

# 激光选区熔化 AlMgScZr 合金微观组织与电化学腐蚀性能研究

邹田春, 梅思远\*, 陈敏英

中国民航大学安全科学与工程学院, 天津 300300

**摘要** 采用激光选区熔化(SLM)技术成形了 AlMgScZr 合金,分析了不同扫描速度下制备的合金的微观组织及其在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线和电化学阻抗谱,研究了 SLM 成形 AlMgScZr 合金的微观组织对其电化学腐蚀性能的影响。结果表明,在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中,SLM 成形的 AlMgScZr 合金表现出明显的钝化行为。合金中的孔隙降低了表面钝化膜的稳定性,从而降低了合金的抗电化学腐蚀性能。由于熔池边界处高数量密度的  $Al_3(Sc, Zr)$  颗粒可以作为微阴极促进 Al 基体的溶解,熔池边界发生了严重的腐蚀。此外,随着扫描速度的增大,AlMgScZr 合金的晶粒尺寸逐渐减小、小角度晶界逐渐增多。晶粒尺寸的减小导致晶界密度和晶界处的活性原子数量逐渐增多,提高了钝化膜的生长速度,同时,小角度晶界的增多提高了晶界的稳定性,从而改善了合金的抗电化学腐蚀性能。

**关键词** 激光技术; 激光选区熔化; AlMgScZr 合金; 微观组织; 电化学腐蚀性能

**中图分类号** TG113.23+1

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL220736

## 1 引言

铝合金具有比强度高、加工性能好等优点,在航空领域中得到广泛应用。随着航空技术的发展,航空产品结构一体化和设计复杂化的要求逐渐提高,传统成形工艺(铸造、锻造等)无法直接成形复杂零件的缺点日渐凸显<sup>[1]</sup>。激光选区熔化(SLM)作为最具发展前景的增材制造(AM)技术之一,能够根据零件三维模型直接成形具有复杂结构的零部件,极大降低了生产成本和周期<sup>[1-4]</sup>。

近年来,采用 SLM 技术制备的 AlMgScZr 合金在航空工业中备受关注。2014 年,空客集团创新中心发布了一种专为 AM 设计的钪(Sc)、锆(Zr)改性 Al-Mg 合金,用于制造 A320 飞机的仿生机舱隔离结构。此后,国内外学者对 SLM 成形的 AlMgScZr 合金开展了大量研究。Li 等<sup>[5]</sup>发现 SLM 技术成形的 AlMgScZr 合金中存在由等轴晶和柱状晶组成的双峰组织。Spierings 等<sup>[6-7]</sup>认为 AlMgScZr 合金中等轴晶形成的主要原因是熔池底部析出的大量  $Al_3(Sc, Zr)$  颗粒作为形核位点促进了 Al 基体的非均匀形核。Wang 等<sup>[8]</sup>发现这种双峰组织使 SLM 成形的 AlMgScZr 合金实现了强塑性协同(抗拉强度和延伸率分别为 534 MPa 和

16.7%)。

耐腐蚀性能是金属材料最重要的使用性能之一。在普通大气环境中,铝合金表面易被氧化形成致密氧化膜,该氧化膜能抑制腐蚀的发生。但是在环境介质作用下,铝合金的腐蚀敏感性较强,尤其是在沿海地区,空气中较高含量的  $Cl^-$  会严重腐蚀飞机铝合金结构。国际航空运输协会统计数据表明,飞机上发生的结构破坏有一半以上是腐蚀造成的,其中绝大部分为电化学腐蚀<sup>[9]</sup>。这不仅给飞行安全带来极大威胁,还造成了大量的经济损失。当前,研究人员对 SLM 成形 AlMgScZr 合金的研究主要集中在力学性能方面,在电化学腐蚀性能和腐蚀行为方面的研究较少。因此,对 SLM 成形 AlMgScZr 合金的电化学腐蚀性能开展研究具有重要的意义。

本课题组前期采用 SLM 技术成形了 Al-4.8Mg-0.82Sc-0.28Zr 合金,沉积态下合金的抗拉强度和延伸率分别达到了 344.20 MPa 和 24.5%,具有良好的强度和韧性<sup>[10]</sup>。在前期研究的基础上,本文针对不同扫描速度下成形的 Al-4.8Mg-0.82Sc-0.28Zr 合金的微观组织和电化学腐蚀性能开展了研究,探究了 SLM 成形 AlMgScZr 合金的缺陷、微观组织结构及晶粒尺寸等对其电化学腐蚀性能的影响。

收稿日期: 2022-04-07; 修回日期: 2022-04-28; 录用日期: 2022-06-06; 网络首发日期: 2022-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(52071069)

通信作者: \*2020131005@cauc.edu.cn

## 2 试验材料与方法

### 2.1 SLM 成形 AlMgScZr 合金

本文采用真空感应熔炼雾化(VIGA)法制备了 AlMgScZr 合金粉末,如图 1 所示,合金粉末的球形度高、卫星粉数量少,粒径分布范围小,这有利于提高合金

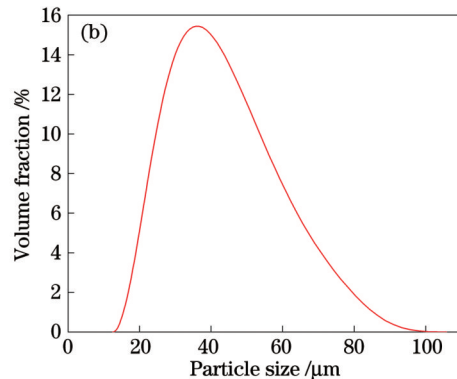
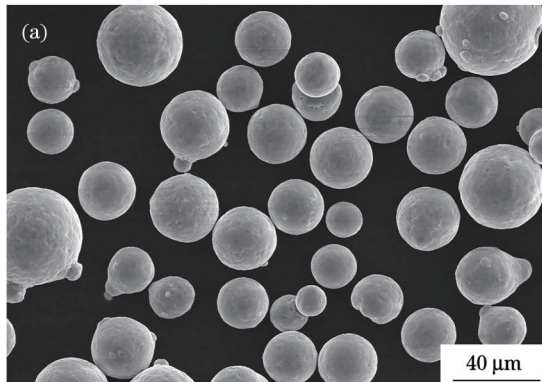


图 1 AlMgScZr 合金粉末。(a) 粉末形貌; (b) 粒径分布

Fig. 1 AlMgScZr alloy powder. (a) Morphology of powder; (b) size distribution

表 1 AlMgScZr 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical compositions of AlMgScZr alloy

Element	Mg	Sc	Zr	Mn	Fe	Al
Mass fraction / %	4.84	0.82	0.28	0.57	0.06	Bal.

