

复合增材制造 TC4 合金耐腐蚀性能研究

盖文卓 翟文正

华中科技大学机械工程学院, 湖北 武汉 430074

[摘要]钛合金是一种应用领域广泛的重要金属, 为探索复合增材制造技术制成的 TC4 钛合金的耐腐蚀性能, 本论文对不同工艺复合增材制造 TC4 钛合金进行了多种电化学腐蚀测试, 研究结果表明: 振荡激光-轧制高送丝速率 (LAM-10) 试样表现出优秀的耐腐蚀性能, 腐蚀电流密度 (I_{corr}) 仅 $9.387 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$, 电荷转移电阻 (R_{ct}) 高达 $7.686 \times 10^5 \Omega$, 表明其钝化膜稳定程度高。未轧制试样耐腐蚀性能普遍优于轧制试样, 即轧制工艺对耐腐蚀性能起到削弱作用。

[关键词]复合增材制造; TC4 合金; 电化学腐蚀; 耐腐蚀性能

DOI: 10.33142/nsr.v2i3.17712

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Research on the Corrosion Resistance of TC4 Alloy in Composite Additive Manufacturing

GAI Wenzhuo, ZHAI Wenzheng

School of Mechanical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, 430074, China

Abstract: Titanium alloy is an important metal with a wide range of applications. In order to explore the corrosion resistance of TC4 titanium alloy made by composite additive manufacturing technology, this paper conducted various electrochemical corrosion tests on TC4 titanium alloy made by different composite additive manufacturing processes. The research results showed that the oscillation laser rolling high wire feed rate (LAM-10) sample exhibited excellent corrosion resistance, with a corrosion current density (I_{corr}) of only $9.387 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ and a charge transfer resistance (R_{ct}) of up to $7.686 \times 10^5 \Omega$, indicating a high stability of its passivation film. The corrosion resistance of unrolled samples is generally better than that of rolled samples, indicating that the rolling process weakens the corrosion resistance.

Keywords: composite additive manufacturing; TC4 alloy; electrochemical corrosion; corrosion resistance

1 绪论

钛合金作为一种关键结构材料, 具有密度低、强度高及耐腐蚀等优异特性, 广泛应用于兵器舰船、航空航天、化工、汽车、医疗与建筑等领域^[1,2]。然而, 采用铸造、锻造等传统工艺制造复杂钛合金零件时, 常出现晶粒粗大与微观组织不均匀等问题, 进而影响其耐腐蚀性能。将增材制造与机械场、热场、磁场、声场等辅助能场相结合所形成的复合增材制造技术, 能够有效弥补单一增材制造方法的不足。

提升复合增材制造钛合金耐腐蚀性能的方法主要包括表面处理、热处理和成分优化。如 M. Fazel 等^[3]通过微弧氧化 (MAO) 技术将陶瓷涂层在纯钛和 TC4 合金表面成功制备, 使耐蚀性能大幅度提升。Khaled M. Ibrahim 等^[4]采用固溶热处理技术实现了双相亚稳态 β 型钛合金 α 相晶粒的细化, 并优化了 β 相分布, 使其形成了更均匀致密的微观结构。Xiao 等^[5]通过向合金中添加含量为 5%~20% 的 Zr, 降低了合金的腐蚀电流密度并提高了极化电阻, 使腐蚀速率显著下降。

本文以激光电弧微锻复合增材制造技术所制备的 TC4 钛合金为研究对象, 系统分析了不同工艺参数对其耐腐蚀性能的影响。研究结合多种电化学腐蚀测试方法, 旨

在深入揭示工艺参数与材料性能之间的内在联系, 为高性能 TC4 钛合金构件的可靠制造提供理论依据与技术支撑。

2 实验方法

电化学腐蚀测试采用标准三电极体系, 其中, 样品为工作电极, 铂电极为辅助电极 (对电极), 饱和甘汞电极为参比电极, 电化学工作站为上海辰华 CHI660E 型。通过测定极化曲线, 结合等效电路拟合分析及恒电位极化法, 对试样的腐蚀行为进行表征。

测试过程中, 使用水浴锅将溶液温度维持在 $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 。极化曲线测试的电位区间为相对于开路电位 $\pm 500 \text{ mV}$, 扫描速率为 0.5 mV/s 。此外, 根据极化曲线 (PDP) 结果, 在 200 mV vs. SCE 下进行了持续 1800s 的恒电位极化测试。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线

图 1 展示了激光电弧微锻复合增材制造 TC4 合金在 3.5wt% NaCl 溶液中的极化曲线。从图中可以看出, 不同工艺制备的 TC4 合金在模拟海水腐蚀环境下的极化曲线形状较为相似。在保持其他工艺参数一致的情况下, 经过轧制的 TC4 试样其极化曲线较未轧制试样更靠近正方向, 表明在腐蚀初期阶段, 轧制 TC4 合金表现出更大的腐蚀倾向。

