

# 外加压应力对 Ti-35421 合金钝化膜损伤修复影响的原位电化学研究

李嘉伟, 渠佳慧, 淡振华, 常辉, 周廉

(南京工业大学 材料科学与工程学院/新材料研究院, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 以 Ti-35421 (Ti-3Al-5Mo-4Cr-2Zr-1Fe) 合金为研究对象, 采用自制的钝化膜损伤修复原位电化学测试装置研究了模拟深海静水压力对 Ti-35421 合金经过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷刀划伤后钝化膜破裂损伤和自修复的原位电化学行为。Ti-35421 合金在 3.5% NaCl 溶液中的钝化平台为  $-0.27\sim-0.01$  V。在  $-0.13$  V 钝化电压条件下极化并进行划痕实验, 无压应力作用时破损钝化膜发生快速修复。压应力增大导致原子间结合力降低, 金属溶解速度增加, 再钝化减缓, 在原位电化学上表现为电流上升, 电流回复时间增长, 自修复能力减弱。再钝化过程中的暂态阶段钝化膜生长符合线性高场模型。观察划痕形貌发现压应力下划痕槽中出现微裂纹, 说明较高压应力损伤作用下在划痕槽近表面产生应力集中, 对合金产生的伤害部分不可修复。钝化膜破损加剧和自修复能力减弱是残余应力与环境腐蚀共同作用的结果。

**关键词:** Ti-35421 合金; 恒电位极化; 划痕测试; 钝化膜自修复; 原位电化学监测

**中图分类号:** TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)04-1419-07

自 20 世纪 50 年代以来, 钛合金因其比强度高、耐腐蚀性优异、绿色环保等特点被广泛运用于海洋工程, 有“海洋金属”之称<sup>[1-3]</sup>。钛和钛合金优异的耐蚀性能得益于其表面自发形成稳定致密且均匀的氧化膜保护层<sup>[4]</sup>。在南海挂片实验中发现 TC4 合金在 1200 m 深海暴露 3 年后几乎无腐蚀发生<sup>[5]</sup>。但钛合金表面自发生成的氧化膜厚度较小耐磨性差, 在海水介质中由于刮擦、碰撞导致表面氧化膜被破坏, 海水中活性阴离子 (如  $\text{Cl}^-$ ) 在金属表面发生优先吸附, 氧化膜生成能力减弱导致点蚀发生和耐蚀性能下降<sup>[6]</sup>。

氧化膜破损露出新鲜金属面 (即活性阳极溶解区), 与海水中的溶解氧发生反应修复破损的氧化膜, 此过程即金属再钝化<sup>[7]</sup>。再钝化过程中新鲜金属溶解与钝化同时发生并存在相互竞争关系<sup>[8]</sup>, 包括吸附和成膜 2 个阶段, 首先裸露金属表面吸附溶解氧, 生成氧或含氧的粒子吸附层, 然后发生化学反应使金属钝化膜趋于完善<sup>[9]</sup>。金属的再钝化行为受到外加电位、环境 pH、外加应力等众多因素的影响。施加阴极电位时会形成 TiH 膜, 但施加阳极电位时形成  $\text{TiO}_2$  钝化膜。施加的阳极氧化电位主要在氧化膜上下降, 电位降产生的高电场促使  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的迁移离子形成  $\text{TiO}_2$  并加速氧化膜的生长<sup>[10]</sup>。Munirathinam 等<sup>[11]</sup>发现在各种 pH

条件下氯化物介质中在钛合金上形成的钝化膜上的点缺陷扩散率随着 pH 的增加而减小。Liu 等<sup>[12-13]</sup>研究了 Ti-6Al-4V 合金在 3.5% NaCl 溶液中不同静水压下的应力腐蚀开裂, 发现高静水压力加速 Ti 溶解, 与常压下氧化膜相比新生氧化膜的稳定性和保护能力更差, 在电化学信号上表现出更大的电流波动, 说明了高静水压力增加了界面溶解。

在研究金属再钝化影响因素时无膜金属表面的获得是关键。目前获得无膜表面的方法有针尖划伤法<sup>[14-17]</sup>、摩擦擦伤法<sup>[18-19]</sup>、刨削法<sup>[20]</sup>, 其中针尖划伤法最常用于研究氧化膜再钝化修复行为。Ahn 等<sup>[21]</sup>采用快速划痕电极技术研究了纯钛在 pH 8.5 脱气缓冲溶液中的再钝化动力学, 发现无钝化膜保护时划痕处阳极溶解电流迅速达到峰值并随着再钝化的持续逐渐降低, 表明钝化膜生长遵从高场离子传导模型。Kolman 等<sup>[22]</sup>对多种钛合金在高氯溶液中进行划痕测试, 发现再钝化过程中阳极电流密度衰减符合  $i=i_0(t/t_0)^m$  规律, 并且新生成钝化膜主要成分为  $\text{TiO}_2$ 。Burstein 等人<sup>[23-24]</sup>采用划痕旋转圆盘电极观察到划痕表面发生腐蚀且划痕边缘存在塑性变形, 并研究了钛合金新鲜金属面在碱性乙醇溶液中溶解和再钝化成膜及其动力学, 发现在碱性甲醇溶液中钛再钝化时先形成单分子层氧化膜, 在高

