

# 送粉式激光增材制造 TC4 钛合金熔覆层组织及电化学腐蚀行为的研究

冯晓甜, 顾宏, 周圣丰, 雷剑波\*

天津工业大学激光技术研究所, 天津 300387

**摘要** 采用激光增材制造(LDM)技术在 TC4 钛合金基体表面制备了 TC4 钛合金熔覆层,研究了不同扫描速率下制备的熔覆层的组织、显微硬度以及其在  $H_2SO_4$  溶液中的抗电化学腐蚀性能。结果表明:熔覆层的主要物相为  $\alpha$ -Ti,且在  $\beta$  晶界附近生成了细针状  $\alpha'$  马氏体,组织呈正交状网篮结构;随着扫描速率增大,熔覆层的平均显微硬度先增大后减小,腐蚀电流密度先降低后升高,电荷转移电阻先增大后减小,即其耐蚀性先增强后减弱;当扫描速率为 10 mm/s 时,熔覆层具有最大的平均显微硬度(390 HV)、最小的腐蚀电流密度( $1.2337 \mu A \cdot cm^{-2}$ )、最大的电荷转移电阻( $11500 \Omega \cdot cm^{-2}$ ),此时的熔覆层具有较好的抗电化学腐蚀性能。

**关键词** 激光技术; 激光增材制造技术; TC4 钛合金; 电化学腐蚀; 硫酸

中图分类号 TG179

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0302003

## Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of TC4 Titanium Alloy Cladding Layer Prepared with Powder Feeding Laser Additive Manufacturing

Feng Xiaotian, Gu Hong, Zhou Shengfeng, Lei Jianbo\*

Laser Technology Institute, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

**Abstract** TC4 alloy cladding layer is prepared on TC4 titanium alloy substrate with laser additive manufacturing (LDM) technology, and the microstructure, microhardness and electrochemical corrosion resistance of the cladding layers in sulfuric acid solution are studied. The results show that the main phase of the cladding layers is  $\alpha$ -Ti, and the fine acicular  $\alpha'$  martensite is formed near the  $\beta$  grain boundary, showing orthogonal basket-weave microstructure. With the increase of the scanning speed, the average microhardness of the cladding layers increases first and then decreases, the corrosion current density decreases first and then increases, and the charge transfer resistance increases first and then decreases, that is, its corrosion resistance also strengthens first and then weakens. In contrast, when the scanning speed is 10 mm/s, the cladding layer has the highest average microhardness (390 HV), minimum corrosion current density ( $1.2337 \mu A \cdot cm^{-2}$ ), and maximum charge transfer resistance ( $11500 \Omega \cdot cm^{-2}$ ), and at this time, the cladding layer has better resistance to electrochemical corrosion.

**Key words** laser technique; laser additive manufacturing technology; TC4 titanium alloy; electrochemical corrosion; sulfuric acid

**OCIS codes** 140.3390; 140.3590; 160.3380

## 1 引 言

TC4 钛合金是一种具有高比强度、高比韧性等优异综合力学性能金属材料,具有优良的耐蚀性和耐高温性,广泛应用于航空航天、电子化工及汽车

制造等工业领域<sup>[1]</sup>。但由于钛合金的硬度低、耐磨性差,且易在强酸、强碱等环境下发生严重腐蚀<sup>[2]</sup>,从而在一定程度上限制了它的发展及应用。为提高钛合金的性能,扩展其在各领域的应用与发展,国内外学者研究了钛合金的制备方法,如铸造、锻造、焊

收稿日期: 2018-10-09; 修回日期: 2018-11-03; 录用日期: 2018-11-23

基金项目: 国家自然科学基金(61475117,51471084)、国家重点研发计划(2016YFB1100501,2017YFB1103604)、天津市青年拔尖人才项目(TJ TZJH-QNB JRC-2-15)

\* E-mail: ljbtj@163.com

接、激光熔覆、激光增材制造<sup>[3-4]</sup>等。其中,激光增材制造(LDM)技术<sup>[5-7]</sup>是一种将增材制造思想与激光熔覆原理相结合的技术,采用高功率激光熔融金属粉末,根据预设轨迹逐层自下而上沉积<sup>[8-9]</sup>,在基体上形成高性能的熔覆层,可以改善材料的力学性能及耐蚀性。激光增材制造技术具有低成本、低耗材、高效率等特点,发展及应用前景十分广阔。Wang等<sup>[10]</sup>研究了激光增材制造钛合金零件晶粒形貌的演化行为,认为工艺参数对非均质成核的等轴晶及外延生长的柱状晶均有很大影响。Zhu等<sup>[11]</sup>发现激光增材制造钛合金相比传统铸造钛合金表现出了高强度和低延展性。刘金等<sup>[12]</sup>发现激光增材制造沉积态 Ti60A 钛合金比锻态钛合金表面的氧化膜更致密,高温抗氧化性更高。所查资料显示,多数研究<sup>[13-16]</sup>是针对激光增材制造钛合金显微组织及力学性能开展的,而对其抗电学腐蚀性能方面的研究

则鲜有报道。

本课题组采用激光增材制造技术在 TC4 钛合金基体上制备了 TC4 钛合金熔覆层,通过 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)观察、能谱(EDS)分析、显微硬度测试、电化学腐蚀实验研究了熔覆层的显微组织及电化学腐蚀行为,并与基体试样进行对比,期望能为扩展 LDM TC4 钛合金熔覆层在相关领域中的发展及应用提供参考。

## 2 实 验

### 2.1 实验材料与设备

以尺寸为 60 mm×60 mm×20 mm 的 TC4 钛合金(Ti-6Al-4V)板作为基体,以 TC4 钛合金粉末作为熔覆材料进行实验。TC4 钛合金粉末的成分列于表 1 中。实验前,先去除基体表面的杂质,并对其表面进行粗化、整平及防氧化处理等。

表 1 TC4 钛合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy powders

Elements	Ti	Al	V	Fe	C	N	H	O
Mass fraction /%	Bal.	6.15	4.05	0.28	0.08	0.04	0.01	0.18