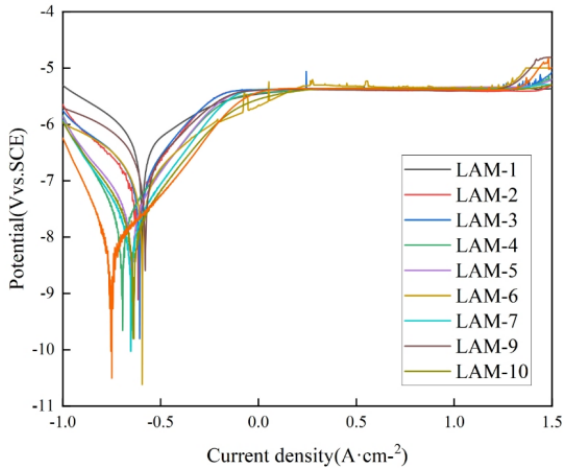


图1 TC4 钛合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中的极化曲线

为定量分析不同增材制造工艺对 TC4 合金耐腐蚀性能的影响，通过软件拟合得到了腐蚀电位 (E_{corr}) 与腐蚀电流密度 (i_{corr})，具体数据列于表 1。结果显示，LAM-7 和 LAM-10 试样的腐蚀电流密度最低，即腐蚀速率最慢；而 LAM-6 和 LAM-8 试样的腐蚀速率较快。轧制工艺的引入导致 TC4 合金中晶界数量增多，由于晶界区域钒元素含量较高，其化学稳定性与 α 相存在差异，可能形成微电偶效应，从而降低了材料的耐腐蚀性能。

振荡激光与脉冲激光对腐蚀性能的影响较为复杂。单独使用时，二者均有助于提升耐腐蚀性；但在与轧制工艺结合后，材料的耐腐蚀性能显著下降。值得关注的是，较高的送丝速度（如 LAM-9、LAM-10）显著降低了腐蚀电流密度，说明送丝速度对改善腐蚀性能具有积极作用。

表 1 TC4 钛合金在 3.5wt% NaCl 溶液中的动电位极化测试拟合结果

样品	E_{corr}/V vs. SCE	$I_{corr}/A\ cm^{-2}$
LAM-1	-0.595	7.632×10^{-8}
LAM-2	-0.665	8.825×10^{-8}
LAM-3	-0.593	9.411×10^{-8}
LAM-4	-0.676	1.966×10^{-8}
LAM-5	-0.627	2.618×10^{-8}
LAM-6	-0.461	9.694×10^{-8}
LAM-7	-0.623	1.490×10^{-8}
LAM-8	-0.434	8.946×10^{-8}
LAM-9	-0.623	1.581×10^{-8}
LAM-10	-0.623	9.387×10^{-9}

3.2 等效电路拟合分析

为定量分析钝化膜的生成特性，采用图 2 所示等效电路对腐蚀行为进行模拟。该电路中， R_s 表示溶液电阻， R_f 为材料表面钝化膜电阻， R_{ct} 为电荷转移电阻， CPE_f 和 CPE_{dl} 分别代表钝化膜电容及材料表面与溶液之间的双电层电容。利用 ZView 软件对抗谱数据进行拟合计算，具体结果列于表 2 和表 3。

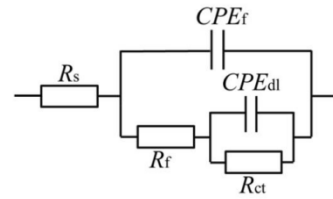


图 2 TC4 钛合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中的等效电路图

表 2 TC4 钛合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 2h 的阻抗谱拟合结果

样品	R_s (Ω)	C_f ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n_f	R_f (Ω)
LAM-1	1.473	62.52	0.918	545.6
LAM-2	1.097	332.2	0.886	97.52
LAM-3	0.942	268.4	0.891	1420
LAM-4	1.092	296.2	0.878	623
LAM-5	1.023	259.74	0.89	18.12
LAM-6	1.112	44.518	0.841	83.9
LAM-7	1.175	168.2	0.918	1365
LAM-8	1.273	193.08	0.852	432.6
LAM-9	1.141	266.9	0.864	452.6
LAM-10	1.016	232.33	0.925	15.18

表 3 TC4 钛合金在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 2h 的阻抗谱拟合结果

(续)

样品	C_d ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n_d	R_{ct} (Ω)
LAM-1	239.5	0.91	8.078×10^4
LAM-2	46.57	0.954	4.35×10^4
LAM-3	6393	0.847	8.827×10^4
LAM-4	12.36	0.832	2.432×10^5
LAM-5	96.102	0.892	2.258×10^5
LAM-6	11.322	0.904	2.971×10^4
LAM-7	159.8	0.951	2.56×10^5
LAM-8	55.969	0.913	4.705×10^4
LAM-9	39.357	0.899	2.03×10^5
LAM-10	45.404	0.906	7.686×10^5

