

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2024.10.005

Ti元素对工业级Zr-Ti合金电化学腐蚀行为的影响

魏统宇¹, 樊蕾², 袁波¹, 严宝辉¹, 田锋¹, 范清松¹, 刘海明¹

(1. 西安西部新锆科技股份有限公司, 西安 710016;

2. 中核(天津)机械有限公司, 天津 300399)

摘要:通过恒电位极化曲线法研究了工业级Zr-xTi(x=0,5,10,15)合金板材在6 mol/L的亚沸腾态浓硝酸环境中的电化学腐蚀行为。通过测试材料的动电位极化曲线和电化学阻抗谱等电化学参数来评价不同Ti含量Zr-Ti合金的腐蚀性能,并利用扫描电子显微镜(SEM)和3D超景深显微镜对材料腐蚀形貌进行观察。结果表明:添加Ti元素可以减小合金材料的自腐蚀电流密度 I_{corr} ,提高合金材料表面的电荷转移电阻 R_{ct} ,对材料的耐腐蚀性能有利;当Ti含量添加至5%,有明显的钝化区间,合金材料具有最小的自腐蚀电流密度 I_{corr} ,约为 $4.0923 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,电荷转移电阻 R_{ct} 也最大,约为 $16514 \Omega \cdot \text{cm}^2$,并且其合金表面氧化膜光滑平整,腐蚀程度最弱,表明Zr-5Ti合金材料的腐蚀速率较低,具有优异的耐硝酸腐蚀性能。

关键词:乏燃料后处理;锆合金;浓硝酸;电化学腐蚀;腐蚀形貌

中图分类号: TG139; TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 2095-1744(2024)10-0031-08

Effect of Ti Element on Electrochemical Corrosion Behavior of Industrial Zr-Ti Alloy

WEI Tongyu¹, FAN Lei², YUAN Bo¹, YAN Baohui¹, TIAN Feng¹, FAN Qingsong¹, LIU Haiming¹

(1. Xi'an West New Zirconium Technology Co., Ltd., Xi'an 710016, China;

2. Zhonghe(Tianjin) Machinery Co., Ltd., Tianjin 300399, China)

Abstract: In this study, the electrochemical corrosion behavior of industrial Zr-xTi(x=0,5,10,15) alloy plate in 6 mol/L sub-boiling concentrated nitric acid environment was studied by potentiostatic polarization curve method. The corrosion properties of Zr-Ti alloys with different Ti contents were evaluated by testing electrochemical parameters such as potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy, and the corrosion morphology of the materials was characterized via scanning electron microscope (SEM) and 3D ultra-depth microscope. The experimental results show that adding Ti element can reduce the self-corrosion current density I_{corr} of alloy materials and increase the charge transfer resistance R_{ct} on the surface of alloy materials, which is beneficial to the corrosion resistance of materials. When the Ti content is 5%, there is an obvious passivation interval. The alloy material has the smallest self-corrosion current density I_{corr} , which is about $4.0923 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, and the largest charge transfer resistance R_{ct} , which is about $16514 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The oxide film on the alloy surface is smooth and flat, and the corrosion degree is the weakest, indicating that the corrosion rate of Zr-5Ti alloy material is low and it has excellent nitric acid corrosion resistance.

Key words: spent fuel reprocessing; zirconium alloy; concentrated nitric acid; electro chemical corrosion; corrosion morphology

收稿日期: 2024-04-03

基金项目: 陕西省技术创新引导计划(2022CGKC-03); 中国原子能“燎原计划”科研项目(20221101)

Fund: Shaanxi Technological Innovation Guidance Plan(2022CGKC-03); China Atomic Energy "Prairie Fire Plan" Scientific Research Project (20221101)

作者简介: 魏统宇(1995—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事锆合金材料制备与加工等方面研究。

引用格式: 魏统宇, 樊蕾, 袁波, 等. Ti元素对工业级Zr-Ti合金电化学腐蚀行为的影响[J]. 有色金属工程, 2024, 14(10): 31-38.

WEI Tongyu, FAN lei, YUAN Bo, et al. Effect of Ti Element on Electrochemical Corrosion Behavior of Industrial Zr-Ti Alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(10): 31-38.

随着核电大力发展,乏燃料(使用过的具有辐照辐射的核燃料)的产生是不可避免的,初步预估到 2025 年时,每年新增的乏燃料将达到 1 200~1 800 t,如何安全有效的处置成为行业内的关注焦点^[1]。为了响应国家可持续发展的绿色能源战略,核燃料必须走可循环再利用的路线^[2-3]。因此,在核能可持续发展的过程中,乏燃料后处理过程是相当关键的环节。

由于乏燃料后处理设备长期处于强腐蚀性、强氧化性及强辐射性的工况条件下,因此对乏燃料后处理设备结构材料的腐蚀性能和力学性能提出了较高的要求。目前,应用于该领域的主要材料集中在不锈钢、钛合金和锆合金。超低碳不锈钢是上世纪主要用于核工业的耐蚀材料,UENO^[4]和 TCHARKHTCHI-GILLARD 等^[5]均对 304L 不锈钢在硝酸溶液中的腐蚀行为进行研究,发现晶粒周围存在晶粒脱落现象,存在晶间腐蚀的缺陷,导致氧化膜钝化层的溶解,长期使用存在核泄漏的风险。近年来,随着核燃料中 U 浓度的提高及燃料的加深,其产生的乏燃料中的裂变产物含量增加,进而增强了硝酸溶液的腐蚀性,因此对后处理关键设备所用的结构材料提出了更高的耐腐蚀性能要求。学者们将研究焦点转向具有强烈钝化倾向的钛合金和锆合金。日本学者开发出 Ti-Ta 合金,印度在此基础上开发出 Ti-Ta-Nb 合金,国内科学家也自主开发出 Ti35 合金,相关研究^[6-12]均表明 Ti-Ta 系合金在硝酸溶液中的腐蚀速率都相当低,能满足设备工况,但是随着动力堆高燃耗组件的发展,是否满足后处理厂长期使用仍有很多未知因素,并且 Ti-Ta 系合金因 Ta 元素熔点较高,价格较昂贵,使得其成分均匀性不易控制且经济性差而限制了其工程应用。学者们进一步对这几种有潜力的材料在模拟后处理溶液中进行对比研

究^[13-14],结果表明,纯 Zr 的腐蚀减重值基本不变,抗均匀腐蚀性能最好,Ti-Ta 系合金的抗腐蚀性能远好于超低碳不锈钢,但是 Ti-Ta 合金的抗腐蚀性不如纯 Zr 材料。因此,锆合金本身具有优异的耐硝酸腐蚀性能,同时中子吸收截面小,具有优异的核性能,被认为是乏燃料后处理设备关键结构的首选材料之一^[15-16]。然而,锆合金在腐蚀介质中存在应力腐蚀开裂缺陷,可能造成溶液泄露的安全风险^[17]。工业级纯钛在硝酸中的应力腐蚀性能极好^[18],并且与 Zr 属于同族元素,所以 Ti 元素是锆合金改善应力腐蚀开裂问题的重要合金元素之一。因此,掌握 Zr-Ti 系合金在浓硝酸介质中的腐蚀行为,对开发出安全性高、低成本的乏燃料后处理设备关键材料具有重要的意义。

本实验研究以 Ti 元素合金化制备的工业级 Zr-Ti 合金为研究对象,研究其在 6 mol/L 的亚沸腾态浓硝酸环境中的电化学腐蚀行为,为开发出新型耐硝酸腐蚀锆合金提供数据积累。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本研究的实验材料为 Zr-xTi($x=0,5,10,15$)合金,分别定义为 Zr-0Ti、Zr-5Ti、Zr-10Ti 和 Zr-15Ti 合金,化学成分见表 1。主要原材料为:工业级海绵锆作为基材,工业级海绵钛作为合金添加原材料。实验合金板材制备过程:首先按照一定的合金成分配比称量原材料,然后将称量的海绵锆和海绵钛混料均匀,通过 10 kN 压机压制自耗电极,使用真空自耗电弧炉熔炼成质量约 5 kg 的试验铸锭。在将实验铸锭机加后,将铸锭采用相同加工工艺参数及工艺流程进行锻造、淬火、热轧、中间退火、冷轧及成品真空退火等加工工序,最终得到厚度为 1.4 mm 的实验板材。

表 1 实验合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of experimental alloy(Mass fraction)						/%
Alloy numbers	Ti	Hf	Fe	O	Zr	
Zr-0Ti	0	2.01	0.077	0.080	Bal.	
Zr-5Ti	5.08	2.00	0.079	0.084	Bal.	
Zr-10Ti	9.48	2.01	0.073	0.085	Bal.	
Zr-15Ti	15.09	2.02	0.071	0.081	Bal.	

利用剪板机从实验板材上沿轧制方向剪取 20 mm×10 mm×1.5 mm 的实验样品,然后将样品表面利用金相水砂纸研磨至 2000#,再将样品放至

烧杯中加入无水乙醇在超声中清洗 3 min 左右后取出,用吹风机将样品吹干,用特氟龙胶带将试样包裹住,只留出 5 mm×10 mm×1.5 mm 的有效工作面

积备用。

1.2 电化学腐蚀试验方法

本实验所用的腐蚀介质为分析纯硝酸和去离子水配制的 6 mol/L 的浓硝酸溶液,然后将其放置于恒温水浴锅加热,使实验溶液温度一直保持在 95 ℃。

本研究电化学腐蚀试验所用的设备为科斯特 CS310M 型号电化学工作站,采用三电极系统,合金板材试样为工作电极(WE),辅助电极为碳棒(RE),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。将试样用特氟龙胶带包裹住的一端用特制的聚四氟乙烯电极夹具夹持,只留出工作面,然后浸入腐蚀介质中,待开路电位稳定 1 800 s 后开始测试电化学阻抗谱(EIS),测试频率为 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz,交流幅值为 10 mV;随后测试动电位极化曲线,扫描电压从 -0.5~3 V 变化,扫描速率为 0.2 mV/s。测试结束后借用塔菲尔外推法和模拟电路对获取的数据进行拟合。

1.3 腐蚀形貌表征

采用捷克 TESCAN-Clara 型电子扫描显微镜(SEM)观察合金电化学腐蚀后的表面形貌,并通过利用奥林巴斯生产的 3D 超景深显微镜观察腐蚀表面的三维形貌图。

