

增材制造 TC4 钛合金在激光抛光前后的 电化学腐蚀性能

廖聪豪¹, 周静², 沈洪^{1,3*}

¹上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240;

²上海理工大学机械工程学院, 上海 200093;

³机械系统与振动国家重点实验室, 上海 200240

摘要 对表面已进行喷砂处理的增材制造 TC4 钛合金在氩气环境下进行激光抛光实验, 通过极化曲线测试研究了抛光前、后钛合金的耐蚀性, 并结合表面粗糙度、晶粒尺寸、表面残余应力以及显微组织分析了激光抛光对 TC4 钛合金耐蚀性的影响。研究表明: 抛光钛合金的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度均大于未抛光钛合金, 说明抛光钛合金相比于原始钛合金的被腐蚀倾向更小, 但其一旦受到腐蚀, 腐蚀速率会略大于原始钛合金。自腐蚀电位的升高源于钛合金表面粗糙度的降低, 自腐蚀电流密度的增大则是因为表面晶粒的细化以及残余拉应力的存在。

关键词 激光技术; 增材制造; TC4 钛合金; 激光抛光; 电化学腐蚀

中图分类号 TG179

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0102003

Electrochemical Corrosion Behaviors Before and After Laser Polishing of Additive Manufactured TC4 Titanium Alloy

Liao Conghao¹, Zhou Jing², Shen Hong^{1,3*}

¹School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

²School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

³State Key Laboratory of Mechanical System and Vibration, Shanghai 200240, China

Abstract In this study, laser polishing experiment of the additive manufactured TC4 titanium alloy with abrasive blasting is conducted in argon gas. Further, a polarization curve is plotted to verify the corrosion resistances of the surface before and after laser polishing and to analyze the effect of laser polishing on the corrosion resistance of the TC4 titanium alloy based on the surface roughness, grain size, surface residual stress, and microstructures. The results denote that the self-corrosion potential and self-corrosion current density of the polished surface are greater than those of the initial surface, indicating that the polished surface exhibits a lesser corroded tendency when compared with that exhibited by the initial surface. However, if the polished surface corrodes, its corrosion rate is observed to be slightly greater than that of the initial surface. The increase in self-corrosion potential can be attributed to the decrease in the surface roughness of the material. Furthermore, the increase in self-corrosion current density can be attributed to grain refinement and residual tensile stress on the surface.

Key words laser technique; additive manufacturing; TC4 titanium alloy; laser polishing; electrochemical corrosion

OCIS codes 160.3380; 140.3390; 140.3590

1 引言

近几年, 增材制造(AM)技术飞速发展, 其中选择性激光熔化成形(SLM)技术在金属增材制造中

应用得最为广泛, 可实现绝大多数传统工艺无法加工的零件。SLM 成形的钛合金有着能与传统工艺成型相媲美的优异物理性能(屈服强度、拉伸强度和延展性等)。喷砂处理是 3D 打印工件常用的后处

收稿日期: 2019-07-19; 修回日期: 2019-08-22; 录用日期: 2019-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(51605295)

* E-mail: sh_0320@sjtu.edu.cn

理手段之一,主要采用压缩空气将喷料高速喷射到工件表面,通过磨料对工件表面的冲击和切削,工件表面获得一定的清洁度和粗糙度,改善工件表面的力学性能并提高工件的抗疲劳性,增加机械的使用寿命,但由于其表面粗糙度依旧较大,容易过早地产生应力集中而导致零件失效,需经过表面抛光后方可使用^[1]。钛合金的传统抛光方式主要为机械抛光、超声波抛光、化学抛光等,它们具有生产效率低、环境污染大、加工精度低、工人劳动强度大等缺点。激光抛光是一种新型的加工工艺,主要利用激光束的热效应在材料表面形成一个极小的熔池,并利用熔池的表面张力以及重力使液态材料发生流动,最后冷却凝固得到较为平滑的表面^[2]。

