

Ti-48Al-2Cr-2Nb 钝化膜的电化学性能及形成机理

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.01.006

王鑫 丁泽良 唐卿
肖鹏 李文元 廖翠姣

湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 探究 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金钝化膜的耐腐蚀性和形成机理对提高电解加工过程中的抗杂散腐蚀具有重要意义。通过极化曲线确定了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的钝化电位, 采用 X 射线光电子能谱确定了钝化膜的成分与结构, 并运用电化学阻抗谱和 Mott-Schottky 理论分析了钝化膜的电化学性能。结果表明, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在 NaNO_3 电解液中钝化电位区间为 0.079~1.896 V, 钝化膜主要成分为 Al_2O_3 、 TiO_2 及少量的 Nb_2O_5 , 呈双层多孔结构, 具有良好的耐腐蚀性。钝化膜具有 n 型半导体特性, 载流子密度随钝化电位的增加而降低。最后, 构建了钝化膜形成示意图, 揭示了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金钝化膜的形成机理与成相膜理论相符, 以半球体模型延展并形成独立的相。

关键词: Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金; 电化学阻抗; Mott-Schottky; 钝化机理

中图分类号: TQ151.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)01-0006-09

引文格式: 王鑫, 丁泽良, 唐卿, 等. Ti-48Al-2Cr-2Nb 钝化膜的电化学性能及形成机理 [J]. 包装学报, 2024, 16(1): 48-56.

1 研究背景

钛铝合金具有比强度高、比刚度高、耐腐蚀性优和抗氧化性好等优良性能^[1], 被广泛应用在航空航天等领域。但钛铝合金在传统机械加工、电火花加工及激光加工过程中, 容易产生刀具损耗或生成加工变质层等, 从而出现难加工和加工质量差等问题。电解加工成为钛铝合金的首选加工方式。然而, 电解加工容易产生杂散腐蚀, 其加工精度有待提高。钛铝合金在电解溶液中的钝化行为直接影响该合金的抗杂散腐蚀能力。因此, 探索钛铝合金钝化膜的生长规律, 揭示其钝化膜形成机理, 对提高合金在电解加工过程

中的抗杂散腐蚀能力非常必要。

国内外关于钝化膜形成机理的研究, 一直以来存在争议^[2]。多数学者认为钝化膜是由金属与氧结合形成氧化产物覆盖在金属表面, 独立成相, 将金属与溶液机械地隔离开, 以提高材料的耐腐蚀性^[3-4]。也有学者认为钝化膜是由吸附在金属表面的单层氧或多层氧组成, 从而降低金属表面活性, 对其起到保护作用^[5-6]。为了探究不同金属材料钝化膜性能及形成机理, 学者们做了大量研究^[7-10]。Dong J. J. 等^[11]研究了 Ti-Al-Nb-Zr 合金在模拟浅海、1000 m 和 3000 m 深海管井中的钝化性能, 其钝化膜主要由多孔结构的氧化钛组成, 具有以氧空位为主要点缺陷的 n 型半导

收稿日期: 2023-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22072040); 湖南省自然科学基金资助项目 (2023JJ50163)

作者简介: 王鑫 (1998-), 男, 河南信阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为电解加工,

E-mail: 477693755@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, 主要从事精密电解加工机理及工艺优化研究,

E-mail: xiaocuijiao@163.com

体特性。S. Piazza 等^[12]研究了 Ti-48Al-1V 合金在不同水溶液中的阳极钝化行为,发现其钝化膜由混合氧化物组成,厚度随形成电位线性增加,并且随着厚度的增加,阻抗显著提高,钝化膜由 n 型半导体行为转变为绝缘性。Wang D. P. 等^[13]通过电化学和表面表征探究了高强度 TiAl 合金中单晶结构与耐腐蚀性的相关性,结果表明单晶结构形成的钝化膜相比多晶结构有较少的元素富集,结构更加致密均匀,具有较高的电荷转移阻抗和点蚀电位。Wang Y. D. 等^[14]在研究 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金和 Ti-45Al-2Mn-2Nb 合金在 NaNO_3 溶液中的阳极溶解特性时发现,两种合金的钝化膜均由 TiO_2 和 Al_2O_3 组成,结构为外层多孔,内层致密,具有很好的耐腐蚀性。

然而,目前国内外关于 TiAl 合金钝化机理的研究未见报道。根据 TiAl 合金的应用发展趋势,探索其钝化机理能够为 TiAl 合金未来在各领域的应用中起到关键作用。因此,本文采用阳极极化曲线、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)、Mott-Schottky 理论研究了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 在不同钝化电位下形成的钝化膜成分、结构和电化学性能,并建立钝化膜的生长模型。

2 实验

2.1 样品制备

试验样品是在铜坩埚中电弧熔炼成的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 铸锭,并用线切割成 $5.2\text{ mm} \times 5.2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的长方体。用金刚石磨盘去除表面氧化膜后,用环氧树脂将样品镶嵌在直径为 13 mm 的塑料管中。裸露的工作面 (约 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$) 再依次用 1500 目、2500 目、4000 目砂纸打磨,最后抛光至光亮无划痕。用清水和酒精清洗工作面,测量截面真实面积用于阻抗与电流密度修正。

2.2 测定与表征

1) 电化学性能测定。电化学性能测定设备为法国 Bio-Logic 公司生产的 SP-150/20A 型电化学工作站。采用标准三电极体系,样品为工作电极、铂电极为辅助电极、饱和 KCl 溶液 Ag/AgCl 为参比电极,后续所有电位均为相对参比电极的电极电位。电解液采用质量分数为 20% 的 NaNO_3 溶液。电化学测试顺序依次为开路电位 2 h、阻抗谱、阳极极化或计时电流。电化学阻抗测量频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$,施

