成高价态 Ta^{5+} 。此阶段以基体均匀溶解为主要特征。

浸泡中期(12~48 h)为钝化膜的生长稳定期。随着溶解过程持续进行, 溶液中富集的金属阳离子与水分子发生水解反应, 在 Ti35 合金表面生成保护性氧化物: Ti^{4+} 水解形成 TiO_2 , Ti^{3+} 水解生成 Ti_2O_3 , Ta^{2+} 、 Ta^{5+} 则分别水解形成 TaO 与 Ta_2O_5 。这些氧化物在合金表面不断沉积、形核并生长, 最终形成一层连续、致密的钝化膜, 覆盖于基体表面。其中, TiO_2 与 Ta_2O_5 作为钝化膜的核心组分, 具备稳定的晶体结构与强共价键合特征, 可有效阻隔硝酸介质、腐蚀离子与合金基体的接触, 显著抑制基体的进一步溶解, 这也是此阶段合金极化电阻大幅提升、腐蚀电流密度显著下降的核心原因。

在随后的长期(48~96 h)浸泡过程中, 合金进入动态平衡阶段。钝化膜会在晶界等缺陷位置发生局部的轻微破损与溶解, 释放出少量的 Ti、Ta 金属离子; 但在硝酸的强氧化性环境中, 膜层破损处暴露的基体会迅速发生氧化与水解反应, 再次生成 TiO_2 、 Ti_2O_3 和

Ta_2O_5 等保护性氧化物, 完成再钝化过程。由于钝化膜的主体始终由高稳定性的 Ti、Ta 共价氧化物构成, Ti35 合金在整个长期浸泡过程中始终保持着优异的耐腐蚀性能。

3 结 论

(1) Ti35 合金在 6 M 沸腾硝酸中具备优异的耐蚀性能, 腐蚀形式以均匀腐蚀为主, 并呈现典型阳极钝化特征。

(2) Ti35 合金腐蚀速率随着浸泡时间延长持续下降, 96 h 时稳定在 0.07 mm/a 左右。长期浸泡后, 自腐蚀电流密度显著降低, 表面极化电阻提升一个数量级并稳定在 $10^4 \Omega \cdot cm^2$ 量级, 说明表面形成的钝化膜可有效阻碍腐蚀介质, 抑制基体的腐蚀电化学反应。

(3) Ti35 合金在腐蚀过程中形成具有分层结构的保护性钝化膜, 表层以 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 Ta_2O_5 高价稳定氧化物为主, 内层还存在 TiO 、 TaO_x 等低价氧化物。第一性原理计算证实, Ta_2O_5 中 Ta—O 键的共价性更强, 化学键合结构更稳定, 这是钝化膜具备长期防护能力, 从而使合金耐蚀性显著提升的核心原因。

(4) Ti35 合金在沸腾硝酸中的腐蚀演化可分为基体活性溶解、钝化膜生长稳定、动态平衡三个连续阶段, 强氧化性硝酸环境可促进钝化膜快速形成与破损处的再钝化, 保障了合金的长期服役稳定性。

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] 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.
- [3] Ningshen S, Kamachi Mudali U, Amarendra G, et al. Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels[J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 322-329.
- [4] Ningshen S, Sakairi M. Corrosion degradation of AISI type 304L stainless steel for application in nuclear reprocessing plant[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015, 19: 3533-3542.
- [5] Rovi Shankar A, Karthiselva N S, Kamachi Mudali U. Thermal oxidation of titanium to improve corrosion resistance in boiling nitric acid medium[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235: 45-53.
- [6] Dasgupta A, Karthikeyan T, Saroja S, et al. Study of surface morphology in welds of Ti-5Ta-1.8Nb alloy exposed to 11.5 M

- boiling nitric acid[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2007, 16(6): 800-806.
- [7] Rovi Shankar A, Raju V R, Narayana Rao M, et al. Corrosion of Zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium[J]. Corrosion Science, 2007, 49(9): 3527-3538.
- [8] Kamachi Mudali U, Ravi Shankar A, Natarajan R, et al. Application of zirconium alloys for reprocessing plant components[J]. Nuclear Technology, 2013, 182(3): 349-357.
- [9] Yang F, Ju J, Mao X, et al. Corrosion behavior of annealed Ti35 alloy in concentrated nitric acid[J]. Rare Metals & Cemented Carbides, 2016, 44(1): 47-49.
- [10] Xu J P, Su H, Guo D, et al. Electrochemical corrosion behavior of Ti35 alloy in nitric acid containing fluoride ions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(4): 1124-1129.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Mareci D, Chelariu R, Gordin D-M, et al. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(9): 3625-3639.
- [14] Guo D Z, Yang Y L, Wu J P, et al. Structure of the oxide film on Ti-6Ta alloy after immersion test in 8 mol/L boiling nitric acid medium[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2013, 189: 122-126.
- [15] Xu J P, Liu C Z, Wu J P, et al. Three-dimensional microstructure and texture evolution of Ti35 alloy applied in nuclear industry during plastic deformation at various temperatures[J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 819: 141508.
- [16] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review Letters, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [17] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review Letters, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [18] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558-561.
- [19] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [21] Akpanyung K V, Loto R T. Pitting corrosion evaluation: a review[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1378: 022088.
- [22] Frankel G. Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(6): 2186-2198.
- [23] Wang X Z, Wang Y, Wang Y X, et al. Corrosion of Zr-xTi-yNb alloys in concentrated nitric acid at elevated temperature[J]. Corrosion Science, 2023, 219: 111226.
- [24] Guo S S, Sun L B, Zheng Z, et al. Microstructure and corrosion behavior of Si₃N₄/316L joints brazed with Ag-Cu/Ag/Mo/Ag/Ag-Cu-Ti multilayer filler[J]. Electrochimica Acta, 2021, 379: 138193.
- [25] Carbó-Dorca R, Bultinck P. Quantum mechanical basis for Mulliken population analysis[J]. Journal of mathematical, 2004, 36(3): 231-239.
- [26] Huzinaga S, Sakai Y, Miyoshi E, et al. Extended Mulliken electron population analysis[J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 93(5): 3319-3325.
- [27] Wang X, Zhang B, Xiao B J, et al. Review on tribological and corrosion properties of amorphous silicon-based coatings fabricated by chemical vapor deposition[J]. Coatings, 2025, 15(9): 1016.

专利信息

一种具有纳米片层 α 相析出强化的高温钛合金

申请号: CN202511649783.0

申请日: 2025-11-12

公开(公告)日: 2026-02-13

公开(公告)号: CN121518874A

申请(专利权)人: 西北有色金属研究院

摘要: 本发明公开了一种具有纳米片层 α 相析出强化的高温钛合金, 成分(质量分数)为: Al 5.6%~6.2%, V 0.5%~3.5%, Sn 0.5%~3.5%, Zr 0.5%~3.2%, Mo 0.02%~0.5%, Nb 0.02%~0.5%, Ta 0.2%~2.5%, W 0.05%~1.5%, Si 0.05%~0.5%, C 0.01%~0.05%, 余量为 Ti 元素和其他不可避免的杂质, 且按质量分数计 V:(Ta+W)=1:0.2~3.2。本发明根据团簇设计模型实现 β 亚稳相分解控制, 产生高含量且均匀分布的纳米片层 α 析出相, 实现了合金性能的有效强化, 适用于增材制造航天装备承温结构件。