Ti-6Al-4V(TC4)钛合金凭借其优异的物理性能被广泛应用于航空航天、医药医学、海洋船舶等领域^[3]。但钛合金零件苛刻的服役条件易使材料与周围的介质发生作用,在金属界面上发生化学或电化学多相反应,从而发生金属腐蚀^[4],导致材料失效或缩短设备的使用寿命。激光抛光能降低材料的表面粗糙度,但在加工过程中存在着较大的热效应,会对材料性能带来一定的影响,因此需要对激光抛光后材料的耐蚀性进行研究。

国内外学者针对经激光表面处理后的材料的耐蚀性进行了研究,并取得了一定成果。冯晓甜等^[5]采用激光增材制造技术在 TC4 钛合金基体表面制备 TC4 钛合金熔覆层,其组织为马氏体,硬度相比于基体有所提高,而且熔覆层具有较好的抗电化学腐蚀性,但略逊于基体;Yue 等^[6]发现 TC4 钛合金经激光表面处理后生成的马氏体可以降低电化学腐蚀中的自腐蚀电流密度;Singh 等^[7]发现 TC4 表面

经激光处理后会发生马氏体转变,且硬度大于原始材料,同时较大的晶粒尺寸使得腐蚀电流密度更低;Cui 等^[8]发现晶粒细化以及晶界数量和低角度晶界的增加使得合金的化学活性提高,材料具有优异的放电性能,最终导致材料的耐蚀性变差;Wang 等^[9]发现,激光抛光的功率和扫描速度等工艺参数对于 CoCr 合金表面微结构及耐蚀性有较大影响;Evgeny 等^[10]发现较粗糙的表面具有较高的表面能,因此处于更不稳定状态的表面更易被腐蚀。目前大部分研究均采用控制变量的手段研究单个因素对材料耐蚀性的影响。激光抛光过程存在局部热输入,并且伴随着极大的加热以及冷却速率,会对材料带来多方面的影响。此外,分析激光抛光造成的材料性能变化对材料耐蚀性的影响机制,有助于后续抛光参数的优化,也为提升材料的耐蚀性提供了新思路。

本文将对经过表面喷砂处理的增材制造 TC4 钛合金板材进行表面激光抛光,并对表面抛光前后的材料进行腐蚀实验,分析激光抛光工艺对材料耐蚀性的影响规律;并结合表面粗糙度、显微组织、晶粒大小、表面残余应力等,研究了激光抛光与耐蚀性的关系,揭示激光抛光对腐蚀性能的影响机制。

2 增材制造 TC4 钛合金激光抛光实验

2.1 增材制造 TC4 钛合金

实验采用的增材制造 TC4 钛合金的尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm,如图 1(a)所示,将其放入 800 °C 保温炉中进行去应力处理,然后对其表面进行喷砂处理。样件表面粗糙度 R_a 均值为 12.3 μm 。TC4 钛合金的化学成分如表 1 所示。

表 1 TC4 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy

Element	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
Mass fraction /%	5.5-6.5	3.5-4.5	0-0.25	0-0.08	0-0.13	0-0.05	0-0.12	Balance

2.2 激光抛光实验

激光抛光实验采用 IPG 公司的光纤激光器,其最大功率为 250 W,输出功率范围为额定输出功率的 10%~100%,激光波长为 1070 nm。激光抛光的加工参数如表 2 所示。TC4 钛合金在高温中极易被氧化,并且抛光过程中产生的氧化物会使工件表面开裂,因此在激光抛光过程中通入氩气,将其作为抛光保护气来营造隔氧环境。材料表面抛光区域的尺寸为 10 mm×10 mm,扫描方式采用弓字形扫描,抛光加工路径如图 1(b)所示。

表 2 激光抛光实验参数

Table 2 Experimental parameters of laser polishing

Parameter	Laser	Scanning speed /	Hatching
	power /W	(mm·s ⁻¹)	space / μm
Value	150	10	150

2.3 表面粗糙度与性能测试

抛光前后的 TC4 钛合金样件的耐腐蚀性测试实验是在 CHI760E 型电化学工作站进行,采用三电极方式进行测试,参比电极采用饱和甘汞电极(SCE),辅助电极采用铂电极,工作电极为 TC4 钛