2 实验结果及讨论

2.1 Ti 元素对工业级 Zr-xTi 合金电化学极化的影响

不同 Ti 含量的试验合金在亚沸腾态的 6 mol/L 硝酸环境中的动电位扫描极化曲线见图 1。由图 1 可知,四种成分的实验材料在亚沸腾态的 6 mol/L 硝酸环境中阴极极化区无明显区别;在阳极极化区呈现出明显的活化-钝化行为,腐蚀中期之前呈现相似的趋势,但是不同 Ti 含量合金材料在腐蚀后期腐蚀差异较大。在阳极极化过程中,四种试验合金初期阳极电流密度随着阳极极化电位的缓慢升高而增加,其中 Zr-0Ti 合金在阳极极化过程中电流密度一直缓慢增大,始终处于阳极活化区,并没有明显的点蚀电位出现,说明其耐腐蚀性最差;而其他三种添加 Ti 元素的合金材料,在阳极极化电流密度增加至 10^{-4} A/cm² 之后,四种合金发生了明显的钝化,其中 Zr-5Ti 合金材料的钝化区间最宽,直至实验终止前,仍未出现明显的点蚀电位,表明添加 5%Ti 的合金在腐蚀初期形成了一层稳定的钝化膜,合金耐腐

蚀性能优异;其中 Zr-10Ti 和 Zr-15Ti 合金的钝化区间较窄,在阳极极化过程中电流密度达到 1.58×10^{-4} A/cm² 之后,阳极极化曲线出现明显的拐点平台,反复出现,说明此阶段后试验材料达到了点蚀电位,发生了点蚀现象,然后电流密度迅速减小,氧化膜又迅速修复完整,之后点蚀与钝化膜修复反复交替进行,表明 Zr-10Ti 和 Zr-15Ti 合金材料的钝化膜不稳定,耐腐蚀性能变差。

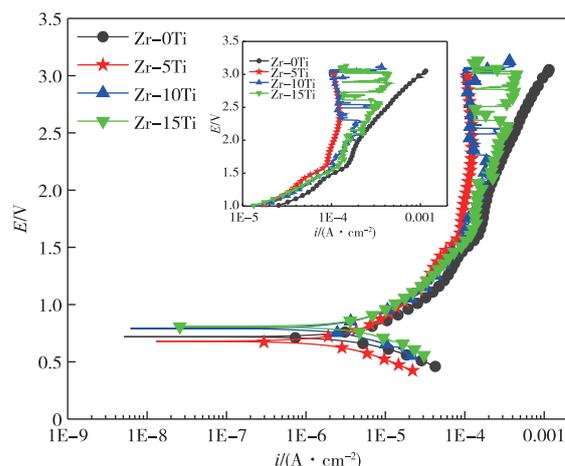


图 1 不同 Ti 含量试样合金的极化曲线图
Fig. 1 Polarization curves of sample alloys with different Ti contents

通过对极化曲线的塔菲尔斜率倒推拟合得到不同 Ti 含量的试验合金在亚沸腾态的 6 mol/L 硝酸环境中的极化曲线数据,结果见表 2。材料在腐蚀介质中的自腐蚀电位及自腐蚀电流密度是评价材料耐腐蚀性能的重要指标。一般来说,极化曲线数据中自腐蚀电位表征材料的耐腐蚀性能,其值越大越耐腐蚀;自腐蚀电流密度表征材料的腐蚀速率,其值越小,表明材料的腐蚀速率越小,越耐腐蚀^[19]。从数据可以看出,不同 Ti 添加含量的合金材料的自腐蚀电位(E_{corr})差别不大,表明材料的耐腐蚀性能相当;对比不同 Ti 添加含量的合金材料自腐蚀电流密度,其 Zr-5Ti 合金的自腐蚀电流密度最小,为 $4.092 3 \times 10^{-6}$ A/cm²,比 Zr-0Ti 合金($6.292 2 \times 10^{-6}$ A/cm²)少了 1/3,同时 Zr-10Ti 和 Zr-15Ti 合金试样的自腐蚀电流密度值均大于 Zr-5Ti 合金,且都小于 Zr-0Ti 合金。因此,表明添加 Ti 元素可以明显减小合金材料的腐蚀速率,提高材料的耐腐蚀性。其中,Zr-5Ti 合金的耐腐蚀速率最小,耐腐蚀性能最优。

表 2 不同 Ti 含量试样合金的极化曲线数据

Table 2 Polarization curve data of sample alloys with different Ti contents

Alloy numbers	Zr-0Ti	Zr-5Ti	Zr-10Ti	Zr-15Ti
E_{corr}/V	0.708 83	0.690 20	0.722 56	0.738 89
$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$6.292 2 \times 10^{-6}$	$4.092 3 \times 10^{-6}$	$5.303 2 \times 10^{-6}$	$5.783 1 \times 10^{-6}$

2.2 Ti 元素对工业级 Zr-xTi 合金电化学交流阻抗的影响

图 2 为不同 Ti 含量的试验合金在亚沸腾态的 6 mol/L 硝酸环境中的交流阻抗拟合图谱。电化学阻抗谱是一种常被用来评价金属材料腐蚀性能的方法。图 2a 所示为不同 Ti 含量试样合金的 (Nyquist) 图, 可以看出四种不同 Ti 含量试验合金材料的阻抗谱图均呈现出单一的容抗弧; 一般来说, 容抗弧的半径大小可表示合金材料腐蚀速率的快慢, 容抗弧的半径越大, 表明合金表面转移电阻越大, 腐蚀速率越小, 耐腐蚀性能越好, 也可以表明在相同的腐蚀介质条件下形成的钝化膜越致密^[20]。由图 2 可知, 四种合金材料的容抗弧半径差异较大,