收稿日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51931008); 深海技术科学太湖实验室课题 (2022JBGS01005); 江苏省重点研发计划 (BE2019119)

作者简介: 李嘉伟, 男, 1997 年生, 硕士生, 南京工业大学材料科学与工程学院/新材料研究院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-83587270, E-mail: 201961203102@njtech.edu.cn

电场作用下氧化膜逐渐增厚, 溶解也同时发生, 钛离子由金属/膜界面迁移至膜/电解质界面。氧化膜增厚降低膜间离子迁移率, 有效抑制阳极溶解, 最终的再钝化才能以 100% 的电流效率进行高场离子传导<sup>[23-24]</sup>。

综上所述, 划痕测试中钝化膜的自修复主要涉及钝化膜破损、新生金属面形成、氧化膜再钝化和应力腐蚀等过程。以钛合金为材料的耐压设备在深海进行服役时会发生刮擦、磨损导致钝化膜的破裂, 在新生划伤处的活性溶解和再钝化相互竞争, 直接影响合金的腐蚀行为和耐蚀性, 因此有必要开展钛合金在不同静水压作用下的划痕测试及钝化膜自修复行为研究。深海静水压对结构体产生压应力的作用, 同时深海低氧高压环境对于高强低塑性近  $\beta$  型 Ti-35421 合金钝化膜破损和自修复行为有直接影响。本研究通过自制划痕仪器模拟在不同海深、压应力作用时 Ti-35421 合金钝化膜损伤修复行为, 并探究应力水平对合金再钝化时的原位电化学特征, 为合理地应用 Ti-35421 合金提供可用依据。

## 1 实验

本实验以轧制态 Ti-35421 合金为研究对象, 其具体合金设计元素和成分 (质量分数, %) 为: Al 3, Mo 5, Cr 4, Zr 2, Fe 1, Ti 余量。电化学测试采用辰华 CHI660D 型电化学工作站, 选择三电极体系进行测量, 其中参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极采用铂片, 测试溶液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。极化曲线测试扫描速率为 0.5 mV/s, 电位范围为 -1~1 V, 确定划痕实验恒电位极化的钝化电位。交流阻抗测试在开路电位条件下  $10^5 \sim 10^2$  Hz 范围内进行, 扰动电压为 10 mV。自主研发的钝化膜损伤修复原位电化学测试装置<sup>[25]</sup>, 如图 1 所示, 主要包括压应力施加测定、气液传输、钝化膜损伤和电化学 4 个系统。通过应力系统模拟材料在不同海洋深度受海水压力的情况, 共选择无压应力作用、5、10 和 20 MPa 4 种模式; 实验前通过气体传输系统以流速 0.245 L/min 向 3.5% NaCl 溶液中通  $N_2$  脱气 1 h 模拟海洋脱氧环境以及通过液体传输系统实现液体的循环流动; 然后使用金刚石滑针进行划痕试验, 划痕宽度为 50  $\mu\text{m}$ , 并控制划痕长度和时间; 使用电化学系统对合金进行恒电位极化及钝化膜损伤时电化学信号原位监测。使用 AXIS-Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对原始表面钝化膜成分元素进行定量分析。划痕实验后的样品通过 VEGA II XMH 型扫描电子显微镜 (SEM) 对划痕形貌进行观察以及电子背散射衍射 (EBSD) 分析划痕底部区域塑性变形情况。

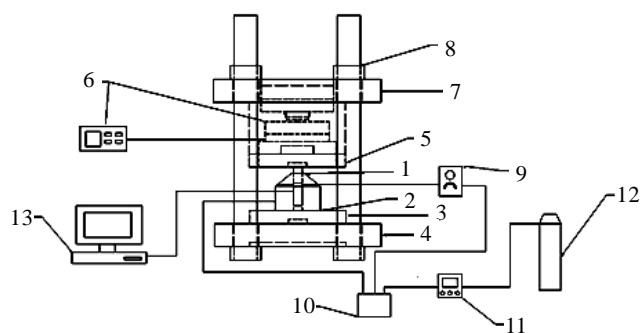
## 2 结果讨论

### 2.1 高强 Ti-35421 合金表面钝化膜元素分析

Ti-35421 合金中各元素的结合能状态和钝化膜组成如图 2 所示。根据文献报道<sup>[26-29]</sup>, 通过特征峰位可以确定 O、C、Ti、Al、Mo、Zr 等元素的氧化状态。如 O 1s 图谱所示 529.7 和 530.7 eV 两处重叠峰分别对应是 M-O 与 OH。Ti 2p 中存在的 2 个峰皆属于  $TiO_2$ , 推断合金表面钝化膜含有  $TiO_2$ 。Al 2p 图谱上出现在 73.7 与 74.4 eV 位置的确认为  $Al_2O_3$ 。在 576.9 和 586.1 eV 有 2 个明显的峰位对应于钝化膜中  $Cr_2O_3$ 。Mo 3d 图谱显示有 4 个峰, 在 232.0 和 235.0 eV 的峰属于  $MoO_3$ , 在 228.7.3 和 231.9 eV 的峰属于  $MoO_2$ 。Zr 元素的氧化物  $ZrO_2$  被确认是出现在 182.0 和 184.4 eV。Fe 2p 图谱中未出现明显峰位, 猜测可能由于 Fe 元素与合金中其它元素优先结合, 并未生成 Fe 的氧化物。基于 XPS 数据可知 Ti-35421 合金表面钝化膜由  $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MoO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$  组成, 且其中以  $TiO_2$  为主。

### 2.2 Ti-35421 合金划痕电化学原位监测

图 3a 为 Ti-35421 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动极化曲线, 对曲线进行分析可以发现其自腐蚀电流为  $6.27 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ , 自腐蚀电位为 -0.37 V, 在极化曲线上 -0.27~0.01 V 范围内存在明显钝化平台, 说明该合金在阳极极化过程中经历了活化溶解-钝化-钝化膜击穿等过程, 平台区即为钝化区, 因此选择钝化区中间电位 -0.13 V 进行恒电位极化。通过原位电化学监测



1-sample; 2-solution cell; 3-bottom pad; 4-rotator; 5-top pad; 6-stress sensor; 7-top rotator; 8-bolt; 9-solution pump; 10-solution tank; 11-gas flowmeter; 12-gas tank; 13-electrochemical station

图 1 压应力下钝化膜损伤修复原位电化学测试装置简图  
Fig.1 Schematic diagram of in-situ electrochemical test device for damage repair of passivation film under compressive stress

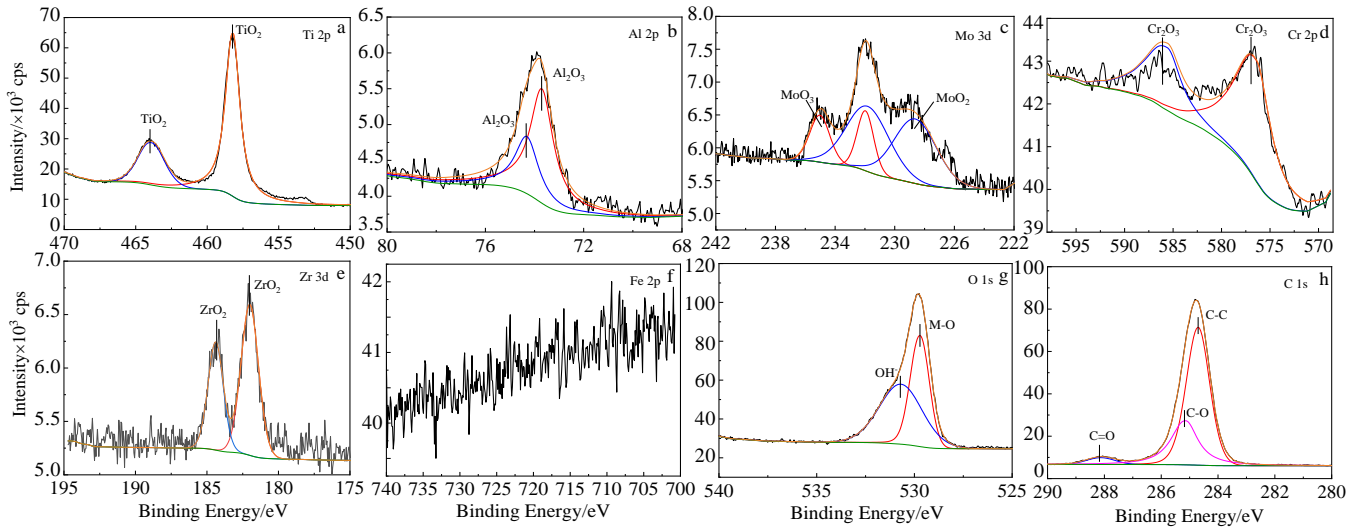


图 2 Ti-35421 合金中 Ti、Al、Mo、Cr、Zr、Fe、O、C 元素 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of Ti (a), Al (b), Mo (c), Cr (d), Zr (e), Fe (f), O (g), C (h) elements in Ti-35421 alloy

划伤过程中开路电位变化, 基于电位波动可以判断表面钝化膜特征状态。如图 3b 所示 Ti-35421 合金仅有单个容抗弧存在, 拟合结果显示其电荷转移电阻为  $7.96 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ 。依据点缺陷模型计算钝化膜厚度为  $2.7 \text{ nm}$ <sup>[30]</sup>。图 3c 即为 Ti-35421 合金在该钝化电位下脱氧环境中经过恒电位极化 20 min 后 5、10、20 MPa 外加压应力下划痕时原位开路电位变化。当外加压应力为 5 MPa 时, 划痕时电位在 0.41 s 内下降 0.37 V, 再经过约 58 s 钝化后电位趋于初始值; 当压应力增加至 20 MPa 时, 划痕时电位在 0.52 s 内下降 0.51 V, 经过 500 s 钝化后, 电位趋于平稳, 此时相较初始未划痕时电位下降了 0.07 V。从上述现象可以说明在钝化电压极化时随着外加压应力增大, 划痕时电位下降变大, 电位回复时间变长, 这归因于压应力促使溶液中的  $\text{Cl}^-$  占据部分原本属于 O 吸附点, 使钝化膜修复速度变慢, 且当压应力大于一定值

时, 划伤对钝化膜的破坏效果有一定的不可恢复性<sup>[31]</sup>。

对 Ti-35421 合金在无压应力状态下进行了 4 次划痕实验, 电流时间变化曲线如图 4a 所示, 从图中看出当划针接触到合金表面, 钝化膜被破坏, 内部金属发生溶解, 表面电化学活性提高, 电流瞬间增加, 随后快速回归初始水平。随着划痕次数的增加电流增加量逐渐增大, 表明对合金造成的伤害越深, 说明了 Ti-35421 合金表面钝化膜具有自修复能力。图 4b 为图 4a 中 II 区域划痕导致电流激增的局部放大图, 划痕导致电流密度迅速上升  $0.15 \text{ mA cm}^{-2}$ , 经过 0.02 s 的钝化膜自修复, 氧化膜趋于稳定, 离子交换作用减弱, 电流密度快速下降并回复至基态电流密度。在第 4 次划痕时, 电流密度激增  $0.44 \text{ mA cm}^{-2}$ , 再钝化时间延长至 0.18 s, 分别约为第 2 次划痕时的 3 倍和 9 倍。通过对  $I-t$  曲线进行积分计算同一压应力下的不同划痕次数时的电量变化,

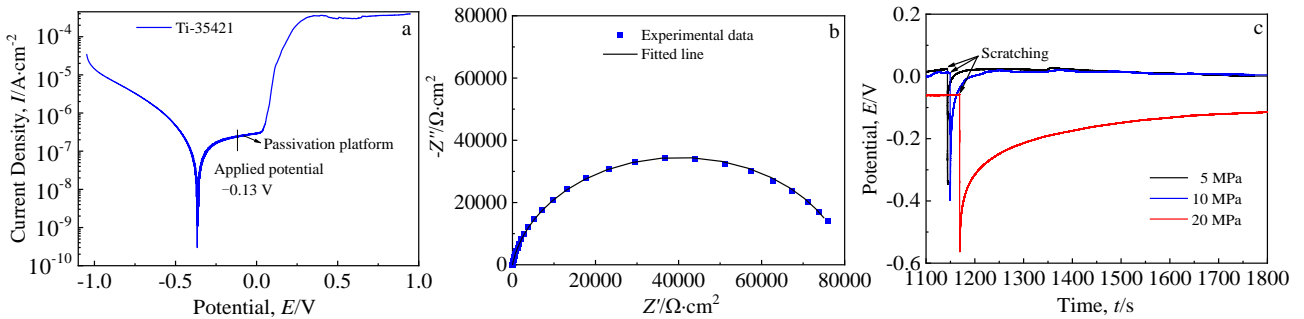


图 3 Ti-35421 合金在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线, 交流阻能奎斯特图及 -0.13 V 恒电位极化后不同压应力下单划痕时开路电位的瞬时变化曲线

Fig.3 Polarization curve (a), Nyquist plot of EIS (b) and transient of the open circuit potential during scratching under different compressive stresses and the passivation polarization for Ti-35421 alloy at -0.13 V in 3.5% NaCl solution (c)

