

# 电子束 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金电化学腐蚀性能研究

余志君<sup>1</sup>, 陈卓<sup>2</sup>, 祁广源<sup>3</sup>, 曲寿江<sup>1</sup>

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(2. 航天海鹰(哈尔滨)钛业有限公司 黑龙江 哈尔滨 150028)

(3. 大连供电公司, 辽宁 大连 116000)

**摘要:** 研究了电子束 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金的微观组织和电化学腐蚀性能之间的关系。研究表明, 在平行于成型方向(XOZ 面), 观察到竖直生长的原始 $\beta$ 柱状晶, 其主要由晶界柱状 $\alpha$ 、沿晶界生长的集束 $\alpha$ 以及 $\beta$ 晶内网篮状 $\alpha$ 组成, 其中, 网篮组织内部 $\alpha$ 片层取向各异, 细小的棒状 $\beta$ 相位于 $\alpha$ 片层之间。通过在 1 mol/L HCl 溶液中对合金动态极化曲线和电化学阻抗谱的测量来研究各成型面抗腐蚀性能, 与 XOY 面相比, XOZ 面表现出更好的耐腐蚀性, 这种性能的差异与合金显微组织密切相关, 利用 OM、SEM 和 TEM 等分析手段可得, 各个成型面抗腐蚀性能差异主要是由于 $\beta$ 相含量不同, 其中 XOZ 面 $\beta$ 相含量最高, 其耐腐蚀性能最好, 因此通过控制成型过程以获得高含量 $\beta$ 相可以提高合金耐腐蚀性能, 除此之外, 合理选择电子束 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金的应用表面可以获得更好的耐腐蚀性。

**关键词:** Ti-6Al-4V 合金; 3D 打印; 微观组织; 电化学腐蚀

**中图分类号:** TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)02-0167-06

## Electrochemical Corrosion Properties of Electron Beam 3D Printing Ti-6Al-4V Alloy

YU Zhijun<sup>1</sup>, CHEN Zhuo<sup>2</sup>, QI Guangyuan<sup>3</sup>, QU Shoujiang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

(2. Aerospace Hiwing (Harbin) Titanium Industrial Co., Ltd., Harbin 150028, China)

(3. Dalian Power Supply Company, Dalian 116000, China)

**Abstract:** This article investigated the microstructure and electrochemical corrosion properties of electron beam 3D printed Ti-6Al-4V alloy and the relationship between both. The results indicate that the original  $\beta$  columns that grow along epitaxial direction, parallel to the molding direction (XOZ plane), are mainly composed of columnar grain boundary  $\alpha$  phase and cluster  $\alpha$  growing along the grain boundary and basket-weave microstructure inside the grain. The  $\alpha$ -sheet orientation of the basket structure is different, and the small rod-like  $\beta$  phase is located between the  $\alpha$  sheets. The corrosion resistance of each molding surface were studied by measuring the dynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy of the alloy in hydrochloric acid solution. Compared with XOY surface, XOZ surface shows better corrosion resistance, this difference in performance is closely related to the microstructure of the alloy, which mainly reflected in the terms of the content of  $\beta$  phase by means of OM, SEM and TEM. The higher  $\beta$  phase content of the XOZ surface has the better corrosion resistance. Therefore, by controlling the molding process to obtain a high content of  $\beta$  phase, the corrosion resistance of the alloy can be improved. In addition, the application surface of the electron beam 3D printing Ti-6Al-4V alloy should be reasonably selected in the acidic solution to obtain better corrosion resistance.

**Key words:** Ti-6Al-4V alloy; 3D printing; microstructure; electrochemical corrosion

## 1 前言

钛合金具有比强度高和耐腐蚀性能好等一系列优异特性, 因此在航空航天、医疗、汽车和化工等行业备受关注。其中, Ti-6Al-4V 作为一种典型的  $\alpha+\beta$  两相合金, 具有极好的延展性、抗疲劳性能和断裂性能<sup>[1, 2]</sup>, 应用最广泛, 占目前钛合金使用量的 50% 以上。但是钛合金

收稿日期: 2018-11-15 修回日期: 2019-01-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金

第一作者: 余志君, 女, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 曲寿江, 男, 1974 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: qushoujiang@tongji.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.02.12