SLM 成形设备是德国 SLM Solution 公司生产的 SLM 280 金属 3D 打印机,配备一个最大激光功率为 400 W、激光束直径为 70  $\mu\text{m}$  的光纤激光器。由于铝合金粉末的导热系数和激光反射率高,完全熔化粉末需要较大的激光能量,本文采用固定的参数(激光功率为 375 W,扫描间距为 120  $\mu\text{m}$ ,粉末层厚度为 30  $\mu\text{m}$ )和单向扫描、逐层旋转 67° 的扫描策略,通过改变扫描速度(800~1600 mm/s),获得了具有不同微观组织的 AlMgScZr 合金,具体的工艺参数如表 2 所示。在成形前,将基板预热至 200 °C 以降低试样成形过程中产生的残余应力。在成形过程中,向成形室内持续通入氩气,防止 Al 熔体被氧化。成形试样尺寸为 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm。

表 2 SLM 成形工艺参数

Table 2 Process parameters for SLM forming

Process parameter	Value
Laser power / W	375
Scanning speed / (mm/s)	800, 1000, 1200, 1400, 1600
Hatch spacing / $\mu\text{m}$	120
Layer thickness / $\mu\text{m}$	30

### 2.2 微观组织观察

采用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察微观组织形貌和腐蚀形貌。采用配备电子背散射衍射(EBSD)系统的 SEM 对试样的晶体结构进行表

的成形质量。采用电感耦合原子发射光谱仪(ICP-AES)测定了粉末中各元素的含量,结果如表 1 所示,其中 Mg、Sc、Zr、Mn 的含量(质量分数)分别为 4.84%、0.82%、0.28%、0.57%。为了提高成形过程中粉末的流动性,在 SLM 成形之前,使用真空干燥箱将 AlMgScZr 合金粉末在 80 °C 下真空干燥 4 h。

征,扫描步长为 200 nm,测试面为纵截面(平行于成形方向)。采用透射电子显微镜(TEM)对试样的微观结构进行详细表征,工作电压为 200 kV。

### 2.3 电化学测试

采用电化学工作站进行电化学测试。测试面为纵截面,面积为 1  $\text{cm}^2$ ,将测试面对面与铜导线焊接后,使用环氧树脂将其他平面密封。对测试面进行打磨、抛光,并在超声波清洗机中清洗。

电化学测试在室温下进行,腐蚀溶液为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液,以铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,试样为工作电极。测试前将试样浸泡在腐蚀溶液中,以获得稳定的开路电位。电化学阻抗谱(EIS)在稳定的开路电位下进行测试,频率范围为  $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz,幅值为 10 mV,采用 ZView 软件对测试结果进行拟合。动电位极化曲线测试的扫描速率为 2 mV/s,电位区间为 -1.6~-0.4 V。为保证试验结果的准确性,所有电化学测试均重复三次。

## 3 分析与讨论

### 3.1 微观组织

图 2 为不同扫描速度下 AlMgScZr 合金相对密度的变化趋势及对应的缺陷分布。可以看出:当扫描速度从 800 mm/s 提高至 1600 mm/s 时,合金的相对密度先增大后减小。在扫描速度为 1200 mm/s 时,相对密度达到最大值 99.89%,接近全致密。在对应的 OM 图像中可以观察到,在扫描速度过低/高时,试样中的缺陷增多且尺寸变大。这是由于在过低的扫描速度下,熔池内的热输入过高,熔池不稳定,Mg 元素蒸发产生的蒸汽和混入熔池的保护气体不能及时逸出<sup>[11]</sup>;而在扫描速度过高时,熔池内的热输入较低,粉末未完

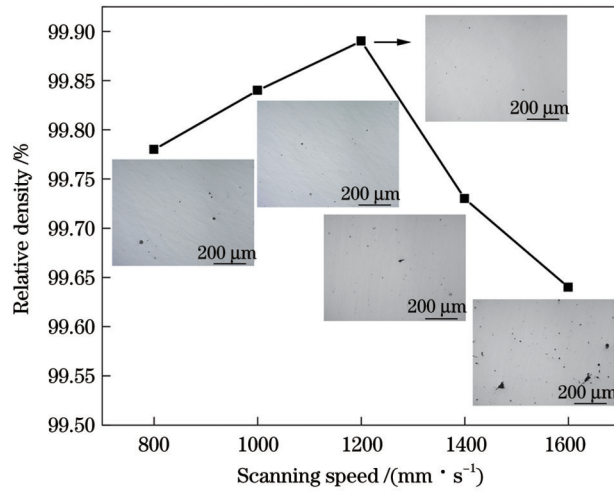


图 2 不同扫描速度下试样的相对密度

Fig. 2 Relative densities of specimens fabricated under different scanning speeds

全熔化,熔体黏度增大,导致液相不能及时填充孔隙<sup>[10-12]</sup>。因此,本文对成形质量相对较好的三组试样即试样#1(对应扫描速度为 1000 mm/s)、试样#2(对应扫描速度为 1200 mm/s)、试样#3(对应扫描速度为 1400 mm/s)进行了微观组织观察和电化学腐蚀试验。

图 3 为试样#2 经 Keller 试剂腐蚀后的纵截面微观形貌。由图 3(a)可以观察到鱼鳞状的熔池结构;

在图 3(b)所示的 SEM 图像中发现,熔池的形状不完整,且排列较为杂乱。这是因为成形过程中熔池温度较高,已经凝固的合金在下一层或多层的扫描过程中发生了重熔。熔池边界和中心存在明显的明暗对比,这可能是熔池不同区域对 Keller 试剂的腐蚀敏感性不同造成的,表明熔池边界和中心区域的微观组织存在差异。

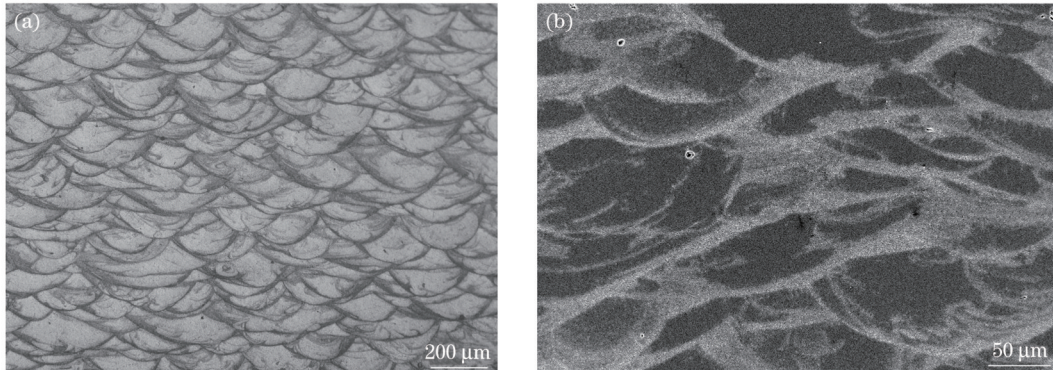


图 3 1200 mm/s 扫描速度下成形的 AlMgScZr 合金纵截面的微观形貌。(a) OM 图像;(b) SEM 图像

Fig. 3 Microstructures of longitudinal section of AlMgScZr alloy formed at 1200 mm/s scanning speed. (a) OM image; (b) SEM image

图 4 为试样#2 纵截面的 TEM 图像。如图 4(a)所示,AlMgScZr 合金的微观组织由细小的等轴晶和粗大的柱状晶组成。由图 4(b)可以观察到,细晶区的等轴晶内和晶间存在大量析出相,且数量明显多于粗晶区。图 4(c)、(d)分别为细晶区和粗晶区内的析出相及其对应的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像和快速傅里叶变换(FFT)图像,在 HRTEM 图像中测得析出相的晶面间距分别为 0.4102 nm 和 0.4602 nm,结合对应的 FFT 图像可知析出相是 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