可以发现第 2 次划痕时电量变化为 0.003 mC，第 4 次划痕时的电量变化为 0.024 mC，随着划痕次数的增加电量增大，说明了合金表面抑制离子迁移作用减弱，即表面再钝化能力减弱。推断出上述现象的原因是溶液中通 N<sub>2</sub> 脱气后仍有微量残存溶解氧，所以前期划伤暴露出的新鲜金属表面可以迅速与 O 结合形成稳定钝化膜，使电流快速下降，随着划痕次数增加，溶液中溶解氧被消耗，在低扩散浓度梯度和溶解氧的缓慢扩散共同作用下合金表面吸附氧的速度减慢，导致钝化时间明显增长<sup>[14,31]</sup>。

图 5 分别为 5、10 和 20 MPa 压应力下 Ti-35421 合金划痕测试时的电流-时间变化曲线，钝化时电流变化趋势符合电势阶跃条件下扩散控制的电流-时间关系特征。压应力为 5 MPa 时，划痕电流密度瞬时增加量为 5.08 mA cm<sup>-2</sup>，在再钝化第 I 阶段电量变化为 0.05 mC；图 5a 中小振幅、高频、小范围的电流波动可能源于脱氧过程表面吸附的氮气分子脱附或划痕过程中所产生的磨屑（图 6a、6b 中的白色颗粒）、细小毛刺的快速溶解（图 6c 和图 7a 中划痕底部翘曲部分）。当压应力增加到 10 MPa 时，划痕电流密度瞬时增加量 11.70 mA cm<sup>-2</sup>，为 5 MPa 压力下电流密度增加量的 2.3 倍，经过 0.29 s 电

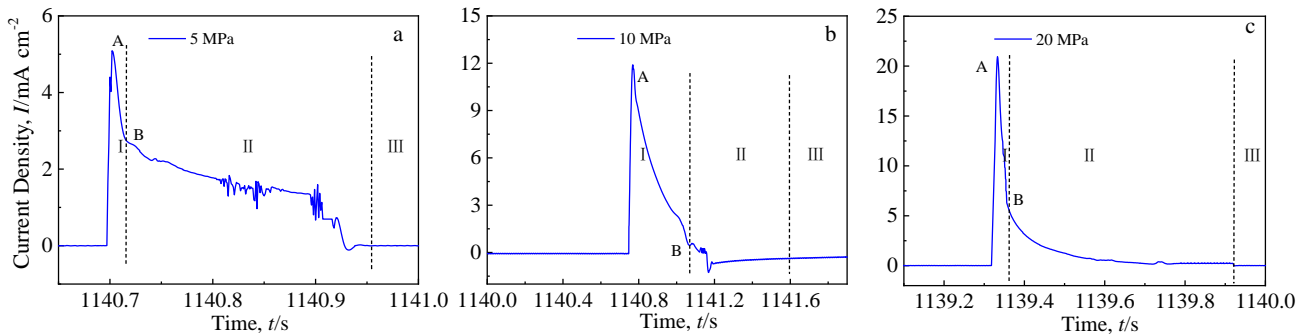


图 5 不同压应力下 Ti-35421 合金划痕电流-时间曲线

Fig.5 Current-time curves by scratch of Ti-35421 alloy under different compressive stress: (a) 5 MPa, (b) 10 MPa, and (c) 20 MPa

流衰减了 96.34%；当压应力增至 20 MPa 时，划痕电流密度增加量为 20.94 mA cm<sup>-2</sup>，是 5 MPa 压力下电流增加量的 4.1 倍，在再钝化第 I 阶段电量变化为 0.32 mC。与图 4 中无压应力状态下划痕时的电量变化相比，增加静水压后进行划痕测试时电量变化明显增大，说明了静水压力增大加快了离子在界面间的扩散迁移，促进金属溶解，电荷流动量增大，电流衰减减弱，再钝化能力削弱。外加压应力增加会导致划痕时电流增加，且电流与压应力呈现线性依存关系。划伤结束之后曲线呈现出的趋势与经典的再钝化电流-时间关系曲线一致<sup>[32]</sup>，可以将再钝化过程分为 3 个阶段。I 为暂态阶段，对应于各曲线中 A 点至 B 点之间区域段。