机械加工性能较差，尤其在成型复杂结构件时制造周期长、材料利用率低、加工费用昂贵<sup>[3]</sup>，制约其在相关领域的进一步发展。3D 打印技术由于具有成本低、适应于加工各种复杂形状的零部件等优点，近年来在制备钛合金零部件方面受到很大关注<sup>[4-7]</sup>。研究人员对 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金进行了大量研究<sup>[6, 8, 9]</sup>，结果表明在平行于成型方向上存在典型的原始  $\beta$  柱状晶，这种组织的存在使得 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金的性能有所不同。本文主要研究了电子束 3D 打印 (electron beam melting, EBM) Ti-6Al-4V 合金不同面在 1 mol/L HCl 溶液中的抗腐蚀性能，分析差异所在以及形成这种差异的原因。

2 实验材料与方法

通过 EBM 制备 Ti-6Al-4V 合金块体材料，设备型号为瑞典 Arcam 公司的 Arcam Q20，主要工艺参数：真空度 0.5 Pa，预热温度 500 ℃，扫描速率 4530 mm/s，电流大小 28 mA，铺粉厚度及扫描间距分别为 0.08 和 0.09 mm。原始合金粉末由加拿大 AP&C 公司提供，该粉末通过等离子雾化法制得，成分 (质量分数, %) 为 Al 6.40, V 4.12, Fe 0.18, C 0.01, H 0.003, O 0.14, N 0.01。测试样品尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm，如图 1 所示。

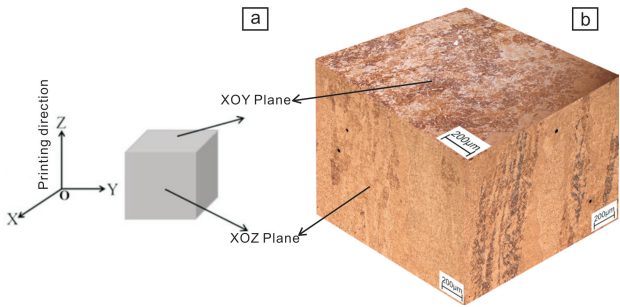


图 1 3D 打印的 Ti-6Al-4V 合金样品：(a) 测试面，(b) 三维金相图

Fig. 1 3D printing Ti-6Al-4V alloy: (a) test surface, (b) 3D metallograph

采用金相显微镜 (OM, Carl Zeiss Axio Observer)、扫描电子显微镜 (SEM, FEG Quanta 250) 和透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-2100EX) 对样品组织进行观察。利用电解抛光法制备 OM 样品，电流密度设定为 0.8 A/cm<sup>2</sup>，电压为 60 V，抛光时间 70~80 s，电解液成分为 60% 甲醇+34% 正丁醇+6% 高氯酸 (均为体积分数)。将机械打磨至厚 80 μm 的样品电解双喷，获得可用于 TEM 观察的薄区，其电解液成分与电解抛光时相同。采用三电极系统电化学工作站 (GAMRY Reference 600) 对合金进行电化学腐蚀实验。其中铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极为

参比电极，待测样品为工作电极，如图 2 所示。腐蚀区域为直径是 6 mm 的圆，将待测样品浸入电解质溶液，后测量开路电位 (open circuit potential, OCP)，并记录，设定时间为 2 h±6 min，当 10 s 内的电位波动幅度不超过 1 mV 时为稳定状态，之后开始电化学测量。其中动态极化电压范围为 -0.5V<sub>OCP</sub> 至 +2V<sub>SCE</sub>，扫描速率设为 0.1667 mV/s。电化学阻抗谱选用振幅为 5 mV，频率范围设为 100 000~0.01 Hz，测试电位为 V<sub>OCP</sub>，测试结果用软件 ZsimpWin 拟合。电解质溶液为 1 mol/L HCl。

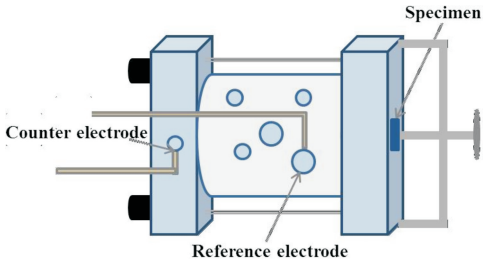


图 2 电化学测试系统示意图

Fig. 2 Schematic of electrochemical test system

3 结果与讨论

3.1 显微组织分析

图 3 为 EBM Ti-6Al-4V 合金 XOY 和 XOZ 成型面的 XRD 图谱。分析可得，合金主要由  $\alpha$  相和少量  $\beta$  相组成，而且 XOY 面和 XOZ 面的  $\beta$  相衍射峰显示不同的强度，这表明两个面显微组织中  $\beta$  相的含量不同。利用 Jade 软件计算获得 XOY 和 XOZ 面上  $\alpha$  相和  $\beta$  相的体积分数，列于表 1。