加 10 mV 正弦波扰动,数据采用 Zview 软件分析。阳极极化的测试电位范围为 $-0.5 \sim 4\text{ V}$,采样频率为 167 Hz ,根据极化曲线确定钝化电位区间。采用计时电流法恒电位极化 1 h ,极化后再次测量 EIS。为研究钝化膜的半导体特性,测量恒电压极化后的 Mott-Schottky 曲线,电压范围为 $-0.5 \sim 1.8\text{ V}$,频率为 1024 Hz ,采样间隔为 0.1 s 。上述所有试验均用不同的样品在新电解液中重复测试 3 次。

2) 成分测定。钝化膜表面成分采用 Thermo Fisher Scientific 生产的 K-Alpha 型光电子能谱仪进行分析。测试条件为:压力小于 $2.0 \times 10^{-5}\text{ Pa}$,光斑大小 $400\text{ }\mu\text{m}$,工作电压 12 kV ,灯丝电流 6 mA ;全谱扫描通能 150 eV ,步长 1 eV ;窄谱扫描通能 50 eV ,步长 0.1 eV ,用 Avantage 软件拟合峰位与成分半定量分析。

3) 结构表征。采用蔡司集团生产的 Sigma300 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 进行钝化膜结构表征,加速电压为 3 kV 。

3 结果及分析

3.1 钝化电位区间

图 1 为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在 NaNO_3 溶液中的阳极极化曲线。由图可知, $-0.276 \sim 0.079\text{ V}$ 为活化区,溶解电流密度为 $0.58\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $0.079 \sim 1.896\text{ V}$ 为钝化区,钝化电流密度约为 $1.18\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 1.896 V 后为过钝化区。当施加电位超过约 1.896 V 后,钝化层被破坏,钛铝合金暴露在电解液中并发生点蚀,电流密度迅速增加。

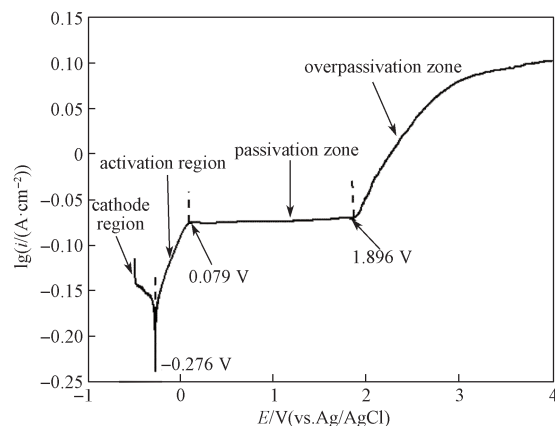


图 1 Ti-48Al-2Cr-2Nb 在 20% NaNO_3 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Potentiodynamic polarization plots of Ti-48Al-2Cr-2Nb in 20% NaNO_3 solutions

3.2 钝化速率

依据阳极极化曲线,选取钝化区间的5个电位(0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 V),分析钝化过程的非线性动力学行为。图2为5个电位下的电流密度-时间曲线。

由图2可知,在初始阶段,电流密度迅速增加,然后瞬间急剧下降,快速达到稳定;且随着钝化膜生成电位的提高,电流密度上升与下降速率加快。电流

密度的稳定速度反映了钝化膜的生长速率^[15],由此说明合金钝化膜的厚度随着生成电位的提升而增加。在稳定中后期,电流密度随时间呈现出周期性的震荡行为^[16],由此说明合金钝化膜的形成与溶解形成了竞争性生长过程。

为更清楚地了解电流密度的降低速率与钝化膜生长之间的关系,根据式(1)做出电流密度双对数曲线图,结果如图3所示。

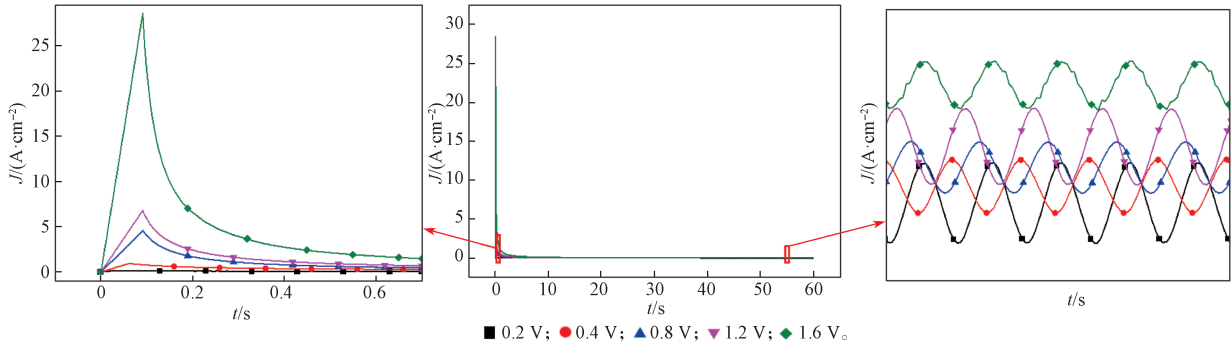


图2 不同电位下的电流密度曲线

Fig. 2 Current density at different potentials

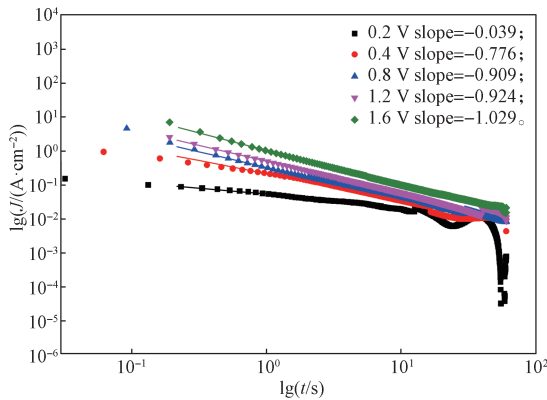


图3 不同电位下电流密度双对数曲线

Fig. 3 Logarithmic curve of current density at different potentials

$$J = At^{-n} \quad (1)$$

式中: J 为电流密度;