呈现出: $R_{\text{Zr-5Ti}} > R_{\text{Zr-10}} > R_{\text{Zr-15Ti}} > R_{\text{Zr-0Ti}}$ 的规律, 其中 Zr-5Ti 合金材料的容抗弧半径最大, Zr-0Ti 合金材料的容抗弧半径最小, 明显小于其他三种添加 Ti 元素的合金材料, 意味着 Zr-0Ti 合金材料的耐腐蚀性能最差, 说明 Ti 元素的添加对 Zr-Ti 合金的容抗影响较大, 进一步表明在锆合金中添加 Ti 元素有利于提高合金材料的耐腐蚀性能。

图 2b 和图 2c 分别所示为不同 Ti 含量试样合金的模值与频率的 Bode Z 图和相位角与频率的 Bode 图。从图 2b 可以看出, 不同 Ti 含量合金的模值变化呈现出一致趋势。在低频区 ($10^{-1} \sim 10^0$ Hz) 内, 5% Ti 合金的阻抗模值最大, 10% Ti 和 15% Ti 合金的阻抗模值居中, 0% Ti 合金的阻抗模值最小;

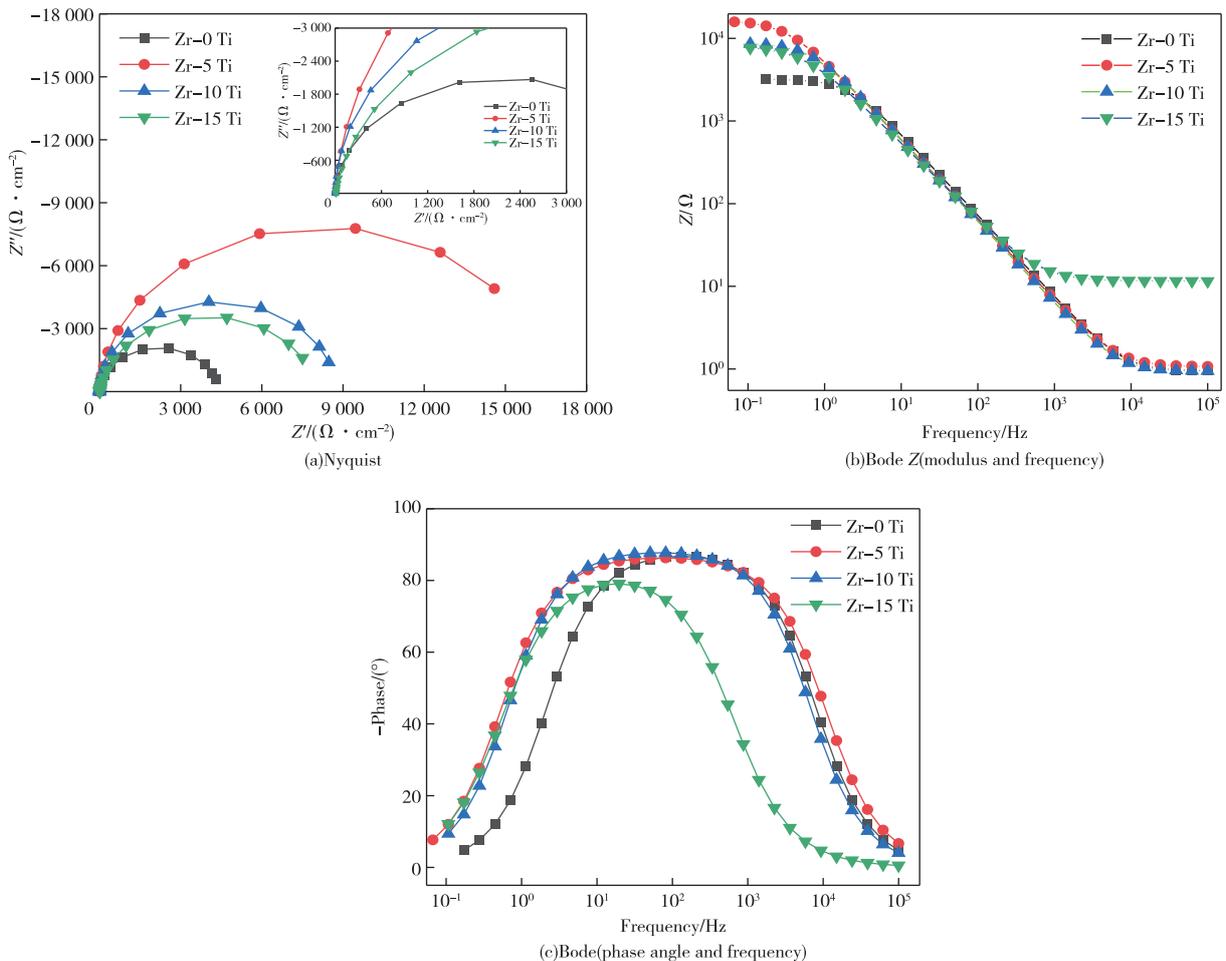


图 2 不同 Ti 含量试样合金的阻抗拟合图谱

Fig. 2 Nyquist diagram of sample alloys with different Ti contents

从图 2c 可以看出,不同 Ti 含量合金的相位角变化均呈现先增大后减小的规律,根据测得的最大相位角结果,其中 10% Ti 合金的相位角最大为 $87.88 \Omega/\text{cm}^2$,5% Ti 和 0% Ti 合金的相位角次之,均为 $86.77 \Omega/\text{cm}^2$,15% Ti 合金的相位角最小为 $79.38 \Omega/\text{cm}^2$,对比相位角峰值宽度发现,5% Ti 合金相位角峰值宽度最大,10% Ti 合金相位角峰值宽度次之,15% Ti 和 0% Ti 合金的相位角峰值宽度最小。在 Bode 图中,合金材料的阻抗模值,最大相位角和相位角峰值宽度均与材料的腐蚀性能优劣相关,阻抗模值越大,最大相位角越接近 90° ,相位角峰值宽度越宽,合金表面的钝化膜耐腐蚀越强,说明材料的耐腐蚀性能越优异。因此,综合合金阻抗模值与相位角和频率的关系,可以说明添加 Ti 元素有利于提高合金材料的耐腐蚀性能,其中 Zr-5Ti 合金的耐腐蚀性能最优,该结论与 Nyquist 图得出的结果一致。

进一步采用等效模拟电路图(图 3),利用 Zview 软件对不同 Ti 含量的试验合金在亚沸腾态的 6 mol/L 硝酸环境中的交流阻抗数据进行拟合,获得相关拟合电化学参数,见表 3。图 3 各参数代表的意义为: R_s 为溶液电阻, Q_{dl} 代表双电层电容, R_a 为代表基体与钝化膜之间的电荷转移电阻,其电荷转移电阻 R_a 的大小可代表工作电极金属表面对溶液电荷转移的阻碍力,电荷转移电阻 R_a 值越大电化