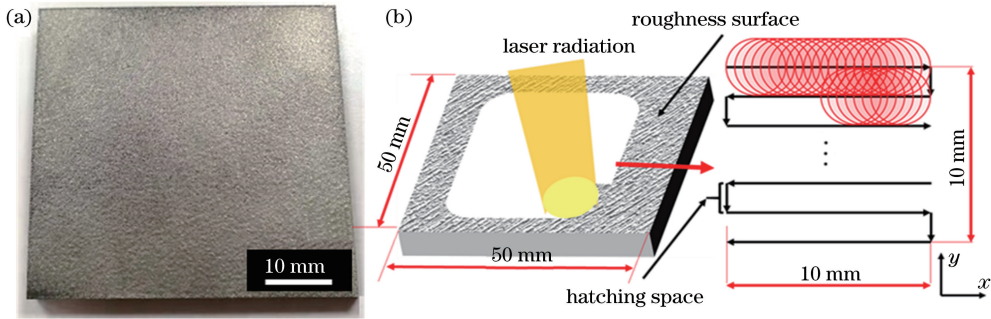


图 1 增材制造钛合金样块及激光抛光扫描方式。(a)增材制造钛合金样块;(b)激光扫描方式

Fig. 1 AM TC4 titanium alloy sample and scanning mode of laser polishing. (a) Sample of AM TC4 titanium alloy; (b) scanning mode of laser polishing

合金样件,其测试表面的面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,导电介质采用质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。实验前先进行开路电位测试,测试时间为 3600 s,开路电位稳定后即可对样件表面进行极化曲线测试。实验过程中选择 -1 V 为起始扫描电位,终止扫描电位为 1 V ,电位扫描速率为 0.01 V/s 。材料的自腐蚀电流密度通过 Tafel 插值法估算,最终通过比较自腐蚀电位与自腐蚀电流密度来判断 TC4 钛合金在抛光前后的耐蚀性。

材料抛光表面的质量主要采用粗糙度值进行评价。通常采用粗糙度仪测量材料表面的粗糙度,本文采用的粗糙度仪是 SJ-210 型粗糙度仪,由于测量存在一定误差,因此在测量过程中进行三次测量并取平均值作为最终的测量结果。钛合金的显微组织采用 NOVA Nano 扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察,同时采用电子背散射衍射 (EBSD) 测量晶粒的大小;钛合金材料表面的物相以及抛光前后材料表面的残余应力采用德国 ADVANCE Da Vinci 型多功能 X 射线衍射仪进行测量。

3 实验结果与分析

3.1 极化曲线

从图 2 及表 3 可以看出,激光抛光前、后的钛合金的 Tafel 曲线均有一定的偏移,抛光钛合金的自腐蚀电位相比于原始钛合金 (抛光前) 有一定的增大,从 -0.398 V 增大到了 -0.155 V ,与此同时腐蚀电流密度显著提升,从 $3.132\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增大到了 $8.612\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这说明抛光钛合金相比于原始钛合金受腐蚀的倾向更小,但其一旦受到腐蚀,腐蚀速率将大于原始钛合金。为了揭示激光抛光对钛合金耐蚀性的影响机制,后续将结合表面粗糙度、显微组织、晶粒大小、表面残余应力等分析激光抛光工艺对钛合金耐蚀性的影响。

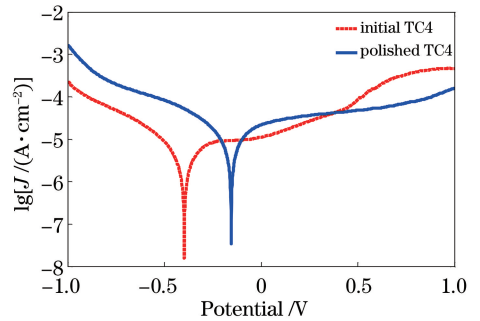


图 2 抛光前、后钛合金的极化曲线

Fig. 2 Comparison of polarization curves of initial and laser polished surfaces

表 3 抛光前、后钛合金的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度
Table 3 Self-corrosion potential and self-corrosion current density of initial and laser polished surfaces

Sample	Self-corrosion potential /V	Self-corrosion current density /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Initial TC4	-0.398	3.132
Polished TC4	-0.155	8.612

