

Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金高电位腐蚀行为

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.01.005

罗志坚¹ 张显苗¹
胡纯蓉² 李文元¹
廖翠姣¹

1. 湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
计算机学院
湖南 株洲 412007

摘要:采用线性扫描(LSV)、计时电流法(CA)、电化学阻抗谱(EIS)和表面观察等方法,研究Ti-48Al-2Cr-2Nb合金在NaNO₃(质量分数为20%)溶液中高电位(7~16 V)电化学腐蚀行为以及外加电位对腐蚀行为的影响。阻抗谱数据采用Maxwell传输线模型进行拟合。结果表明:电流密度随着电位的增加波动变大,样品均经历了非均匀腐蚀到均匀腐蚀的过程;腐蚀后吸附反应的个数从腐蚀前的7个减少为5个;样品腐蚀后的总腐蚀抗力与总时间常数的下降均随着电位增加经历先增加后减少的过程,腐蚀粗糙程度的增加是先迅速下降然后趋于平稳。

关键词:高电位腐蚀行为;计时电流;电化学阻抗谱

中图分类号: O646.6 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2021)01-0032-9

引文格式: 罗志坚,张显苗,胡纯蓉,等. Ti-48Al-2Cr-2Nb合金高电位腐蚀行为[J]. 包装学报, 2021, 13(1): 32-40.

1 研究现状

为了满足航空发动机轻质、高效、低能耗的要求^[1-2], TiAl合金成为替代航空发动机叶片、叶盘所使用的镍基高温合金的首选材料。TiAl合金具有密度低(约为4 g/cm³)、比强度和比刚度高、抗氧化性好、耐腐蚀性能好等优点,但室温下其化学亲和性高,延展性和导热系数低,因而采用传统机械加工TiAl合金的难度大,刀具磨损剧烈,加工表面完整性差^[3-8]。

近几年,电解加工(electrochemical machining, ECM)在难切削材料、复杂结构件的加工中体现出显著优势:材料去除率高,无刀具磨损、残余应力、裂纹、毛刺、重铸层,加工表面质量高,因而在航空

航天领域得到广泛应用^[9-10]。研究者们围绕TiAl合金的ECM作了不少研究^[11-13],主要研究了不同微观组织TiAl合金在不同工艺、不同参数下的表面加工效果,通过调整参数,获得的最佳表面粗糙度 R_a 为0.36 μm ^[11],材料去除率为273 mm³/min^[13],加工质量和效率都有较大提升。

揭示合金的电化学溶解行为是研究电解加工机理、改善表面加工质量、提高加工效率的关键。Wang Y. D.等^[14]采用循环伏安法研究了Ti-48Al-2Cr-2Nb和Ti-45Al-2Mn-2Nb+0.8 vol% TiB₂ XD的阳极溶解行为,经-2~4V低电压腐蚀后,样品表面均发生了点蚀,但TiAl45XD的腐蚀程度比Ti-48Al-2Cr-2Nb低。M. Weinmann和D. Baehre等^[15-16]研究了金属间化合物Ti60Al140在10 V以下的电化学溶解行

收稿日期: 2020-10-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22072040); 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ4067, 2020JJ4271)

作者简介: 罗志坚(1996-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为电化学溶解行为,

E-mail: 2240679112@qq.com

通信作者: 廖翠姣(1977-), 女, 湖南新化人, 湖南工业大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事精密电解加工机理及质量控制方面的研究, E-mail: xiaocuijiao@163.com

为, 并与纯钛、Ti90A16V4 比较, 实验结果表明, 钛的含量越高, 合金溶解越难。Wang Y. D. 等^[17]研究了经铸造和挤压成型的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在 NaNO₃ 中的电化学溶解行为, 发现挤压和铸态 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的溶解形态有明显差异, 前者呈沟槽状溶解, 而后者呈现片层均匀腐蚀, 在低电流密度下存在严重的晶间腐蚀。

目前, 学者们主要是研究电解加工低电位时的 TiAl 合金溶解机理, 但用此机理分析真实溶解行为时存在一定偏差。为进一步探明 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金溶解行为, 本文拟采用线性扫描 (linear sweep voltammetry, LSV)、计时电流法 (chronoamperometry, CA)、电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 等方法, 分析 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金高电位腐蚀行为。

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 实验材料

Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 宝鸡钛业股份有限公司; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司; 硝酸钠, 分析纯, 西陇化工股份有限公司。

2.1.2 实验仪器

电化学工作站, SAS SP-150/20A 型, 法国 Bio-Logic 公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), ZEISS SIGMA 300 型, 德国卡尔蔡司公司; X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), Ultima IV 型, 日本理学株式会社; 能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS), Team Octane Plus 型, 美国阿美特克公司; 超景深数字显微镜, KH-7700 型, 日本 HIROX 公司; 金相研磨抛光机, MP-1A 型, 上海精密量仪有限公司; 超声波清洗机, G-100S 型, 深圳市歌能清洗设备有限公司; 电热鼓风干燥箱, 1010B 型, 绍兴市苏珀仪器有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 样品制备

用线切割将 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金铸锭切成规格为 5.2 mm × 5.2 mm × 10 mm 的样品; 用环氧树脂镶样, 用 400~2000 目的金刚石磨盘和 2500 目、4000 目的碳化硅 (SiC) 砂纸依次进行粗磨、半精磨、精磨, 经充分水洗后在乙醇中超声 5 min, 获得洁

净表面。

2.2.2 电化学实验

电化学实验在由 SAS SP-150/20A 型电化学工作站和三电极体系 (裸露面积约 0.25 cm² 的合金为工作电极; 4 cm² 的 Pt 片为对电极; 饱和甘汞电极为参比电极) 组成的电化学测试系统完成。

经 2 h 的开路电位 (open circuit voltage, OCV) 后样品表面充分浸润, 开路电位稳定。在 10⁻²~10⁵ Hz 频率范围内, 测量外加幅值为 10 mV 正弦波扰动的合金 EIS。采用计时电流法记录合金在不同外加电位作用 30 s 下的电化学腐蚀行为。腐蚀后样品经充分水洗, 在新溶液中重新测量 EIS, 电解液为 25 °C 的 NaNO₃ 溶液 (质量分数为 20%), 由分析纯加去离子水配制而成。在实验过程中, 将参比电极出液端口尽可能靠近工作电极表面且不引起电极表面电流振荡, 以便减小溶液电阻。所有电化学实验采用新样品、新溶液, 至少重复测试 3 次, 从中选择能重复的曲线作为本次实验结果。

2.2.3 阻抗谱拟合

考虑 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金样品为粗糙表面, 本阻抗数据采用 Maxwell 传输线模型的等效电路进行拟合^[18]。传输线模型中组成元件电容 *C* 和电阻 *R* 具有较好的物理意义, 元件参数的大小主要取决于测量体系和测量条件, 元件具有结构单一、普适性强的特点, 这减小了阻抗谱拟合分析中人为因素的干扰, 增加了分析结果的重现性和规律性^[19]。

2.2.4 表面观察与物相分析

合金的物相表征采用 X 射线衍射法, 以 Cu 为靶射线, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 角度范围为 5°~90°。使用超景深数字显微镜观察样品腐蚀前的表面形貌, 以确保样品经 4000 目砂纸打磨后表面划痕方向的一致性和划痕分布的均匀性, 增强实验的重复性。采用扫描电子显微镜观察腐蚀后的样品表面形貌, 采用能谱仪分析腐蚀产物成分, 最后结合电化学实验数据, 分析合金的腐蚀行为。

3 实验结果与分析

3.1 微观组织形貌

图 1 为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金腐蚀前的表面形貌。从图可以看出, 样品表面划痕方向一致, 划痕分布比较均匀, 且无宏、微观缺陷。

图2为Ti-48Al-2Cr-2Nb合金经Kroll溶液(配比 $V(H_2O):V(HF):V(HNO_3)=50:2:1$)侵蚀后的SEM图和XRD图谱。从图可以看出,样品表面呈片层结构;主峰为 γ -TiAl,次峰为 α_2 -Ti₃Al,这表明合金是主要由 γ -TiAl相和少量 α_2 -Ti₃Al相组成的两相合金^[5]。

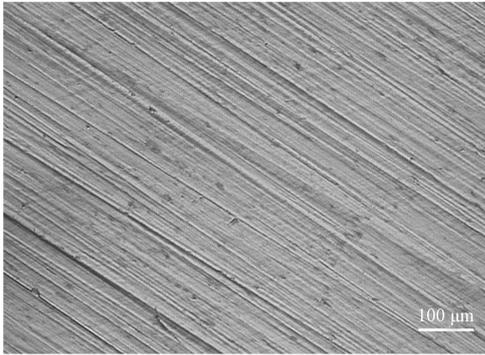
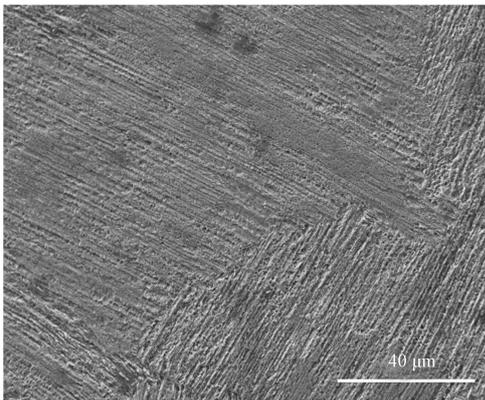
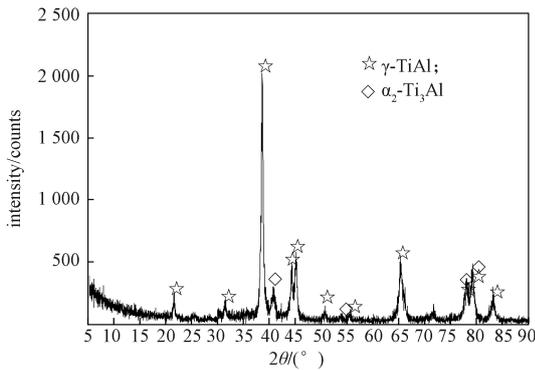


图1 Ti-48Al-2Cr-2Nb合金腐蚀前表面

Fig. 1 Ti-48Al-2Cr-2Nb surface before corrosion



a) SEM图



b) XRD图谱

图2 Ti-48Al-2Cr-2Nb合金SEM图、XRD图谱

Fig. 2 SEM observation, XRD spectrum of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy

3.2 腐蚀行为分析

图3为Ti-48Al-2Cr-2Nb合金在实验溶液中测得的LSV曲线。从图可以看出,Ti-48Al-2Cr-2Nb合金在-0.5~0V电位区间的电流密度几乎为零,处于钝化状态;随着电压的增加,电流密度缓慢增加;在0.25~2.0V电位区间又呈现一个过钝化平台;此后,随着电位的增加,电流密度又缓慢增加,同时电流密度存在振荡行为;当电位增至4.6V左右(分解电压),电流密度急剧上升;电位到达5.6V后电流密度几乎呈线性增加,振荡行为越发明显。从整个曲线来看,合金经历了钝化、缓慢活性溶解、过钝化溶解和快速溶解等阶段,当电位超过2.5V以后,溶解过程呈现振荡溶解特征,前期振荡与钝化膜的竞争溶解、生成以及反应过程中的反馈机制有关^[20]。

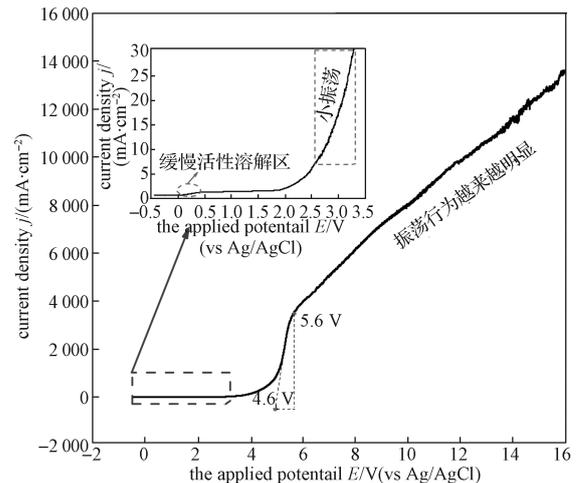
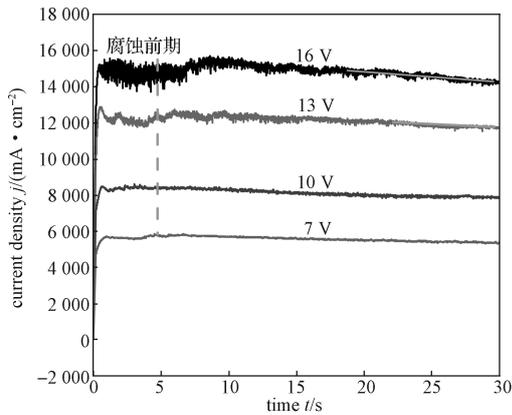


图3 Ti-48Al-2Cr-2Nb合金阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization curves of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy

图4为Ti-48Al-2Cr-2Nb合金在不同外加电位下的CA曲线和腐蚀产物。从图4a可知,前期的不均匀腐蚀使电流密度的CA曲线波动明显,后期的均匀腐蚀使电流密度趋于平稳。随着电位的增加,电流密度波动幅度变大,高电位剧烈的电化学反应导致电流密度的CA曲线整体波动较大。同时,随着电位的增加、腐蚀时间的延长,电流密度下滑的趋势越明显(如图中绿线所示)。从收集的腐蚀产物可以看出(见图4b),溶液中悬浮着白色絮状Al和Ti的氧化物,随着腐蚀电压的增加,腐蚀溶液中的白色絮状物越多,该状态的腐蚀产物很容易吸附于电极表面,从而降低高电位腐蚀后期的电流密度。



a) CA 曲线



b) 腐蚀产物

图 4 不同电位下 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金 CA 曲线与腐蚀产物

Fig. 4 CA curves and corrosion products of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys at different potentials 彩图

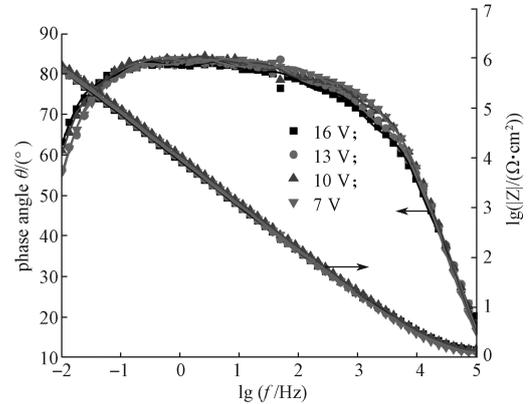
图 5 为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在不同电位腐蚀前后的实测和拟合阻抗谱 Bode 图。

从图 5a 可以看出, 所有样品的阻抗模值在高频区近似一个平台(即为溶液电阻), 然后随着频率降低而线性增加, 最终阻抗模值接近 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 电极界面结构在腐蚀过程中未发生明显变化。所有样品的相位角在高频区随着频率降低迅速增加, 然后在在一个宽频区 ($10^{-1} \sim 10^3 \text{ Hz}$) 相位角缓慢增加, 在 0.1 Hz 左右样品的相位角均达到最大值 ($81^\circ \sim 84^\circ$), 接着呈现一个快速下降的过程。由此可见, 腐蚀前样品在高频区表现为电阻行为, 在中、低频区表现为电容行为^[21], 且界面结构较稳定, 合金在溶液中的腐蚀抗力强^[22]。

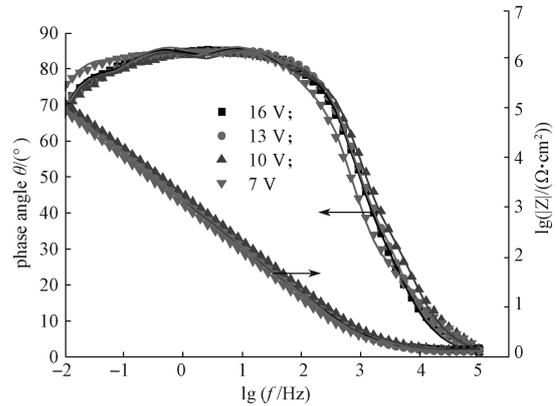
从图 5b 可以看出, 腐蚀后样品的阻抗模值在高频区 ($10^4 \sim 10^5 \text{ Hz}$) 呈现为溶液电阻特征, 然后阻抗模值随着频率的减小快速增加, 最终约达 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 相比腐蚀前阻抗模值降低一个数量级。腐蚀后样品的相位角随频率的减小先迅速增加后缓慢增加, 当频率

到 10 Hz 左右相位角均达到最大值(约 $84^\circ \sim 86^\circ$), 最后相位角有小幅下降。相比腐蚀前的样品, 腐蚀后样品的电容特征更明显, 且呈现电容特征的频率区间变小。其原因可能是经 CA 电化学腐蚀后电极表面附着了结构致密的氧化产物。

从样品腐蚀前后的阻抗谱 Bode 图得知, CA 腐蚀明显降低样品的抗腐蚀能力, 改变了界面的电容特征, 由此改变了合金的腐蚀行为。



a) 腐蚀前



b) 腐蚀后

图 5 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金不同电位腐蚀前后的实测和拟合阻抗谱 Bode 图

Fig. 5 Experimental and simulated EIS Bode plots of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys at different potentials

为了量化分析腐蚀前后合金的变化程度, 本课题组依据上述分析的合金电阻、电容特性, 选择 Maxwell 传输线等效电路^[23-25] ($R_0(CR)_7$) 和 ($R_0(CR)_5$) (见图 6) 进行拟合, 拟合后的参数见表 1。从拟合结果可以看出, 等效电路各元件的相对标准误差较低, 拟合的整体误差低至 10^{-4} , 说明拟合结果能真实反映电化学体系的阻抗特征。

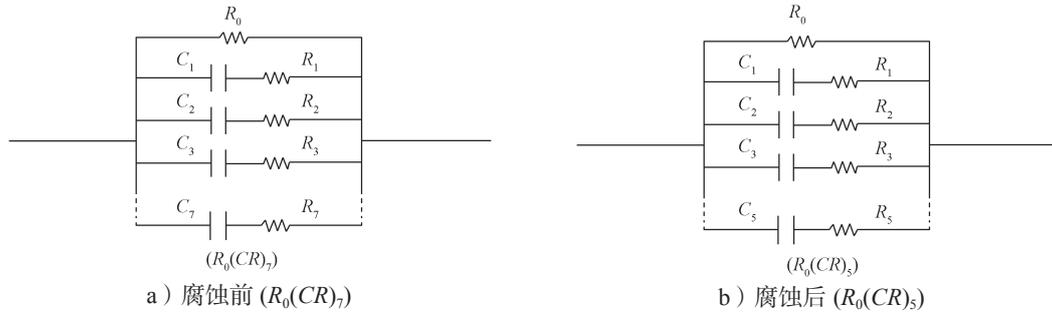


图6 Maxwell 传输线等效电路

Fig. 6 Maxwell transmission line equivalent circuit

表1 阻抗谱 CR 等效电路拟合参数及其误差

Table 1 Electrical parameters and element errors of equivalent circuit obtained by fitting the experimental results for EIS

参数	7 V		10 V		13 V		16 V	
	腐蚀前	腐蚀后	腐蚀前	腐蚀后	腐蚀前	腐蚀后	腐蚀前	腐蚀后
$R_0/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1 097 000	334 600	1 578 000	338 600	1 031 000	300 200	2 355 000	364 000
误差 /%	2.6	7.4	6.6	5.6	3.5	5.7	4.5	6.6
$C_1/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.69	8.25	2.16	10.77	2.02	16.94	1.62	45.19
误差 /%	28.8	9.8	11.0	11.5	12.2	11.7	18.3	3.3
$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2.15	3.06	1.88	2.60	1.78	2.44	3.05	3.17
误差 /%	15.5	4.0	5.0	5.2	5.4	5.6	6.2	8.0
$C_2/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.7	24.80	2.80	16.98	3.88	31.34	3.05	10.85
误差 /%	8.4	7.5	6.0	7.2	5.4	6.7	6.2	15.5
$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2458	2164	52.74	4410	3.94	89320	3104	3.01
误差 /%	19.6	16.7	13.6	15.4	12.6	13.4	14.3	7.4
$C_3/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	4.10	29.63	3.45	45.39	3.66	63.41	2.54	22.50
误差 /%	8.5	9.0	7.1	2.6	6.1	2.8	6.6	6.7
$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2.80	51.29	4.79	3.13	31.47	2.90	33.59	560
误差 /%	20.5	21.8	14.7	6.3	14.2	6.8	15.5	11.7
$C_4/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.72	31.82	2.88	16.90	3.58	19.24	3.42	16.66
误差 /%	8.8	7.2	10.9	6.7	6.5	7.7	6.1	6.3
$R_4/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	217.50	53 730	588.30	122.50	339.30	6 069	41 820	161.90
误差 /%	20.1	16.0	14.8	16.5	15.0	15.6	13.2	15.4
$C_5/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.85	84.22	2.20	27.04	3.41	15.55	2.69	25.73
误差 /%	9.2	3.0	10.9	6.3	10.1	8.0	6.6	7.7
$R_5/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	24.98	2.42	9 031	81 820	70 360	228.60	299.40	94 860
误差 /%	22.0	2.8	23.9	12.9	21.3	19.4	14.6	16.8
$C_6/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.65		2.37		3.91		3.80	
误差 /%	6.9		10.9		10.4		5.9	
$R_6/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	541 600		109 200		838 900		3.10	
误差 /%	15.6		24.8		22.8		14.03	
$C_7/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.12		2.90		3.12		3.77	
误差 /%	7.4		10.9		8.9		6.1	
$R_7/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	31720		1 179 000		5 700		596 900	
误差 /%	17.0		24.2		18.2		14.3	
$\chi^2/10^{-4}$	4.4	6.8	5.0	7.7	5.5	6.0	3.3	8.3

不同电位下 R_i 随特征频率 f_i^* 的分布如图 7 所示。每一组 CR 对应一个吸附反应，每个反应对应一个特征频率^[26]。由图可以看出，样品腐蚀前存在 7 个吸

附反应，特征频率 f_i^* 分布在 $10^{-1.5} \sim 10^5$ Hz 的区间，在此区间内 $\lg R_i$ 随 $\lg f_i^*$ 的增大而减小，当特征频率 f_i^* 最低时， R_i 高达 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。腐蚀后样品呈现 5 个

吸附反应特征, 相比腐蚀前, 特征频率分布区间变小, 在 $10^{-1.5} \sim 10^4$ Hz 之间, 最高频率降低近一个数量级。从低频开始 $\lg R_i$ 随 $\lg f_i^*$ 的增大而减小, 在特征频率 10^3 Hz 附近, $\lg R_i$ 出现一个接近 0 的平台。对比腐蚀前, 腐蚀后的样品在低频区 ($10^{-1} \sim 1$ Hz) 减少了一个吸附反应, 在高频区 ($10^3 \sim 10^5$ Hz) 也减少一个吸附反应。

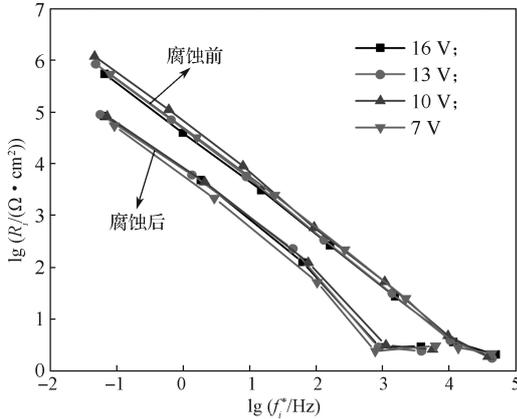


图 7 不同电位下 R_i 随特征频率 f_i^* 的分布

Fig. 7 The distribution of R_i with characteristic frequency f_i^* at different potentials

图 8 为腐蚀前后样品的电容 C_i 与特征频率 f_i^* 的关系曲线。从图可知, 腐蚀前, 在低、中频区 (小于 10^4 Hz) 样品的电容波动比较小; 当特征频率在 10^4 Hz 附近时, C_i 有一个峰值; 在大于 10^4 Hz 的高特征频率区, C_i 大幅度下降。经 CA 电化学腐蚀后, 不同样品的 C_i 随 f_i^* 的变化规律基本一致, 当特征频率到达 10^3 Hz 附近时, C_i 有一峰值, 其中, 经 7 V 外加电位的 CA 腐蚀后样品在低、中频区的 C_i 大一些。腐蚀后, 样品的峰值电容由 10^4 Hz 附近移到 10^3 Hz 附近, 各特征频率对应的 C_i 值均比腐蚀前大, 这与腐蚀后样品表面变粗糙有关。

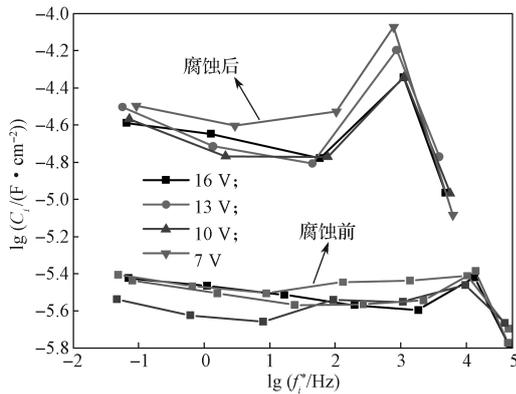


图 8 不同电位下 C_i 随特征频率 f_i^* 的分布

Fig. 8 The distribution of C_i with characteristic frequency f_i^* at different potentials

为了更直观地了解不同外加电位对合金材料腐蚀程度的影响, 本研究绘制了样品经不同电位 CA 腐蚀前后的 $\Sigma(R_i/C_i)$ 曲线 (见图 9)。在传输线等效电路中, R_i/C_i 表征各反应的阻力, $\Sigma(R_i/C_i)$ 则表示样品的总反应阻力, 其值越大腐蚀抗力越强^[27]。从图可以看出, 样品降低的腐蚀抗力呈先增加后减小的趋势; 经不同电位 CA 腐蚀后样品的腐蚀抗力均下降了 97% 以上。从 10 V 开始, 样品下降的腐蚀抗力随电位的增加近似线性降低, 这可能是因为电位越高, “短板效应”越不明显, 片层结构发生均匀腐蚀的程度更高, 导致腐蚀后样品的反应阻力反而增加。

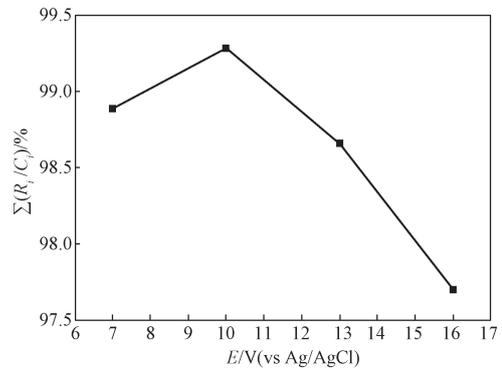


图 9 不同电位腐蚀后 $\Sigma(R_i/C_i)$ 减少百分比

Fig. 9 The reduced percentage of $\Sigma(R_i/C_i)$ after different potential corrosion

经不同电位 CA 腐蚀后样品的 ΣC_i 变化如图 10 所示。在传输线模型中, ΣC_i 表征表面粗糙程度, 值越大电极表面越粗糙。从图可知, ΣC_i 均增加了 450% 以上, 表明腐蚀后的表面比腐蚀前明显粗糙。当外加电位从 7 V 到 10 V 时, ΣC_i 的增加百分比急剧下降, 10~16 V 区间则缓慢下降, 经 16 V 腐蚀后的样品表面粗糙度最小, 说明增大腐蚀电位有利于降低样品表面粗糙度^[17]。

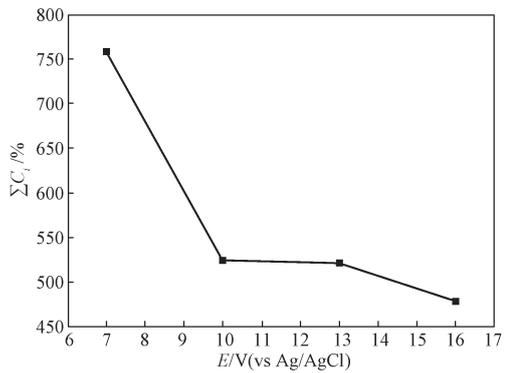


图 10 不同电位腐蚀后 ΣC_i 变化

Fig. 10 The increased percentage of ΣC_i after different potential corrosion

经不同电位腐蚀后样品的时间常数 ($\tau=R_i \times C_i$) 减少变化如图 11 所示。在传输线模型中, $R_i \times C_i$ 表示对应状态变量的响应或弛豫过程的速度, 其值越大响应速度越慢^[28]。

从图 11 可知, 样品的时间常数减少程度呈先增加后减小的趋势; 经 16 V 腐蚀后的样品时间常数减少程度呈负减少 (约为 -10%), 说明此电位腐蚀后的合金材料的反应响应时间延长, 反应速度变慢, 这与它的总反应阻力增加有关。

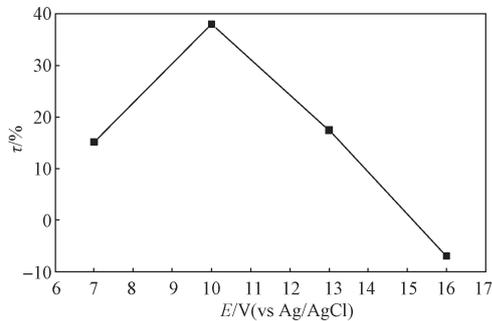
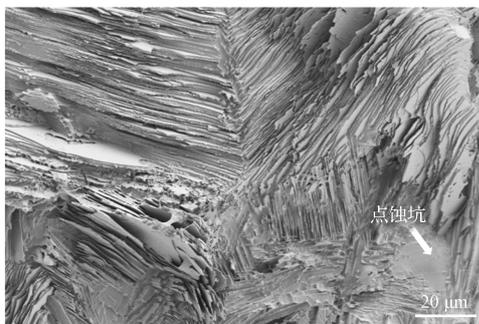


图 11 不同电位腐蚀后 τ 减少百分比

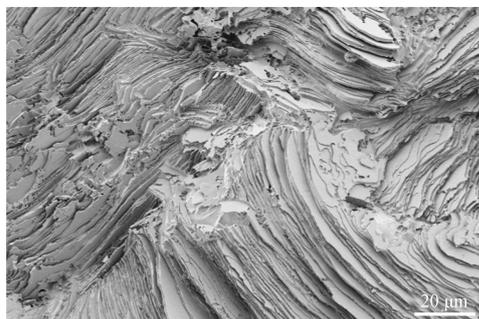
Fig. 11 The reduced percentage of τ after different potential corrosion

3.3 腐蚀表面观察

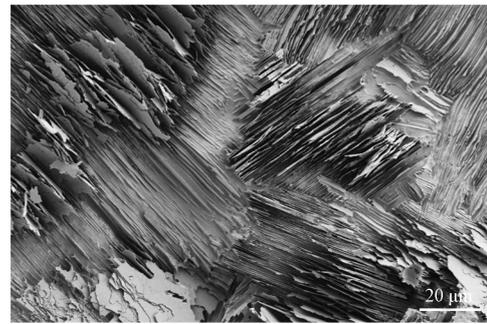
图 12 为不同电位下 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金 CA 电化学腐蚀表面形貌。



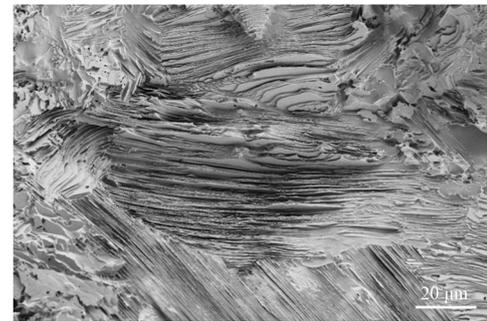
a) 7 V



b) 10 V



c) 13 V



d) 16 V

图 12 不同电位下 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金腐蚀表面形貌

Fig. 12 SEM observation of corroded surface of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys at different potentials

从图 12 可知, 样品均发生了片层腐蚀, 腐蚀形态与片层结构的方向有很大关系, 相同方向的各片层之间的高低落差程度也有差别, 经 7 V 腐蚀的样品表面有前期点蚀腐蚀留下的坑, 经 10, 13 V 腐蚀后的样品表面较粗糙, 经 16 V 腐蚀后的样品表面相对平整。

经 16 V 腐蚀的样品表面能谱分析图如图 13 所示。从图可知, 经超声波清洗后电极表面还附着有少量的氧化产物。腐蚀表面形貌呈现的形态特征与前面的电容和反应阻力行为基本吻合。

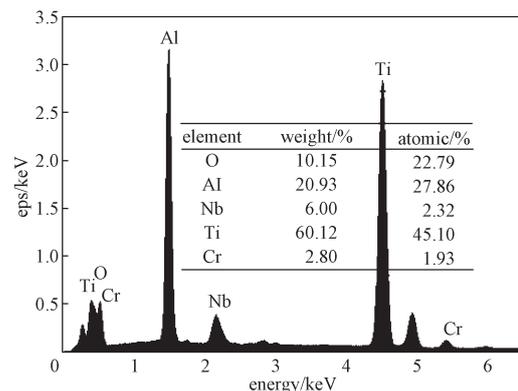


图 13 能谱分析图

Fig. 13 Energy dispersive X-ray analysis

4 结语

本文采用 Maxwell 传输线等效电路拟合和形貌观察等方法分析 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的高电位腐蚀行为及电位对腐蚀行为的影响。实验结果表明: 合金经历了钝化、缓慢活性溶解、过钝化、快速溶解等过程, 电位超过 2.5 V 后电流密度呈现振荡行为。经 CA 电化学腐蚀后合金在溶液中的吸附反应个数减少: 在低频区 ($10^{-1.5} \sim 1$ Hz) 和 高频区 ($10^3 \sim 10^5$ Hz) 分别减少一个反应。随着电位的增加, 总腐蚀抗力下降程度先增加后降低; 腐蚀后样品的总电容增量先迅速下降然后趋于平稳; 样品腐蚀后反应的总时间常数减小的趋势与总腐蚀抗力下降的趋势完全相同, 经 16 V 腐蚀后的样品的总时间常数增加了 10%; 腐蚀表面形貌呈现的特征与上述阻抗参数分析的结论基本吻合, 经 16 V 腐蚀后的表面相对平整。

参考文献:

- [1] CLEMENS H, MAYER S. Intermetallic Titanium Aluminides in Aerospace Applications-Processing, Microstructure and Properties[J]. *Materials at High Temperatures*, 2016, 33(4/5): 560-570.
- [2] KOTHARI K, RADHAKRISHNAN R, WERELEY N M. Advances in Gamma Titanium Aluminides and Their Manufacturing Techniques[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2012, 55: 1-16.
- [3] KLOCKE F, HERRIG T, ZEIS M, et al. Comparison of the Electrochemical Machinability of Electron Beam Melted and Casted Gamma Titanium Aluminide TiNb-V5[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2018, 232(4): 586-592.
- [4] TIAN S G, LÜ X, YU H C, et al. Creep Behavior and Deformation Feature of TiAl-Nb Alloy with Various States at High Temperature[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 651: 490-498.
- [5] CLEMENS H, MAYER S. Development Status, Applications and Perspectives of Advanced Intermetallic Titanium Aluminides[J]. *Materials Science Forum*, 2014, 3129: 15-20.
- [6] KLOCKE F, SETTINERI L, LUNG D, et al. High Performance Cutting of Gamma Titanium Aluminides: Influence of Lubricoolant Strategy on Tool Wear and Surface Integrity[J]. *Wear*, 2013, 302(1/2): 1136-1144.
- [7] 马英石, 贾清, 周丽. 钛铝金属间化合物铣削加工试验研究[J]. *工具技术*, 2016, 50(3): 61-65.
MA Yingshi, JIA Qing, ZHOU Li. Experimental Research on Milling of Titanium Aluminum Intermetallic Alloy[J]. *Tool Engineering*, 2016, 50(3): 61-65.
- [8] FANG L, LIN J P, QIU X C, et al. Turning Machining Induced Microstructural Stability of a High Nb-Containing TiAl Alloy During High Temperature Exposure[J]. *Rare Metals*, 2016, 35(1): 77-84.
- [9] 廖阳稷, 顾琳, 刘苏毅, 等. γ -TiAl 金属间化合物加工的国内外研究现状[J]. *航空制造技术*, 2020, 63(4): 22-33.
LIAOYANG Jilian, GU Lin, LIU Suyi, et al. Research Status of Machining γ -TiAl Intermetallic Compounds both in China and Overseas[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2020, 63(4): 22-33.
- [10] BEWLAY B P, WEIMER M, KELLY T, et al. The Science, Technology, and Implementation of TiAl Alloys in Commercial Aircraft Engines[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 2013, 1516(1): 49-58.
- [11] LI H Y, KLOCKE F, ZEIS M, et al. Experimental Study on the ECM and PECM of Pressed and Casted γ -TiAl Alloys for Aero Engine Applications[J]. *Procedia CIRP*, 2018, 68: 768-771.
- [12] HE H D, QU N S, ZENG Y B, et al. Machining Accuracy in Pulsed Wire Electrochemical Machining of γ -TiAl Alloy[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 86(5/6/7/8): 2353-2359.
- [13] LIU J, ZHU D, ZHAO L, et al. Experimental Investigation on Electrochemical Machining of γ -TiAl Intermetallic[J]. *Procedia CIRP*, 2015, 35: 20-24.
- [14] WANG Y D, XU Z Y, ZHANG A. Anodic Characteristics and Electrochemical Machining of Two Typical γ -TiAl Alloys and Its Quantitative Dissolution Model in NaNO_3 Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135429.
- [15] WEINMANN M, STOLPE M, WEBER O, et al. Electrochemical Dissolution Behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 Used for ECM Applications[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(2): 485-495.
- [16] BAEHRE D, ERNST A, WEIBHAAR K, et al. Electrochemical Dissolution Behavior of Titanium and Titanium-Based Alloys in Different Electrolytes[J]. *Procedia CIRP*, 2016, 42: 137-142.
- [17] WANG Y D, XU Z Y, ZHANG A. Comparison of the Electrochemical Dissolution Behavior of Extruded and Casted Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloys in NaNO_3 Solution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019,

- 166(12): E347-E357.
- [18] 田昭武. 电化学研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 332.
TIAN Zhaowu. Method of Study Electrochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984: 332.
- [19] 孙秋霞, 张鉴清, 林昌健. 用 CR 传输线模型研究涂层 / 金属体系阻抗谱 [J]. 物理化学学报, 2004, 20(1): 70-75.
SUN Qiuxia, ZHANG Jianqing, LIN Changjian. Interpretation of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Coating/Metal System by CR Transmission Line Model[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(1): 70-75.
- [20] JIANG XIAOCHUN, CHEN SHU, LI ZELIN. Two Types of Potential Oscillation during the Reduction of Dichromate on Gold Electrode in H₂SO₄ Solution[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2006(3): 214-218, 281.
- [21] BEHNAMI FAR V, JAFARZADEH K, SHOOSHTARI GUGTAPEH H, et al. A Study on Electrical Properties of Thermally Grown TiO₂ Film at the Interface of Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ Anode Using Mott-Schottky and Electrochemical Impedance Spectroscopy Techniques[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 256: 123756.
- [22] CLEMENS H, MAYER S. Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2013, 15(4): 191-215.
- [23] BUTEAU S, DAHN D C, DAHN J R. Explicit Conversion Between Different Equivalent Circuit Models for Electrochemical Impedance Analysis of Lithium-Ion Cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(2): A228-A234.
- [24] TODINOVA A, CONTRERAS-BERNAL L, SALADO M, et al. Towards a Universal Approach for the Analysis of Impedance Spectra of Perovskite Solar Cells: Equivalent Circuits and Empirical Analysis[J]. ChemElectroChem, 2017, 4(11): 2891-2901.
- [25] FERNANDEZ-GONZALEZ C, KAVANAGH J, DOMINGUEZ-RAMOS A, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Enhanced Layered Nanocomposite Ion Exchange Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 611-620.
- [26] LENDVAY-GYÖRIK G, MÉSZÁROS L, MÉSZÁROS G, et al. Some Interesting Peculiarities in the High Frequency Part of the Impedance Diagram Obtained in the Case of Iron Dissolution in Dilute H₂SO₄ Solution[J]. Corrosion Science, 2000, 42(1): 79-90.
- [27] 孙秋霞, 刘凌峰, 何效强. EIS 过程阻力与铅酸电池荷电量 [J]. 韶关学院学报, 2010, 31(3): 55-59.
SUN Qiuxia, LIU Lingfeng, HE Xiaoqiang. The Relationship of Processes Resistance in EIS with State of Charge in Lead Acid Batteries[J]. Journal of Shaoguan University, 2010, 31(3): 55-59.

(责任编辑: 邓 彬)

Corrosion Behavior of Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloy with High Potential

LUO Zhijian¹, ZHANG Xianmiao¹, HU Chunrong², LI Wenyuan¹, LIAO Cuijiao¹

(1. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Computer Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Linear sweep voltammetry (LSV), chronoamperometry (CA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface observation were adopted to investigate electrochemical corrosion behavior of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy in NaNO₃ solution (wt. 20%) with high potentials (7~16 V) and the influence of applied voltage on the corrosion behavior. Furthermore, Maxwell's transmission line model was applied to fitting electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the current densities fluctuated greatly with the increase of the potential, and there was a transformation from non-uniform corrosion to uniform corrosion in the process of each sample. The number of adsorption reactions before and after corrosion decreased from 7 to 5. The decrease of the total corrosion resistance and the total time constant of the samples after corrosion experienced the process of the first increasing and then decreasing with the increase of the potential. The increase of surface roughness after corrosion decreased rapidly and then tended to be stable.

Keywords: high potential corrosion behavior; chronoamperometry; electrochemical impedance spectroscopy