学电路中电荷转移的阻力越大,其腐蚀电流越小,越不利电化学腐蚀的发生,表明金属材料的耐腐蚀性能越好,进一步反映出合金表面形成氧化膜的完整性和致密程度^[20-21]。从表 3 的数据可以看出,添加 0% Ti 含量合金材料的电荷转移电阻 R_a 最小,仅为 $4\,391 \Omega \cdot \text{cm}^2$;当 Ti 含量添加 5% 时,合金材料的电荷转移电阻 R_a 最大,高达 $16\,514 \Omega \cdot \text{cm}^2$,约为 0% Ti 含量合金材料的 4 倍左右,当 Ti 含量添加 10% 和 15% 时,电荷转移电阻 R_a 分别为 $8\,732 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $8\,034 \Omega \cdot \text{cm}^2$,均小于 5% Ti 合金,但明显大于 0% Ti 合金,约为其 2 倍。由此可知,钎合金中添加 Ti 元素可明显提高合金材料的电荷转移电阻,有利于材料的耐腐蚀性能。由阻抗图谱及拟合数据分析,结果与动电位极化曲线测试一致,均说明添加 Ti 元素可以提高材料的耐腐蚀性。

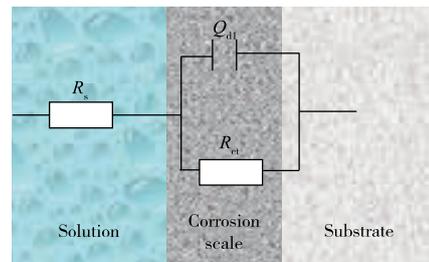


图 3 等效模拟电路图

Fig. 3 Equivalent analog circuit diagram

表 3 不同 Ti 含量试样合金的阻抗图谱等效电路拟合数据

Table 3 Equivalent circuit fitting data of impedance spectra of sample alloys with different Ti contents

Alloy numbers	Zr-0Ti	Zr-5Ti	Zr-10Ti	Zr-15Ti
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1.119	1.071	0.944 79	0.944 93
$R_a/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	4 391	16 514	8 732	8 034
$Q_{dl}/(F \cdot \text{cm}^{-2})$	$3.045\,0 \times 10^{-5}$	$1.783\,7 \times 10^{-5}$	$2.810\,4 \times 10^{-5}$	$2.477\,3 \times 10^{-5}$