在本研究中,Sc 元素含量(质量分数)为 0.82%,因此该合金为过共晶合金。在合金凝固过程中,当温度低于液相线时会首先析出大量 L1<sub>2</sub>结构的 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 颗粒。L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 与面心立方 Al 之间的晶格错配

度极小,可以作为异质形核位点,促进 Al 基体异质形核<sup>[6,8]</sup>。随着凝固过程的进行,在极高的凝固速率下,Al 基体同时在大量 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 颗粒上形核并竞争生长,形成图 4(a)所示的等轴晶。Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 相的熔点(<800 °C)较低,在熔池中心区域会被熔化,因此等轴晶只存在于熔池边界<sup>[6]</sup>。前期研究表明,在熔池中心的粗晶区,除了存在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之外,还存在其他氧化物(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),这些氧化物颗粒同样具有促进 Al 基体异质形核的作用<sup>[10,13]</sup>。由于粗晶区内的氧化物颗粒数量较少,Al 基体异质形核后,有足够的液相供其生长。在熔池温度梯度的作用下,晶粒沿垂直于熔池轮廓线的方向生长,形成尺寸较大的柱状晶<sup>[14-15]</sup>。

在图 5(a)~(c)所示的 EBSD 反极图(IPF)中可以观察到等轴晶和柱状晶交替分布的双峰组织,柱

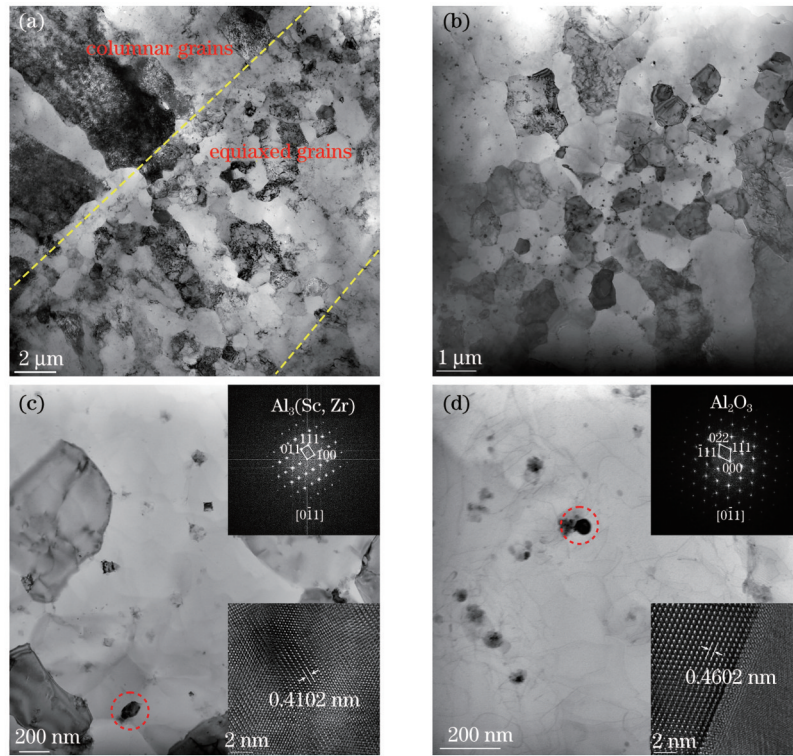


图 4 1200 mm/s 扫描速度下成形的 AlMgScZr 合金纵截面的 TEM 图像。(a)明场图像;(b)图 4(a)局部放大;(c)细晶区析出相及其对应的 HRTEM 和 FFT 图像;(d)粗晶区析出相及其对应的 HRTEM 和 FFT 图像

Fig. 4 TEM images of longitudinal section of AlMgScZr alloy formed at 1200 mm/s scanning speed. (a) Bright-field image; (b) local enlargement of Fig. 4(a); (c) precipitated phase in fine grain region and its corresponding HRTRM image and FFT image; (d) precipitated phase in coarse grain region and its corresponding HRTEM image and FFT image

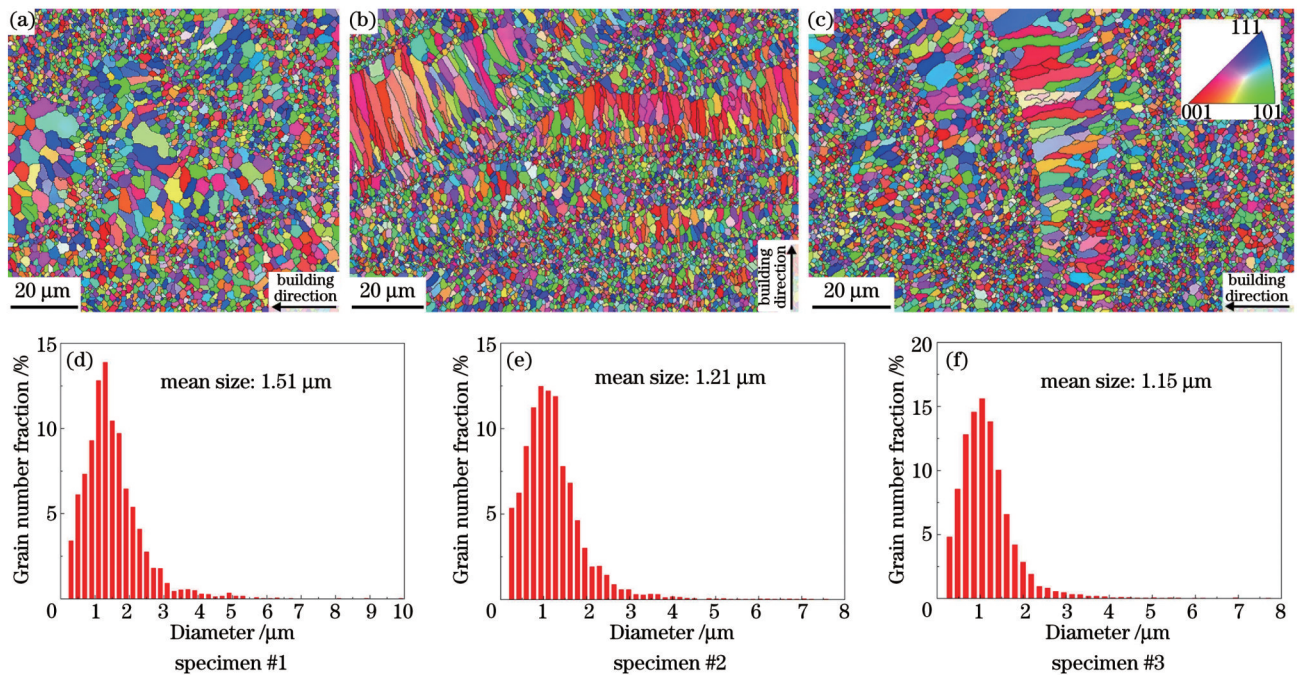


图 5 不同试样的反极图和晶粒尺寸分布。(a)~(c)反极图;(d)~(f)晶粒尺寸分布

Fig. 5 IPFs and grain size distributions of different specimens. (a)~(c) IPFs; (d)~(f) grain size distributions