试验采用南京中科焜宸公司 LDM-8060 送粉式金属 3D 打印设备,其配有德国 Laserline 公司的 Laserline-4000 型高功率半导体激光器。在钛合金板上采用激光增材制造技术制备多道单层 TC4 钛合金熔覆层,图 1 所示为激光增材制造示意图。工艺参数如下:扫描速率为 4,10,16 mm/s,激光功率为 2 kW,搭接率为 50%,同轴送粉熔覆,采用氩气保护。用线切割机在制备完成的零件上截取小试样,测试前先打磨抛光,然后将其放到丙酮、乙醇和蒸馏水中依次进行超声清洗,吹干后备用。

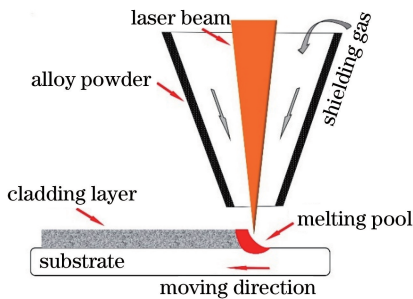


图 1 激光增材制造示意图

Fig. 1 Schematic of laser additive manufacturing

### 2.2 显微结构表征

用 Rigaku D/Max 2550 型(日本理学公司)X 射线衍射仪分析熔覆层的物相结构,扫描角度范围为 10°~80°,然后用 X' Pert HighScore 和 Jade 6 软

件对检测结果进行分析,并标定出其物相成分。采用由氢氟酸、硝酸、蒸馏水按体积比为 1:2:59 配制而成的混合溶液腐蚀试样表面 30 s,然后用德国 ZEISS 公司的 Sigma300 场发射扫描电镜观察熔覆层的微观形貌,并用其自带的能谱仪对元素分布及含量进行分析,其中扫描电镜的加速电压为 5 kV。

### 2.3 性能测试

采用上海比目仪器有限公司 HXDG1000T 型数字显微硬度计测试熔覆层的显微硬度,加载载荷为 1.96 N,保载时间为 10 s,从接近熔覆层表面向下每隔 50 μm 测试一个点,测试点均在同一直线上,显微硬度取三次测试的平均值。采用武汉科思特仪器股份有限公司的 CS350 型电化学工作站测试熔覆层的抗电学腐蚀性能。电解液选择浓度为 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,采用三电极测量系统,辅助电极为铂电极,参考电极(RE)为饱和甘汞电极,工作电极(WE)为制备的熔覆层试样,工作电极的表面积为 1 cm<sup>2</sup>。电化学阻抗测试频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,测试前先将熔覆层试样在电解液中浸泡 1 h,所有测试均在稳定的开路电位下测试完成;然后测试其电化学阻抗谱和动电位极化曲线,以 20 V/min 的扫描速率从腐蚀电位-1.2 V 扫描至 1.2 V。用 CS Studio 5 软件计算自腐蚀电位和腐蚀电流密度,分析电化学交流阻抗谱,并建立对应的等

效电路。每个试样均至少测试三次,并取平均值,以尽量避免测试过程中的误差。

## 3 实验结果分析

### 3.1 显微组织

图 2 为不同扫描速率下制备的熔覆层表面的 XRD 衍射图谱,可见:其主要物相为  $\alpha$ -Ti,呈密排六方晶格结构<sup>[17]</sup>,如图 2 中镶嵌图所示;扫描速率的变化对物相组成没有明显影响,但 X 衍射峰有轻微右移现象;随着扫描速率增大,峰值略有增强,熔覆层组织的晶格常数变小,晶面间距缩小<sup>[18]</sup>,这是因为溶剂原子(Ti)的原子半径略大于溶质原子(Al 和 V),当溶质原子和溶剂晶格互溶后,容易引起点阵收缩,从而使得晶格常数减小。

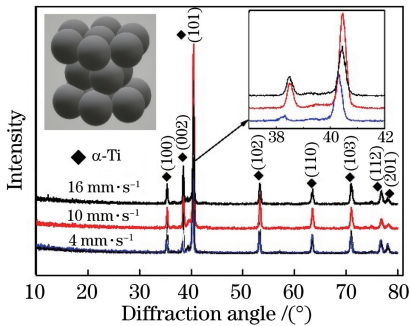


图 2 不同扫描速率下制备的熔覆层的 XRD 衍射图谱  
Fig. 2 XRD diffraction spectra of cladding layers prepared at different scanning speeds

激光增材制造技术的冷却速率极高,所形成的熔覆层的组织、性能与基体截然不同,图 3(a)~(c)为基体/熔覆层结合区的微观形貌,可见:热影响区(HAZ)与基体组织显然不同,基体钛合金是  $\alpha + \beta$  型合金,如图 3(h)所示,呈斜交叉编织状组织,即钛合金典型的网篮组织,晶粒尺寸为  $1.0 \sim 1.2 \mu\text{m}$ ;与基体相比,熔覆层的晶粒变细,为  $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。由于熔池在达到过冷度时先形成  $\beta$  柱状晶, $\alpha$  相在晶界处形核长大,但由于激光能量密度高,冷却速率快,熔池内固液界面两侧的合金元素来不及扩散就已凝固<sup>[19]</sup>,从而形成了  $\alpha$ -Ti 固溶体,并有细针状  $\alpha'$  马氏体生成。 $\alpha'$  马氏体在原始  $\beta$  柱状晶内形核长大,会先形成相互平行的一次  $\alpha'$  马氏体,如图 3(d)中的黄色箭头所示,并沿着平行方向不断长大,直至遇到晶界后停止生长,如图 3(d)所示。可见,晶界两侧组织的生长方向截然不同。接着会生成与一次  $\alpha'$  马氏体生长方向垂直的二次较细的针状  $\alpha'$  马氏体,如图 3(d)中的粉色箭头所示。二次针状  $\alpha'$  马氏

体的生长方式类似于一次  $\alpha'$  马氏体。由于不同晶界及晶粒的各向异性导致细针状  $\alpha'$  马氏体在不同柱状晶中的生长方向不一致,于是形成了正交状网篮组织。