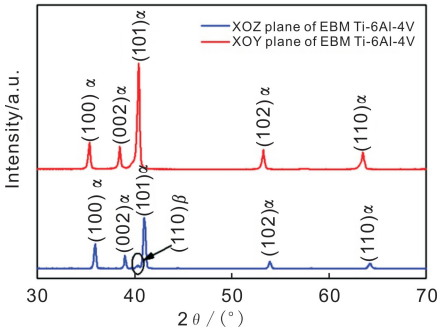


图 3 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金 XOY 和 XOZ 面的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of XOY and XOZ plane of the 3D printing Ti-6Al-4V alloy

表 1 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金的相组成及其体积分数

Table 1 Phase constituents and their volume fraction of the 3D printing Ti-6Al-4V alloy

Sample	Phase constituents	$V_{f,\alpha}$	$V_{f,\beta}$
XOY plane	$\alpha+\beta$	98.5%	1.5%
XOZ plane	$\alpha+\beta$	95.5%	4.5%

图 4 为 EBM Ti-6Al-4V 合金 XOY 和 XOZ 面的金相显微组织， $\beta$  晶粒沿着温度梯度最大的方向择优生长，该生长方向平行于粉末堆积高度方向，成型过程中同时完成  $\beta$  相向  $\alpha$  相的转变<sup>[10, 11]</sup>。如图 4a 和 4b 所示，低倍光学显微镜下观察到 XOY 面主要由等轴原始  $\beta$  晶粒组成，高倍条件下可以观察到晶界等轴  $\alpha$  相以及晶粒内部网篮组织(如图 4b 虚线标注)。对于 XOZ 面，低倍条件下观察到显微组织由平行于成型方向并且贯穿整个平面的原始  $\beta$  柱状晶组成<sup>[12]</sup>，如图 4c 所示。高倍条件下可看到， $\beta$  柱状晶主要由晶界柱状  $\alpha$ 、沿晶界生长的集束  $\alpha$  以及  $\beta$  晶内网篮状  $\alpha$  组成<sup>[13]</sup>，其中，网篮组织内部  $\alpha$  片层取向各异，细小的棒状  $\beta$  相位于  $\alpha$  片层之间，如图 4d 所示。EBM Ti-6Al-4V 合金 XOY 和 XOZ 面存在些许孔洞，如图 4c 所示，主要是由于雾化法制备粉末时不可避免存在空心粉，打印成型过程中这些粉末内气体未能及时排除形成孔洞<sup>[14, 15]</sup>。图 5 所示为 EBM Ti-6Al-4V 合金 TEM 明、暗场像和选区衍射花样，可见片层  $\alpha$  相互平行，厚度约为  $1.0\ \mu\text{m}$ ，如图 5a 所示，衍射花样如图 5c 所示，少量片层  $\beta$  与  $\alpha$  交替排列，如图 5b 暗场像所示。

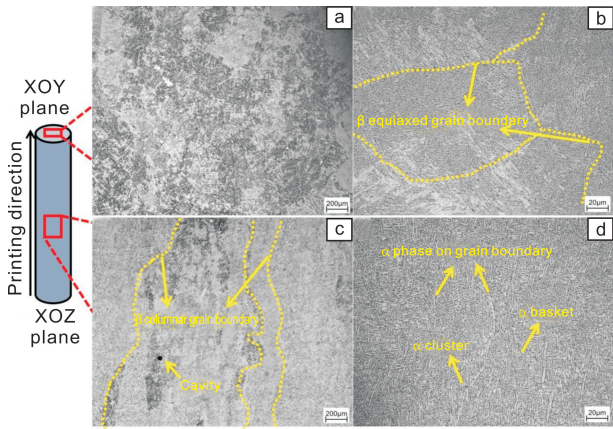


图 4 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金金相组织：(a, b) XOY 面，(c, d) XOZ 面