A 为常数;

t 为时间;

n 为双对数曲线斜率,代表电流密度随时间下降速率,可作为钝化速率参数^[17]。

采用 Origin 软件对双对数曲线进行线性拟合,计算得出 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 V 电位下的斜率分别为 -0.34, -0.75, -0.88, -0.93, -0.97。0.2 V 电位下对数曲线斜率最小,表明钝化膜生长速率缓慢且不均

匀,具有大量缺陷。随着钝化电位的增加,曲线斜率逐渐增大,表明电流密度降低速率加快,这是由于钝化膜中的场强增大,加快了离子传输速率,钝化膜以更快的速度形成且更加致密、均匀^[13]。

3.3 钝化膜成分与结构

为了解合金钝化膜成分,用 XPS 检测分析 1.6 V 和 1.2 V 电位下形成的钝化膜,结果分别如图 4 和图 5 所示。

图 4a 和图 5a 为 XPS 全谱,均出现 Ti 2p、Al 2p、Nb 3d、O 1s 的特征峰,说明钝化膜中含有 Ti、Al、Nb、O 和 C 元素(来自不可避免的空气污染)。Ti 2p 高分辨率光谱含有 4 个分峰(图 4b 和图 5b),谱中 458.4 eV 和 464.1 eV、458.5 eV 和 464.2 eV 的峰分别对应于 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 自旋轨道双重态^[18],带移为 5.7 eV,说明钝化膜中 Ti 元素以 TiO₂ 方式存在。Al 2p 高分辨率光谱出现两个分峰(图 4c 和图 5c),结合能为 72.1 eV 的 Y1 和 K1 峰对应于 Al 单质中的 Al 2p,结合能为 74.6 eV 的 Y2 和 K2 峰归属于 Al₂O₃ 中的 Al 2p^[19]。图中显示出少量的 Al 元素,这是由于在钝化膜形成过程中 Al 和 Ti 扩散速率不同,出现柯肯达尔效应,导致 Al₂O₃ 层中存在空隙和孔^[14]。O 1s 高分辨率光谱(图 4d 和图 5d)出现 3 个反卷积峰,图 4d 中 530.0 eV (Z1)、530.3 eV