3.2 表面粗糙度

激光抛光前、后钛合金的表面粗糙度如表 4 所示,其中 $R_a(x)$ 和 $R_a(y)$ 分别为 x 方向和 y 方向的表面粗糙度。抛光前样件的表面粗糙度均值 \bar{R}_a 为 $12.3\text{ }\mu\text{m}$,抛光后为 $0.9\text{ }\mu\text{m}$,但由于光斑尺寸比钛合金的表面轮廓小,材料的流动时间极短,因此抛光后表面仍会保留一定的原始轮廓。材料表面轮廓图以及加工实物图分别如图 3 和图 4 所示。

表面粗糙度是影响材料耐蚀性的重要因素之一。随着表面粗糙度降低,自腐蚀电位向正方向移动的同时伴随着腐蚀电流密度的降低^[11],在抑制材料表面点蚀现象的同时能降低材料的腐蚀速率^[12]。腐蚀速率的降低体现为自腐蚀电流密度的下降,这可从两方面进行解释:一是光滑表面被腐蚀的面积远小于粗糙表面;二是光滑表面的表面

能较小,结合电子的逸出功可知,材料表面的电子相比于表面能较大的粗糙表面的电子更不易逸

出^[4]。因此材料表面粗糙度的降低可以提高材料的耐蚀性。

表 4 激光抛光前、后钛合金的表面粗糙度

Table 4 Surface roughness of titanium alloy before and after laser polishing

Sample	$R_a(x) / \mu\text{m}$		$\bar{R}_a(x) / \mu\text{m}$		$R_a(y) / \mu\text{m}$		$\bar{R}_a(y) / \mu\text{m}$		$\bar{R}_a / \mu\text{m}$
Initial TC4	12.34	12.44	12.53	12.44	11.96	12.28	12.31	12.18	12.3
Polished TC4	0.70	0.75	0.84	0.76	1.02	1.03	1.06	1.04	0.9

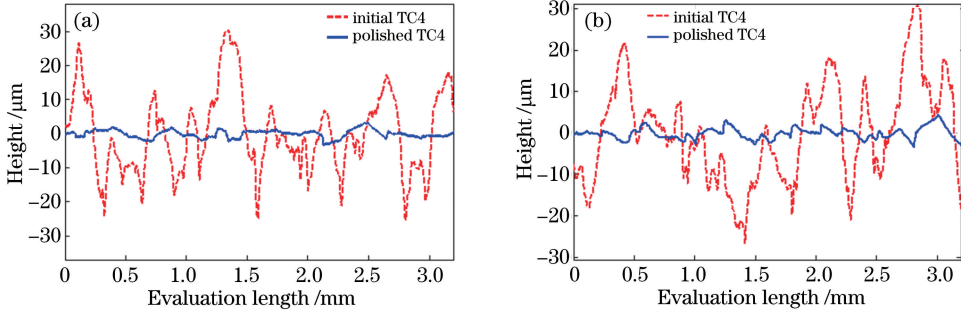


图 3 不同方向的抛光表面轮廓。(a) x 方向;(b) y 方向

Fig. 3 Profiles of laser polished surfaces in different directions. (a) In x direction; (b) in y direction

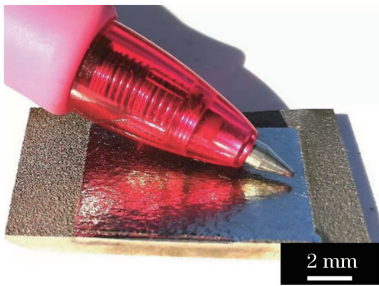


图 4 抛光表面实物图

Fig. 4 Picture of laser polished surface

3.3 显微组织

TC4 钛合金属于 $\alpha + \beta$ 型双相钛合金,在增材制造成形并经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温去应力处理后,组织为 $\alpha + \beta$ 相。在激光抛光过程中,随着激光光斑的移动,表层材料迅速升温并超过其熔点,随后快速冷却凝固为较光滑的平面。由于加工过程存在着较大的冷却速率($10^4 \sim 10^6\text{ K/s}$),因此在冷却过程中 TC4 钛合金会发生马氏体相变,随着深度增加,冷却速率

减小,马氏体含量逐渐降低,直到一定深度后组织与基体相同。材料基体为 $\alpha + \beta$ 相,其中灰色部分为 α 相,白色部分为 β 相,如图 5(a) 所示;材料表层激光抛光区为纵横交错的针状马氏体,如图 5(b) 所示。

材料表面 X 射线衍射 (XRD) 谱如图 6 所示, XRD 衍射峰对应的峰位取决于晶体结构。从 XRD 谱中可以发现两种相,一种是属于密排六方结构的 $\alpha(\alpha')$ 相,另一种是属于体心立方结构的 β 相。由于 α 相与 α' 相同属于密排六方结构,因此在 XRD 谱中具有相同的峰位置,无法较好地区分。通过 XRD 谱可以计算出抛光前钛合金中 $\alpha(\alpha')$ 相的体积分数为 92.7% , β 相的体积分数为 7.3% ,抛光后 $\alpha(\alpha')$ 相的体积分数上升为 97.8% , β 相的体积分数下降为 2.2% 。可见,激光抛光后 β 相的体积分数为原始钛合金中的 $1/3$ 左右, α 在 (101) 晶面上的含量有所减少。

TC4 钛合金经激光抛光后的表面组织从双相

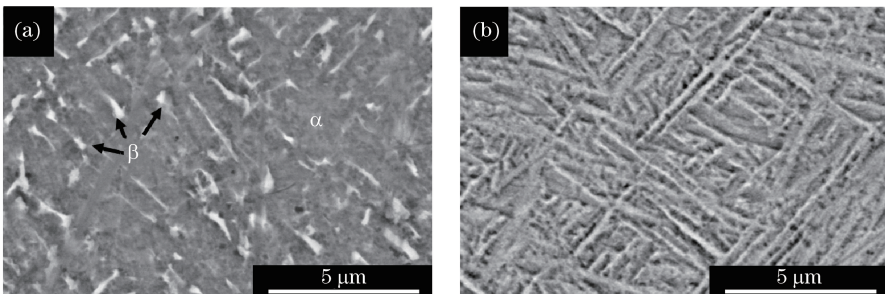


图 5 钛合金抛光前、后的显微组织。(a) 抛光前;(b) 抛光后

Fig. 5 Microstructures of titanium alloy before and after laser polishing. (a) Initial surface; (b) polished surface

($\alpha+\beta$ 相)转变成了针状马氏体,它可有效降低自腐蚀电流密度,原因有两个:1)双相 TC4 钛合金由于局部富含 Al 元素(α 相稳定剂),Al 元素通过形成低电阻的 Al_2O_3 氧化物抑制了表面上 TiO_2 的产生(TiO_2 比 Al_2O_3 更耐腐蚀),从而使自腐蚀电流密度增加,促进了点蚀的发生^[7];2)双相 TC4 钛合金容易在两种不同的相之间形成微原电池,降低了材料的耐蚀性。因此,激光抛光后生成的针状马氏体可以有效提高材料的耐蚀性。

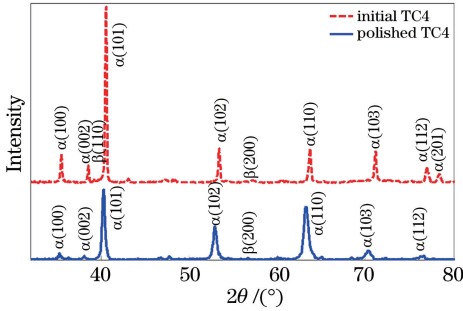


图 6 钛合金抛光前、后的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of titanium alloy before and after laser polishing

从 XRD 谱还可看出:激光抛光钛合金的衍射

峰宽度相比于原始钛合金有所增大,说明钛合金表面经激光抛光后晶粒发生了细化;抛光钛合金的衍射峰位向低角度方向移动,说明晶格常数变大,钛合金表面存在残余拉应力。

3.4 晶粒尺寸

抛光前、后钛合金表面的晶粒分布以及晶粒尺寸统计如图 7 和图 8 所示,可见,经激光抛光后的钛合金表面的晶粒明显细化:抛光前的晶粒尺寸主要分布在 $0.75 \sim 2.45 \mu m$ 范围内,平均尺寸为 $1.46 \mu m$;抛光后的晶粒尺寸主要分布在 $0.5 \sim 2 \mu m$ 范围内,平均尺寸为 $1.01 \mu m$ 。

晶粒细化会降低材料的耐蚀性,这可从两方面进行解释。一方面,晶界通常是腐蚀开始的地方,也是析出相析出的地方,晶界处杂质原子偏聚,导致晶界处存在腐蚀电位差,易发生电化学腐蚀^[8,13]。激光抛光后晶粒的细化导致晶界密度增加,晶界总面积增大,形成的腐蚀原电池数量增多,从而加速了腐蚀的进程,使得自腐蚀电流密度增大,材料的耐蚀性降低。另一方面,晶粒细化导致位于晶界处的原子具有更高的溶解速率,并提高了合金的化学活性,加速了电子的扩散,促进了腐蚀的进行^[6]。

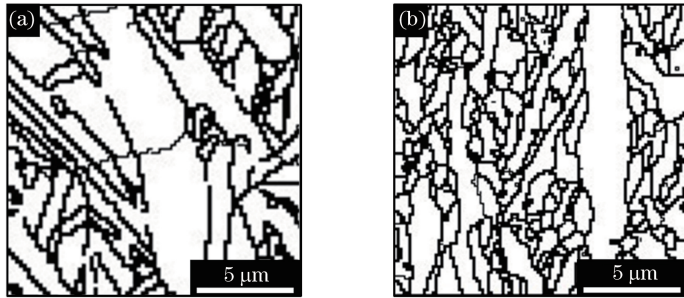


图 7 抛光前、后钛合金的晶粒图。(a)抛光前;(b)抛光后

Fig. 7 Grains of titanium alloy before and after laser polishing. (a) Initial surface; (b) polished surface

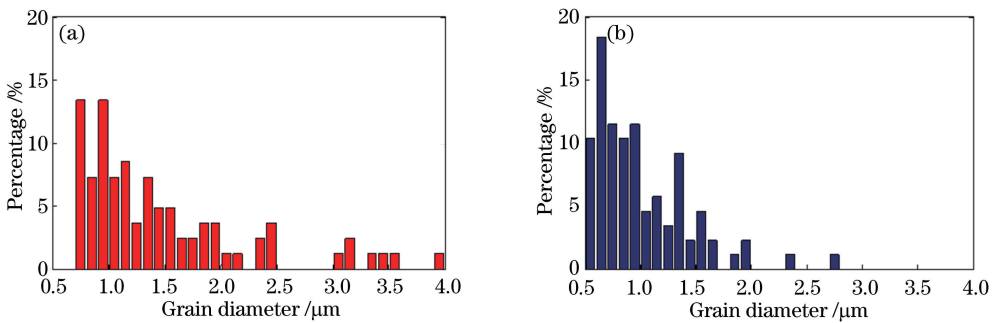


图 8 抛光前、后钛合金表面的晶粒尺寸统计。(a)抛光前;(b)抛光后

Fig. 8 Grain sizes of titanium alloy before and after laser polishing. (a) Initial surface; (b) polished surface

3.5 残余应力

激光抛光过程中的局部热输入会使钛合金表面的温度场不均匀,熔池区存在温度梯度,冷却过程中

材料的体积收缩会受到周围区域的约束,导致熔池材料受到拉应力作用,因而最终产生了残余拉应力。残余应力测试结果如表 5 所示。未进行抛光的钛合

金表面因已经过喷砂处理,其表面的残余应力为压应力, x 方向与 y 方向的应力分别为 (-981.5 ± 66.9) MPa和 (-826.5 ± 135.2) MPa。经过激光抛光加工后,样件在两个方向上的残余拉应力均有较大程度的增大,这与3.3节的XRD谱的结论相符。

腐蚀过程中,材料在残余拉应力的作用下,表面的钝化膜会发生破裂,形成点蚀和开裂并露出新鲜的材料。在残余拉应力的重复作用下,新形成的钝化膜继续破裂,裂纹扩展。残余应力加速了材料的腐蚀,使自腐蚀电流密度增大,导致材料的耐蚀性下降^[14];同时,残余拉应力通过形成微裂纹促进了氯离子的快速扩散,提高了材料表面的腐蚀敏感性^[15]。