Fig. 4 Metallographs of the 3D printing Ti-6Al-4V alloys: (a, b) XOY plane and (c, d) XOZ plane

### 3.2 电化学腐蚀结果分析

图 6 为 EBM Ti-6Al-4V 合金 XOY 和 XOZ 面在  $1\ \text{mol/L}$  HCl 溶液中开路电势随时间的变化曲线，可见两个平面的开路电势值保持正向移动，实验进行  $1.5\ \text{h}$  后，XOY 面和 XOZ 面的电位均达到了相对稳定的状态，而且稳定阶段的腐蚀电压可以看作被测样品的腐蚀电位，其中 XOY 面的腐蚀电位较低，XOZ 面的腐蚀电位相对较高。研究表明腐蚀电位越低，抗腐蚀性能越差，材料越容易发生腐蚀<sup>[16]</sup>。

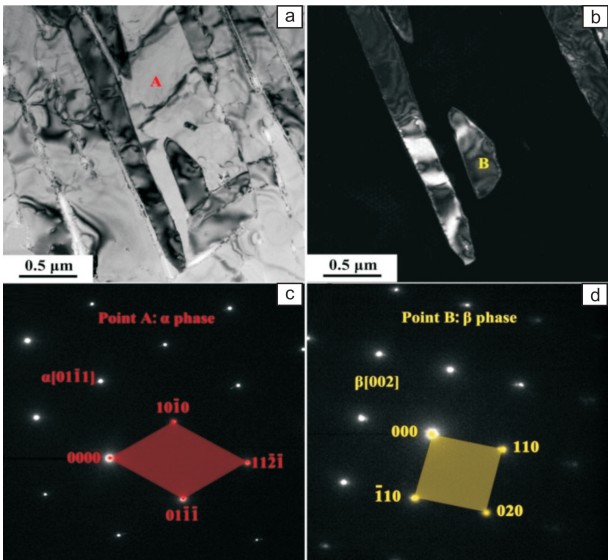


图 5 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金 TEM 照片：(a) 明场像，(b) 暗场像，(c, d) 衍射斑点

Fig. 5 TEM images of 3D printing Ti-6Al-4V alloy: (a) bright field image, (b) dark field image, (c) SAED pattern of A, (d) SAED pattern of B

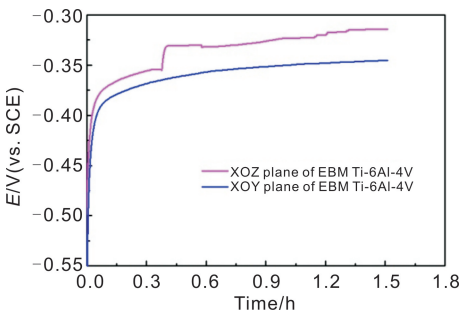


图 6 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金在  $1\ \text{mol/L}$  HCl 溶液中的开路电势随时间变化曲线

Fig. 6 Variation of open circuit potential with time of 3D printing Ti-6Al-4V alloy immersed in  $1\ \text{mol/L}$  HCl solution

图 7 是在  $1\ \text{mol/L}$  HCl 溶液测试获得的样品 XOY 面和 XOZ 面的动态极化曲线。观察可得，两者均表现出明显的钝化行为，即形成钝化膜，该钝化膜一定程度上会抑制合金的腐蚀行为。 $i_p$  表示钝化电流密度，研究表明较低的  $i_p$  意味着合金易于钝化或在腐蚀介质中的溶解速度较为缓慢，在相应的溶液体系中具有更好的耐腐蚀性<sup>[17]</sup>， $i_{p1}$  和  $i_{p2}$  分别表示 XOZ 和 XOY 面在 HCl 溶液中的钝化电流密度，其值分别为  $(3.13 \pm 0.02)$  和  $(7.79 \pm 0.04)\ \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， $i_{p2}$  大于  $i_{p1}$ 。通过钝化电流值比较可得在  $1\ \text{mol/L}$  HCl 溶液中，EBM Ti-6Al-4V 合金 XOZ 面比 XOY 面具有更好的耐腐蚀性能，也就是说 EBM