状晶垂直于熔池轮廓线。如图 5(d)~(f)所示,随着扫描速度的提高,尺寸小于 1 μm 的晶粒数量逐渐增多,平均晶粒尺寸逐渐减小。这是因为在成形过程中,较低的扫描速度提高了熔池的温度,缩小了 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr)

相可以存在的区域,进而减小了细晶区的比例。同时,由图 3(a)可知,熔池的深度约为 130 μm,远大于粉末层厚度(30 μm),即较高的熔池温度对已经凝固的合金产生了热处理效应,使晶粒发生粗化<sup>[7,11]</sup>。因此,随

随着扫描速度的提高,合金中的细晶区比例及平均晶粒尺寸逐渐减小。

图 6 为试样#1、#2和#3的晶界图和晶界取向差角分布。在图 6(a)~(c)中,LAGB表示小角度晶界,HAGB表示大角度晶界,可以看出,SLM成形的AlMgScZr合金中的晶界主要为大角度晶界。这是由于SLM独特的快速凝固特点,合金在凝固过程中存在较大的热应力、收缩应力和相变应力。在应力作用下,发生局部塑性变形,合金中的位错密度不

断增大,当位错密度达到一定程度时,位错将发生多边化,形成亚晶界/小角度晶界,并且与之前形成的亚晶界/小角度晶界一起逐渐演变为大角度晶界<sup>[16]</sup>。从图 6(d)~(f)的晶界取向差角分布图可知,试样#1、#2和#3中小角度晶界的比例逐渐增多,分别为 5.30%、5.83%和 5.97%。这是因为随着激光扫描速度的增大,熔池内的温度梯度逐渐较小,试样中的应力也相应减小,所以小角度晶界逐渐增加。

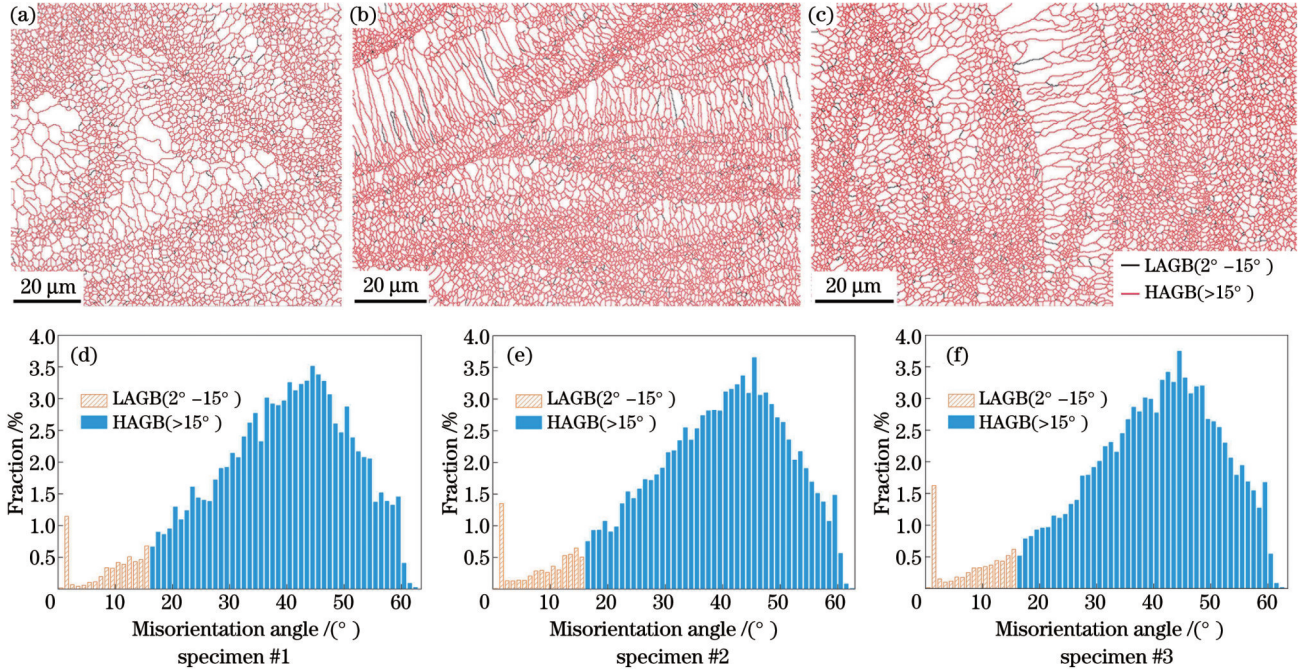


图 6 不同试样的晶界图和晶界取向差角分布。(a)~(c)晶界图;(d)~(f)晶界取向差角分布

Fig. 6 Grain boundary mappings and grain boundary misorientation angle distributions of different specimens. (a)–(c) Grain boundary mappings; (d)–(f) grain boundary misorientation angle distributions

### 3.2 电化学腐蚀性能

图 7 为试样#1、#2和#3在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线,试样#1、#2和#3分别在 -1370~ -670 mV, -1200~ -650 mV 和 -1300~ -660 mV

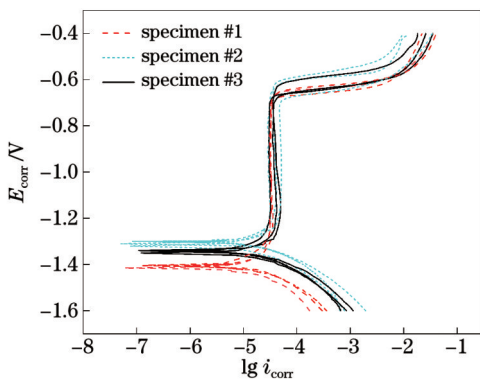


图 7 试样#1、#2、#3在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves for specimens #1, #2, #3 in NaCl solution with mass fraction of 3.5%

的电位区间内表现出明显的钝化行为。腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 反映了试样发生腐蚀的倾向。由图 7 可知,试样#1、#2和#3的腐蚀电位分别为 -1.409 V、-1.311 V 和 -1.344 V,表明试样#1和#3具有较大的腐蚀倾向。采用最小二乘法对极化曲线进行拟合,拟合参数[腐蚀电流密度 ( $i_{corr}$ )、阳极 Tafel 斜率 ( $\beta_a$ )、阴极 Tafel 斜率 ( $\beta_c$ )、点蚀电位 ( $E_{pit}$ ) 和极化电阻 ( $R_p$ )]如表 3 所示。其中,极化电阻的计算公式<sup>[17]</sup>为

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.3 (\beta_a + |\beta_c|) i_{corr}} \quad (1)$$

通常具有较小腐蚀电流密度和较大极化电阻的试样的耐腐蚀性能较好。从表 3 可以看出,随着扫描速度的提高,试样#1、#2和#3的腐蚀电流密度先减小后增大,阳极和阴极 Tafel 斜率、点蚀电位和极化电阻先升高后降低。根据法拉第定律,腐蚀电流密度与腐蚀速率之间具有正相关关系,因此在腐蚀过程中试样#2的腐蚀速率最小<sup>[18-19]</sup>。阳极和阴极 Tafel 斜率可以用来表征试样抵抗电极反应的能力,斜率越大,抵抗电极