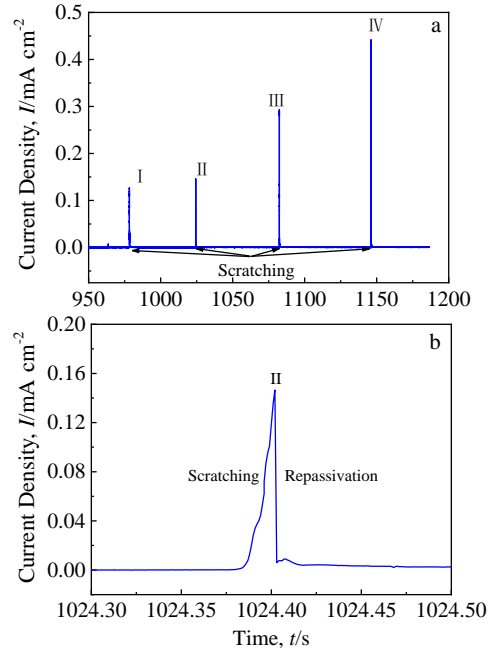


图 4 无压应力作用下 Ti-35421 合金划痕电流-时间曲线  
Fig.4 Current-time curves during scratching Ti-35421 alloys without applied compressive stresses: (a) multiple scratches; (b) single scratch

此时溶液与新鲜金属界面处形成双电层，部分金属离子快速溶解与溶液中溶解氧反应吸附在金属表面形成非常薄的氧化膜<sup>[33-34]</sup>，因此在这一阶段内伴随钝化膜的生长和自修复，溶解电流在几十毫秒内从峰值迅速下降到准基态电流。暂态阶段电流变化迅速且钝化生长符合线性高场模型<sup>[35]</sup>。在暂态阶段时表面形成厚度较小的氧化膜，当进入暂态-稳态转变阶段（II 阶段）金属离子（主要为 Ti<sup>4+</sup>）、O<sup>2-</sup>离子在界面膜上转移，使钝化膜厚度增加，在 I-t 曲线上表现为电流下降速度逐渐放缓。当进入稳态阶段（III 阶段）电流基本与初始电流持平，钝化膜溶解与再生长持续发生，并同时存在竞争关系，处于动态平衡<sup>[32]</sup>。本次划痕实验符合

扩散控制下的电势阶跃的平板电极模型，电流变化符合康泰尔方程 (Cottrell equation)，表面附近溶解残氧的贫化效应会造成电流与  $t^{1/2}$  的倒数关系<sup>[36]</sup>。在本实验中对溶液通 N<sub>2</sub> 脱气 1 h，大大降低了溶液中残存活性物质 (O<sub>2</sub>) 含量，因此再钝化时电流随时间变化曲线的趋势符合经典的倒数关系，且随着静水压力的增大，该趋势越明显。

图 6a 为外加压应力为 20 MPa 时 Ti-35421 合金样品划痕形貌，观察到划痕整体宽度较为均匀约为 50 μm，划痕两侧发生挤压变形的区域较小，变形区宽度约为 10 μm，且在划痕下方位置存在细微的滑移

带。对图 6a 划痕进行局部放大得到图 6b，划痕底部形貌相对于划痕区较为粗糙，与划伤方向成约 30° 夹角发生条状撕裂，并在划痕内部区域观察到沿划痕方向存在约为 11 μm 长的微裂纹，其产生原因可能是由于 20 MPa 的压应力加速了划伤区域阳极溶解，且增加了 Cl<sup>-</sup> 在划痕处的吸附点，导致钝化膜修复速度减慢，是应力与腐蚀共同作用的结果<sup>[12-13]</sup>。图 6c 为图 6b 中下方划痕侧边条状撕裂区域放大图，观察到塑性堆积区呈现出大致与划痕一致的较为规则的鱼骨状撕裂。对施加压力时的划痕截面进行 EBSD 观察分析，如图 7a 所示，红色为 α 相，占比为 26.7%，蓝色为 β

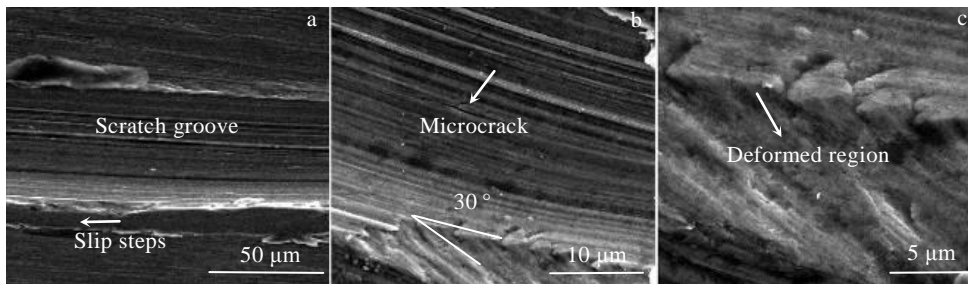


图 6 20 MPa 压应力下 Ti-35421 合金划痕 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of the scratch of Ti-35421 alloy under compressive stress of 20 MPa: (a) scratch groove; (b) microcrack zone; (c) plastic deformation zone