Ti-6Al-4V 合金的不同成型面在 HCl 溶液中的耐腐蚀性能呈现各向异性。

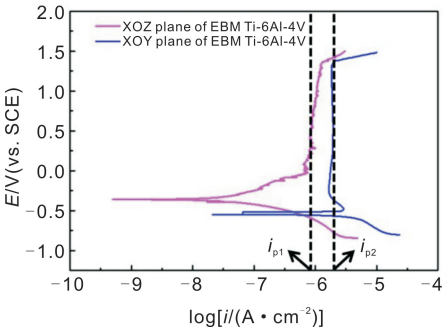


图 7 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金在 1 mol/L HCl 溶液中的动态极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic curves for 3D printing Ti-6Al-4V alloy in 1 mol/L HCl solution

电化学阻抗参数可用于快速并连续地对各种电化学体系的腐蚀过程进行描述，而且该检测过程具有非破坏

性，用于研究合金在中性或者酸性溶液体系中的电化学反应行为及评价其耐腐蚀性能<sup>[18, 19]</sup>。图 8 为 EBM Ti-6Al-4V 合金 XOY 和 XOZ 面在 1 mol/L HCl 溶液中奈奎斯特 (Nyquist) 和伯德 (Bode) 图。用于拟合电化学阻抗谱 (EIS) 测量数据的等效电路如图 9 所示。它包含以下几个元件： $R_s$  (溶液电阻)、 $R_{ct}$  (电荷转移电阻)、 $R_f$  (钝化膜电阻)，CPE1 和 CPE2 (常相位角元件) 和  $R_p$  (极化电阻)，其中， $R_p = R_{ct} + R_f$ <sup>[17]</sup>，极化电阻  $R_p$  值越大表明耐电化学腐蚀性越好。由交流阻抗 Nyquist 曲线及其等效电路拟合可知，两个测量面中，XOZ 面的容抗弧曲率半径较大， $R_f$  和  $R_{ct}$  较高，分别为  $(8.98 \pm 0.56) \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $(2.59 \pm 0.07) \text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而 XOY 面  $R_f$  和  $R_{ct}$  值为  $(1.82 \pm 0.01) \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $(1.34 \pm 0.13) \text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。通过计算可得合金 XOZ 面在 1 mol/L HCl 溶液中的  $R_p$  值比 XOY 面的高，表明 XOZ 面的耐电化学腐蚀性能比 XOY 面好，这与动态极化曲线的结果相吻合。

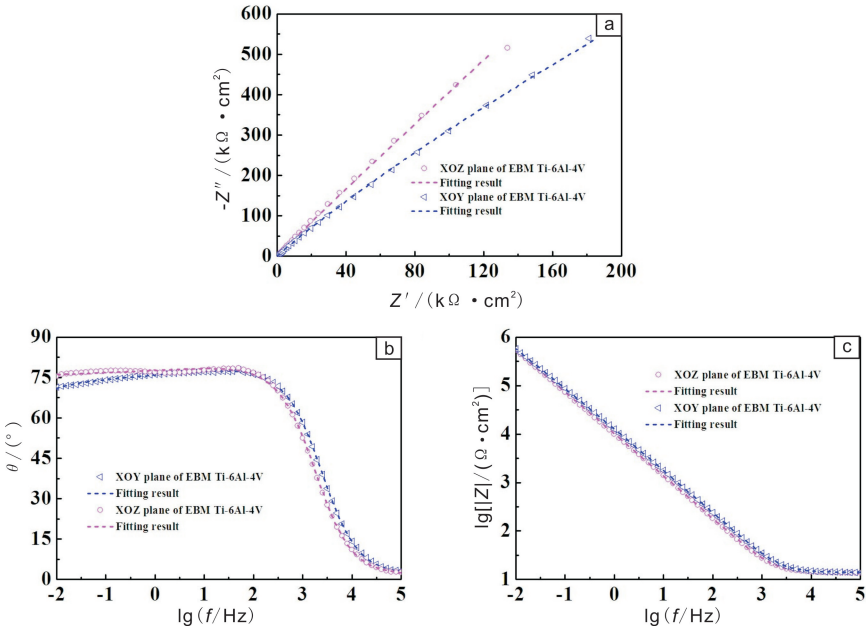


图 8 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金在 1 mol/L HCl 溶液中的阻抗图谱结果：(a) Nyquist 图，(b, c) Bode 图