反应的能力越强。点蚀电位通常用来评估金属的点蚀诱发敏感性,点蚀电位越高,点蚀越难发生。综上所述

述,试样#2在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中具有更好的抗电化学腐蚀性能。

表 3 对应图 7 的拟合结果

Table 3 Fitting results corresponding to Fig. 7

Specimen	$i_{corr} / (\mu A \cdot cm^{-2})$	$\beta_a$	$-\beta_c$	$E_{pit} / V$	$R_p / (\Omega \cdot cm^2)$
Specimen #1	31.29	393.06	148.40	-0.671	1528.25
Specimen #2	14.48	890.39	151.00	-0.645	4165.80
Specimen #3	23.91	482.71	123.11	-0.661	1795.75

图 8(a)~(c)为试样的 EIS 测试结果,其中  $Z'$  为阻抗实部, $Z''$  为阻抗虚部, $|Z|$  为阻抗模值。由图 8(a)可以看出:三个试样均检测出两个电容弧。其中,试样#2的电容弧半径最大,表明试样#2的抗电化学腐蚀性能最

好。由图 8(b)发现:三条曲线均出现了两个不同的峰。其中一个峰(相角为  $76^\circ \sim 80^\circ$ )位于中高频段,与合金表面形成的氧化膜有关;另一个峰(相角为  $18^\circ \sim 20^\circ$ )位于低频段,可能与试样表面形成的絮状  $Al(OH)_3$  有关<sup>[20]</sup>。

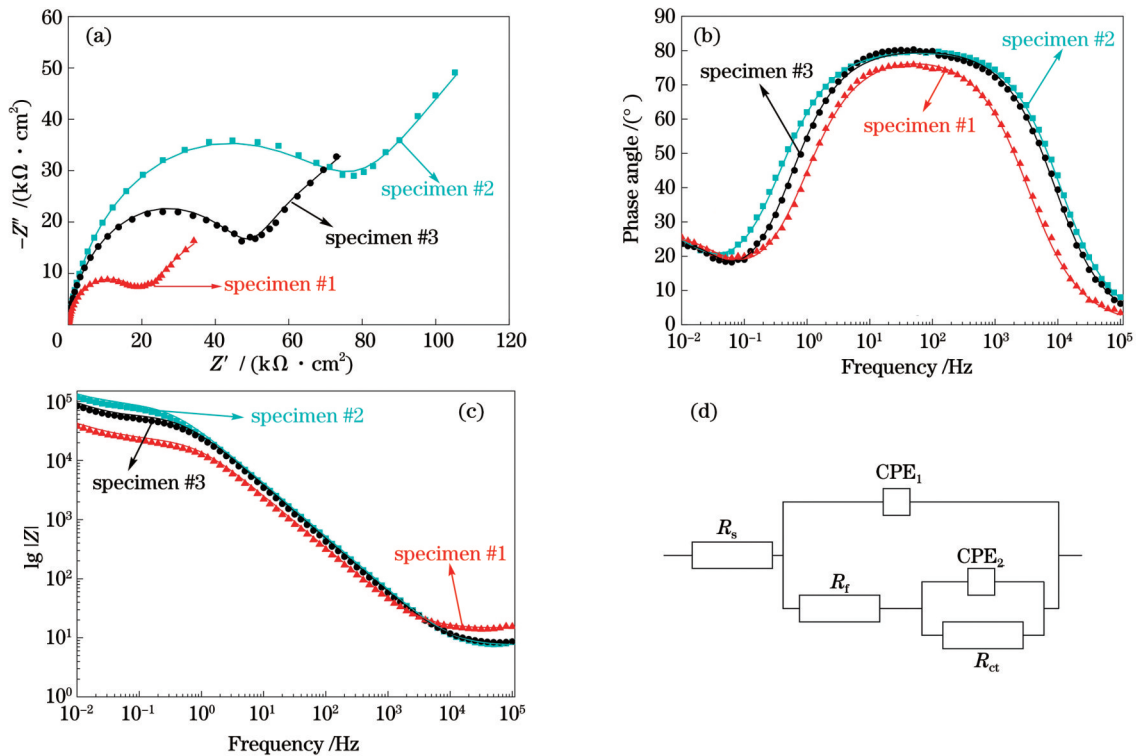


图 8 EIS 测试结果。(a)Nyquist 曲线;(b)(c)Bode 图;(d)等效电路

Fig. 8 EIS measurement results. (a) Nyquist plot; (b)(c) Bode plots; (d) equivalent circuit model

使用图 8(d)中的含有两个时间常数的等效电路对 EIS 数据进行拟合,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $CPE_1$  和  $CPE_2$  分别表示试样钝化膜电容和双电层电容(对应的常相位元件指数为  $n_1$  和  $n_2$ ),  $R_f$  为钝化膜电阻,  $R_{ct}$  为电极-电解质界面处腐蚀反应对应的电荷转移电阻。采用常相位原件(CPE)代替电容以提高拟合质量,其阻抗定义<sup>[21]</sup>为

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n}, \quad (2)$$

式中: $Q$  为常数; $\omega$  为角频率; $n$  为 CPE 指数( $-1 \leq n \leq 1$ )。当  $n=1$  时,CPE 为理想电容)。拟合结果如表 4 所示,  $\chi^2$  表示拟合质量,其值均小于  $3 \times 10^{-3}$ ,表明拟合结果

与 EIS 测试结果吻合较好。试样#2的钝化膜电阻为  $82.20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,远大于试样#1和#3,表明试样#2表面的钝化膜对腐蚀反应的抑制效果更好。此外,试样的  $n$  值均接近 1,即合金表面产生的钝化膜均具有近似电容性。根据钝化膜的 CPE 值可以得到相应的电容,以此可估算钝化膜的厚度。钝化膜的电容( $C_f$ )<sup>[22-23]</sup>为

$$C_f = Q^n R_f \frac{1-n}{n}. \quad (3)$$

钝化膜的厚度( $d$ )<sup>[24]</sup>为

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C_f}, \quad (4)$$

式中: $\epsilon_0$  为真空介电常数,值为  $8.8542 \times 10^{-14} \text{ F/cm}^{[24]}$ ;  $\epsilon$  为钝化膜的介电常数,在铝合金体系中,钝化膜的成

表 4 对应图 8 的拟合结果  
Table 4 Fitting results corresponding to Fig. 8

Specimen	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_i / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1 / (10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_1$	$R_{ct} / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_2 / (10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_2$	$\chi^2 / 10^{-3}$
Specimen #1	11.33	28.32	9.58	0.88	43.78	4.27	0.84	2.61
Specimen #2	10.34	82.20	6.80	0.89	237.24	8.78	0.75	1.46
Specimen #3	9.55	43.92	7.70	0.92	59.61	2.53	0.84	1.22

分主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 故  $\epsilon$  的值为  $9.1^{[25]}$ 。通过计算可得试样 #1、#2 和 #3 的钝化膜厚度分别为 1.01、1.27、1.15 nm。从表 4 还可以观察到试样 #2 的  $R_{ct}$  值最大, 表明在电极与电解质界面处, 电子转移或离子迁移的阻力最大。综上所述, 三个试样的抗电化学腐蚀性能由强到弱依次排序为试样 #2、试样 #3、试样 #1, 与通过极化曲线得到的结论一致。

图 9 为试样经过极化测试后的腐蚀形貌。由图 9(a)