基于电化学阻抗谱 (EIS) 等效电路拟合分析可知，不同激光电弧微锻复合增材制造工艺对 TC4 合金钝化膜动力学特性及耐蚀性具有显著调控作用。TC4 钛合金钝化膜的外层电阻 R_f 普遍远小于电荷转移电阻 R_{ct} ，说明其耐腐蚀性能主要取决于钝化膜内部致密层，外部疏松多孔层对耐蚀性的贡献较小^[6]。根据表 2 和表 3 数据，LAM-10 试样的 R_{ct} 最大，耐腐蚀性能最优；LAM-6 试样的 R_{ct} 最小，耐腐蚀性能最差。当送丝速度从 5 m/min (LAM-9) 提高至 6m/min (LAM-10) 时， R_{ct} 出现显著上升。脉冲振荡激光工艺 (LAM-7) 相较于基础激光工艺 (LAM-1)， R_{ct} 提高了 3.2 倍；脉冲激光结合轧制工艺 (LAM-4) 则使 R_{ct} 较未轧制样品 (LAM-3) 提升 2.7 倍。此外，表面致密层的弥散系数 n_f 在轧制前后未发生明显变化，表明

轧制工艺对钝化膜稳定性影响不大。而 LAM-3 与 LAM-4 试样的 n_p 值较 LAM-1 明显降低, 说明脉冲激光对钝化膜稳定性产生不利影响。

3.3 恒电位极化测试

表 4 是由恒电位极化测试曲线拟合得到的 TC4 钛合金的 k 值, 根据表格所列数据, LAM-8 试样的 K 值最低, 说明其对受损钝化膜的修复能力最差^[7,8]。相比之下, 经过脉冲处理的 LAM-10 试样具有最高的 K 值, 显示出优异的钝化膜修复能力。

表 4 由恒电位极化曲线得出的 TC4 钛合金的 k 值

样品	K 值
LAM-1	0.87
LAM-2	0.86
LAM-3	0.85
LAM-4	0.87
LAM-5	0.87
LAM-6	0.85
LAM-7	0.9
LAM-8	0.83
LAM-9	0.84
LAM-10	0.92

4 结论

本文研究了激光电弧微锻复合增材制造工艺对 TC4 合金耐腐蚀性能的影响机制, 通过极化曲线、等效电路拟合分析和恒电位极化法等方法, 对比分析不同工艺参数下材料的耐腐蚀性能差异, 建立了工艺-组织-性能的对应关系, 并优化出综合性能优异的工艺参数组合。主要结论如下:

(1) 轧制工艺的引入降低了材料的耐腐蚀性, 振荡和脉冲激光的单独使用时能提升耐腐蚀性, 但结合轧制工艺后耐腐蚀性显著下降。除此之外, 较高的送丝速度对腐蚀性能具有积极影响。

(2) 送丝速度的增加可提升钝化膜稳定性, 轧制对钝化膜稳定性没有明显影响。脉冲激光单独作用时会削弱钝化膜稳定性, 但与振荡激光协同作用时能够增强钝化膜稳定性。

(3) 综合性能对比表明, LAM-10 试样表现出最优的耐腐蚀性能。在相同工艺参数条件下, 未轧制试样的耐腐蚀性能普遍优于轧制试样。进一步通过钝化膜稳定性

测试发现, 耐腐蚀性能优异的试样, 其表面钝化膜具有更高的致密性和稳定性, 这与其优异的耐腐蚀性能密切相关。

基金项目: 国家自然科学基金 (52175169), 项目名称: 基于拓扑优化的金属超滑表面微纳形貌构建及界面调控研究。

[参考文献]

[1]SHAO L,LI W,LI D,et al.A review on combustion behavior and mechanism of Ti alloys for advanced aero-engine [J].Journal of Alloys and Compounds,2023(960):170584.

[2]RAZA D,KUMAR G,UZAIR M,et al.Development and heat treatment of β -phase titanium alloy for orthopedic application [J].Materials Today:Proceedings,2022(50):649-654.

[3]FAZEL M,SALIMIJAZI H R,GOLOZAR M A,et al.A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process [J].Applied Surface Science,2015(324):751-756.

[4]IBRAHIM K M,MAHMOUDMOUSTAFA M,AL-GRAFI M W,et al.Effect of solution heat treatment on microstructure and wear and corrosion behavior of a two phase β -metastable titanium alloy [J].International Journal of Electrochemical Science,2016,11(4):3206-3226.

[5]XIA C,ZHANG Z,FENG Z,et al.Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of Ti-6Al-4V-x Zr alloys [J].Corrosion Science,2016(112):687-695.

[6]徐江,鲍习科,蒋书运.纳米晶 Ta2N 涂层在模拟人体环境中的耐蚀性能研究[J].金属学报,2018,54(3):443-456.

[7]ENGELHARDT G R,KURSTEN B,MACDONALD D D.On the nature of the electric field within the barrier layer of a passive film [J].Electrochimica Acta,2019(313):367-377.

[8]FATTAH-ALHOSSEINI A,SOLTANI F,SHIRSALIMI F,et al.The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels:A test of the point defect model (PDM) [J].Corrosion Science,2011,53(10):3186-3192.

作者简介: 盖文卓 (2000.5—), 男, 毕业院校: 天津工业大学, 所学专业: 电子科学与技术。