2.3 电化学腐蚀表面形貌

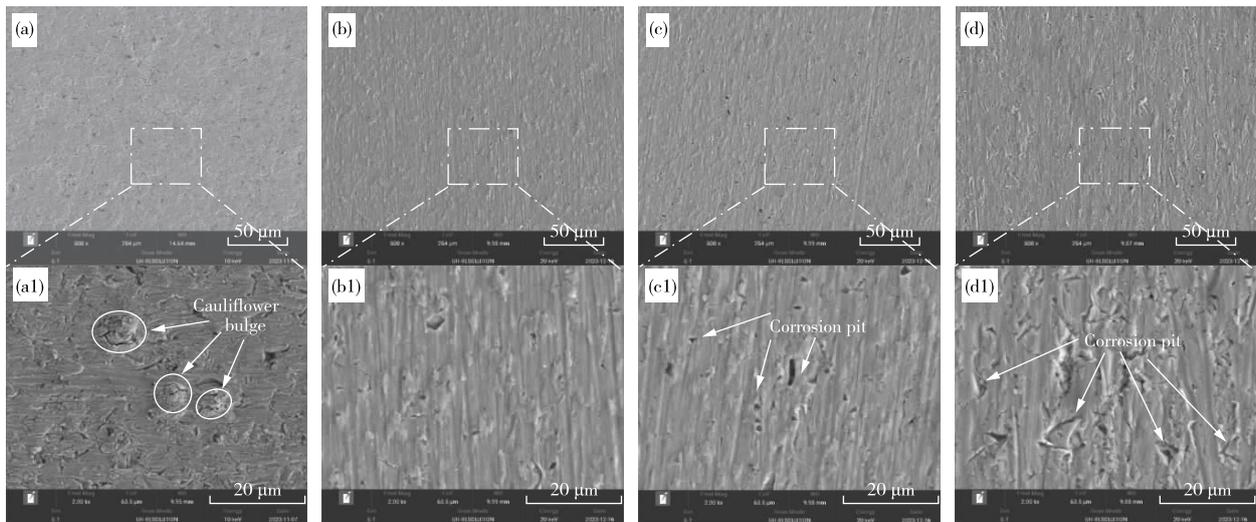
利用扫描电镜(SEM)观察了不同 Ti 含量的试验合金在亚沸腾态的 6 mol/L 硝酸环境中电化学腐蚀测试后的形貌,见图 4。图 4 中编号 a、b、c、d 分别为不同 Ti 含量合金腐蚀后形貌低倍照片,编号 a1、b1、c1、d1 分别为不同 Ti 含量合金腐蚀后形貌局部高倍照片。从腐蚀形貌照片可以看出,不同 Ti 含量合金腐蚀形貌都比较完整致密,无大面积氧化膜破裂现象。其中,图 4a 为添加 0% Ti 含量合金的腐蚀形貌,发现试样表面前处理磨样划痕已经完全被氧化膜覆盖,表面粗糙,表明合金表面生成的氧化膜较厚,腐蚀程度较严重;并且从形貌局部高倍照片(图 4a1)发现,氧化膜表面出现菜花状凸起的形貌,相关文献表明该凸起部分是由于氧化膜内表面被腐

蚀后凹下去的地方,随着腐蚀的进行,腐蚀产物在此累积形成,进一步说明了该材料发生了局部不均匀腐蚀,表明材料的耐腐蚀性能较差。对比添加一定 Ti 含量后的合金腐蚀形貌,如图 4b、c、d 所示,发现试样表面前处理磨样划痕清晰可见,表明合金表面生成的氧化膜较薄,腐蚀程度较轻。其中添加 5% Ti 含量合金的腐蚀形貌(图 4b)可以看出,其腐蚀表面比较光滑平整,而 10% Ti 和 15% Ti 合金表面有明显的微小腐蚀孔洞(图 4c1、d1),其中 15% Ti 合金表面存在大量不规则的点蚀坑(图 4d1),可能是由于在酸性介质中合金表面发生局部的腐蚀溶解造成。通过腐蚀形貌的对比,表明 5% Ti 合金表面的氧化膜完整致密程度相比于其他 Ti 添加量的合金高,腐蚀程度较轻,有更优异的耐腐蚀性。并且

10%Ti 和 15%Ti 合金表面呈现出更多的微孔和不规则的点蚀坑,与动电位极化曲线中在腐蚀后期呈现出反复点蚀破碎再修复相对应,也可以说明 Ti 元素含量添加量过高也不利于合金表面形成稳定致密的氧化膜。

为了更直观清晰地看到腐蚀形貌的三维立体结构,通过 3D 超景深显微镜拍摄了不同 Ti 含量的试验合金在亚沸腾态的 6 mol/L 硝酸环境中电化学腐蚀测试后的三维形貌图,其中, X、Y、Z 分别代表合