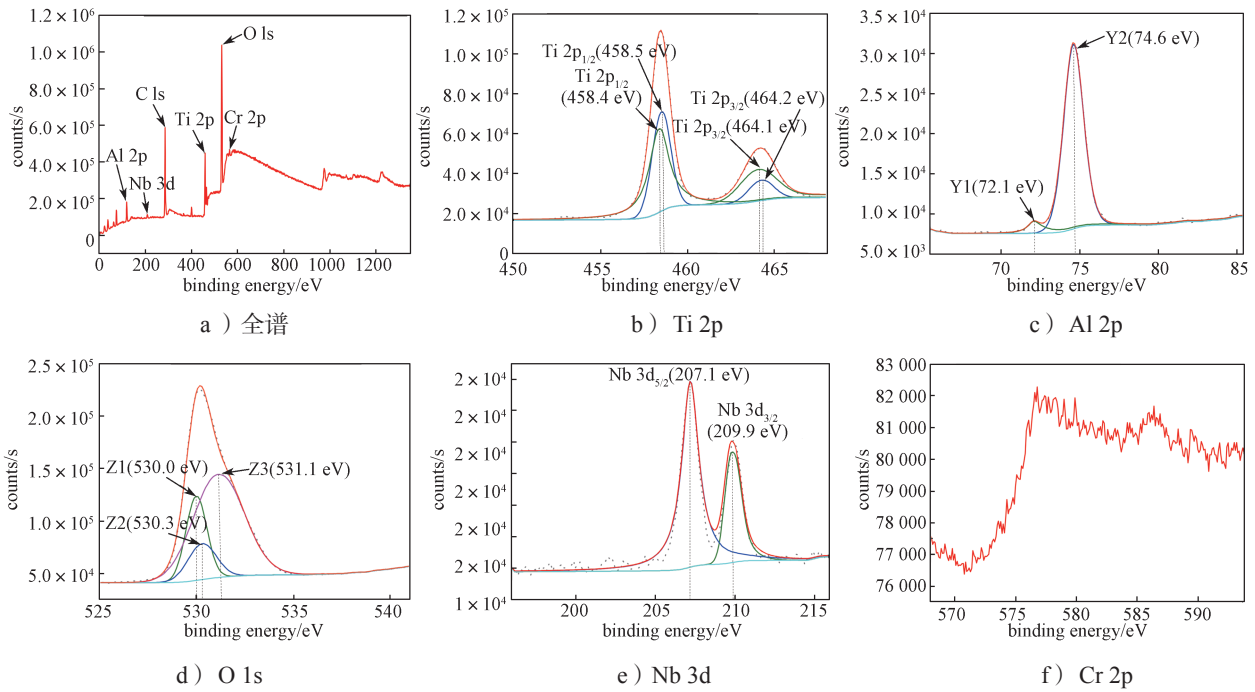


图4 1.6 V 电位下钝化膜的XPS谱图

Fig. 4 XPS spectra of passive film at 1.6 V potential

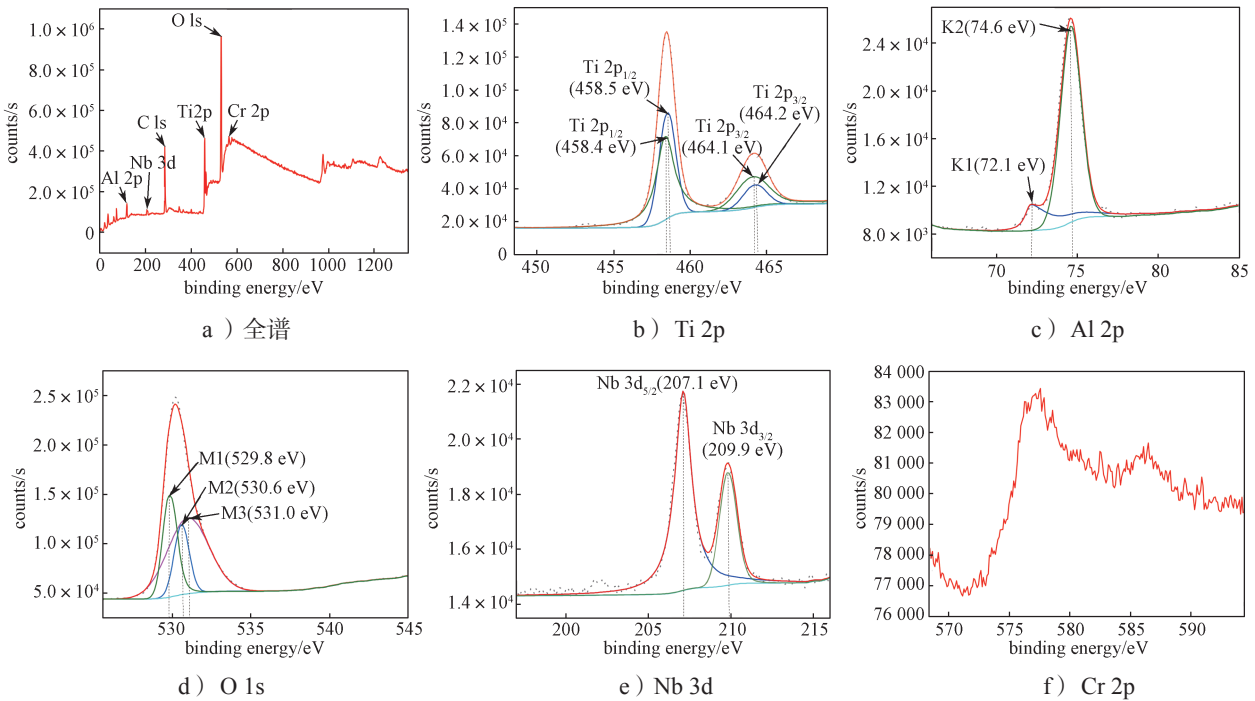


图5 1.2 V 电位下钝化膜的XPS谱图

Fig. 5 XPS spectra of passive film at 1.2 V potential

(Z2) 和 531.1 eV (Z3) 3 个峰分别来自于 TiO_2 、 Nb_2O_5 和 Al_2O_3 。图 5d 中 529.8 eV (M1)、530.6 eV (M2) 和 531.0 eV (M3) 3 个峰同样来自于 TiO_2 、 Nb_2O_5 和 Al_2O_3 。Nb 3d 高分辨率光谱含有两个峰(图

4e 和图 5e), 结合能为 207.1 eV 的峰对应于 $\text{Nb } 3d_{5/2}$, 结合能为 209.9 eV 的峰对应 $\text{Nb } 3d_{3/2}$, 两个峰之间的带移为 2.8 eV。而图 4f 和图 5f 中的 Cr 2p 无法拟合, 表明钝化膜中 Cr 含量较少。综合以上

结果表明, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金钝化膜主要成分为 Al_2O_3 和 TiO_2 以及少量的 Nb_2O_5 。

不同电位下钝化膜中各成分占比有所不同。表 1 为不同电位下 Al 2p 和 O 1s 高分辨率光谱中不同谱峰面积比。

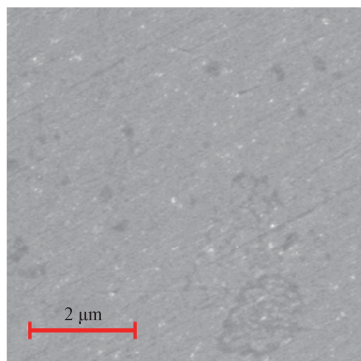
表 1 Al 2p 和 O 1s 精细谱中不同谱峰面积比
Table 1 Different peak area ratios of Al 2p and O 1s fine spectra

谱峰面积比	1.6 V	1.2 V
$S(\text{Al}):S(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.11:1	0.26:1
$S(\text{TiO}_2):S(\text{Nb}_2\text{O}_5):S(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.82:0.35:1	0.49:0.34:1

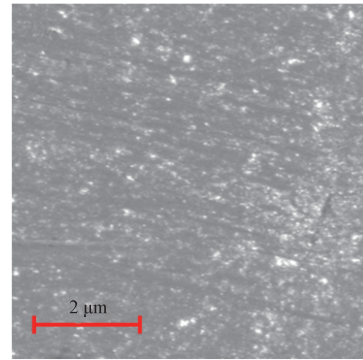
由表 1 可知, 在 1.6 V 电位下, Al (Y1)、 Al_2O_3 (Y2) 峰面积比为 0.11:1 而在 1.2 V 电位下, Al (K1)、 Al_2O_3 (K2) 峰面积比为 0.26:1 随着电位增大, Al 单质含量降低, 由此表明钝化膜致密性增加。1.6 V 中 TiO_2 (Z1)、 Nb_2O_5 (Z2) 和 Al_2O_3 (Z3) 峰面积比为 0.82:0.35:1, 而 1.2 V 电位下 TiO_2 (M1)、 Nb_2O_5 (M2) 和 Al_2O_3 (M3) 峰面积比为 0.49:0.34:1, 表明 1.6 V 电位下形成的钝化膜中, TiO_2 含量比 1.2 V 的高。这是由于钝化电位的增加, 导致了 Ti 溶解、扩散速率加快。 Nb_2O_5 在 1.6 V 和 1.2 V 电位下形成的钝化膜中总体占比都较少。