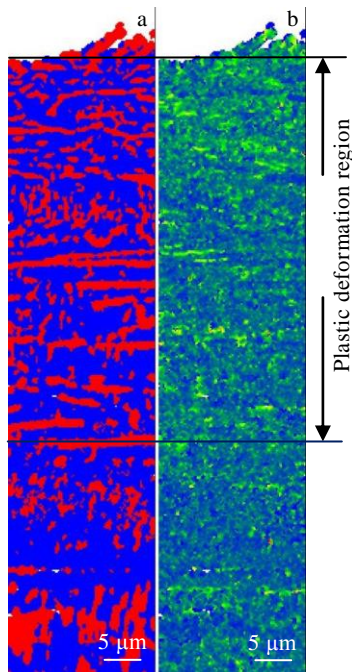


图 7 外加应力 20 MPa 下 Ti-35421 合金划痕侧面的相分布和 KAM 图

Fig.7 Phase distribution (a) and KAM diagram (b) in the corresponding zone right under the scratch grooves of Ti-35421 alloy under compressive stress of 20 MPa

相。可以明显观察到 α 相呈现 2 种状态，上半部分为细条状，下半部分是块状，造成产生细条状 α 相的原因应该是在该区域内 α 相受挤压发生区域塑性变形。图 7b 为图 7a 对应区域的核心平均取向差 (KAM)<sup>[37]</sup>，主要反应了合金发生塑性变形时的应力集中情况。可以观察到图 7b 中靠上方位置，即划痕正下方区域绿色部分很集中，表明在该区域的核心平均取向差很高，进一步说明划伤过程会对合金留有残余应力，这也侧面证明了图 6b 中微裂纹的产生与应力有关。测量后发现残余应变区宽度约为 40 μm，且随着与划痕底部距离的增加，KAM 值逐渐下降，说明划伤后底部的应变硬化程度呈梯度分布。划痕过程中仅在有限区域内产生塑性变形，且变形程度随着深度逐渐减弱，由塑性变形引起的应力集中逐渐减弱。在 3.5% NaCl 溶液中在应力和腐蚀介质的双重作用下，表层钝化膜自修复能力变弱，这一结果也说明了压应力减弱了钝化膜的修复能力。在 Ti-35421 合金在 3.5% NaCl 中的慢应变速率拉伸试验中也同样发现，拉伸应力与溶液腐蚀共同作用导致钝化膜的滑移破裂，加速了材料的失效。因此，无氧溶液环境不利于氧化膜的再钝化，并且静水压力越大、划痕产生的塑性变形越大，会导致钝化膜自修复的时间越长。

### 3 结 论

1) Ti-35421 合金在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位为  $-0.37\text{ V}$ , 自腐蚀电流密度为  $6.27 \times 10^{-7}\text{ A cm}^{-2}$ , 钝化区间为  $-0.27 \sim 0.01\text{ V}$ 。

2) Ti-35421 合金表面钝化膜主要由  $\text{TiO}_2$  以及少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  构成, 但未发现 Fe 的氧化物。

3) 在施加不同压应力条件下进行划痕测试时, 电流与压应力呈现线性依存关系, 再钝化过程中的暂态阶段钝化膜生长符合线性高场模型。

4) 与无压应力状态测试对比, 压应力增大使原子之间的结合力降低, 金属溶解速度增加, 划伤后电流回复时间变长, 再钝化速度减缓, 自修复能力减弱。

5) 外加压应力为  $20\text{ MPa}$  时, 划痕底部出现由残余应力与环境腐蚀共同作用产生的微裂纹, 导致钝化膜破损加剧和自修复能力减弱。划痕下方合金中  $\alpha$  相由于压应力作用变为细条状并出现宽度约为  $40\text{ }\mu\text{m}$  应力集中区。