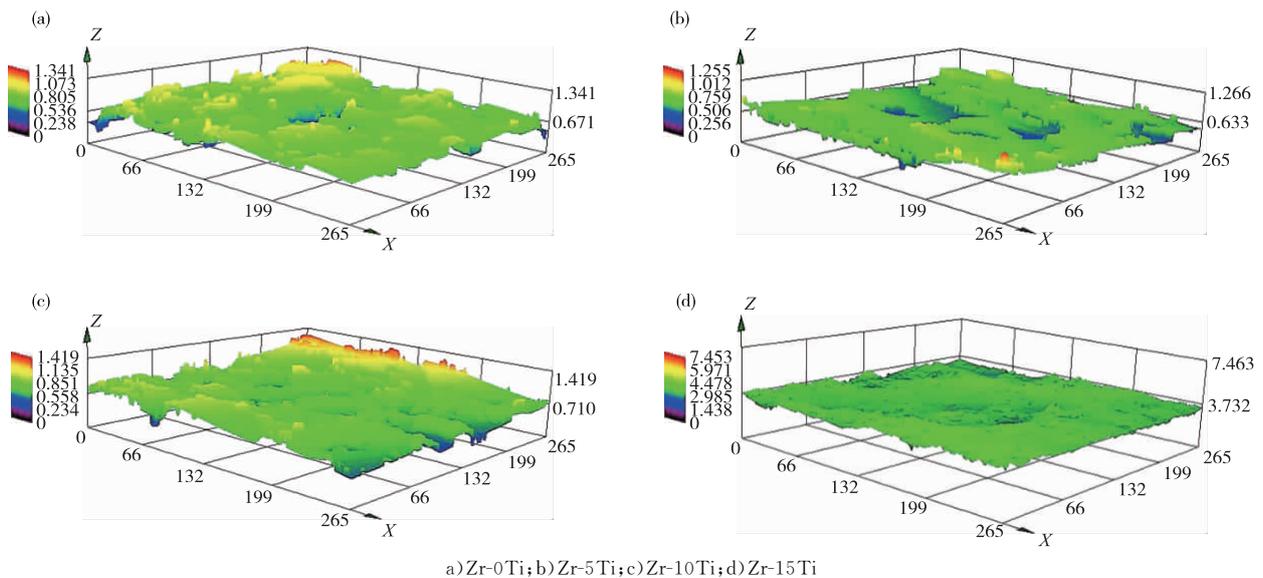
金表面腐蚀形貌的长度、宽度及高度三个方向,如图 5 所示。对比不同 Ti 含量合金腐蚀后表面形貌高度差呈现出: $h_{Zr-5Ti} < h_{Zr-0Ti} < h_{Zr-10Ti} < h_{Zr-15Ti}$ 的规律。其中 Zr-5Ti 合金的形貌高度差最小,约为 $1.266 \mu\text{m}$,说明其氧化膜比较光滑平整,与扫描电镜观察到的形貌相一致。而 Zr-10Ti 和 Zr-15Ti 合金表面的腐蚀形貌高度差比 Zr-0Ti 合金的较大,主要是由于表面氧化膜具有较多不均匀的微孔和不规则的点蚀坑造成。



a, a1) Zr-0Ti; b, b1) Zr-5Ti; c, c1) Zr-10Ti; d, d1) Zr-15Ti

图 4 不同 Ti 含量试样合金电化学腐蚀后的扫描形貌

Fig. 4 Scanning morphology images of sample alloys with different Ti contents after Electrochemical corrosion



a) Zr-0Ti; b) Zr-5Ti; c) Zr-10Ti; d) Zr-15Ti

图 5 不同 Ti 含量试样合金电化学腐蚀后的三维形貌(单位: μm)

Fig. 5 Three-dimensional morphology images of sample alloys with different Ti contents after electrochemical corrosion(Unit: μm)

3 结论

本研究通过对不同 Ti 添加量的 Zr-xTi 合金板材在亚非腾态 6 mol/L 的硝酸环境中的电化学腐蚀试验测试和探索研究,得出如下结论:

1)通过对动电位极化曲线的分析,表明 Ti 的添加对合金材料的自腐蚀电位影响不明显,自腐蚀电流密度影响较大,添加 Ti 元素的合金的 I_{corr} 明显小于未添加 Ti 元素的合金,其中 Zr-5Ti 合金的自腐蚀电流密度最小,仅为 $4.0923 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,表明 Ti 元素的加入降低了合金材料的腐蚀速率。

2)通过对交流阻抗谱的分析,添加 Ti 元素后合金材料的电荷转移电阻 R_{ct} 均明显提高,其中 Zr-5Ti 合金的电荷转移电阻 R_{ct} 最大,为 $16514 \Omega \cdot \text{cm}^2$,比 Zr-0Ti 合金的膜层电阻提高了 4 倍左右,表明添加 Ti 元素提高了合金材料的电荷转移电阻,对材料的耐腐蚀性能有利。

3)对腐蚀形貌的观察发现,Zr-0Ti、Zr-10Ti 和 Zr-15Ti 合金电化学腐蚀表面均出现不同类型、不同程度的局部不均匀腐蚀现象;相较于其他三种合金,Zr-5Ti 合金表面的腐蚀形貌光滑平整,腐蚀程度最弱,耐腐蚀性能最好。

参考文献:

- [1] 白云生,石磊,张红林. 中国压水堆核电站乏燃料管理与产业发展思路研究[C]//2017 国际清洁能源论坛. 澳门,2017.
BAI Yunsheng, SHI Lei, ZHANG Honglin. China PWR nuclear power plant spent fuel management and industrial development ideas [C]//2017 International Clean Energy Forum. Macao,2017.
- [2] 何敬柯. 中国核电工业燃料循环及其优化研究[D]. 沈阳:东北大学,2018.
HE Jingke. Study on fuel cycle and its optimization in China nuclear power industry [D]. Shenyang: Northeastern University,2018.
- [3] 王猛,王彦,杨洁,等. 关于我国核燃料闭循环战略的讨论简[J]. 科技资讯,2017,15(15):238-240.
WANG Meng, WANG Yan, YANG Jie, et al. Brief discussion on China's nuclear fuel closed cycle strategy[J]. Science and Technology Information, 2017,15(15):238-240.
- [4] UENO F. Intergranular corrosion mechanism of ultra low carbon type 304 stainless steel in a simulated solution of nuclear Fuel reprocessing process [J]. Advanced Materials,2007;471-473.
- [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] 杨帆,巨建辉,毛小南,等. 高 Ta 钛合金在沸腾硝酸中的腐蚀行为[J]. 钛工业进展,20214,31(6):18-22.
YANG Fan, JU Jianhui, MAO Xiaonan, et al. Corrosion behavior of high Ta titanium alloy in boiling nitric acid[J]. Progress of Titanium Industry, 20214, 31(6): 18-22.
- [7] 徐潇潇,邱绍宇. 难熔金属在乏燃料后处理设备中的应用研究进展[J]. 原子能科学技术,2005(增刊 1):53-58.
XU Xiaoxiao, QIU Shaoyu. Research progress of refractory metals in spent fuel reprocessing equipment[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005(Sup. 1):53-58.
- [8] SOUZA K, ROBIN A. Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media[J]. Mater Lett,2003,57(20):3010-3024.
- [9] NINGSHEN S, MUDALI U K, MUKHERJEE P, et al. Influence of oxygen ion irradiation on the corrosion aspects of Ti-5%Ta-2%Nb alloy and coated titanium[J]. Corrosion Science,2008,50(8):2124-2134.
- [10] 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.
- [11] 商佳程,盛忠琦,王晓敏. 乏燃料后处理设备用 Ti35 合金在硝酸溶液中电化学腐蚀研究[C]//中国腐蚀与防护学会耐蚀金属材料学术年会. 中国腐蚀与防护学会,2006.
SHANG Jiacheng, SHENG Zhongqi, WANG Xiaomin. Study on electrochemical corrosion of Ti35 alloy for spent fuel reprocessing equipment in nitric acid solution[C]// Annual Conference of Corrosion Resistant Metal Materials of China Society of Corrosion and Protection. China Society of Corrosion and Protection, 2006.
- [12] 郭获子,杨英丽,赵彬,等. Ti35 合金在沸腾硝酸中钝化膜及过渡层形成及组成分析[J]. 钛工业进展,2015,32(1):38-41.
GUO Dizi, YANG Yingli, ZHAO Bin, et al. Formation and composition analysis of passivation film and transition layer of Ti35 alloy in boiling nitric acid[J]. Progress of Titanium Industry, 2015, 32(1): 38-41.
- [13] MOTOOKA T, KIUCHI K. Difference in corrosion fatigue behavior between Ti-5Ta alloy and zirconium in

- boiling nitric acid[J]. *Corrosion(USA)*, 2002, 58(8): 703-802.
- [14] MUDALI U, DAYAL R, GNANAMOORTHY J. Corrosion studies on materials of construction for spent nuclear fuel reprocessing plant equipment[J]. *Nuclear Mater*, 1993, 203: 73-82.
- [15] 杨忠波, 赵文金. 锆合金耐腐蚀性能及氧化特性概述[J]. *材料导报*, 2010, 24(17): 120-125.
YANG Zhongbo, ZHAO Wenjin. Overview of corrosion resistance and oxidation characteristics of zirconium alloys[J]. *Materials Guide*, 2010, 24(17): 120-125.
- [16] 夏超群, 宋来昂, 李强, 等. 新型高强韧锆合金的开发及耐腐蚀性能研究[C]//2020 第七届海洋材料与腐蚀防护大会暨 2020 第一届钢筋混凝土耐久性设施服役安全大会. 无锡, 2020.
XIA Chaoqun, SONG Laiang, LI Qiang, et al. Development and corrosion resistance of new zirconium alloys with high strength and toughness [C]//2020 The 7th Conference on Marine Materials and Corrosion Protection and the 1st Conference on Durability of Reinforced Concrete and Service Safety of Facilities. Wuxi, Jiangsu Province, 2020.
- [17] 薛河, 崔英浩, 李岗博, 等. 核电结构材料应力腐蚀开裂初始阶段裂尖驱动力的研究(英文)[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(8): 2365-2370.
XUE He, CUI Yinghao, KHAN Lee Bo, et al. Study on the driving force of crack tip in the initial stage of stress corrosion cracking of nuclear power structural materials[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(8): 2365-2370.
- [18] 黄家虎, 应道宴. 钛制化工设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
HUANG Jiahu, YING Daoyan. Titanium chemical equipment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [19] 刘长华, 王长顺, 张宝东, 等. 复合变质剂对 ZL101 铝合金力学及电化学腐蚀性能的影响[J]. *有色金属工程*, 2014, 4(5): 19-22.
LIU Changhua, WANG Changshun, ZHANG Baodong, et al. Effect of composite modifier on mechanical and electrochemical corrosion properties of ZL101 aluminum alloy [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2014, 4(5): 19-22.
- [20] 郝煜辉, 王容岳, 袁章福, 等. Sb 含量对 Sn-Sb 合金焊料电化学腐蚀行为的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(12): 69-74.
HAO Yuhui, WANG Rongyue, YUAN Zhangfu, et al. Effect of Sb content on electrochemical corrosion behavior of Sn-Sb alloy solder[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2020(12): 69-74.
- [21] 王晴, 范馨月, 张昊鑫, 等. 纳米晶块体 Co-45Ni-10Cr 合金在 H₂SO₄ 溶液中腐蚀电化学行为[J]. *有色金属工程*, 2024, 14(1): 1-8.
WANG Qing, FAN Xinyue, ZHANG Haoxin, et al. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline bulk Co-45Ni-10Cr alloy in H₂SO₄ solution [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2024, 14(1): 1-8.