另外,如图 3(e)~(g)所示,随着扫描速率增大,熔覆层中部组织也有所不同。在激光功率一定的条件下,当扫描速率为  $4 \text{ mm/s}$  时,熔覆层内的针状  $\alpha'$  马氏体略粗大,还未来得及长大,且形成的网篮组织大小不一;当扫描速率为  $10 \text{ mm/s}$  时,组织呈现出很均匀的正交网篮组织,且针状  $\alpha'$  马氏体较细;当扫描速率增大到  $16 \text{ mm/s}$  时,针状  $\alpha'$  马氏体又略粗大,且未长大完毕。根据 EDS 检测结果可知,图 3(e)~(g)中 A、B、C 三点的 Al 元素的质量分数分别为  $2.64\%$ 、 $7.05\%$ 、 $6.14\%$ 。在钛合金中,使  $\alpha$  相稳定的合金元素为 Al,使  $\beta$  相稳定的合金元素为 V<sup>[20]</sup>。当扫描速率过低时,熔池的存在时间过长,TC4 钛合金粉末过烧,会损失少量合金元素 Al,从而使得熔覆层内的合金元素 V 的相对含量升高,致使  $\beta$  相转化为针状  $\alpha'$  马氏体相的量减少,从而无法充分生长;而扫描速率过高时,激光辐射在单位面积粉末上的驻留时间变短,使粉末获得的激光能量少,从而导致熔覆层表面的 TC4 钛合金粉末不能完全熔化<sup>[21]</sup>,在熔覆层表面有未完全熔化的粉末颗粒,如图 3(g)中橙色框内所示,这会对组织的生长有一定影响。综上可知,熔覆层形成了正交状网篮组织,在扫描速率为  $10 \text{ mm/s}$  时,组织较均匀、致密,晶粒尺寸约为基体晶粒的  $5/12$ 。

对熔覆层中的  $\beta$  晶界进行 EDS 能谱分析,测定熔池凝固组织晶粒内部及晶界上 Al、V 合金元素的分布及含量,选取图 3(d)中  $\beta$  晶界附近的 D、E、F 三点,测得的结果如图 4 所示。结果表明:Al、V 元素在  $\beta$  晶界及附近的含量变化不是很大,没有出现明显的富集或贫化现象<sup>[22]</sup>,即未发生偏析。

### 3.2 显微硬度

图 5(a)为在不同扫描速率下制备的熔覆层的显微硬度分布图,可以看出:熔覆层的显微硬度均高于基体;在热影响区附近,显微硬度较低。这是因为熔覆层组织的温度梯度  $G_T$  大,凝固速率  $R$  低,使得  $G_T/R$  增大,过冷度降低,晶粒尺寸增大,如图 3(a)~(c)所示,故热影响区内显微硬度逐渐减小。随着扫描速率增大,熔覆层的平均显微硬度先增大后减小,如图 5(b)所示,当扫描速率为  $10 \text{ mm/s}$  时,平均显微硬度最大,约为  $390 \text{ HV}$ ,比基体提高了约  $14.71\%$ 。这是由于熔覆层内形成了

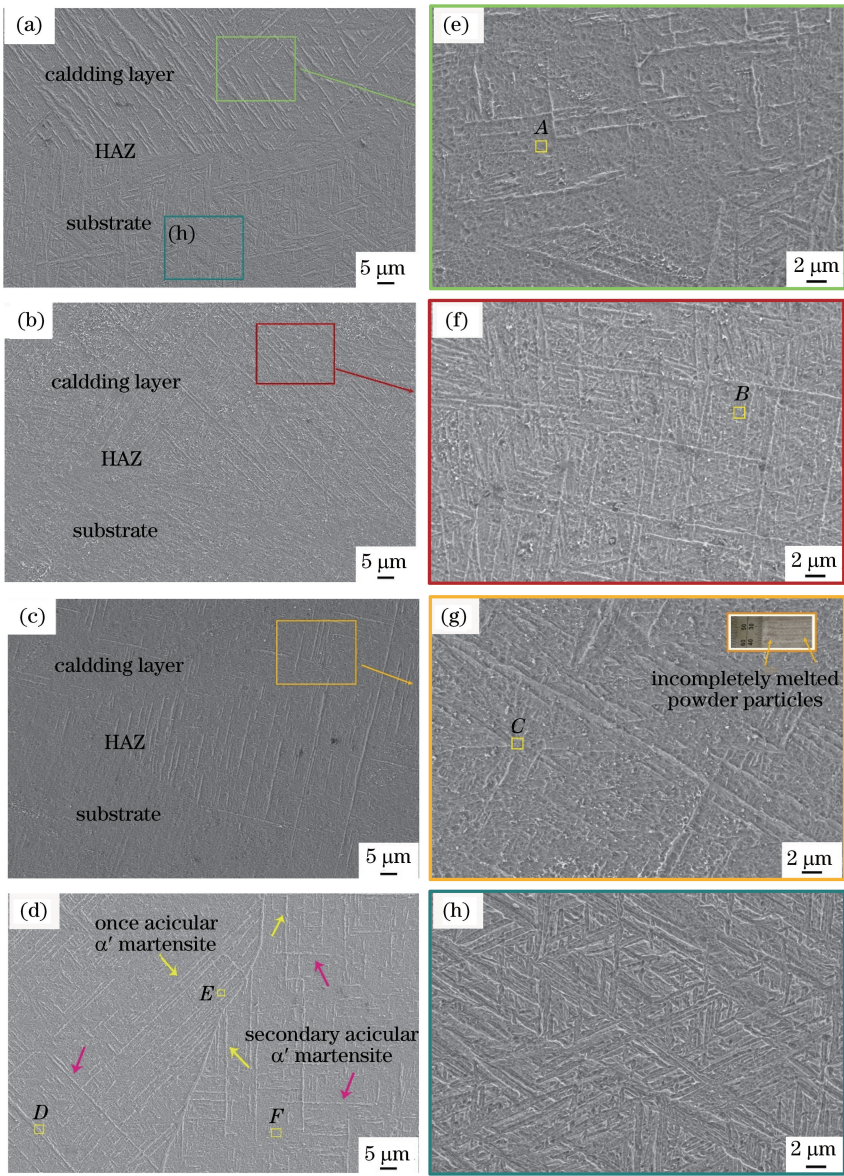


图 3 不同扫描速率下制备的试样的横截面形貌。(a) 4 mm/s, 基体/熔覆层结合区; (b) 10 mm/s, 基体/熔覆层结合区; (c) 16 mm/s, 基体/熔覆层结合区; (d)  $\beta$  晶界; (e) 4 mm/s, 熔覆层中部; (f) 10 mm/s, 熔覆层中部; (g) 16 mm/s, 熔覆层中部; (h) 基体

Fig. 3 Cross-section of samples prepared at different scanning speeds. (a) 4 mm/s, bonding zone of the substrate and cladding layer; (b) 10 mm/s, bonding zone of the substrate and cladding layer; (c) 16 mm/s, bonding zone of the substrate and cladding layer; (d)  $\beta$ -grain boundary; (e) 4 mm/s, middle of cladding layer; (f) 10 mm/s, middle of cladding layer; (g) 16 mm/s, cladding layer; (h) substrate

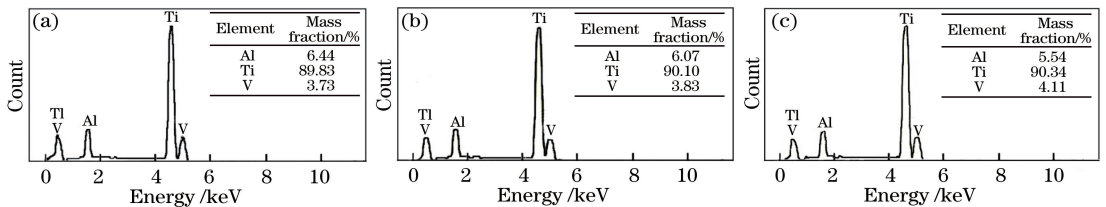


图 4 元素含量的 EDS 分析结果。(a) 点 D; (b) 点 E; (c) 点 F

Fig. 4 EDS analysis of element content. (a) Point D; (b) point E; (c) point F

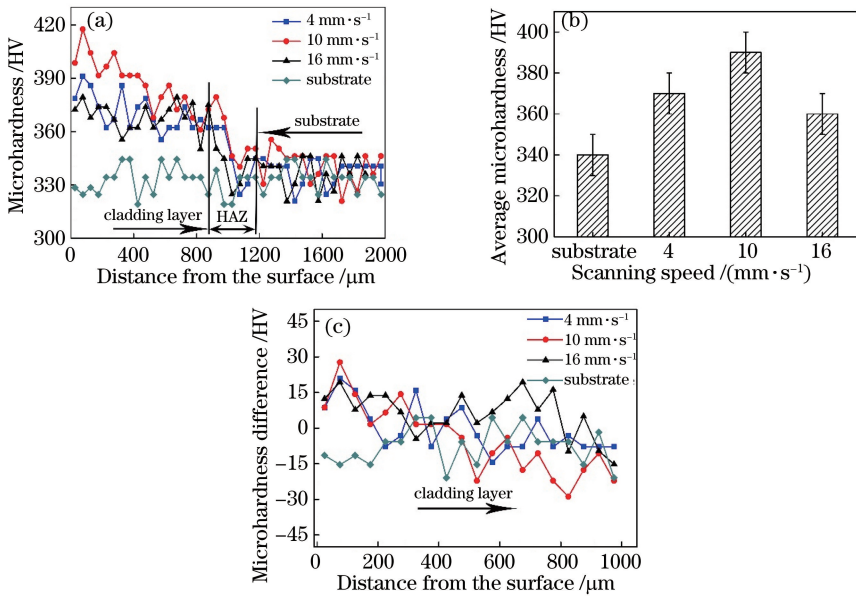


图 5 不同扫描速率下制备的熔覆层的显微硬度测试结果。(a)显微硬度分布;(b)平均显微硬度;(c)偏差值  
Fig. 5 Tested microhardness of cladding layer prepared at different scanning speeds. (a) Microhardness distribution;  
(b) average microhardness; (c) microhardness difference

$\alpha$ -Ti 固溶体及细针状  $\alpha'$  马氏体,具有一定的固溶强化作用<sup>[22]</sup>,加之受马氏体组织切变特性<sup>[23]</sup>的影响,组织内位错的滑移阻力增大。随着扫描速率增大,激光能量密度降低,此时  $G_T$  减小,  $R$  增大,使得  $G_T/R$  减小,过冷度增大,致使晶粒内  $\alpha'$  马氏体组织的位错密度增加,于是显微硬度先增大;当扫描速率过大时,粉末的熔化量有限,会导致结合强度不佳,晶粒粗大,故显微硬度又有所降低。另外,图 5(c) 给出了熔覆层显微硬度检测结果的偏差,偏差可用来评估测量值的精确度,可见,在熔覆层内所测显微硬度的偏差均在  $\pm 30$  HV 以内。

结合之前的分析可知,基体的晶粒尺寸为  $1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ ,熔覆层内的晶粒尺寸为  $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。根据 Hall-Petch 公式可知<sup>[24]</sup>,屈服极限  $\delta$  与晶粒度  $d$  的关系为

$$\delta = \delta^* + kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

式中:  $\delta^*$  和  $k$  为常数。这表明熔覆层组织的晶粒度越小,屈服强度就越大,显微硬度就越高。可见,熔覆层显微硬度的提高是固溶强化、马氏体组织切变和晶粒细化综合作用的结果。

### 3.3 电化学腐蚀行为

#### 3.3.1 动电位极化曲线

图 6 给出了不同扫描速率下熔覆层与基材在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的动电位极化曲线,由其计算得到的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $i_{\text{corr}}$ )、钝化电位 ( $E_{\text{pp}}$ )、腐蚀速率 ( $v_{\text{corr}}$ ) 及极化电阻

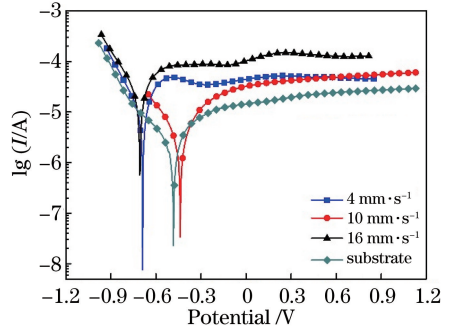


图 6 不同扫描速率下制备的熔覆层的动电位极化曲线  
Fig. 6 Polarization curves of dynamic potential of cladding layers prepared at different scanning speeds

( $R_p$ ) 列于表 2 中。图 6 中的  $I$  表示自腐蚀电流。腐蚀电流密度和自腐蚀电位通常被作为评价材料耐蚀性的重要参数<sup>[25]</sup>,其中:腐蚀电流密度决定了材料的腐蚀速率,腐蚀电流密度越低,腐蚀速率就越慢;自腐蚀电位反映了材料的腐蚀趋势,其值越大,材料越不易被腐蚀。由表 2 可知:随着扫描速率增大,腐蚀电流密度先减小后增大,自腐蚀电位先增大后减小;当扫描速率为  $10 \text{ mm/s}$  时,熔覆层具有最低的腐蚀电流密度 ( $1.2337 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 和最高的自腐蚀电位 ( $-0.4371 \text{ V}$ ),其腐蚀速率仅为  $0.014511 \text{ mm/a}$ ,分别约为基体的  $1.97$  倍 ( $0.6265 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )、 $91\%$  ( $-0.4822 \text{ V}$ ) 和  $1.97$  倍 ( $0.007369 \text{ mm/a}$ )。可见,扫描速率为  $10 \text{ mm/s}$  时制备的熔覆层的腐蚀倾向较小,不易被腐蚀,具有更加优异的耐蚀性。这是由于熔覆层的显微组织更加

表 2 极化曲线的标准腐蚀参数

Table 2 Standard corrosion parameters of polarization curve

Sample	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$E_{pp}/V$	$v_{corr}/(mm \cdot a^{-1})$	$R_p/\Omega$
Cladding layer (4 mm·s <sup>-1</sup> )	-0.6884	4.6202	0.8884	0.054344	25144
Cladding layer (10 mm·s <sup>-1</sup> )	-0.4371	1.2337	1.1871	0.014511	98966
Cladding layer (16 mm·s <sup>-1</sup> )	-0.7065	9.4097	0.8565	0.110680	12975
Substrate	-0.4822	0.6265	1.3322	0.007369	145800

均匀,晶粒尺寸更加细小,其表面形成了更加稳定的氧化膜,阻碍了解液的腐蚀,从而使得耐蚀性增强。可见,在激光增材制造过程中,选取适当的激光工艺参数是极其重要的,扫描速率过大或过小都会影响熔覆层的结构及性能。

另外,极化电阻是腐蚀电化学中重要的动力学参数之一。随着扫描速率增大,熔覆层的极化电阻呈先增大后减小的趋势,表明其耐蚀性先增强后减弱;与 4 mm/s 和 16 mm/s 相比,扫描速率为 10 mm/s 时制备的熔覆层具有最大的极化电阻 (98966 Ω),约为基体 (145800 Ω) 的 68%,具有优异的耐蚀性,但略低于基体的耐蚀性。在阳极区域,随着腐蚀电压缓慢增大,自腐蚀电流均明显增大,熔覆层表面处于活性溶解状态,且都具有明显的钝化行为。从表 2 可知,对于在 10 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层,其钝化电压为 1.1871 V,相比其余两组扫描速率下制备的熔覆层具有更大的钝化区间,耐蚀性能较好,其钝化电压略低于基体的钝化电压 (1.3322 V)。这可能是由于基体所形成的钝化膜更加稳定,腐蚀倾向虽大,但其腐蚀速率小,因而比熔覆层的耐蚀性能优异。

### 3.3.2 交流阻抗谱

为了进一步论证熔覆层与基体的电化学腐蚀行为特征,图 7 给出了不同扫描速率下制备的熔覆层以及基体在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的交流阻抗谱。Nyquist 曲线如图 7(a)所示,由阻抗实部 Z' 和虚部 Z'' 构成<sup>[26]</sup>。通常用容抗弧半径的大小来表征耐蚀性<sup>[27]</sup>,容抗弧半径越大,抗电化学腐蚀性能越好。可见,随着扫描速率增大,熔覆层的容抗弧半径呈先增大后减小的趋势,且均小于基体的容抗弧半径,这表明熔覆层在 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性随着扫描速率的增大呈先增大后减小的趋势,且略逊于基体的耐蚀性,与动电位极化曲线结果一致。另外,在图 7(b)所示的电化学阻抗谱(EIS)-波特图中,阻抗模值 |Z| 也被用来表征材料的耐蚀性<sup>[28]</sup>,|Z| 值越大,耐蚀性越好;相位角的大小则用来表示材料阻碍电解质渗入的能力<sup>[25]</sup>,相位角越大,阻碍能力越强,耐蚀性就越好。比较熔覆层和基体的阻抗模值 |Z| 和相位角可知,其同样呈现出与动态极化曲线、Nyquist 曲线相同的规律,即阻抗模值 |Z| 和相位角均随扫描速率的增加而先增大后减小,在 10 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层的耐蚀性最优,但略低于基体的耐蚀性。