表5 表面残余应力的测试结果

Table 5 Test results of residual stress of initial and laser polished surfaces

Sample	Residual stress	
	(x) /MPa	Residual stress (y) /MPa
Polished TC4	132.9 ± 68	145.1 ± 117.7
Initial TC4	-981.5 ± 66.9	-826.5 ± 135.2

4 结 论

本文对表面进行过喷砂处理的增材制造TC4钛合金在激光抛光后的电化学腐蚀性进行研究,并从表面粗糙度、显微组织、晶粒尺寸以及残余应力4个方面进行分析,得到的结论如下:1)抛光钛合金的腐蚀电位正向移动,同时伴随着自腐蚀电流密度的增大,说明抛光后的钛合金的耐蚀性相比于未抛光钛合金有所降低;2)自腐蚀电位的正向移动源于钛合金表面粗糙度的降低;3)自腐蚀电流密度的增大源于粗糙度减小、组织转变为单相马氏体、晶粒尺寸细化以及残余拉应力的共同影响,其中晶粒细化以及残余拉应力的存在是自腐蚀电流密度增大的主要原因。本文的研究结果为后续通过优化抛光参数来提高钛合金的耐蚀性提供了新思路。

参 考 文 献

[1] Tian Y T, Gora W S, Cabo A P, et al. Material interactions in laser polishing powder bed additive manufactured Ti6Al4V components [J]. Additive Manufacturing, 2018, 20: 11-22.
 [2] Ma C P, Guan Y C, Zhou W. Laser polishing of additive manufactured Ti alloys [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2017, 93: 171-177.
 [3] Wang S, Cheng X, Tian X J, et al. Effect of TiC addition on microstructures and properties of MC

carbide reinforced Inconel 625 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Inconel 625复合材料组织及性能的影响[J]. 中国激光, 2018, 45(6): 0602002.

[4] Pradhan D, Mahobia G S, Chattopadhyay K, et al. Effect of surface roughness on corrosion behavior of the superalloy IN718 in simulated marine environment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740: 250-263.
 [5] Feng X T, Gu H, Zhou S F, et al. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of TC4 titanium alloy cladding layer prepared with powder feeding laser additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0302003.
 冯晓甜, 顾宏, 周圣丰, 等. 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[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0302003.
 [6] Yue T M, Yu J K, Mei Z, et al. Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement[J]. Materials Letters, 2002, 52(3): 206-212.
 [7] Singh R, Kurella A, Dahotre N B. Laser surface modification of Ti-6Al-4V: wear and corrosion characterization in simulated biofluid[J]. Journal of Biomaterials Applications, 2006, 21(1): 49-73.
 [8] Cui Q, Yi D Q, Wang H X, et al. Effects of grain size and secondary phase on corrosion behavior and electrochemical performance of Mg-3Al-5Pb-1Ga-Y sacrificial anode[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(12): 1341-1350.
 [9] Wang W J, Yung K C, Choy H S, et al. Effects of laser polishing on surface microstructure and corrosion resistance of additive manufactured CoCr alloys[J]. Applied Surface Science, 2018, 443: 167-175.
 [10] Evgeny B, Hughes T, Eskin D. Effect of surface roughness on corrosion behaviour of low carbon steel in inhibited 4 M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions [J]. Corrosion Science, 2016, 103: 196-205.
 [11] Walter R, Kannan M B. Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy[J]. Materials & Design, 2011, 32(4): 2350-2354.
 [12] Cabrini M, Cigada A, Rondell G, et al. Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution [J]. Biomaterials, 1997, 18(11): 783-787.

- [13] Xia L D, Ji Y Z, Liu W B, et al. Radiation induced grain boundary segregation in ferritic/martensitic steels [J]. Nuclear Engineering and Technology, 2019.
- [14] Li X, Xie F, Wang D, et al. Effect of residual and external stress on corrosion behaviour of X80 pipeline steel in sulphate-reducing bacteria environment [J]. Engineering Failure Analysis, 2018, 91: 275-290.
- [15] Wang Y, Li K Y, Scenini F, et al. The effect of residual stress on the electrochemical corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings in chloride-containing solutions [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 302: 27-38.