钝化膜结构对其耐腐蚀性有着至关重要的影响, 图 6 为 1.2 V 和 1.6 V 电位下形成的钝化膜在放大 5000 倍下的 SEM 图。

由图 6 可以发现, 1.2 V 和 1.6 V 电位下钝化膜均出现孔隙, 1.2 V 电位下形成的钝化膜孔隙较多, 而 1.6 V 电位下形成的钝化膜相对致密。此外, 图 6 中出现的白色区域是由于氧化产物聚集并附着在钝化膜表面, 1.6 V 电位下形成的钝化膜白色区域覆盖面较广, 导致钝化膜阻抗增大。



a) 1.2 V 电位钝化膜



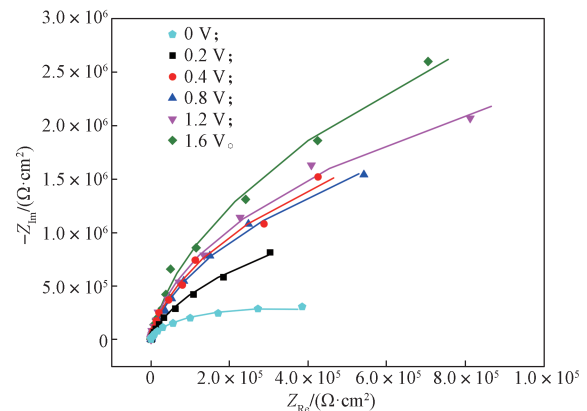
b) 1.6 V 电位钝化膜

图 6 不同电位钝化膜的 SEM 图

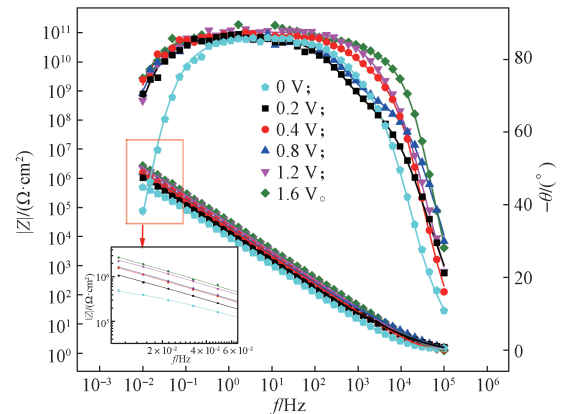
Fig. 6 SEM of passive film at different potential

3.4 电化学阻抗谱

EIS 是探究电极界面结构的常用方法。为分析合金钝化膜结构及耐腐蚀性, 测量不同电位钝化膜的 EIS, 结果如图 7 所示。



a) 阻抗谱 Nyquist 图



b) 阻抗谱 Bode 图

图 7 不同电位钝化膜的 EIS

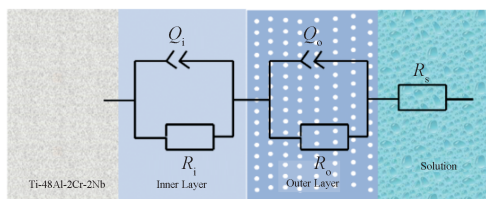
Fig. 7 EIS of passive film at different potential

由图 7a 钝化膜的 Nyquist 图可知, 随着电位增加, 钝化膜的容抗弧半径逐渐增大, 表明钝化膜的耐

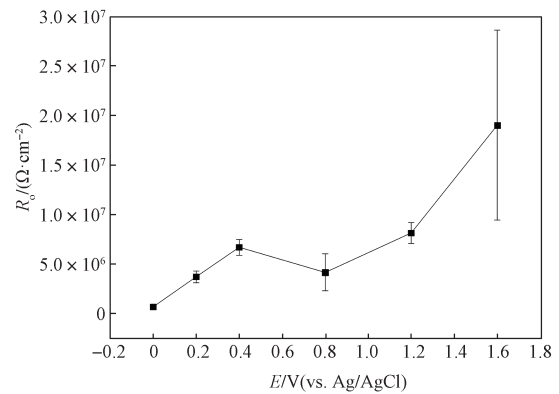
腐蚀性随电位的增加逐渐增强^[20]。由图 7b 钝化膜的 Bode 图可知, 不同钝化膜的阻抗模值在高频区均呈现为一个电阻平台。在中低频区, 钝化膜的阻抗模值以负斜率的方式线性增加, 最终的阻抗模值随着生成电位的升高而增加, 表明提高钝化膜的生成电位有利于合金生成稳定、厚实、耐腐蚀性强的钝化膜。从低频区可以看出, 阻抗模值同样随电位的增加而增大, 表明钝化膜的导电性随电位的增加而降低, 阻碍了电荷转移, 起到更好的保护作用。不同电位的相位角在高频区随着频率的降低迅速增加, 之后在一个较宽的频率范围内形成一个平台, 并且随着电位的增加, 该频率范围更宽, 且相位角随电位的增加而增大。不同电位下的相位角存在两个峰位, 表明 EIS 包含两个时间常数^[21]。在低频区不同电位下的相位角皆随频率快速下降, 但施加电位后的相位角下降幅度较小, 表明钝化膜阻碍了物质传输, 使阻抗增加。