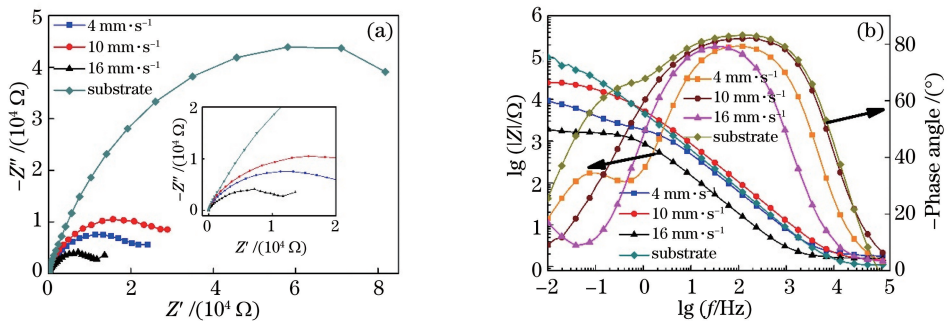


图 7 不同扫描速率下制备的熔覆层的 EIS 结果。(a) Nyquist 曲线;(b)波特图

Fig. 7 EIS results of cladding layers prepared at different scanning speeds. (a) Nyquist curves; (b) bode diagram

熔覆层和基体具有相同的等效电路模型,如图 8 所示,其中: $R_s$ 为溶液电阻; $R_t$ 为熔覆层表面缺陷引起的熔覆层电阻; $R_{ct}$ 为熔覆层与基体之间的电荷转移电阻; $Q_c$ 为常相位角,且  $Q_c$  包含两个参数,即  $Q_c - Y_0$  和弥散指数  $n$  (其中  $Q_c - Y_0 > 0, 0 < n < 1$ );  $C_{dl}$  为电极表面双电层电容的电容值<sup>[28]</sup>。等效电路

的电气参数列于表 3 中。可见,在 10 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层的电荷转移电阻 (11500 Ω·cm<sup>-2</sup>) 分别约为 4 mm/s 和 16 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层转移电阻 (6506, 1332 Ω·cm<sup>-2</sup>) 的 1.77 和 8.63 倍,表明其腐蚀阻力较大,腐蚀速率缓慢,耐蚀性较好。同时,熔覆层的

电荷转移电阻约为基体的 10%，故其耐蚀性比基体略差。此外，弥散指数反映了形成的氧化膜的致密度<sup>[29]</sup>。熔覆层的弥散指数均高于基体，说明与基体相比，熔覆层表面形成了更为致密的氧化膜，这与熔覆层的显微结构及性能密切相关，即熔覆层晶粒细化对提高其耐蚀性起到了一定的作用。此外，每个试样测量的标准误差  $e$  均小于 8%，如表 3 所示。

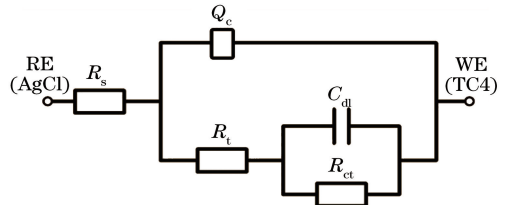


图 8 等效模拟电路图

Fig. 8 Equivalent simulated circuit diagram

表 3 等效模拟电路的电气参数

Table 3 Electrical parameters of equivalent simulated circuit

Sample	$R_s /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$Q_c - Y_0 /$ ( $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n$	$R_t /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_{dl} /$ ( $10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_{ct} /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$e / \%$
Cladding layer ( $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	1.810	4.673	0.907	2585	6.048	6506	<6.191
Cladding layer ( $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	1.425	2.608	0.918	13400	1.169	11500	<3.946
Cladding layer ( $16 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	1.592	15.52	0.908	1637	252.1	1332	<2.324
Substrate	1.258	2.191	0.778	1403	0.125	97390	<3.327

3.3.3 腐蚀机理

金属材料发生点蚀的难易程度一般由点蚀电位  $E_b$  来表征<sup>[30]</sup>，点蚀电位越大，说明材料在介质中的耐点蚀性能越好，根据图 6 可以得到熔覆层的点蚀参数，如表 4 所示。可见：随着扫描速率增大，熔覆层的点蚀电位  $E_b$  先增大后减小，且略低于基体；在 10 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层具有最高的点蚀电位 ( $-0.31881 \text{ V}$ )，分别约为 4 mm/s 和 16 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层的 47% 和 46%。点蚀电位与保护电位  $E_p$  的电位差称为滞后环，滞后环越大，表明若有点蚀发生，其继续腐蚀的倾向就会越大<sup>[31-32]</sup>。由表 4 可知：随着扫描速率增大，熔覆层的电位差先减小后增大，且均略高于基体的电位差；10 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层具有最小的电位差 ( $-1.46251 \text{ V}$ )，这表明若有点蚀发生，其继续腐蚀的倾向较小，具有更好的耐蚀性，这与上述测得的动电位极化曲线及交流阻抗谱结果均一致。

表 4 不同扫描速率下制备的熔覆层的点蚀参数

Table 4 Pitting parameters of cladding layers prepared at different scanning speeds

Sample	$E_b / \text{V}$	$E_p / \text{V}$	$E_b - E_p / \text{V}$
Cladding layer ( $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	-0.68257	0.24067	-0.92324
Cladding layer ( $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	-0.31881	1.14370	-1.46251
Cladding layer ( $16 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	-0.68937	0.27289	-0.97226
Substrate	-0.23934	1.40060	-1.63994

钛合金的腐蚀行为及腐蚀程度受其化学成分、显微组织、晶粒度、晶体缺陷、性能、热处理工艺以及表面状态的影响<sup>[33]</sup>。图 9 所示为熔覆层经电化学

腐蚀后的微观形貌，可见：其表面都有微小的点蚀坑，图 9 中黄色箭头所指。由于试样表面存在微小缺陷，缺陷处的面积小且金属电位低，可作为阳极，当自腐蚀电流高度集中到缺陷处时，腐蚀会迅速发展至缺陷内形成点蚀<sup>[34]</sup>。点蚀坑形成后，当其内部的氧消耗完毕后，便形成氧浓差电池阳极<sup>[35]</sup>，坑内的腐蚀进度加快。另外，点蚀坑附近的表面由于发生阴极还原反应得到电子而受到保护<sup>[36]</sup>，因此腐蚀在坑内会向纵深发展。在 4 mm/s 和 16 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层的点蚀坑较多，而 10 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层的点蚀坑较少，基体的点蚀坑则更少。综合分析可知：熔覆层的组织呈正交状网篮结构，扫描速率为 10 mm/s 时，生成了致密均匀的组织，可在一定程度上抑制腐蚀；与 4 mm/s 和 16 mm/s 相比，10 mm/s 扫描速率下制备的熔覆层的晶粒细小，使得阴极/阳极的面积比变小，腐蚀速率降低；熔覆层表面可生成更加致密的氧化膜，对熔覆层表面起到了一定的保护作用；扫描速率为 10 mm/s 时制备的熔覆层组织内的 Al 元素含量较高， $\alpha$  相更加稳定，使得氧化膜的稳定性得以增强。

综上可知，随着扫描速率增大，熔覆层在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的耐蚀性先增大后减小。在激光增材制造过程中，扫描速率过大或过小都会对熔覆层组织的形成及性能有不利的影响。在本实验条件下，当扫描速率为 10 mm/s 时，制备得到的熔覆层具有较好的耐蚀性。

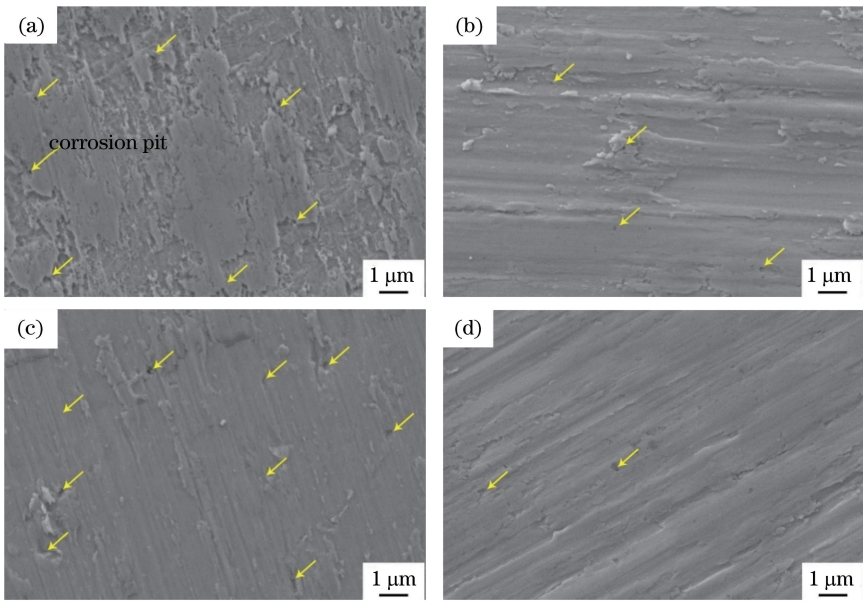


图 9 不同扫描速率下制备的熔覆层在电化学腐蚀后的 SEM 照片。(a) 4 mm/s;(b) 10 mm/s;(c) 16 mm/s;(d) 基体  
 Fig. 9 SEM images of cladding layers prepared at different scanning speeds.  
 (a) 4 mm/s; (b) 10 mm/s; (c) 16 mm/s; (d) substrate

## 4 结 论

研究分析了不同扫描速率下制备的 TC4 熔覆层的显微组织,并采用电化学腐蚀测试方法研究了其在  $H_2SO_4$  溶液中的电化学腐蚀行为,得到如下结论:1) 熔覆层的  $\beta$  晶界附近生成了  $\alpha$ -Ti 固溶体及细针状  $\alpha'$  马氏体,在 10 mm/s 扫描速率下得到的熔覆层的组织更加均匀致密,组织呈正交状网篮;2) 随着扫描速率增大,熔覆层的显微硬度先增大后减小,当扫描速率为 10 mm/s 时,熔覆层的显微硬度最高,约为 390 HV,比基体提高了约 14.71%,这是由于激光熔融金属粉末过程中发生了固溶强化、晶粒细化及马氏体切变;3) 随着扫描速率增大,熔覆层的自腐蚀电位  $E_{corr}$ 、极化电阻  $R_p$ 、电荷转移电阻  $R_{ct}$  及容抗弧均先增大后减小,当扫描速率为 10 mm/s 时,其  $E_{corr}$  (-0.4371 V)、 $R_p$  (98966  $\Omega$ )、 $R_{ct}$  (11500  $\Omega \cdot cm^{-2}$ ) 及容抗弧较大,具有较好抗电化学腐蚀性,但略逊于基体,因为基体表面生成的致密氧化膜的稳定性优于熔覆层表面所生成的;4) 随着扫描速率增大,熔覆层耐点蚀的能力先增强后减弱,当扫描速率为 10 mm/s 时,熔覆层表面的抗点蚀性较强。

尽管通过激光增材制造技术得到了组织和性能较优的熔覆层,但其在  $H_2SO_4$  溶液中的抗电化学腐蚀性能还有待提高。在激光增材制造过程中应选取适当的工艺参数,因为其对所制备的熔覆层的组织、

性能都有很大影响。

## 参 考 文 献

- [1] Yuan G S, Yan L P, Han Y Y. Application progress of titanium alloy [J]. Hot Working Technology, 2017, 46(4): 13-16.  
原国森, 充利鹏, 韩艳艳. 钛合金的应用进展[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 13-16.
- [2] Cao S, Zhu S M, Lim C V S, *et al.* The mechanism of aqueous stress-corrosion cracking of  $\alpha+\beta$  titanium alloys[J]. Corrosion Science, 2017, 125: 29-39.
- [3] Attar H, Ehtemam-Haghighi S, Kent D, *et al.* Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites: a review[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2018, 133: 85-102.
- [4] Wang K. Progress in manufacture of titanium alloy [J]. Materials Review, 2014, 28(S2): 143-146, 158.  
王科. 钛合金制备方法的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(S2): 143-146, 158.
- [5] Wang S, Cheng X, Tian X J, *et al.* Effect of TiC addition on microstructures and properties of MC carbide reinforced Inconel625 composites by laser additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(6): 0602002.  
王舒, 程序, 田象军, 等. TiC 添加量对激光增材制造 MC 碳化物增强 Inconel625 复合材料组织及性能的影响[J]. 中国激光, 2018, 45(6): 0602002.
- [6] Wang Z H, Wang H M, Liu D. Microstructure and mechanical properties of AF1410 ultra-high strength



- steel using laser additive manufacture technique[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(4): 0403001.
- 王志会, 王华明, 刘栋. 激光增材制造 AF1410 超高强度钢组织与力学性能研究[J]. 中国激光, 2016, 43(4): 0403001.
- [7] Li J, Cheng X, Liu D, *et al.* Phase evolution of a heat-treatable aluminum alloy during laser additive manufacturing[J]. Materials Letters, 2018, 214: 56-59.
- [8] Gu D, Meiners W, Wissenbach K, *et al.* Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms [J]. International Materials Reviews, 2012, 57(3): 133-164.
- [9] Gasser A, Backes G, Kelbassa I, *et al.* Laser additive manufacturing [J]. Laser Technik Journal, 2010, 7(2): 58-63.
- [10] Wang T, Zhu Y Y, Zhang S Q, *et al.* Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 505-513.
- [11] Zhu Y Y, Li J, Tian X J, *et al.* Microstructure and mechanical properties of hybrid fabricated Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanium alloy by laser additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 607: 427-434.
- [12] Liu J, Wang W X, Cheng X, *et al.* Oxidation behaviors of Ti60A titanium alloy processed by laser additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(7): 0702007.
- 刘金, 王薇茜, 程序, 等. 激光增材制造 Ti60A 钛合金的氧化行为 [J]. 中国激光, 2018, 45(7): 0702007.
- [13] Wang P, Huang Z H, Qi W J, *et al.* Application and research progress on titanium alloy printed by 3D technology[J]. Material Sciences, 2017, 7(3): 275-282.
- [14] Wang M, Lin X, Huang W. Laser additive manufacture of titanium alloys [J]. Materials Technology, 2016, 31(2): 90-97.
- [15] Fuerst J, Medlin D, Carter M, *et al.* LASER additive manufacturing of titanium-tantalum alloy structured interfaces for modular orthopedic devices [J]. JOM, 2015, 67(4): 775-780.
- [16] Froes F H, Dutta B. The additive manufacturing (AM) of titanium alloys [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1019: 19-25.
- [17] Polmear I, Stjohn D, Nie J F, *et al.* Titanium alloys [M]// Polmear I, Stjohn D, Nie J F, *et al.* Light alloys. Netherlands: Elsevier, 2017: 369-460.
- [18] Yao B, Ma X L, Lin F, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V components fabricated by laser micro cladding deposition[J]. Rare Metals, 2015, 34(7): 445-451.
- [19] Zhang S Y, Lin X, Chen J, *et al.* Influence of processing parameter on the microstructure and forming characterizations of Ti-6Al-4V titanium alloy after laser rapid forming processing[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(10): 1839-1843.
- 张霜银, 林鑫, 陈静, 等. 工艺参数对激光快速成形 TC4 钛合金组织及成形质量的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(10): 1839-1843.
- [20] Zhang Q L. Welding process optimization and research on microstructure and properties FNR laser weld joints of TC4 Titanium alloy [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2014.
- 张启良. TC4 钛合金激光焊接工艺优化及接头组织性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2014.
- [21] Yao H S, Shi Y S, Zhang W X, *et al.* Numerical simulation of the temperature field in selective laser melting[J]. Applied Laser, 2007, 27(6): 456-460.
- 姚化山, 史玉升, 章文献, 等. 金属粉末选区激光熔化成形过程温度场模拟 [J]. 应用激光, 2007, 27(6): 456-460.
- [22] Cui Z Y, Yan Y C. Metallurgy and heat treatment [M]. 2nd ed. Beijing: Mechanical Industry Press, 2009.
- 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理[M]. 2版. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [23] Marchenko E S, Baigonakova G A, Gunther V E, *et al.* Effect of an isothermal action on the functional properties and the shape memory effect parameters of a TiNi (Mo, V) alloy [J]. Russian Metallurgy (Metally), 2017, 2017(4): 267-270.
- [24] Zhu Y Z, Wang S Z, Li B L, *et al.* Grain growth and microstructure evolution based mechanical property predicted by a modified Hall-Petch equation in hot worked Ni76Cr19AlTiCo alloy [J]. Materials & Design, 2014, 55: 456-462.
- [25] Cao C N. Principles of electrochemistry of corrosion [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [26] de Souza K A, Robin A. Electrochemical behavior of titanium-tantalum alloys in sulfuric acid solutions[J]. Materials and Corrosion, 2004, 55(11): 853-860.
- [27] Hu P, Song R, Li X J, *et al.* Influence of concentrations of chloride ions on electrochemical corrosion behavior of titanium-zirconium-

- molybdenum alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 367-372.
- [28] Cao C N, Zhang J Q. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002.  
曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [29] Sato N. Basics of corrosion chemistry[M] // Sato N. Green corrosion chemistry and engineering. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011: 1-32.
- [30] Newman R. Pitting corrosion of metals [J]. The Electrochemical Society Interface, 2010, 19(1): 33-38.
- [31] Wang H J, Wang J, Peng X, *et al.* Corrosion behavior of three titanium alloys in 3.5%NaCl solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(1): 75-80.  
王海杰, 王佳, 彭欣, 等. 钛合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 75-80.
- [32] Pedferri P. Pitting corrosion [M] // Pedferri P. Corrosion science and engineering. Cham: Springer, 2018: 207-230.
- [33] Fleck C, Eifler D. Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behaviour of metal implant materials, especially titanium alloys[J]. International Journal of Fatigue, 2010, 32(6): 929-935.
- [34] Shoesmith D W, Noël J J. Corrosion of titanium and its alloys[M] // Shoesmith D W, Noël J J. Shreir's corrosion. Netherlands: Elsevier, 2010: 2042-2052.
- [35] Pourbaix M, Staehle R W. Lectures on electrochemical corrosion [M]. Boston, MA: Springer US, 1973.
- [36] Schmuckler J S. Oxidation reduction electrochemistry [J]. Journal of Chemical Education, 1981, 58(5): 404.