

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

低电压条件下 TC11 钛合金氧化膜形成与特性研究

查磊^{1,2}, 李和平^{1*}, 王宁¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

在地球化学中, 流体-矿物、岩石的相互作用是形成成矿流体的重要条件。在实验室模拟流体-矿物、岩石的相互作用是高温高压实验地球化学研究的一个热点。另一方面, 在矿业生产中, 湿法冶金是金属矿物原料在酸性介质或碱性介质的水溶液进行化学处理或有机溶剂萃取、分离杂质、提取金属及其化合物的过程。在湿法冶金的工艺流程中涉及到多个矿物表-界面过程和元素的迁移、富集等, 这在地球化学中有着重要的意义。

湿法冶金生产锌、镍、铜等金属时, 通常在高温加压的浓硫酸或硫酸盐-氯化物混合体系中进行。矿物、岩石的高温高压水热实验也常在一定的温度、压力条件下进行。在上述反应过程中, 由于设备接触酸、碱及各种强腐蚀性气体, 传统的铝合金、耐酸不锈钢等材料不能很好地满足生产和科研实验需要。钛和钛合金由于耐腐蚀性好的特点, 在湿法冶金设备和高温高压实验中得到广泛使用, 常被用来制造高压釜内衬, 及管、喷嘴、阀、搅拌器叶片等内部构件。但在使用中钛和钛合金也会产生局部腐蚀和均匀腐蚀, 降低其在腐蚀环境中的耐蚀性, 因此钛材设备的腐蚀与防护问题一直是该领域的研究热点之一。

在钛和钛合金表面人工生成一层氧化膜能显著增强其耐蚀性。生成保护性氧化膜的常用方法有 2 种: 热氧化和阳极氧化。目前, 阳极氧化法采用的电压范围在 10~100 V, 热氧化法的温度通常为 300

~700℃。从经济成本和安全角度考虑, 探索在较低电压下氧化膜的生成方法具有潜在的应用意义。

TC11 合金是一种耐高温、高铝当量、高强度、($\alpha+\beta$) 双相耐蚀合金, 可以在 500℃ 以下长期工作。本文采用阳极氧化法在 TC11 钛合金基底上生成耐蚀性的氧化膜并对膜的特性进行了原位电化学实验研究。电化学实验采用三电极体系, 其中 TC11 钛合金为工作电极, 铂电极为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。首先, 在 300℃ 的硫酸钠溶液中对钛合金电极进行了动电位极化曲线测试, 确定其阳极钝化区。然后, 在钝化区 (0~1 V vs. Ag/AgCl) 分别选取 0.2、0.4、0.6、0.8 V 在 300℃ 硫酸钠溶液中恒电位阳极氧化 1 h。最后, 对阳极氧化生成的氧化膜在高温硫酸钠溶液中进行原位电化学交流阻抗谱测试和莫特-肖特基曲线测试。

用电化学等效电路对阻抗谱数据拟合的研究结果表明: 在实验施加的电位范围内, 随着成膜电压的升高, 氧化膜的电阻相应的增大; 通过相关计算得到在不同电压下生成氧化膜的理论厚度, 发现较高的成膜电位能加快氧化膜的形成速度, 相同时间生成的氧化膜更厚; 莫特-肖特基谱图的直线部分斜率均为正, 表明在所有成膜电位下生成的氧化膜具有 n-型半导体的性质; 同时随着成膜电压的增大, 形成的氧化膜内的施主浓度减小, 表明在高电位下氧化膜的内部结构更加均匀一致, 膜中所含杂质更少, 从而使膜内的杂质密度减小, 膜的形成趋于完整。

基金项目: 贵州省重大专项(黔科合重大专项字[2016]3015); 国家重点研发计划(2016YFC0600100); 中国科学院重大科研设备研制项目(YZ200720); 中国科学院地球化学研究所“135”项目

第一作者简介: 查磊(1990-), 男, 博士研究生, 研究方向: 腐蚀电化学实验. E-mail: chalei@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 李和平(1963-), 男, 研究员, 研究方向: 高温高压地球物理-化学. E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn.