

## 水下定向能量沉积修复钛合金电化学腐蚀特性研究

王占栋, 王世彬, 吴二柯, 毕可东, 倪中华, 孙桂芳\*

东南大学机械工程学院江苏省微纳生物医疗器械设计与制造重点实验室, 江苏 南京 211189

**摘要** 水下定向能量沉积技术能够对水下结构件的表面损伤进行原位修复, 在海洋工程领域具有广阔的应用前景。受损钛合金结构件水下修复后表面的耐蚀性对于其服役安全至关重要。本研究团队采用水下定向能量沉积技术对 Ti-6Al-4V 预制梯形槽进行水下修复, 通过对比水下和陆上定向能量沉积结果, 阐明了水下修复工艺对组织、硬度和电化学腐蚀特性的影响。结果表明: 水冷淬火提高了水下熔池的冷却速率, 并降低了沉积过程的热积累, 生成了具有较高位错密度和较高硬度的针状马氏体组织; 与陆上定向能量沉积试样、基体材料相比, 水下定向能量沉积试样具有更好的耐蚀性, 水下沉积 Ti-6Al-4V 的耐蚀性主要受组织晶粒度、合金元素分布以及表面组织状态的影响。本文研究结果能够为钛合金装备水下激光增材修复提供参考和理论基础。

**关键词** 激光技术; 水下定向能量沉积; 激光增材制造; 钛合金; 微观组织; 耐蚀性

**中图分类号** P733.3+3

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL202249.1402806

## 1 引言

Ti-6Al-4V 合金是一种典型的  $\alpha+\beta$  型钛合金, 它兼具  $\alpha$  钛合金和  $\beta$  钛合金的优点, 具有良好的综合力学性能, 是目前应用领域最广、用量最大的钛合金<sup>[1-2]</sup>, 已在深海勘探工程中被大量应用<sup>[3-4]</sup>。Ti-6Al-4V 合金在水或空气环境中可以自发形成完整致密的钝化膜, 这使得钛合金对大多数腐蚀性介质都有很强的耐蚀能力。然而, 在实际服役环境中, 如在海洋环境中, 钛合金仍然会出现腐蚀现象。目前, 海洋环境引发的结构件腐蚀问题引起了研究人员的关注<sup>[5]</sup>。

在海洋服役过程中, 钛合金结构件与其他物体发生刮擦碰撞时, 其表面易出现缺损或者表面裂纹, 表面缺陷的存在会严重影响结构件的服役安全性。水下构件一旦受损, 在水下原位对其修复, 能够极大地提高修复效率和降低修复成本。目前, 水下受损构件的修复较多采用电弧焊接技术<sup>[6]</sup>, 但水下电弧焊接一般修复质量较差, 构件修复后的可靠性难以保障。近年来, 陆上定向能量沉积技术 (in-air DED) 得到了快速发展, 该技术可以用于损伤构件的高性能修复<sup>[7-8]</sup>。基于此, 本课题组将陆上定向能量沉积技术引入到水下, 在水下对受损构件进行原位修复, 形成水下定向能量沉积技术 (UDED)<sup>[9-10]</sup>。水下定向能量沉积技术具有热输

入量集中、修复工件变形小和热影响区小等特点。此外, 激光束受水压的影响小, 可通过光纤等光学系统实现较大范围的位置传输, 能够到达其他焊接方式难以抵达的位置进行修复工作, 并且易于集成和自动化。

所查资料显示, 当前国内外多数研究是针对陆上增材制造的钛合金开展耐蚀性研究的。在国内: 西北工业大学黄卫东教授团队<sup>[11-13]</sup>研究了送粉式激光增材制造与后续热处理的 Ti-6Al-4V 电化学腐蚀性能的差别, 阐明了组织状态和组织类型对电化学腐蚀性能的影响; 天津工业大学冯晓甜等<sup>[14]</sup>对送粉式激光增材制造 Ti-6Al-4V 熔覆层的电化学腐蚀行为进行了研究, 结果发现熔覆层具有较好的抗电化学腐蚀性能, 但其抗电化学腐蚀性能较基体略逊; 上海电力大学戴念维等<sup>[15]</sup>对激光选区熔化制造的 Ti-6Al-4V 试样的不同切面的电化学腐蚀性能进行了研究, 结果发现垂直截面的耐蚀性低于水平截面的耐蚀性, 这主要是因为垂直截面内含有较多马氏体  $\alpha'$  相和极少量  $\beta$  相。在国外: 路易斯安那州立大学的 Ettefagh 等<sup>[16]</sup>比较了增材制造和冷轧 Ti-6Al-4V 试样的耐蚀性, 他们认为非平衡相的存在导致增材制造构件的腐蚀速率比传统冷轧钛合金快 16 倍; 约翰内斯堡大学的 Chandramohan 等<sup>[17]</sup>研究了不同热处理工艺对增材制造 Ti-6Al-4V 耐蚀性的影响, 结果发现热处理试样在 1 mol/L

收稿日期: 2021-10-08; 修回日期: 2021-11-30; 录用日期: 2021-12-23

基金项目: 国防基础科研项目 (JCKY2017110B001)、江苏省研究生科研创新计划 (KYCX20\_0080)、中央高校基本科研业务费专项资助项目 (3202002103D)

通信作者: \*gfsun@seu.edu.cn

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1 mol/L HCl、3.5% NaCl 腐蚀溶液中的耐蚀性能均比直接沉积试样优异。

在水下原位成形 Ti-6Al-4V 方面,哈尔滨工业大学的研究人员<sup>[18]</sup>采用送丝式水下激光熔覆技术在钛合金基板上熔覆了单层 Ti-6Al-4V,并指出水下熔覆试样和陆上熔覆试样的耐蚀性比较接近,但是他们没有对两种熔覆试样进行系统的电化学腐蚀性能测试。因此,有必要进一步深入对比分析水下和陆上定向能量沉积试样的耐蚀性。据查,目前尚未有关于送粉式水下定向能量沉积再制造钛合金电化学腐蚀特性的研究报道。

本研究团队采用水下定向能量沉积技术对钛合金预制梯形槽进行修复,然后采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、电子背散射衍射(EBSD)系统对修复区的组织进行观察分析,并采用硬度测试仪对修复区的硬度进行测试。本文系统研究了水下定向能量沉积修复区的电化学腐蚀特性,并将其与陆上定向能量沉积材料和基体材料的耐蚀性进行了对比。水下激光增材修复钛合金的耐蚀性,对于水下修复构件的性能评估和 underwater 工艺过程优化具有重要影响,本研究能够对水下服役钛合金原位修复质量的提升提供参考。

## 2 试验方法

### 2.1 水下定向能量沉积制造工艺

本次试验采用尺寸为 150 mm × 100 mm × 10 mm

的 Ti-6Al-4V 钛合金板材作为基体,以 Ti-6Al-4V 粉末作为修复材料。Ti-6Al-4V 粉末的成分(质量分数,%)如下:6.041 Al,4.02 V,0.021 Fe,0.019 O,0.012 C,0.037 N,余 Ti。实验前利用线切割在钛合金板材上预先加工梯形槽,梯形槽尺寸如图 1 所示,并用丙酮擦拭板材表面,以去除表面的油污等杂质。

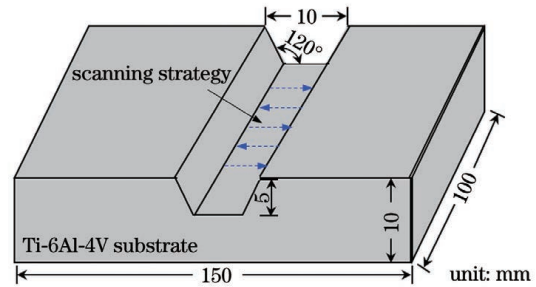


图 1 钛合金基板上预制梯形槽的尺寸

Fig. 1 Dimension of prepared trapezoidal groove on Ti-6Al-4V substrate

水下定向能量沉积试验采用的主要设备包括 Trudiod 3006 激光器、Sinumeric 828D 数控机床、Precitec YC52 熔覆头、自制气帘式排水罩、AFS-PF-D 双筒载气式送粉器及水池,如图 2(a)、(b)所示。陆上定向能量沉积试验在自制的保护气囊中进行,如图 2(d)、(e)所示。出激光前,通过重复抽真空-充氩气过程对保护气囊进行气体置换,以充分降低气囊内的空气含量。在两种环境下的实验中,保护气、送粉气、载气均使用高纯氩气(纯度为 99.999%)。

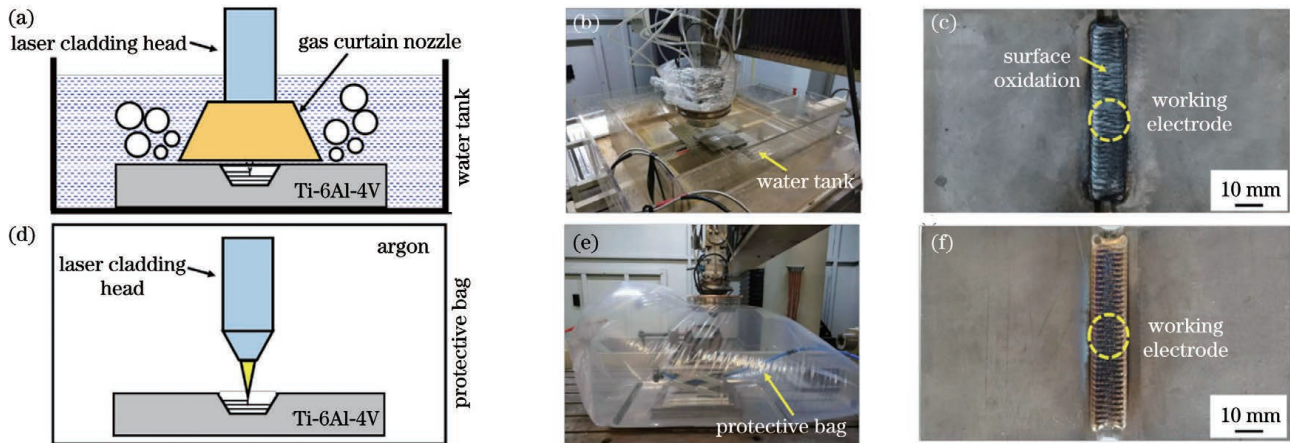


图 2 水下和陆上定向能量沉积修复试验及修复试样的形貌。(a)水下沉积示意图;(b)水下沉积现场图;(c)水下沉积修复试样;(d)陆上沉积示意图;(e)陆上沉积现场图;(f)陆上沉积修复试样

Fig. 2 Underwater and in-air directed energy deposition and photos of as-repaired samples. (a) Schematic of underwater directed energy deposition (UDED); (b) actual manufacturing process of UDED; (c) as-repaired sample by UDED; (d) schematic of in-air directed energy deposition (in-air DED); (e) actual manufacturing process of in-air DED; (f) as-repaired sample by in-air DED

水下和陆上定向能量沉积修复 Ti-6Al-4V 的工艺参数见表 1,水池注水深度为 60 mm,所使用的激光光斑直径为 2 mm,粉末汇聚点和光斑会聚点重合,离焦量为 0 mm。单层修复轨迹如图 1 所示,Z 轴增量为

0.65 mm,沉积层数为 8 层。水下和陆上定向能量沉积 Ti-6Al-4V 的宏观形貌如图 2(c)、(f)所示,水下沉积试样由于受水环境的影响,表层呈现氧化色,而陆上沉积试样由于保护良好,呈现金属色。



表 1 水下和陆上定向能量沉积 Ti-6Al-4V 的工艺参数  
Table 1 Technological parameters for Ti-6Al-4V repaired by UDED and in-air DED

Parameter	Value	
	UDED	In-air DED
Laser power /W	1300	1300
Scanning speed /( $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1000	1000
Powder feed rate /( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )	5	5
Hatch spacing /mm	1	1
Layer height /mm	0.65	0.65
Powder gas flow /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	12	10
Coaxial gas flow /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	8	3
Carrier gas flow /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	8	3
Gas curtain gas flow /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	200	—
Water depth /mm	60	—

## 2.2 显微组织观察及成分分析

修复完成后,首先对定向能量沉积修复区进行低倍组织观察。试样经粗磨、精磨、机械抛光后,采用由 HF、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  按体积比为 1:4:45 配制的 Keller 试剂进行腐蚀,然后利用 Zeiss 光学显微镜观察钛合金修复区的显微组织。在钛合金修复区横截面的中间位置处切取尺寸为  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$  的薄片,用于制备透射试样,利用双喷减薄方法对透射样品进行减薄穿孔。采用 TEM (Tecnai  $G^2$  20) 观察钛合金修复区的组织形貌。为了研究修复区组织的晶体取向,利用 EBSD 技术对修复区的横截面组织进行观测,并采用 Oxford HKL Channel 5 软件分析 EBSD 测量数据。采用能量色散 X 射线光谱 (EDS) 技术对腐蚀前后的试样进行成分分析。

## 2.3 显微硬度测试

为获得钛合金修复区的显微硬度分布,使用 HXD-1000TMSC/LCD 型双压头带图像分析的自动转塔显微硬度测量仪对修复区横截面的显微硬度进行测试,测试时加载的载荷为 1.96 N,加载持续时间为 10 s。每个样品修复区从梯形槽底部向上测量 26 个点,测量点间距为 0.2 mm,然后取硬度的平均值作为修复区的平均硬度。

## 2.4 电化学腐蚀性能测试

电化学腐蚀试验在 PARSTAT 2273 型电化学工作站上进行,采用三电极体系,工作电极 (WE) 为修复区切取的试样,如图 2(c)、(f) 所示,辅助电极为铂片,参比电极为饱和 KCl 甘汞电极 (SCE)。工作电极的表面积为  $1 \text{ cm}^2$ ,厚度为 2 mm。电解液选择质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液,NaCl 由国药集团化学试剂有限公司提供。电化学腐蚀测试前,用 120 目、600 目、1000 目、2000 目、3000 目砂纸逐级打磨试样,然后在超纯水中进行超声清洗,以去除表面杂质,随后将试样浸没到 3.5% NaCl 溶液中,在溶液中浸泡 24 h;接下来进行开路电位 (OCP) 测试,OCP 数值在 10 min 内变化不超过 5 mV 时便认为开路电位稳定;电化学阻抗谱 (EIS) 在开路电位下进行测量,测量频率范围为  $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ ,交流电位振幅为 10 mV,EIS 测量结果采用 ZsimpWin 3.60 进行拟合。上述测试完成后,进行动电位极化测试,以 0.1667 mV/s 的扫描速率从腐蚀电位  $-0.5 \text{ V}$  扫描至 2 V (versus SCE)。

## 3 分析与讨论

### 3.1 组织分析

图 3 所示为 Ti-6Al-4V 修复区横截面的组织形貌。从图 3(a)、(d) 可以看到,修复区横截面上有很多

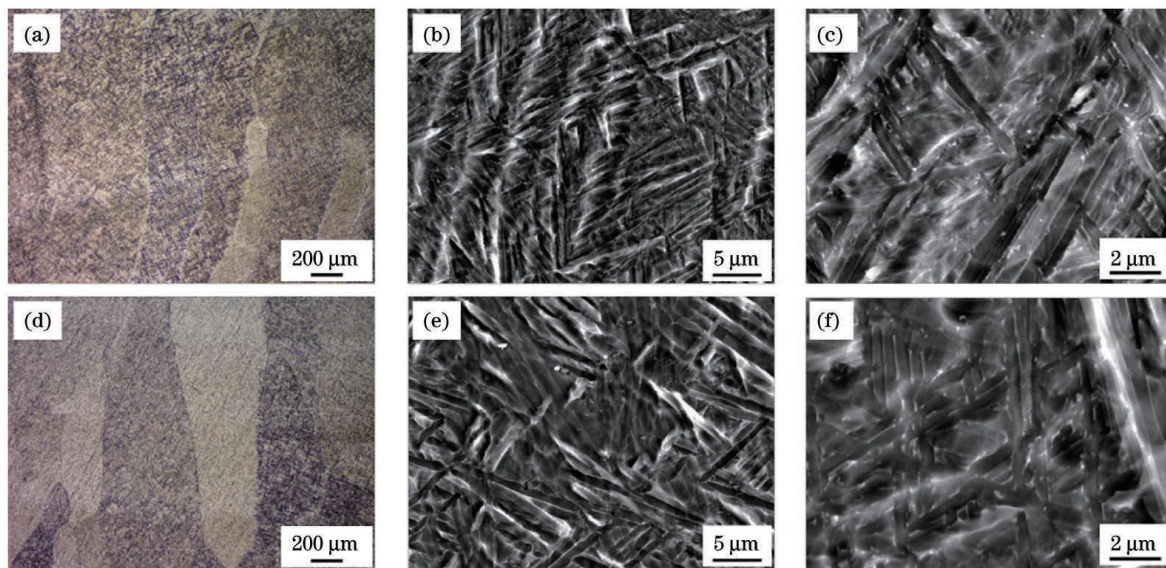


图 3 水下和陆上定向能量沉积修复区组织对比。(a)~(c)水下定向能量沉积组织;(d)~(f)陆上定向能量沉积组织  
Fig. 3 Microstructures of repaired zone of Ti-6Al-4V repaired by UDED and in-air DED. (a)~(c) Microstructures repaired by UDED; (d)~(f) microstructures repaired by in-air DED

平行生长的柱状晶,柱状晶沿着竖直向上(激光沉积)的方向生长。这些柱状晶是激光沉积过程中外延生长的原 $\beta$ 组织,柱状晶的外延高度可达几百微米甚至几毫米,柱状晶的宽度为几十甚至上百微米。经过测量分析多张 OM 图片,得到水下和陆上定向能量沉积试样中柱状晶宽度的平均值分别为 $(244 \pm 91) \mu\text{m}$ 和 $(416 \pm 101) \mu\text{m}$ 。水下定向能量沉积试样的柱状晶更细,这是因为水下较高的冷却速率导致生成了较细的原 $\beta$ 柱状晶。图 3(b)、(c)所示为水下定向能量沉积试样单条原 $\beta$ 柱状晶内部的针状马氏体 $\alpha'$ 的微观形貌,图 3(e)、(f)所示为陆上定向能量沉积试样内部板条状 $\alpha$ 的微观形貌,这些针状/板条状组织相互平行或垂直,并与激光沉积方向呈大约 $\pm 45^\circ$ 夹角。经过统计分析单条针状/板条状组织的宽度可以得出,水下和陆上定向能量沉积试样柱状晶的平均宽度分别为 $(0.37 \pm 0.13) \mu\text{m}$ 和 $(0.61 \pm 0.12) \mu\text{m}$ 。水下定向能量沉积 Ti-6Al-4V 试样的显微组织明显细于传统陆上定向能量沉积工艺制备的组织,这是由于水下环境的水冷淬火效应提高了水下熔池的冷却速率,并降低了沉积材料的热积累,加快了熔池凝固和后续固态相变过程,因而形成了细小的针状马氏体组织<sup>[19-20]</sup>。

图 4(a)、(b)是两种工艺下组织的 EBSD 图,可以看到水下和陆上定向能量沉积试样的组织均呈多种取向,没有特定的取向,从图 4(c)、(d)所示 EBSD 反极图中也可以看出此特征。水下定向能量沉积组织较为细小,而陆上定向能量沉积组织较为粗大,这与 SEM 的组织观察结果一致。需要特别指出的是,在图 3(b)、(d)中可以看到多根平行的针状组织方向一致,长短不一,这些组织具有相同的晶体学取向,反映在图 4(a)、(b)中则是用同一种颜色代表方向一致的多根平行组织。因此,可以在图 4(a)、(b)中看到一种

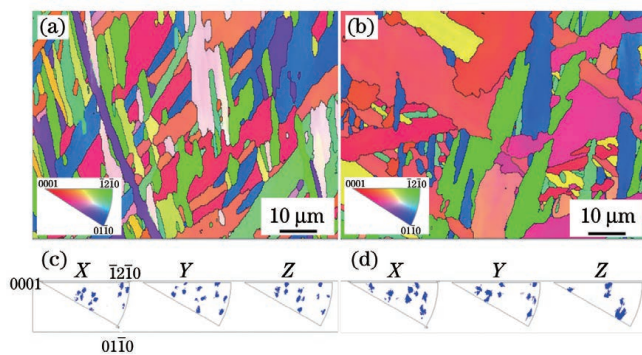


图 4 EBSD 组织图。(a)水下定向能量沉积组织;(b)陆上定向能量沉积组织;(c)水下定向能量沉积组织的反极图;(d)陆上定向能量沉积组织的反极图

Fig. 4 Electron back scatter diffraction (EBSD) maps showing the microstructures. (a) Microstructure repaired by UDED; (b) microstructure repaired by in-air DED; (c) inverse pole figure of microstructure repaired by UDED; (d) inverse pole figure of microstructure repaired by in-air DED

颜色代表的一组组织的尺寸远大于 OM 图像中统计的针状组织的宽度数据。此外,分析 EBSD 数据可以得出水下定向能量沉积组织中 $\alpha'$ 和 $\beta$ 的体积分数分别为 99.98%和 0.02%,陆上定向能量沉积组织中 $\alpha$ 和 $\beta$ 的体积分数分别为 99.7%和 0.3%,陆上定向能量沉积组织中的 $\beta$ 含量略高于水下定向能量沉积组织中的 $\beta$ 含量。

在修复区的 TEM 图像中可以更加直观地观察到显微组织内部的不同,如图 5 所示。水下定向能量沉积组织顶部区域的 $\alpha'$ 板条明显比陆上定向能量沉积组织顶部区域的 $\alpha$ 板条窄,如图 5(a)、(d)所示。从 TEM 明场相中可以看到中部区域的 $\alpha'/\alpha$ 间分布着较薄的富集 V 元素的 $\beta$ 膜层,陆上定向能量沉积组织中的 $\beta$ 膜层较水下定向能量沉积组织中的更加明显且尺寸更大,如图 5(b)、(e)所示。通过分析可知, $\beta$ 膜层是由快速凝固导致固溶在 $\alpha'/\alpha$ 内的 V 元素向平行板条亚晶界处扩散形成的。由图 5(c)、(f)所示的选区电子衍射(SAED)图像可以看到沉积组织均为密排六方(HCP)晶格结构,没有出现 $\beta$ 膜层的体心立方晶格结构,说明局部扩散形成的 $\beta$ 膜层不够均匀。此外,水下定向能量沉积组织中存在一定密度的位错[如图 5(a)、(b)所示],而陆上定向能量沉积试样顶部区域的位错密度较高[如图 5(d)所示],中部区域的位错密度较低[如图 5(e)所示]。分析认为,水下定向能量沉积组织的位错密度较大是由于在沉积过程中的温度梯度较大,冷却速率较快,合金在快速凝固过程中引入了大量位错,虽然位错密度在后续增材制造自身的热循环过程中会降低,但仍保留着一定量的位错密度,如图 5(a)、(b)所示。对于陆上定向能量沉积,虽然当前熔池凝固后形成了大量位错[如图 5(d)所示],但在随后的剧烈热循环中,钛合金组织会发生相变和回复,使 $\alpha$ 板条内部的位错逐渐消失[如图 5(e)所示]。因此,在相同的位置处,水下定向能量沉积修复组织中的位错密度均较陆上定向能量沉积修复组织中的大。

### 3.2 硬度分析

图 6(a)对比了两种工艺下修复区的硬度分布,可以看出,水下定向能量沉积试样的硬度分布曲线波动较大,而陆上定向能量沉积试样的硬度分布曲线波动较小。在同样的位置处,大部分水下定向能量沉积试样的硬度值较陆上定向能量沉积试样的高。由图 6(b)可以看出水下定向能量沉积试样的平均硬度高于陆上沉积试样和基体的平均硬度。水下定向能量沉积试样的平均硬度高主要是由钛基体结构内固溶着大量 Al 和 V 元素、针状马氏体尺寸小、组织内位错密度高三因素共同造成的。与水上定向能量沉积试样相比,陆上定向能量沉积试样的晶粒尺寸更为粗大,同时位错密度也较低。根据经典的 Hall-Petch 关系<sup>[21]</sup>,显微硬度 $H = H_0 + K_{\text{HP}}d^{-\frac{1}{2}}$ ,其中 $H_0$ 为固有硬度, $d$ 为



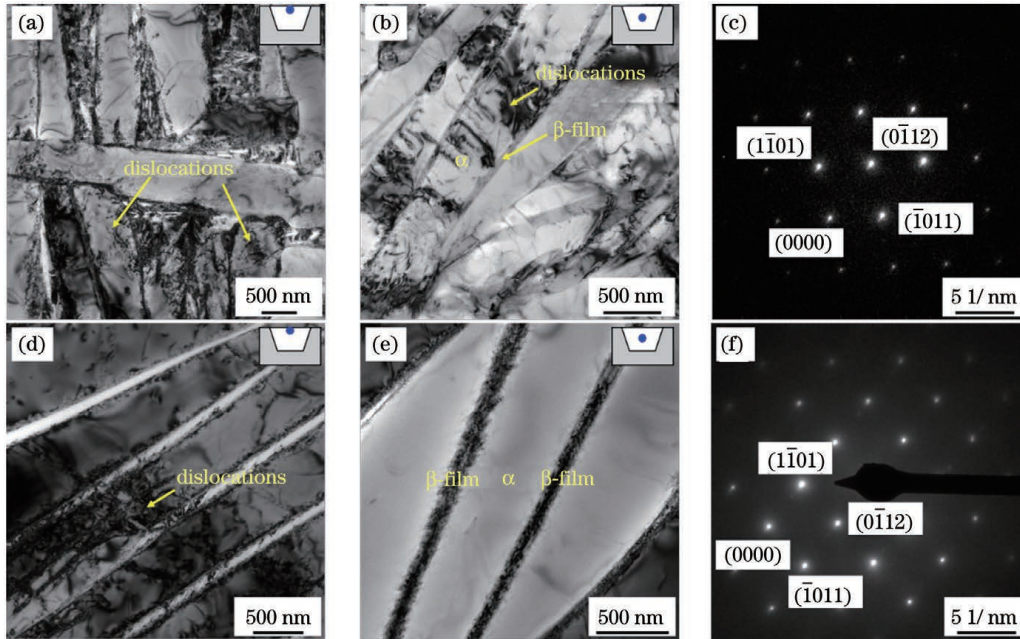


图 5 TEM 分析。(a)水下定向能量沉积组织顶部区域的 TEM 形貌;(b)水下定向能量沉积组织中部区域  $\alpha'$  板条马氏体的明场像;(c)水下定向能量沉积组织的衍射斑点;(d)陆上定向能量沉积组织顶部区域的 TEM 形貌;(e)陆上定向能量沉积组织中部区域  $\alpha$  板条的明场像;(f)陆上定向能量沉积组织的衍射斑点

Fig. 5 Transmission electron microscopy (TEM) analysis. (a) TEM image of the top region of UDED microstructure; (b) bright field image showing  $\alpha'$  lath martensite in the middle region of UDED microstructure; (c) selected area electron diffraction (SAED) pattern of UDED microstructure; (d) TEM image of the top region of in-air DED microstructure; (e) bright field image showing  $\alpha$  lath in the middle region of in-air DED sample; (f) SAED pattern of in-air DED microstructure

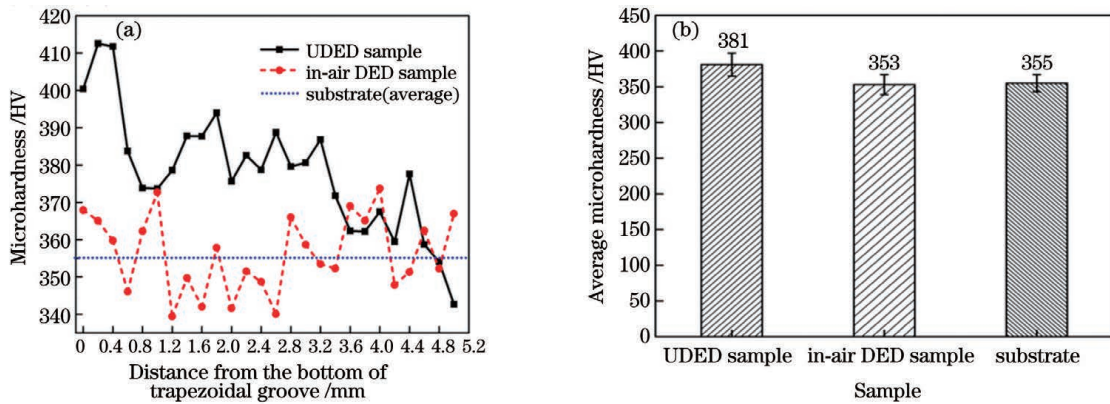


图 6 三种试样的硬度分析。(a)修复区的硬度分布;(b)平均硬度

Fig. 6 Microhardness analysis of three samples. (a) Microhardness distribution of repaired zone; (b) average microhardness

平均晶粒尺寸,  $K_{HP}$  是 Hall-Petch 因子。该公式表明,沉积修复区的组织越粗大,硬度越低。此外,陆上定向能量沉积修复试样的平均硬度和基体的平均硬度十分接近。

### 3.3 电化学腐蚀性能分析

图 7(a)给出了水下和陆上定向能量沉积试样以及基体在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线 ( $E_p$  为钝化膜失效临界电位,  $i_p$  为钝化电流密度),可以看出,三种试样的动电位极化曲线在形状上很相似,阴极分支为电荷转移控制的氧还原反应,阳极分支表现为明显的钝化行为,并且三种样品的阳极都存在较大范围的稳态钝化区。阴极分支的氧还原反

应为  $O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ , 阳极分支钝化行为的化学反应为  $Ti + 4OH^- \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$ 。对于钝性金属而言,钝化状态时的阳极电流密度,即钝化电流密度  $i_p$ ,是非常重要的参数。钝化状态下的阳极电流密度与金属钝化膜的溶解速率呈正相关,钝化膜对腐蚀介质的屏蔽能力越强,其在腐蚀介质中的溶解速率就越小,钝化膜的电流密度值也就越小。从表 2 中可以看出,水下定向能量沉积试样的钝化电流密度  $i_p = 1.628 \mu A/cm^2$ ,该电流密度在三种试样中最低。这说明在本研究的三个试样中,水下定向能量沉积试样在 3.5% NaCl 溶液中生成的钝化膜具有最强的耐蚀性。

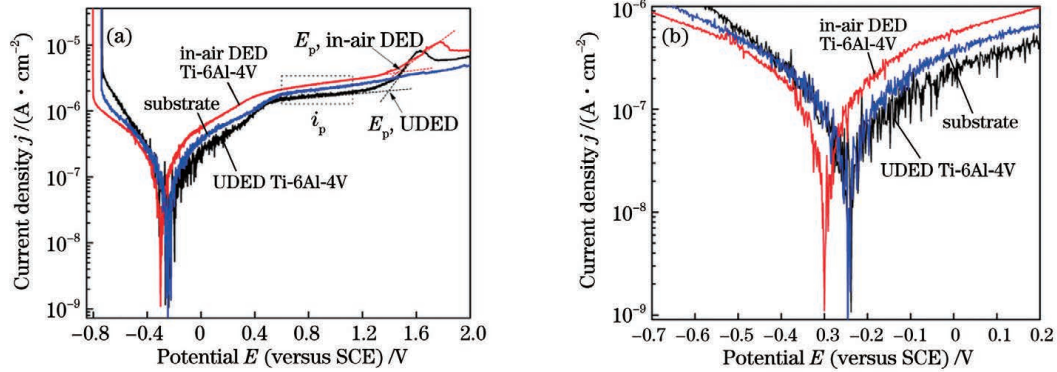


图 7 水下和陆上定向能量沉积钛合金试样及基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。(a) 动电位极化曲线; (b) Tafel 极化曲线  
Fig. 7 Polarization curves of UDED specimen, in-air DED specimen and substrate in 3.5% NaCl solution. (a) Potentiodynamic polarization curves; (b) Tafel polarization curves

表 2 根据极化曲线得到的腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters obtained from polarization curves

Specimen	$E_{corr} / V$	$i_{corr} / (\mu A \cdot cm^{-2})$	$E_p / V$	$i_p / (\mu A \cdot cm^{-2})$
UDED	-0.2354	0.0917	1.404	1.628
In-air DED	-0.2978	0.0995	1.455	2.474
Substrate	-0.2430	0.0861		2.072

由于 Ti-6Al-4V 能够自发钝化, 其阳极区不属于活化控制区, 因此不存在明显的 Tafel 行为。如图 7(b) 所示, 根据阴极分支的线性拟合, 可以得到样品的自腐蚀电位  $E_{corr}$  和自腐蚀电流密度  $i_{corr}$ , 拟合结果列于表 2 中。其中: 自腐蚀电流密度决定了材料的

腐蚀速率, 自腐蚀电流密度越低, 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, 材料越不容易被腐蚀。从表 2 中可以看出: 水下定向能量沉积试样的自腐蚀电位最大, 说明在三种样品中, 水下定向能量沉积试样最不易被腐蚀; 水下定向能量沉积试样的自腐蚀电流密度为  $0.0917 \mu A/cm^2$ , 比基体的自腐蚀电流密度高, 但低于陆上定向能量沉积试样的自腐蚀电流密度 ( $0.0995 \mu A/cm^2$ )。Tafel 曲线的分析表明, 水下定向能量沉积试样最不容易被腐蚀, 但腐蚀一旦开始, 腐蚀速率就较快。

图 8 中给出了水下和陆上定向能量沉积钛合金及基体在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图。从

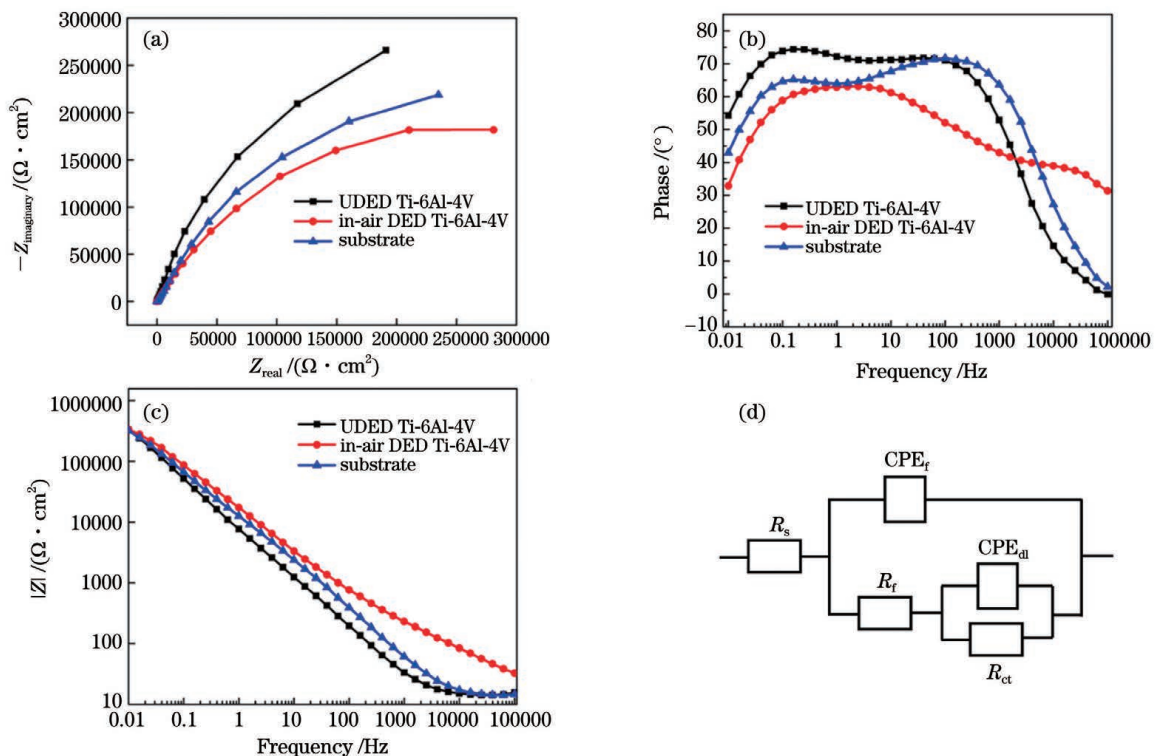


图 8 水下和陆上定向能量沉积钛合金及基体在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。(a) Nyquist 图; (b)(c) Bode 图; (d) 用于电化学阻抗谱拟合的等效电路模型

Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of UDED Ti-6Al-4V, in-air DED Ti-6Al-4V, and substrate. (a) Nyquist plot; (b)(c) Bode plots; (d) equivalent simulated circuit used for EIS analysis



图 8(a)中可以看出,三种样品的 Nyquist 曲线均表现出单一的容抗弧,且容抗弧的尺寸并不相同。在阻抗谱分析中,通常认为较大的容抗弧意味着较高的耐蚀性。从图中可以看出水下定向能量沉积修复的 Ti-6Al-4V 的容抗弧尺寸最大,这表明该试样的耐蚀性较好,而陆上定向能量沉积试样的耐蚀性相对较差,这一结果与动电位极化曲线的分析结果一致。从图 8(b)所示的 Bode 相位图中可以看出:在极高的频率(10<sup>5</sup> Hz)下,水下定向能量沉积试样和基体的相位角几乎减小至 0°,即,在该频率下样品的阻抗值主要受样品和参比电极之间电解液电阻的影响;在极低频区,相位角呈下降的趋势,这与样品表面钝化膜的电阻有关。通常,频率趋近 0 时,较大的 Bode 模量 |Z| 以及接近 90°的 Bode 相位,更能体现耐腐蚀材料的典型电容行为<sup>[22]</sup>。综上,水下定向能量沉积修复的 Ti-6Al-4V 表面形成的钝化膜具有较好的耐蚀性。由图 8(c)

可以看出:在 Bode 图的高频区(10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> Hz),水下定向能量沉积试样和基体的 Bode 模量曲线呈现为与频率无关的水平直线;在 Bode 图的中低频区(10<sup>-2</sup>~10<sup>3</sup> Hz),水下定向能量沉积试样和基体 Bode 模量曲线的斜率接近 -1。如图 8(d)所示,三种样品的 EIS 均选用同一种等效电路进行拟合,其中 R<sub>s</sub> 为溶液电阻, R<sub>f</sub> 为膜层电阻, R<sub>ct</sub> 为电荷转移电阻, CPE<sub>f</sub> 为膜层电容, CPE<sub>dl</sub> 为电极表面与溶液界面双电层的电容。用等效模拟电路拟合所得的腐蚀参数列于表 3 中(n<sub>1</sub> 和 n<sub>2</sub> 为弥散指数),分析拟合结果可以发现:水下定向能量沉积试样的膜层电阻低于基体的膜层电阻,表明该试样的钝化膜对内部修复区的保护能力相对较差;陆上定向能量沉积试样的膜层电阻最低,说明其钝化膜的保护性能最差(这是因为不均匀的片层 α 相和亚稳态 β 相的存在使得陆上定向能量沉积钛合金的耐蚀性下降)。

表 3 等效模拟电路的电参数

Table 3 Electrical parameters of equivalent simulated circuit

Specimen	R <sub>s</sub> / (Ω · cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>f</sub> / (10 <sup>-5</sup> F · cm <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub>	R <sub>f</sub> / (Ω · cm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> / (kΩ · cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub> / (10 <sup>-6</sup> F · cm <sup>-2</sup> )	n <sub>2</sub>
UDED	14.08	2.164	0.8502	996.9	0.8437	6.193	0.8821
In-air DED	20.28	5.480	0.6951	290.4	0.6828	9.555	0.7243
Substrate	13.54	1.153	0.8931	13540	0.6606	9.796	0.7445

图 9 为三种试样腐蚀前后的表面形貌及 EDS 分析结果。可以看到:腐蚀前,试样表面平整;电化学腐蚀测试后,水下和陆上定向能量沉积试样均发生了不同程度的点蚀,点蚀坑的形状接近于圆形,坑内有裂开分散的块状物;基体试样在腐蚀测试后,表面未发现点蚀坑,如图 9(i)所示,说明基体材料组织比较均匀。当试样表面存在缺陷时,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,腐蚀就会迅速发展,缺陷内形成点蚀<sup>[14]</sup>;点蚀坑内部的氧消耗完毕后,点蚀坑便会形成氧浓度差电池阳极,坑内的腐蚀进度加快,且向坑的纵深发展。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。利用 EDS 测试可以粗略获取腐蚀坑内块状裂解物的化学成分(相对含量),测试结果如图 9(d)、(h)所示。水下和陆上定向能量沉积试样腐蚀坑内部的氧含量分别为 14.3%和 40.6%(质量分数),说明陆上定向能量沉积试样的腐蚀坑内发生了较大程度的氧化,氧化现象会加速腐蚀进程。

### 3.4 组织和电化学腐蚀性能之间的关联机制

由 3.3 节的电化学腐蚀结果可知,与陆上定向能量沉积试样、基体材料相比,水下定向能量沉积试样表现出的耐蚀性更好。通常,钛合金的腐蚀行为和腐蚀程度会受其显微组织、化学成分、晶粒度、晶体缺陷以及表面组织状态的影响<sup>[14]</sup>。从三种试样的耐蚀性对比可以发现, Ti-6Al-4V 微观组织与耐蚀性之间的关

联机制主要体现在以下三点:

1) 组织晶粒度。有研究指出,晶粒细化能够提升耐蚀性<sup>[23-24]</sup>,原因是大量的晶界能够有效阻碍电子运动,降低电子的工作效能,同时,大量的晶界还有利于致密钝化膜的形成<sup>[25]</sup>。与陆上定向能量沉积试样和基体试样相比,水下定向能量沉积试样的组织更细小,而且其致密的钝化膜能够使其自腐蚀电位更高,因此具有更好的耐蚀性。

2) 合金元素分布。对于具有 α + β 组织的 Ti-6Al-4V 合金, Al 和 V 元素分别是 α 相和 β 相的稳定元素,这些元素的偏析往往会导致 α 相和 β 相的耐蚀性产生差异<sup>[26]</sup>。通常,在腐蚀介质中, β 相具有良好的耐蚀性,而 α 相更容易发生腐蚀溶解<sup>[27]</sup>。水下定向能量沉积试样由于冷却速率较快, Al 和 V 元素被固溶在 Ti 基体中,因此元素扩散现象不显著,如图 5(b)所示;而陆上定向能量沉积试样在制备过程中由于存在大量的热循环和热积累,因此元素扩散现象更为显著,相界面处的活性很大,如图 5(e)所示。有研究指出, Ti-6Al-4V 表面原电池的形成是由 α 和 β 之间的电位差引起的。电位差是由 V 在 β 相中富集和 Al 在 α 相中富集造成的<sup>[28]</sup>。此外,原电池电偶效应的大小取决于各相的组成比例<sup>[29]</sup>,随着 α 相和 β 相溶质元素浓度差的增大, α 相的溶解速率会增大。对于陆上定向能量沉积修复区组织来说,由于 α 相和 β 相溶质元素浓度差增大,合金元素在两相中的分布不均匀,易形

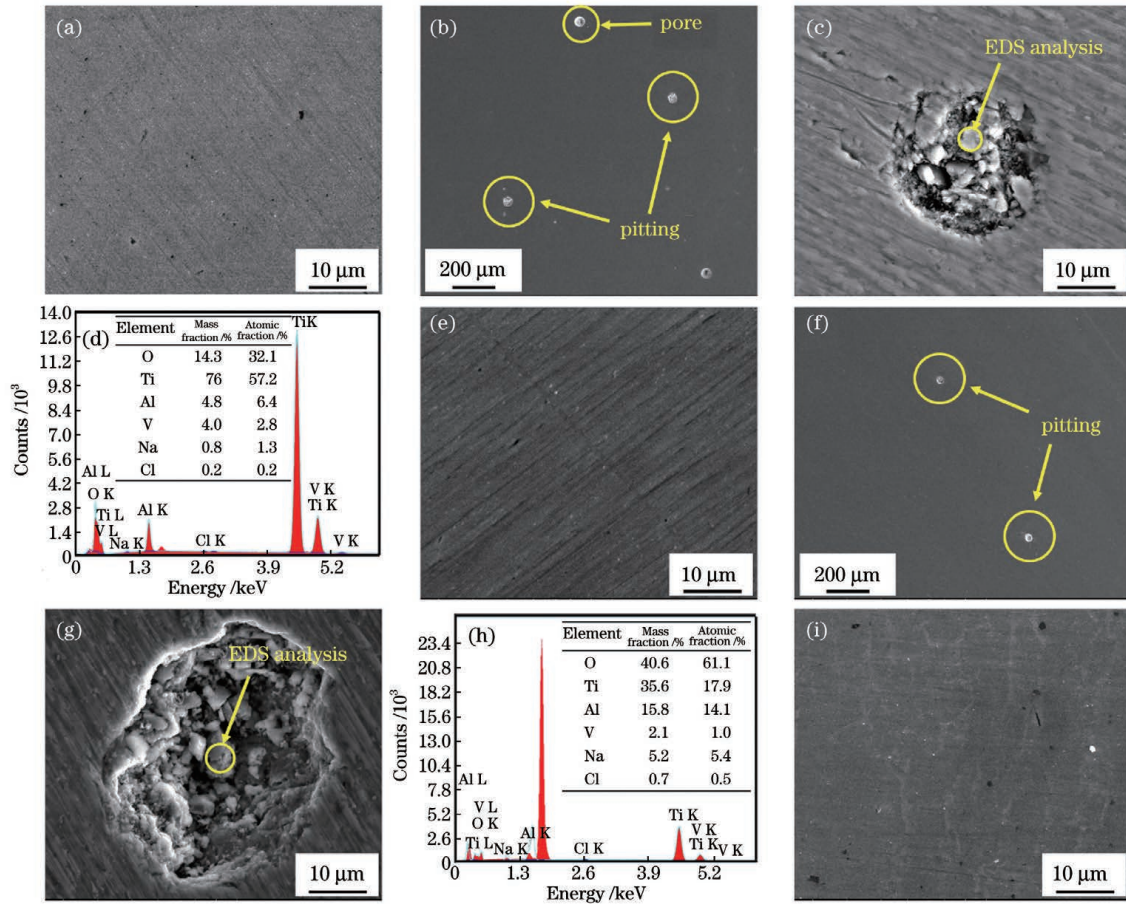


图 9 腐蚀前后表面的 SEM 形貌和 EDS 分析结果。(a)水下定向能量沉积试样腐蚀前的表面形貌;(b)~(d)水下定向能量沉积试样腐蚀后的表面形貌及腐蚀坑内块状物的 EDS 分析结果;(e)陆上定向能量沉积试样腐蚀前的表面形貌;(f)~(h)陆上定向能量沉积试样腐蚀后的表面形貌及腐蚀坑内块状物的 EDS 分析结果;(i)基体试样腐蚀后的表面形貌

Fig. 9 SEM images and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis of the surfaces before and after corrosion tests. (a) Surface of UDED Ti-6Al-4V before corrosion test; (b)–(d) surface of UDED Ti-6Al-4V after corrosion test and EDS analysis of lumps in corrosion pits; (e) surface of in-air DED Ti-6Al-4V before corrosion test; (f)–(h) surface of in-air DED Ti-6Al-4V after corrosion test and EDS analysis of lumps in corrosion pits; (i) surface of the substrate after corrosion test

成不稳定的钝化膜<sup>[12]</sup>,因此,陆上定向能量沉积钛合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性较差。

3) 表面组织状态。从电化学腐蚀的角度来看,水下和陆上定向能量沉积试样内含有亚稳态  $\alpha'/\alpha$  组织,这些非平衡亚稳态组织是由激光沉积过程中较快的冷却速率造成的;同时,激光沉积过程中的快速加热及冷却在修复区组织内形成了较大的残余应力和应变,这会诱导组织内部形成位错及其他晶格缺陷。相对于基体的平衡稳态组织而言,激光增材修复试样表面具有较高的电化学活性<sup>[16]</sup>,因此,修复试样表面不平衡组织发生阳极溶解的倾向更大。增材制造表面钝化膜的自修复稳定性相对于基体  $\alpha$  相形成的钝化膜的自修复稳定性较差,电化学腐蚀很容易在增材制造试样有位错或其他晶格缺陷的地方进行。

电化学腐蚀一旦在水下定向能量沉积试样表面开始,NaCl 溶液中的  $\text{Cl}^-$  便开始在亚稳态组织及晶格缺陷等处聚集,形成活化腐蚀区域,促进局部腐蚀的进行。此外, $\alpha'$  相更容易发生腐蚀溶解形成点蚀坑;当点

蚀坑内部的氧消耗完毕后,点蚀坑便形成氧浓度差电池阳极,进一步加快坑内的腐蚀进度。水下定向能量沉积试样的表面腐蚀速率较高<sup>[16]</sup>,反映在 Tafel 极化曲线上是其具有较高的自腐蚀电流密度。

## 4 结 论

本研究团队采用水下定向能量沉积技术对 Ti-6Al-4V 预制梯形槽进行了水下修复,通过对比水下和陆上定向能量沉积的结果,揭示了水下再制造工艺对组织、硬度和电化学腐蚀特性的影响机理。本文主要得出以下结论:

- 1) 水冷淬火提高了水下熔池的冷却速率,同时降低了水下沉积过程的热积累,形成了具有较高位错密度的针状马氏体组织;
- 2) 水下定向能量沉积组织中固溶的大量 Al 和 V 元素、细小的针状马氏体以及高密度位错在较大程度上提高了水下定向能量沉积试样的硬度;
- 3) 水下定向能量沉积试样的耐蚀性比陆上定向



能量沉积试样的更好,水下沉积试样的耐蚀性主要由晶粒度、合金元素分布以及表面组织状态三个因素决定。

水下原位修复钛合金良好的耐蚀性能够为其安全服役提供重要基础。本文的研究结果能够为钛合金结构件水下原位修复工艺的优化以及结构件耐蚀性的提升提供参考及理论基础。

### 参 考 文 献

- [1] 杨晶晶, 喻寒琛, 韩婕, 等. 激光选区熔化成形 TC4 合金的  $\beta$  转变温度[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(9): 80-85.
- [2] 齐振佳, 张晓星, 王豫跃, 等. 硼对激光增材制造 TC4 微观组织及力学性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(6): 0602002.
- [3] Qi Z J, Zhang X X, Wang Y Y, et al. Effect of B on microstructure and tensile properties of laser additive manufactured TC4 alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(6): 0602002.
- [4] Lutjering G, Williams J C. Titanium[M]. 2nd ed. Heidelberg: Springer, 2007.
- [5] Liu R, Cui Y, Liu L, et al. A primary study of the effect of hydrostatic pressure on stress corrosion cracking of Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2020, 165: 108402.
- [6] Traverso P, Canepa E. A review of studies on corrosion of metals and alloys in deep-sea environment [J]. Ocean Engineering, 2014, 87: 10-15.
- [7] Hu Y, Shi Y H, Sun K, et al. Microstructure evolution and mechanical performance of underwater local dry welded DSS metals at various simulated water depths [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 264: 366-376.
- [8] 林鑫, 黄卫东. 应用于航空领域的金属高性能增材制造技术[J]. 中国材料进展, 2015, 34(9): 684-688, 658.
- [9] Lin X, Huang W D. High performance metal additive manufacturing technology applied in aviation field[J]. Materials China, 2015, 34(9): 684-688, 658.
- [10] 王普强, 王豫跃, 吴梦杰, 等. 热处理对 LMD TC4 组织、力学性能及各向异性的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002116.
- [11] Wang P Q, Wang Y Y, Wu M J, et al. Effects of heat treatment on microstructure, mechanical properties, and anisotropy of laser melting deposited TC4[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002116.
- [12] Wang Z D, Sun G F, Lu Y, et al. High-performance Ti-6Al-4V with graded microstructure and superior properties fabricated by powder feeding underwater laser metal deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 408: 126778.
- [13] Wang Z D, Sun G F, Chen M Z, et al. Investigation of the underwater laser directed energy deposition technique for the on-site repair of HSLA-100 steel with excellent performance[J]. Additive Manufacturing, 2021, 39: 101884.
- [14] Li J Q, Lin X, Guo P F, et al. Electrochemical behaviour of laser solid formed Ti-6Al-4V alloy in a highly concentrated NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2018, 142: 161-174.
- [15] Li J Q, Lin X, Wang J, et al. Effect of stress-relief annealing on anodic dissolution behaviour of additive manufactured Ti-6Al-4V via laser solid forming[J]. Corrosion Science, 2019, 153: 314-326.
- [16] Qin T, Lin X, Yu J, et al. Performance of different microstructure on electrochemical behaviors of laser solid formed Ti-6Al-4V alloy in NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109392.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Dai N W, Zhang L C, Zhang J X, et al. Distinction in corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy on different planes[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 703-710.
- [20] Ettetfagh A H, Zeng C Y, Guo S M, et al. Corrosion behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts and the effect of post annealing[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 252-258.
- [21] Chandramohan P, Bhero S, Obadele B A, et al. Laser additive manufactured Ti-6Al-4V alloy: tribology and corrosion studies [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 92(5/6/7/8): 3051-3061.
- [22] Fu Y L, Guo N, Cheng Q, et al. *In-situ* formation of laser-cladded layer on Ti-6Al-4V titanium alloy in underwater environment[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 131: 106104.
- [23] 赵宇辉, 王志国, 赵吉宾, 等. 基材冷却状态对激光沉积 AlSi10Mg 合金成形质量的影响[J]. 光学学报, 2020, 40(11): 1114002.
- [24] Zhao Y H, Wang Z G, Zhao J B, et al. Influence of substrate cooling condition on properties of laser deposited AlSi10Mg alloys[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(11): 1114002.
- [25] Wang Z D, Yang K, Chen M Z, et al. Investigation of the microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V repaired by the powder-blown underwater directed energy deposition technique[J]. Materials Science and Engineering A, 2022, 831: 142186.
- [26] Chen G, Li L T, Qiao J W, et al. Gradient hierarchical grain structures of  $Al_{0.1}CoCrFeNi$  high-entropy alloys through dynamic torsion[J]. Materials Letters, 2019, 238: 163-166.
- [27] Heikal F E T, Ghoneim A A, Mogoda A S, et al. Electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy and Ti in azide and halide solutions[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2728-2737.
- [28] Andreatta F, Lanzutti A, Vaglio E, et al. Corrosion behaviour of 316L stainless steel manufactured by selective laser melting [J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(9): 1633-1645.
- [29] Kumar S, Chattopadhyay K, Singh V. Effect of surface nanostructuring on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy [J]. Materials Characterization, 2016, 121: 23-30.
- [30] Yang K, Wang Z D, Chen M Z, et al. Effect of pulse frequency on the morphology, microstructure, and corrosion resistance of high-nitrogen steel prepared by laser directed energy deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 421: 127450.
- [31] Fasasi A Y, Mwenifumbo S, Rahbar N, et al. Nano-second UV laser processed micro-grooves on Ti6Al4V for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29(1): 5-13.
- [32] Tomashov N D, Chernova G P, Ruscol Y S, et al. The passivation of alloys on titanium bases[J]. Electrochimica Acta, 1974, 19(4): 159-172.
- [33] Chen J R, Tsai W T. *In situ* corrosion monitoring of Ti-6Al-4V alloy in  $H_2SO_4/HCl$  mixed solution using electrochemical AFM [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1746-1751.
- [34] Atapour M, Pilchak A L, Frankel G S, et al. Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications [J]. Materials Science and Engineering C, 2011, 31(5): 885-891.

# Electrochemical Corrosion Characteristics of Ti-6Al-4V Repaired Using Underwater Directed Energy Deposition Technique

Wang Zhandong, Wang Shibin, Wu Erke, Bi Kedong, Ni Zhonghua, Sun Guifang\*

*School of Mechanical Engineering and Jiangsu Key Laboratory for Design and Manufacture of Micro-Nano Biomedical Instruments, Southeast University, Nanjing 211189, Jiangsu, China*

## Abstract

**Objective** Ti-6Al-4V alloy is a typical  $\alpha + \beta$ -type titanium alloy combining the advantages of  $\alpha$  and  $\beta$  titanium alloys. It has excellent mechanical properties and is the most widely used titanium alloy in marine engineering. Generally, corrosion occurs on the surfaces of titanium alloys due to the severe ocean environments. Thus, the corrosion resistance of repaired surfaces is essential for the service safety of the structural parts composed of titanium alloys. Recently, the in-air directed energy deposition (in-air DED) technique has been rapidly developed to repair damaged structures with high performances. Thus, we propose a novel technique, namely, underwater directed energy deposition (UDED), which introduces in-air DED into underwater environments. UDED has many advantages such as concentrated heat input and small heat-affected zones. Previous studies show that most of the current research has focused on the corrosion resistance of titanium alloys fabricated using in-air additive manufacturing methods. A few research studies have reported the electrochemical corrosion behavior of Ti-6Al-4V repaired using the powder-blown UDED technique. Therefore, studying the corrosion behavior of the UDED-repaired samples is essential. The results of this study are useful for the performance assessment of components repaired using UDED and optimizing the UDED process. Furthermore, this work provides an experimental basis and theoretical foundation for advancing the on-site repair of titanium alloys using UDED.

**Methods** Herein, the Ti-6Al-4V alloy was employed as the testing material. First, a trapezoidal groove was machined on the as-received Ti-6Al-4V plates using wire-cut electrical discharge machining before UDED. Then, the preprepared Ti-6Al-4V was repaired in a water tank using UDED. For comparison, the preprepared Ti-6Al-4V was also repaired using the in-air DED in a homemade protective bag filled with high-purity argon. The as-deposited samples were subjected to standard metallographic preparation for OM, SEM, TEM, and EBSD observations. Then, we conducted microhardness measurements on the repaired Ti-6Al-4V zone and determined the average microhardness. Next, we conducted the electrochemical tests on the samples in 3.5% NaCl solution at room temperature using a PARSTAT 2273 electrochemical workstation with a conventional three-electrode cell. Before the electrochemical tests, the test specimens were immersed in the 3.5% NaCl solution for 24 h. Finally, the open circuit potential, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed on the samples using the electrochemical workstation.

**Results and Discussions** Several key findings are reported in this study. 1) The microstructure of Ti-6Al-4V fabricated using UDED is significantly finer than that using in-air DED (Fig. 3). This is attributed to the water quenching effect caused by the underwater environment, which increasing the cooling rates of the underwater melt pool and reducing the heat accumulation of the as-deposited material. This contributes to the rapid solidification of the melt pool and fast solid-state phase transformation, leading to the formation of an acicular martensite microstructure. 2) The results of EBSD show that the microstructures of Ti-6Al-4V repaired by UDED and in-air DED have multiple orientations (Fig. 4). The volume fraction of the  $\beta$ -phase in the sample repaired using in-air DED was slightly higher than that in the sample repaired by UDED. 3) The TEM results show that the dislocation density in the sample repaired using UDED is high due to the steep temperature gradient and rapid cooling rates in the UDED process (Fig. 5). However, the dislocation density in the sample repaired using in-air DED is low due to the significantly intrinsic heat treatment during the in-air DED process. 4) The microhardness of the sample repaired using UDED is relatively high (Fig. 6). The microstructure is strengthened by three factors, namely, the supersaturation of Al and V elements within the Ti matrix, small size of the acicular martensite, and high dislocation density within the lath martensite. 5) The Tafel polarization curves show that the UDED-repaired samples are the least susceptible to corrosion. However, when corrosion starts, their corrosion rate is relatively fast (Fig. 7). Additionally, pitting corrosion occurs on the surface of UDED-repaired samples. 6) The EIS results show that the Ti-6Al-4V repaired using UDED has the largest arc radius (Fig. 8), indicating that it has better corrosion resistance. 7) The influencing factors of microstructural features on the corrosion behavior of the Ti-6Al-4V are the grain size of the as-deposited microstructure, distribution of alloy elements, and surface activity state.

**Conclusions** Herein, we repaired the preprepared trapezoidal grooves on the Ti-6Al-4V substrate using UDED and in-air DED. The mechanisms of different deposition processes influencing the microstructural formation/evolution,



microhardness, and electrochemical corrosion behavior were revealed. The main conclusions are as follows. 1) The water quenching effect increases the cooling rates of the melt pool and decreases the thermal accumulation of the as-deposited metal. This results in the formation of acicular martensite with a high dislocation density. 2) The supersaturation of Al and V elements in the Ti matrix, fine acicular martensite, and high dislocation density increase the microhardness of UDED-repaired samples. 3) The corrosion resistance of UDED-repaired samples is better than that of in-air DED-repaired samples. The corrosion resistance of the former is mainly determined by three factors: the grain size, distribution of alloy elements, and surface state of the microstructure. The satisfactory corrosion resistance of titanium alloy repaired using UDED is important for their service safety. Additionally, the results of this work provide an experimental and theoretical basis for improving the corrosion resistance of titanium alloy structural parts repaired using UDED.

**Key words** laser technique; underwater directed energy deposition; laser additive manufacturing; titanium alloy; microstructure; corrosion resistance