Fig. 8 EIS results in the form of Nyquist plot(a) and Bode plots(b, c) for 3D printing Ti-6Al-4V in 1 mol/L HCl solution

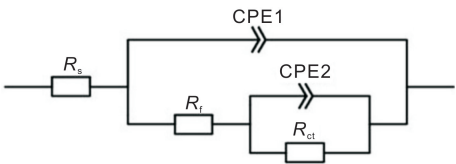


图 9 阻抗图谱分析等效拟合电路

Fig. 9 Equivalent circuit to fit the conduct curve for the impedance spectra analysis

电化学腐蚀后样品表面形貌发生变化，如图 10 所

示。其中图 10a 和 10b 分别为 XOZ 面和 XOY 面电化学腐蚀后表面形貌，利用 SEM 可观察到明显的腐蚀坑，其中 XOY 面腐蚀坑较多，而 XOZ 面腐蚀坑较少，表明在 XOZ 面上形成的钝化膜表现出更好的稳定性<sup>[20]</sup>，在酸性溶液中耐腐蚀性更好，同时  $R_f$  值也很好地佐证了这一点，该结果也与动态极化曲线及电化学阻抗谱拟合结果一致。

众所周知， $\beta$  型钛合金通常比  $\alpha$  型钛合金具有更好的耐蚀性，这主要是因为  $\beta$  相上形成的钝化膜比  $\alpha$  相

上的钝化膜更稳定<sup>[21]</sup>。并且Chen等<sup>[21]</sup>研究发现Ti-6Al-4V合金的腐蚀具有选择性并优先发生于 $\alpha$ 相， $\alpha$ 相的溶解速率高于 $\beta$ 相的溶解速率。另外V是 $\beta$ 相稳定元素，研究表明 $\beta$ 相中含有更多的V元素能够提高其耐腐蚀性<sup>[21]</sup>。众多学者<sup>[22-24]</sup>对3D打印Ti-6Al-4V合金的耐腐蚀性进行了研究，结果都表明其耐腐蚀性能与 $\beta$ 相含量密切相关， $\beta$ 相含量越高，其钝化层的电子转移阻力就越高，即电荷转移电阻 $R_{ct}$ 值越大，不容易发生电子转移反应。由XRD图谱可以计算得到 $\alpha$ 和 $\beta$ 相在EBM Ti-6Al-4V合金XOY面中的相含量分别为98.5%和1.5%，在

XOZ面中分别为95.5%和4.5%，并且电化学阻抗谱拟合结果显示含有较高 $\beta$ 相含量的XOZ面的电荷转移电阻 $R_{ct}$ 值也较高，这表明其耐腐蚀性能较好<sup>[23, 24]</sup>。

综上所述，对于EBM Ti-6Al-4V合金的不同面，具有更高 $\beta$ 相含量的XOZ面比XOY面耐腐蚀性较好。因此，由于EBM技术制备的Ti-6Al-4V合金不同面表现出不同的微观组织特征，从而导致不同平面的耐腐蚀性具有差异性。所以在酸性溶液或者某些严苛环境中要合理选择EBM Ti-6Al-4V合金的应用表面以获得更好的耐腐蚀性。

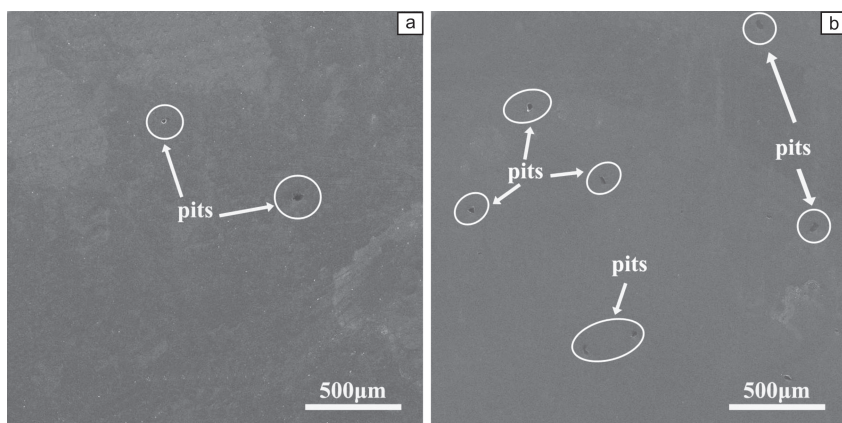


图10 3D打印Ti-6Al-4V合金电化学腐蚀后的SEM照片：(a) XOZ面，(b) XOY面

Fig. 10 SEM images of XOZ plane(a) and XOY plane(b) of 3D printing Ti-6Al-4V alloys after the electrochemical corrosion