为了揭示钝化膜生成电位与合金的耐腐蚀性关系, 用图 8a 所示的等效电路在 ZView 软件中进行拟合分析。其中, R_s 表示溶液电阻; Q_o 和 R_o 为致密钝化膜电容和电阻; Q_i 和 R_i 为多孔层电容和电阻; n 为电极界面松弛系数, 拟合值见表 2。图 8b 为不同电位下 R_o , 随着电位的增加, R_o 逐渐增大, 表明外层孔隙率减小, 钝化层阻碍物质传输, 对材料保护性更好^[22]。

由表 2 中各参数的拟合误差可知, 模拟结果有较好的拟合精度。其中 R_i 值较 R_o 小约 10^5 倍, 表明钝化膜耐腐蚀性主要由外层控制。



a) 等效电路



b) 不同电位下钝化膜电荷转移阻抗 R_o

图 8 EIS 等效电路拟合

Fig. 8 EIS equivalent circuit fitting

3.5 钝化膜半导体特性分析

钝化膜的耐腐蚀性与其半导体类型以及载流子密度同样密切相关。图 9 为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 在不同电位下形成钝化膜的 Mott-Schottky 分析结果, 其中图 9a 为 Mott-Schottky 曲线。

根据 Mott-Schottky 理论, 空间电荷层电容与电位满足式 (2)。

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right), \quad (2)$$

式中: C_{sc} 是电势 E 下钝化膜空间电荷层的电容;

e 为电子电荷, $e=1.602 \times 10^{-19}$ C;

ϵ 为钝化膜的相对介电常数 $\epsilon=29$ (TiO_2 相对介电常数为 48, Al_2O_3 相对介电常数为 9.8, 取二者均值约为 29), 真空介电常数 $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-9}$ $\mu F/mm$;

A 为工作面积;

N_D 为半导体自由载流子密度;

E_{FB} 为平带电位;

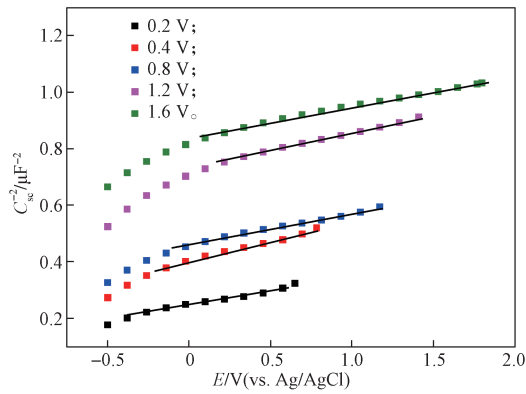
k 为玻尔兹曼常数, $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K;

T 为绝对温度, $T=298.15$ K。

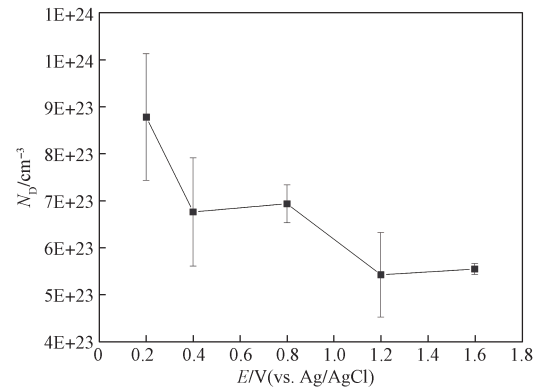
表 2 等效电路拟合结果和误差

Table 2 Fitted results and errors of equivalent circuit

Potential/ V	$R_s/$ ($\Omega \cdot cm^2$)	Error/ %	$Q_o/$ ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	Error/ %	n_1	Error/ %	$R_o/$ ($\Omega \cdot cm^2$)	Error/ %	$Q_i/$ ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	Error/ %	n_2	Error/ %	$R_i/$ ($\Omega \cdot cm^2$)	Error/ %
0	1.111	1.014	2.189×10^{-5}	0.371	0.930	0.169	5.989×10^5	1.486	2.956×10^{-4}	1.452	0.755	1.244	43.341	7.153
0.2	1.081	1.201	1.278×10^{-5}	0.370	0.946	0.196	4.377×10^6	4.508	1.087×10^{-4}	1.056	0.783	0.709	219.502	6.138
0.4	1.208	1.029	8.709×10^{-6}	0.264	0.963	0.068	6.609×10^6	3.411	1.786×10^{-4}	2.352	0.811	3.076	3.575	0.212
0.8	1.041	1.945	8.188×10^{-6}	0.272	0.956	0.074	6.317×10^6	3.213	1.273×10^{-4}	0.958	0.721	1.551	12.461	2.729
1.2	1.235	2.709	5.831×10^{-6}	0.310	0.972	0.074	7.172×10^6	2.832	5.812×10^{-4}	2.929	0.666	3.532	2.519	6.844
1.6	0.996	2.032	5.085×10^{-6}	0.421	0.964	0.001	1.223×10^7	5.536	2.328×10^{-4}	6.308	0.813	4.907	3.330	20.839



a) 不同电位 Mott-Schottky 曲线



b) 不同电位载流子密度

图9 Mott-Schottky 分析结果

Fig. 9 Mott-Schottky analysis

不同电位下形成的钝化膜均显示为 n 型半导体行为, 表明作为施主的氧空位所带来的自由电子密度较高, 这与钝化膜中 Ti、Al 形成的氧化物半导体特性有关, 且 n 型半导体钝化膜对点蚀更敏感。0.2, 0.4, 0.8 V 电位下存在两个线性区间, 这是由施主密度的变化导致的^[23]。

根据式(2), Mott-Schottky 曲线的斜率通常用于式(3)计算载流子密度:

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 (\text{slope})} \quad (3)$$