可以看到, 腐蚀主要发生在熔池边界, 这可能是熔池边界和中心区域的不同微观组织造成的。对比图 9(b)~(d) 可以发现: 试样 #1 和试样 #3 的腐蚀面积和腐蚀坑深度明显大于试样 #2。在试样 #1 和试样 #3 中, 当合金表面的钝化膜被  $\text{Cl}^-$  破坏后, 基体被腐蚀且腐蚀速度远大于试样 #2, 形成了图 9(b)、(d) 所示的较深的腐蚀坑, 这也表明了试样 #1 和 #3 的抗电化学腐蚀性能相对较差。

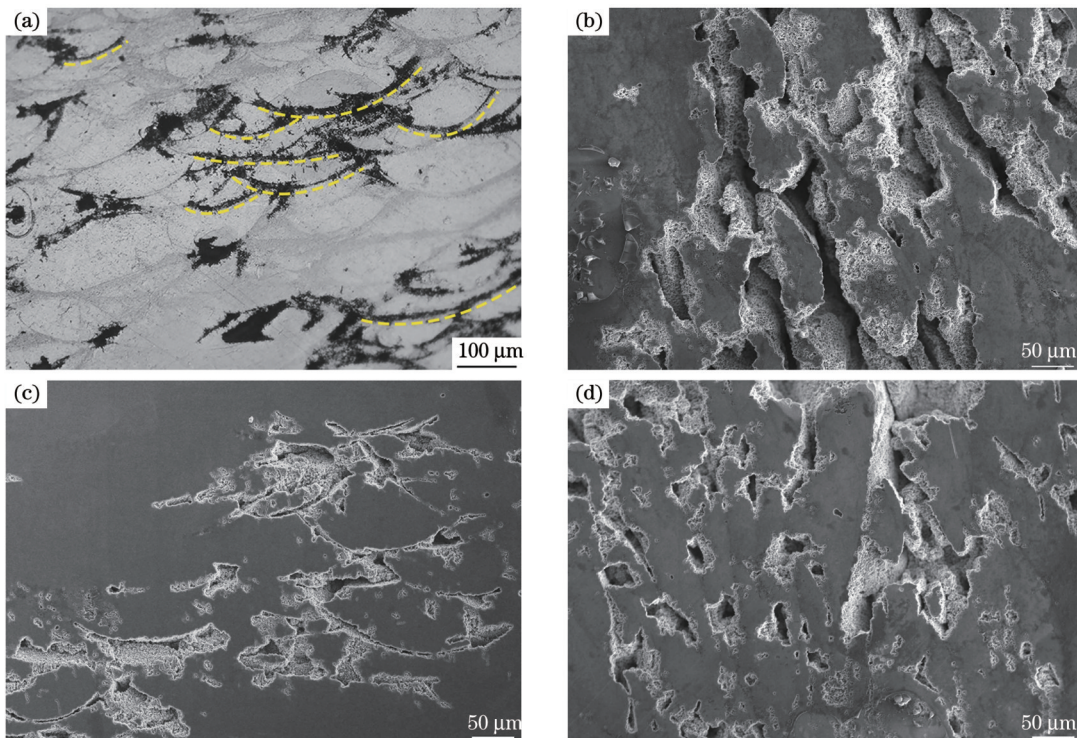


图 9 试样腐蚀形貌。(a) 腐蚀形貌的 OM 图像; (b) 试样 #1 腐蚀形貌的 SEM 图像; (c) 试样 #2 腐蚀形貌的 SEM 图像; (d) 试样 #3 腐蚀形貌的 SEM 图像

Fig. 9 Corrosion morphologies of specimens. (a) OM image of corrosion morphology; (b) SEM image of corrosion morphology of specimen #1; (c) SEM image of corrosion morphology of specimen #2; (d) SEM image of corrosion morphology of specimen #3

### 3.3 微观组织对电化学腐蚀性能的影响

SLM 成形的  $\text{AlMgScZr}$  合金在腐蚀过程中存在钝化行为, 生成的钝化膜可以抑制腐蚀反应的进行。由图 2 可知, 在试样 #1 和 #3 中存在少量的孔隙, 这些孔隙会影响合金表面钝化膜的致密性。在含  $\text{Cl}^-$  的腐蚀介质中,  $\text{Cl}^-$  对钝化膜有极强的破坏作用, 使钝化膜的薄弱处易发生点蚀<sup>[26]</sup>。同时, 当孔隙过大时, 腐蚀介质可以与孔隙内的 Al 基体直接接触, 从而腐蚀基体。相比于试样 #1 和 #3, 试样 #2 的相对密度高达 99.89%,

几乎不存在缺陷, 腐蚀过程中形成的钝化膜更加致密。

当钝化膜被破坏后, 合金微观组织是影响其电化学腐蚀性能的主要因素。SLM 成形的  $\text{AlMgScZr}$  合金是典型的沉淀强化铝合金, 合金中存在的大量析出物改善了其力学性能<sup>[27-29]</sup>。但是在腐蚀过程中, 这些析出物会对合金的电化学腐蚀性能和腐蚀行为造成严重的影响。在质量分数为 3.5% 的  $\text{NaCl}$  溶液中,  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  相的电位较 Al 基体略高, 腐蚀过程中  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  颗粒易与周围的 Al 基体形成  $\text{Al}/\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  原电池,

促进 Al 基体发生阳极溶解<sup>[24]</sup>。由于 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 相仅存在于细晶区, 因此熔池边界发生了更严重的腐蚀<sup>[6, 19, 28]</sup>。

在不同的合金体系中, 晶粒尺寸对其耐腐蚀性能的影响也不相同。在铝合金体系中, 随着晶粒尺寸的减小, 晶界密度增加, 晶界处活性原子数目也随之增加, 进而提高了铝合金表面的钝化膜生成能力<sup>[30-33]</sup>。Ralston 等<sup>[31]</sup>还得到了腐蚀电流密度和平均晶粒尺寸之间的关系:

$$i_{\text{corr}} = a + bd^{-\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

式中:  $a$  和  $b$  分别为常数;  $d$  为晶粒尺寸。在钝化环境中,  $b$  为负值, 由式(5)可知, 随着晶粒尺寸的减小, 腐蚀电流密度逐渐减小, 抗电化学腐蚀性能逐渐提高。此外, 晶界的取向差分布对试样的抗电化学腐蚀性能也有一定的影响。大角度晶界的晶界能远高于小角度晶界的晶界能, 而晶界能越高晶界越不稳定<sup>[34]</sup>, 因此合金中的大角度晶界越多, 耐腐蚀性能越差。在本研究中, 试样#1的平均晶粒尺寸和小角度晶界分别为 1.51  $\mu\text{m}$  和 5.30%, 试样#2的平均晶粒尺寸和小角度晶界分别为 1.21  $\mu\text{m}$  和 5.83%, 试样#3的平均晶粒尺寸和小角度晶界分别为 1.15  $\mu\text{m}$  和 5.97%。由晶粒尺寸和晶界取向差角分布可知, 试样#3的抗电化学腐蚀性能应高于试样#2, 但是电化学测试结果却相反。其主要原因在于试样#3中存在较多的孔隙, 故钝化膜对合金的保护作用相对较弱。同时, 对于平均晶粒尺寸, 试样#2和#3的差值仅为 0.06  $\mu\text{m}$ , 远小于试样#1和#2的差值 0.3  $\mu\text{m}$ ; 对于小角度晶界比例, 试样#2和#3的差值仅为 0.14%, 远小于试样#1和#2的差值 0.53%, 即两个试样电化学腐蚀性能的差异主要是由试样中的缺陷造成的。

## 4 结 论

采用激光选区熔化技术在不同的扫描速度下制备了 AlMgScZr 合金, 通过微观组织观察和电化学测试, 研究了微观组织对其电化学腐蚀性能的影响, 主要结论如下:

1) SLM 成形的 AlMgScZr 合金具有等轴晶与柱状晶交替分布的双峰组织, 在等轴晶区内存在大量的析出物, 主要为 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr); 在柱状晶区内析出物较少, 主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物。当扫描速度为 1000、1200、1400 mm/s 时, 试样中的晶粒尺寸分别为 1.51、1.21、1.15  $\mu\text{m}$ , 小角度晶界的比例分别为 5.30%、5.83% 和 5.97%。

2) SLM 成形的 AlMgScZr 合金试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中表现出明显的钝化行为。相比 1000 mm/s 和 1400 mm/s 扫描速度下制备的试样, 1200 mm/s 扫描速度下制备的试样具有最大的腐蚀电位 (-1.311 V)、点蚀电位 (-0.645 V)、极化电阻

(4165.80  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 和钝化膜电阻 (66.99  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 并且腐蚀电流密度 (14.48  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 最低, 表现出相对较好的抗电化学腐蚀性能。

3) 合金的微观组织形貌、析出物、晶粒尺寸和晶界取向差角对 SLM 成形的 AlMgScZr 合金的电化学腐蚀性能具有显著的影响。合金中的孔隙和 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 颗粒分别通过降低钝化膜的稳定性和形成 Al/Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) 原电池来加速基体溶解并降低合金的抗电化学腐蚀性能; 晶粒尺寸的减小和晶界能较低的小角度晶界比例的增加则是分别通过提高钝化膜的生成能力和晶界的稳定性来提高合金的抗电化学腐蚀性能。

## 参 考 文 献

- [1] Aboulkhair N T, Simonelli M, Parry L, et al. 3D printing of aluminium alloys: additive manufacturing of aluminium alloys using selective laser melting[J]. Progress in Materials Science, 2019, 106: 100578.
- [2] 邹田春, 祝贺, 陈敏英, 等. 激光选区熔化碳化硅增强铝基复合材料的微观组织及拉伸性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002123.  
Zou T C, Zhu H, Chen M Y, et al. Microstructure and tensile properties of SiC reinforced aluminum matrix composite prepared by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002123.
- [3] Maconachie T, Leary M, Lozanovski B, et al. SLM lattice structures: properties, performance, applications and challenges[J]. Materials & Design, 2019, 183: 108137.
- [4] 高飘, 兰新强, 周亚雄, 等. 激光选区熔化成形 S-130 钢热处理工艺研究[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202003.  
Gao P, Lan X Q, Zhou Y X, et al. Heat-treatment process of S-130 steel produced by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202003.
- [5] Li R D, Wang M B, Yuan T C, et al. Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al-6.2 Mg alloy: processing, microstructure, and properties[J]. Powder Technology, 2017, 319: 117-128.
- [6] Spierings A B, Dawson K, Heeling T, et al. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2017, 115: 52-63.
- [7] Spierings A B, Dawson K, Uggowitzer P J, et al. Influence of SLM scan-speed on microstructure, precipitation of Al<sub>3</sub>Sc particles and mechanical properties in Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys[J]. Materials & Design, 2018, 140: 134-143.
- [8] Wang Z H, Lin X, Kang N, et al. Making selective-laser-melted high-strength Al-Mg-Sc-Zr alloy tough via ultrafine and heterogeneous microstructure[J]. Scripta Materialia, 2021, 203: 114052.
- [9] 李耀, 樊欣迪. 飞机腐蚀机理分析研究及防护能力提升思路[J]. 中国科技信息, 2020(21): 33-34.  
Li Y, Fan X D. Analysis and research on aircraft corrosion mechanism and thoughts on improving protection ability[J]. China Science and Technology Information, 2020(21): 33-34.
- [10] Zou T C, Mei S Y, Chen M Y. Precipitation behavior, microstructure and mechanical properties of Al-4.8Mg-0.82Sc-0.28Zr alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 840: 142949.
- [11] Bayoumy D, Schliephake D, Dietrich S, et al. Intensive processing optimization for achieving strong and ductile Al-Mn-Mg-Sc-Zr alloy produced by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2021, 198: 109317.
- [12] 邵海龙, 林紫雄, 张政, 等. 基于熔道结构与线、体能量密度研究钛合金激光选区熔化工艺[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(1):



0114007.  
Shao H L, Lin Z X, Zhang Z, et al. Selective laser melting process of titanium alloy based on single-track structure and linear and volumetric energy densities[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(1): 0114007.
- [13] Wang Y, Li H T, Fan Z Y. Oxidation of aluminium alloy melts and inoculation by oxide particles[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2012, 65(6): 653-661.
- [14] 任莉莎, 陈辉, 陈勇, 等. 激光选区熔化 24CrNiMo 合金钢的组织 and 热疲劳性能[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 2202004.  
Ren L S, Chen H, Chen Y, et al. Microstructures and thermal fatigue performance of 24CrNiMo alloy steel formed by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(22): 2202004.
- [15] Li P, Li R D, Yang H O, et al. Selective laser melting of Al-3.48Cu-2.03Si-0.48Sc-0.28Zr alloy: microstructure evolution, properties and metallurgical defects[J]. Intermetallics, 2021, 129: 107008.
- [16] Wang M, Song B, Wei Q S, et al. Improved mechanical properties of AlSi<sub>7</sub>Mg/nano-SiCp composites fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 810: 151926.
- [17] Zhang H, Gu D D, Dai D H, et al. Influence of heat treatment on corrosion behavior of rare earth element Sc modified Al-Mg alloy processed by selective laser melting[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 145330.
- [18] Li C, Pan Q L, Shi Y J, et al. Influence of aging temperature on corrosion behavior of Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Materials & Design, 2014, 55: 551-559.
- [19] 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.  
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.
- [20] Yang Y, Chen Y, Zhang J X, et al. Improved corrosion behavior of ultrafine-grained eutectic Al-12Si alloy produced by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2018, 146: 239-248.
- [21] Duan Z W, Man C, Dong C F, et al. Pitting behavior of SLM 316L stainless steel exposed to chloride environments with different aggressiveness: Pitting mechanism induced by gas pores [J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108520.
- [22] Hirschorn B, Orazem M E, Tribollet B, et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(21): 6218-6227.
- [23] 赵宇, 宋振明, 金剑波, 等. 激光选区熔化成形 Ti-5%TiN 复合材料在 Hank 溶液中的电化学腐蚀性能[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0902005.  
Zhao Y, Song Z M, Jin J B, et al. Electrochemical corrosion properties of Ti-5%TiN composites formed by selective laser melting in hank's solution[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0902005.
- [24] Gu D D, Zhang H, Dai D H, et al. Anisotropic corrosion behavior of Sc and Zr modified Al-Mg alloy produced by selective laser melting[J]. Corrosion Science, 2020, 170: 108657.
- [25] Shekar V, Campbell M, Akella S. Towards automated optoelectrowetting on dielectric devices for multi-axis droplet manipulation[C]// 2013 IEEE International Conference on Robotics and Automation, May 6-10, 2013, Karlsruhe, Germany. New York: IEEE Press, 2013: 1439-1445.
- [26] Luo S C, Huang W P, Yang H H, et al. Microstructural evolution and corrosion behaviors of Inconel 718 alloy produced by selective laser melting following different heat treatments[J]. Additive Manufacturing, 2019, 30: 100875.
- [27] Li R D, Wang M B, Li Z M, et al. Developing a high-strength Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy for selective laser melting: crack-inhibiting and multiple strengthening mechanisms[J]. Acta Materialia, 2020, 193: 83-98.
- [28] Zhang H, Gu D D, Yang J K, et al. Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties[J]. Additive Manufacturing, 2018, 23: 1-12.
- [29] Lu J L, Lin X, Kang N, et al. Characterizations of micro-nano structure and tensile properties of a Sc modified Al-Mn alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials Characterization, 2021, 178: 111305.
- [30] 罗检, 张勇, 钟庆东, 等. 晶粒度对一些常用金属耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 349-352, 356.  
Luo J, Zhang Y, Zhong Q D, et al. Influence of grain size on corrosion resistant of commonly used metals[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(4): 349-352, 356.
- [31] Ralston K D, Birbilis N, Davies C H J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(12): 1201-1204.
- [32] Ralston K D, Fabijanic D, Birbilis N. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1729-1736.
- [33] 陈渊, 尹志新, 樊新波. 5052 铝合金表面晶粒超细化后腐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(2): 7-9.  
Chen Y, Yin Z X, Fan X B. Study on corrosion property of 5052 aluminium alloy with ultrafine-grained surface[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(2): 7-9.
- [34] 刘振云, 赵明, 王学良, 等. 晶粒晶界对铝合金耐蚀性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, 43(5): 57-62.  
Liu Z Y, Zhao M, Wang X L, et al. Effect of grain boundaries on the corrosion resistance of aluminum alloys[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2016, 43(5): 57-62.

## Microstructure and Electrochemical Corrosion Properties of AlMgScZr Alloys Fabricated Using Selective Laser Melting

Zou Tianchun, Mei Siyuan\*, Chen Mingyong

College of Safety Science and Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China

### Abstract

**Objective** AlMgScZr alloys fabricated using selective laser melting (SLM) technology have promising applications in the designing and manufacturing of aircrafts due to their superior mechanical properties. However, during the service of the aircraft, the aluminum-alloy structure encounters severe corrosion issues, particularly in coastal and wet

environments. Corrosion in aircraft structures poses a significant risk to flight safety; therefore, the materials used in an aircraft must undergo a stringent review to determine if their performance meets the requirements of airworthiness regulations. Presently, domestic and international researchers have focused primarily on the mechanical properties of SLM-fabricated AlMgScZr alloys, with less attention on corrosion resistance. In the previous study, we successfully prepared an Al-4.8Mg-0.82Sc-0.28Zr alloy using SLM; the ultimate tensile strength and elongation attained 344.20 MPa and 24.5%, respectively. Considering the severity of corrosion, we investigated the electrochemical corrosion (the most common type of corrosion observed in aircrafts) properties of SLM-fabricated AlMgScZr alloys and discussed the effect of the microstructure of these alloys on their electrochemical corrosion performance. We anticipate that our research will serve as a resource for the industrial application of the AlMgScZr alloys formed using SLM.

**Methods** The AlMgScZr alloy was prepared using SLM at different scanning speeds (800, 1000, 1200, 1400, and 1600 mm/s). Initially, the relative densities of various specimens were measured, and the types and distributions of defects in the alloys were characterized via optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Subsequently, the microscopic morphology, precipitation phases, and grain information of the alloy were studied using transmission electron microscopy (TEM) and electron backscatter diffraction (EBSD), and the effect of scanning speed on the microstructure of the alloy was analyzed. The electrochemical corrosion performance of the specimens was then evaluated using an electrochemical workstation. Finally, the microstructure of the alloys and the effects of pores, precipitated phases, grain size, and grain boundary misorientation angle distribution on their electrochemical corrosion performance were examined.

**Results and Discussions** The microstructure of the SLM-fabricated AlMgScZr alloy consists of fine equiaxed grains at the melt-pool boundaries and coarse columnar grains in the center of the melt pool (Fig. 4). Additionally, at the boundary of the melt pool, there are  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  particles with high concentration, which can serve as nucleation sites for the Al matrix and are responsible for the formation of equiaxed grains. Only a small amount of oxide particles exist in the center of the melt pool, and the Al matrix grows perpendicular to the contour line of the melt pool after nucleation on the oxide particles due to the temperature gradient. As the scanning speed increases, the temperature of the melt pool decreases, increasing the area where  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  particles can exist and reducing the stress in the alloy during solidification, resulting in a gradual decrease in grain size and an increase in low-angle grain boundaries (Figs. 5 and 6). The electrochemical test results indicate that the SLM-fabricated AlMgScZr alloy undergoes significant passivation in NaCl solution with mass fraction of 3.5%. As the scanning speed increases, the electrochemical corrosion properties of the alloy initially increase and then decrease. When the scanning speed is 1200 mm/s, the corrosion current density of the specimen is the lowest ( $14.48 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), and the corrosion potential ( $-1.311 \text{ V}$ ), pitting potential ( $-0.645 \text{ V}$ ), polarization resistance ( $4165.80 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ), and passivation-film resistance ( $66.99 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) are the highest, resulting in the highest electrochemical corrosion resistance. The corrosion morphology observations of the specimens reveals that severe corrosion occurs at the boundary of the melt pool and the corrosion area and corrosion depth of the specimens formed at the scanning speeds of 1000 mm/s and 1400 mm/s are significantly larger than those formed at the scanning speed of 1200 mm/s. These observations indicate that the corrosion of the specimens formed at the scanning speed of 1000 mm/s and 1400 mm/s is more severe, which is consistent with the electrochemical test result.

**Conclusions** This study involves the fabrication of AlMgScZr alloy via selective laser melting. The defects, precipitates, grain size, and grain boundary misorientation have a significant effect on the electrochemical corrosion properties of the alloy. The AlMgScZr alloy fabricated via SLM exhibits a significant passivation behavior in NaCl solution with mass fraction of 3.5%. Additionally, the porosity of the alloy reduces the stability of the surface passivation film, thereby decreasing its resistance to electrochemical corrosion. However, severe corrosion occurs at the melt-pool boundary due to the high number density of  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  particles at the melt-pool boundary, which could act as micro-cathodes to promote the dissolution of the Al matrix. In addition, as the scanning speed increases, the grain size of AlMgScZr alloy gradually decreases and the low-angle grain boundaries gradually increase. This decrease in grain size leads to an increase in the grain boundary density and number of active atoms at the grain boundaries, thereby improving the growth rate of the passivation film. The increase in low-angle grain boundaries leads to an increase in the grain boundary stability, thereby enhancing the electrochemical corrosion resistance of the alloy.

**Key words** laser technique; selective laser melting; AlMgScZr alloy; microstructure; electrochemical corrosion properties