## 4 结论

(1)EBM Ti-6Al-4V合金平行于成型面(即XOZ面)和垂直于成型面(即XOY面)表现出不同的组织形态，XOZ主要由 $\beta$ 柱状晶组成，XOY主要由原始等轴 $\beta$ 相组成，同时XRD衍射结果表明，二者的 $\beta$ 相含量不同，这与合金成型过程中热传导过程密切相关，其中XOZ面 $\beta$ 晶粒沿着温度梯度最大的方向择优生长，且生长方向平行于粉末堆积高度方向；

(2)根据动态极化曲线结果，XOY面在1 mol/L HCl溶液中的钝化电流密度大于XOZ面上的钝化电流密度；根据EIS拟合结果，钝化膜电阻值( $R_t$ )和极化电阻值( $R_p$ )都表明XOY面在酸性溶液中表现出更高的腐蚀速率，因此XOZ面具有更好的耐腐蚀性能；

(3)EBM Ti-6Al-4V合金不同成型面的耐腐蚀性能的差异性主要归结于相含量的不同，研究结果表明，其耐腐蚀性能与 $\beta$ 相含量有关， $\beta$ 相含量越高，其耐腐蚀性能越好。

## 参考文献 References

- [1] Zhang Z X, Qu S J, Feng A H, et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 692: 127-138.
- [2] Zhang Z X, Qu S J, Feng A H, et al. *Journal of Alloys & Compounds* [J], 2017, 718: 170-181.
- [3] Arcella F G, Froes F H. *JOM*[J], 2000, 52(5): 28-30.
- [4] Bobbio L D, Otis R A, Borgonia J P, et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 127: 133-142.
- [5] Gaytan S M, Murr L E, Medina F, et al. *Materials & Processing Report* [J], 2009, 24(3): 180-190.
- [6] Xu W, Lui E W, Pateras A, et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 125: 390-400.
- [7] Seifi M, Salem A, Satko D, et al. *International Journal of Fatigue* [J], 2017, 94(1): 263-287.
- [8] Galarragy H, Warren R J, Lados D A, et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 685: 417-428.
- [9] Wilk J, Sanders G, Marks S, et al. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*[J], 2017, 10(1): 13-19.

- [10] Wang P, Nai M L S, Tan X, *et al.* Recent Progress of Additive Manufactured Ti-6Al-4V by Electron Beam Melting [C] // *Proceedings of 2016 Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium-An Additive Manufacturing Conference*. Austin, Texas, USA; 2016; 704.
- [11] Lu S L, Qian M, Tang H P, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2016, 104: 303–311.
- [12] Antonysamy A A, Meyer J, Prangnell P B. *Materials Characterization* [J], 2013, 84: 153–168.
- [13] Zhao Z, Chen J, Lu X, *et al.* *Materials Science & Engineering A* [J], 2017, 691: 16–24.
- [14] Zhao X, Li S, Zhang M, *et al.* *Materials & Design* [J], 2016, 95: 21–31.
- [15] Tammam W S, Withers P J, Todd I, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2016, 122: 72–76.
- [16] Song D, Ma A B, Jiang J H, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2011, 53 (1): 362–373.
- [17] Dalmau A, Pina V G, Devesa F, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2013, 95(11): 102–111.
- [18] Jorcin J B, Orazem M E, Pibre N, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2006, 51(8): 1473–1479.
- [19] Assis S L D, Wolyneec S, Costa I. *Electrochimica Acta* [J], 2006, 51 (8): 1815–1819.
- [20] Dai N, Zhang L C, Zhang J, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2016, 111: 703–710.
- [21] Chen J R, Tsai W T. *Electrochimica Acta* [J], 2011, 56 (4): 1746–1751.
- [22] Gong X, Cui Y, Wei D, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2017, 127: 101–109.
- [23] Bai Y, Gai X, Li S, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2017, 123: 289–296.
- [24] Dai N, Zhang L C, Zhang J, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2016, 102: 484–489.

(编辑 惠 琼)