图 9b 为载流子密度 N_D 在不同钝化电位下的变化曲线。由图可知, 载流子密度数量级为 10^{23} cm^{-3} , 且随着钝化电位的增大, N_D 整体呈下降趋势。这表明钝化膜中缺陷越来越少, 导电性降低, 同时耐腐蚀性更好。

3.6 钝化机理分析

钝化膜的形成机理决定了其成分与结构以及电化学性能。根据上述分析结果揭示钝化膜形成机理如图 10 所示。

由图 10 可知, 首先水分子吸附在合金表面, 由

于 Al、Ti 与 O 的亲和能分别为 -30 eV、-28.27 eV, 在施加一定的电位后, Al、Ti 与水分子中的氧结合生成金属氧化物, 附着在合金表面瞬间产生形核点。根据电流密度曲线可看出, 钝化膜形核非常迅速^[24]。随着电位的增加, 钝化膜形核速率加快, 形核点聚集并以半球体模型延展^[25]。钝化膜的生长过程是形成和溶解同时竞争进行的周期性行为。施加电位后, 形成速率加快且远大于溶解速率, 在合金表面形成一层薄的具有单独相的固态产物膜, 电流密度开始缓慢下降, 钝化膜厚度相应增加。由于 Al 在合金基体中的原子埋置能远高于表面, 使得基体中的 Al 向表面扩散, 替换了 TiO_2 中的 Ti 形成 Al_2O_3 ^[26], 从而在外层形成 Al_2O_3 薄膜。

由于 Al 扩散到钝化膜中形成氧化物, 合金基体与钝化膜界面处 Ti 浓度增加, 高浓度的 Ti 随即向外扩散, 形成新的 TiO_2 (反应式如式(4)~(5))。因不同金属元素扩散速率的差异, 导致钝化膜会出现孔隙等缺陷, 而多孔层对物质传输影响较小, 导致合金进一步发生反应, 形成了少量的 Nb_2O_5 (反应式如式(6)), 内部致密层由不同的金属氧化物共同组成。

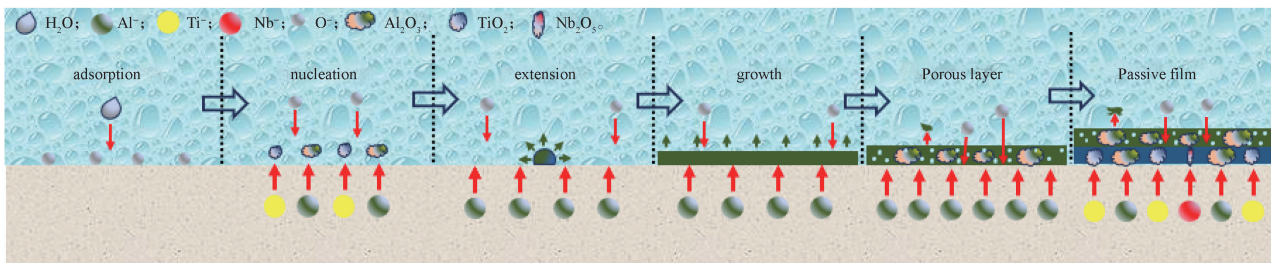
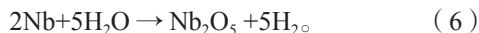
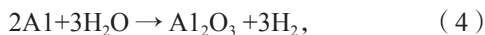


图10 钝化膜形成机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the formation mechanism of a passivation film



钝化膜中的空位作为离子传输介质, 控制着钝化膜的生长。随着钝化膜厚度增加, 钝化膜中的氧空位个数和载流子密度减少, 导致钝化膜阻抗增大, 钝化膜中电场强度降低, 合金表面的氧化物会阻碍钝化膜的生长^[27], 此时电流密度逐渐平稳, 钝化膜基本达到稳态。

多孔的外层和致密的内层共同组成 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的钝化膜^[14], 将金属与电解液隔离开。由于钝化膜阻碍了金属与电解液之间的电子传输, 保护合金不受侵蚀, 从而提高了合金的抗杂散腐蚀性能。根据上述分析, 发现 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金钝化膜的形成机理与成相膜理论相吻合。

4 结论

本文通过阳极极化、计时电流法、电化学阻抗谱和 Mott-Schottky 等电化学方法测试了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在 NaNO_3 溶液中的钝化特性, 并采用 X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜分析了钝化膜的成分和结构, 得到以下结论。

1) 阳极极化曲线表明, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在 NaNO_3 溶液中的钝化电位区间为 0.079~1.896 V, 钝化电流密度为 $1.18 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2) XPS 分析表明, 钝化膜主要成分为 Al_2O_3 、 TiO_2 以及少量的 Nb_2O_5 。SEM 显示钝化膜为多孔结构。

3) 钝化膜孔隙率随电位增加而减小, 耐腐蚀性增强。钝化膜呈 n 型半导体行为, 主要缺陷为氧空位。

4) 钝化机理分析表明, 金属与氧结合生成形核点, 随后以半球体模型延展并形成独立的相, 与成相膜理论相符。

参考文献:

- [1] DELGADO-ALVARADO C, SUNDARAM P A. Corrosion Evaluation of Ti-48Al-2Cr-2Nb (at.%) in Ringer's Solution[J]. *Acta Biomaterialia*, 2006, 2(6): 701-708.
- [2] 谢乃贤. 钝化理论的进展(一)[J]. *材料保护*, 1980(3): 13-20.
XIE Naixian. Advances in Passivation Theory (One)[J]. *Materials Protection*, 1980(3): 13-20.
- [3] BONHOEFFER K F. Über Die Aktivierung von Passivem Eisen in Salpetersäure[J]. *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 1941, 47(2): 147-150.
- [4] DELNICK F M, HACKERMAN N. Passive Iron: A Semiconductor Model for the Oxide Film[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126(5): 732-741.
- [5] GERMER L H, MACRAE A U. Oxygen-Nickel Structures on the (110) Face of Clean Nickel[J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(10): 2923-2932.
- [6] MACRAE A U. Adsorption of Oxygen on the {111}, {100} and {110} Surfaces of Clean Nickel[J]. *Surface Science*, 1964, 1(4): 319-348.
- [7] LAO W W, LUO Q J, HUANG Y, et al. Ti Passivation from a Dissipative Structure of the Oxide Layer[J]. *Condensed Matter*, 2022. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2201.12964>.
- [8] LIU J J, ADAYI X. Effect of Mechanical Action and Passive Film on Electrochemical Mechanical Finishing[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, 112(5/6): 1787-1795.
- [9] MACIEJ A, WADAS A, SOWA M, et al. Colourful Thin Passive Films on a Zn-Co Alloy Formed by Anodic Oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 373: 137922.
- [10] METIKOŠ-HUKOVIĆ M, CERAJ-CERIĆ M. Anodic Oxidation of Titanium: Mechanism of Non-Stoichiometric Oxide Formation[J]. *Surface Technology*, 1985, 24(3): 273-283.
- [11] DONG J J, FAN L, ZHANG H B, et al. Electrochemical Performance of Passive Film Formed on Ti-Al-Nb-Zr Alloy in Simulated Deep Sea Environments[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 33(4): 595-604.
- [12] PIAZZA S, BIUNDO G L, ROMANO M C, et al. In Situ Characterization of Passive Films on Al-Ti Alloy by Photocurrent and Impedance Spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(7): 1087-1108.
- [13] WANG D P, CHEN G, WANG A D, et al. Corrosion Behavior of Single-and Poly-Crystalline Dual-Phase TiAl-Ti₃Al Alloy in NaCl Solution[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2023(4): 689-696.
- [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: 135429.
- [15] BURSTEIN G T, NEWMAN R C. Anodic Behaviour of Scratched Silver Electrodes in Alkaline Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1980, 25(8): 1009-1013.

- [16] LI L A, CHEN A S H, WU H T, et al. Chaotic, Mixed-Mode and Periodic Oscillations During the Electro-Oxidation of Copper in Trichloroacetic Acid[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2004, 69(1): 33–42.
- [17] LEE J B. Effects of Alloying Elements, Cr, Mo and N on Repassivation Characteristics of Stainless Steels Using the Abrading Electrode Technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 99(2/3): 224–234.
- [18] GENG J, GANTNER G, OELHAFEN P, et al. Initial Oxidation of Ti-Al Intermetallics: An in Situ MXPS Study[J]. Applied Surface Science, 2000, 158(1/2): 64–74.
- [19] MAURICE V, DESPERT G, ZANNA S, et al. XPS Study of the Initial Stages of Oxidation of α_2 -Ti₃Al and γ -TiAl Intermetallic Alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(10): 3315–3325.
- [20] TOPTAN F, ALVES A C, CARVALHO Ó, et al. Corrosion and Tribocorrosion Behaviour of Ti6Al4V Produced by Selective Laser Melting and Hot Pressing in Comparison with the Commercial Alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 266: 239–245.
- [21] MENDOZA-CANALES J, MARÍN-CRUZ J. EIS Characterization of Corrosion Processes of Titanium and Alloy UNS N10276 in Sour Environments[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, 12(12): 1637–1644.
- [22] ALVES V A, REIS R Q, SANTOS I C B, et al. In Situ Impedance Spectroscopy Study of the Electrochemical Corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in Simulated Body Fluid at 25 °C and 37 °C [J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2473–2482.
- [23] BOJINOV M, FABRICIUS G, LAITINEN T, et al. Coupling Between Ionic Defect Structure and Electronic Conduction in Passive Films on Iron, Chromium and Iron-Chromium Alloys[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(13): 2029–2048.
- [24] OH K, AHN S, EOM K, et al. A Study on the Localized Corrosion and Repassivation Kinetics of Fe-20Cr-xNi ($x=0\sim20$ wt%) Stainless Steels via Electrochemical Analysis[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 158–168.
- [25] SCHULTZE J W, LOHRENGEL M M, ROSS D. Nucleation and Growth of Anodic Oxide Films[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 973–984.
- [26] LIU G L, LI Y. The Electronic Theory Study on High-Temperature Oxidation Mechanism of TiAl Alloy[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(17): 177101.
- [27] FREIRE L, NÓVOA X R, MONTEMOR M F, et al. Study of Passive Films Formed on Mild Steel in Alkaline Media by the Application of Anodic Potentials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(2/3): 962–972.

(责任编辑: 李玉华)

Electrochemical Properties and Formation Mechanism of Ti-48Al-2Cr-2Nb Passive Film

WANG Xin, DING Zeliang, TANG Qing, XIAO Peng, LI Wenyuan, LIAO Cuijiao

(College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: It is important to investigate the corrosion resistance and formation mechanism of passive film of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy to improve the resistance to stray corrosion during electrolytic machining. The passive potential of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy was determined by polarization curves, the composition and structure of the passive film were determined by X-ray photoelectron spectroscopy, while the electrochemical properties of the passive film were analyzed using electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky theory. The results showed that the passive potential interval of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy in NaNO₃ electrolyte was 0.079~1.896 V, and the main components of the passive film were Al₂O₃ and TiO₂ and a small amount of Nb₂O₅, which was a bilayered porous structure with good corrosion resistance. The passive film had n-type semiconductor properties, and the carrier density decreases with the increase of passive potential. Finally, the schematic diagram of the passive film was constructed. The formation mechanism of passive film of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy was consistent with the theory of phase-forming film, which extended and formed separate phases in a hemispherical model.

Keywords: Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy; electrochemical impedance; Mott-Schottky; passive mechanism