#### 参考文献 References

- [1] Chuvil' Deev V N, Kopylov V I, Nokhrin A *et al.* *Technical Physics Letters*[J], 2017, 43: 466
- [2] Keist J S, Palmer T A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 693: 214
- [3] Chausov M, Maruschak P, Pylypenko A *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2017, 97(6): 389
- [4] Marino C E B, Oliveira E M, Rocha-Filho R C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2001, 43(8): 1465
- [5] Lu Yunfei(卢云飞), Duan Guoqing(段国庆), Guo Qian(郭倩) *et al.* *Corrosion and Protection(腐蚀与防护)*[J], 2022, 43(8): 14
- [6] Tanaka Y, Nakai M, Akahori T *et al.* *Corrosion Science*[J], 2008, 50(8): 2111
- [7] Fernández-Domene R M, Blasco-Tamarit E, García-García D M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2011, 58(30): 264
- [8] Hanawa T, Asami K, Asaoka K. *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 1998, 40(4): 530
- [9] Cao Chunan(曹楚南). *Principles of Electrochemistry of Corrosion(腐蚀电化学原理第三版)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 216
- [10] Tanaka S, Fukushima Y, Nakamura I *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(8): 3340
- [11] Munirathinam B, Narayanan R, Neelakantan L. *Thin Solid Films*[J], 2016, 598: 260
- [12] Liu R, Cui Y, Liu L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108 402
- [13] Liu R, Cui Y, Zhang B *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 190: 109 705
- [14] Varga M, Leroch S, Rojacz H *et al.* *Wear*[J], 2017, 388(15): 112
- [15] Kwon H S, Cho E A, Yeom K A. *Corrosion*[J], 2000, 56: 32
- [16] Stellwag B. *Corrosion Science*[J], 1998, 40(2-3): 337
- [17] Qin Z, Pang X L, Qiao L J. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2014, 9: 4352
- [18] Dimah M K, Albeza F D, Borrás V A *et al.* *Wear*[J], 2012, 294-295: 409
- [19] Jun C, Zhang Q. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(4): 1011
- [20] R äzner-scheibe H J. *Proceedings of the Fifth International Symposium on Passivity*[C]. Bombannes: Soci é t é de Chimie Physique, 1983: 731
- [21] Ahn S J, Kim D Y, Kwon H S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2006, 153(9): 370
- [22] Kolman D G, Scully J R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(6): 1847
- [23] Burstein G T, Whillock G O H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1989, 136(5): 1313
- [24] Whillock G O H, Burstein G T. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1989, 136(5): 1320
- [25] Dan Zhenhua(淡振华), Qu Jiahui(渠佳慧), Zeng Dongmei(曾冬梅) *et al.* *Chinese Patent(中国专利)*, CN109459473A [P], 2019
- [26] Wang L, Yu H Y, Wang K *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(28): 18 608
- [27] Milošev I, Kosec T, Strehblow H H. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(9): 3547
- [28] Zhou Y L, Luo D M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(21): 6267
- [29] Zemek J, Jiricek P. *Vacuum*[J], 2003, 71(1-2): 329
- [30] Zakerin N, Morshed-Behbahani K. *Materials Today Communications*[J], 2021, 27: 102 327
- [31] Hu Jianpeng(胡建朋), Liu Zhiyong(刘智勇), Hu Shanshan(胡山山) *et al.* *Surface Technology(表面技术)*[J], 2015, 44(3): 9
- [32] Xu Haisong(徐海嵩). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016
- [33] Luz A R, Lepienski C M, Henke S L *et al.* *Materials Research Express*[J], 2017, 4(7): 76 408
- [34] Kolman D G, Scully J R. *Journal of the Electrochemical*

- Society*[J], 1996, 143(6): 1847
- [35] Xu H, Sun D, Yu H. *Corrosion Engineering, Science and Technology*[J], 2015, 50(6): 471
- [36] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000: 156
- [37] Dong L J, Peng Q J, Han E H *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(8): 1281

## Effects of Compressive Stresses on the Breakdown and Self-Healing of the Surface Passivation Films on Ti-35421 Alloy by In-situ Electrochemical Monitoring

Li Jiawei, Qu Jiahui, Dan Zhenhua, Chang Hui, Zhou Lian

(College of Materials Science and Engineering & Tech Institute for Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The effects of compressive stresses on the breakdown and self-healing of the surface passivation films on Ti-35421 (Ti-3Al-5Mo-4Cr-2Zr-1Fe) alloy after damaging by the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic needles have been investigated on a self-made scratching tester by using the in-situ electrochemical monitoring. The passivation potential of Ti-35421 alloy in 3.5% NaCl solution is determined to be -0.27~0.01 V. Without the compressive stress, the potential recovers to the initial level shortly. When the scratching experiments carry out under the passivation polarization of -0.13 V, the increase of compressive stress leads to the decrease of the atomic binding forces, the increase of metallic dissolution rates, and the slow down of repassivation rates. In-situ electrochemical data shows that the currents rise and the self-healing duration time becomes longer. The growth and sel-healing of the passive films in the transient stage basically conform to the linear high-field model. The scratched morphology shows that the scratching generates the higher residual stresses at the bottom of the grooves. It is found that microcracks appear in the scratch grooves under the compressive stresses basing on the scratch morphology, indicating that the damages of the scratches under high compressive stresses are partially unrecoverable, which results from the synergetic effects of the residual stresses and environmental corrosion.

**Key words:** Ti-35421 alloy; potentiostatic polarization; scratch test; self-healing of passive films; in-situ electrochemical monitoring

---

Corresponding author: Dan Zhenhua, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering & Tech Institute for Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, P. R. China, Tel: 0086-25-83587270, Email: zhenhuan@njtech.edu.cn