

激光淬火对丝粉协同电弧增材制造Ti6Al4V-Cu合金的腐蚀性能影响

张彦朋¹, 吴伟民², 孙锋², 张星宇¹, 王璇政³, 熊林艺⁴, 王艳虎²

1. 中交上海航道勘察设计研究院有限公司 上海 200120

2. 温州大学机电工程学院 浙江温州 325035

3. 中海油安全技术服务有限公司 天津 300450

4. 莫斯科航空学院 莫斯科 117993

摘要: 激光淬火技术作为一项表面强化手段, 目前已经广泛应用在提升金属材料强度与耐蚀性等领域。为了研究激光淬火对钛铜合金组织与性能的影响, 采用新型丝粉协同电弧增材制造技术制备了不同 w_{Cu} (2.4%和7.9%) 的Ti6Al4V-Cu合金, 然后对合金进行激光表面淬火处理。结果表明: 随着 w_{Cu} 升高, 篮状结构更加精细; 激光淬火后出现含有 α -Ti细小等轴晶体的硬化层, 形成细小马氏体结构和稳定致密钝化膜, 有效阻止腐蚀性介质向合金内部渗透, 显著提升合金的耐蚀性。

关键词: 激光淬火; 增材制造; Ti6Al4V-Cu合金; 腐蚀性能

Effect of laser quenching on the corrosion properties of Ti6Al4V-Cu alloy prepared by wire powder synergistic arc additive manufacturing

ZHANG Yanpeng¹, WU Weimin², SUN Feng², ZHANG Xingyu¹, WANG Xuanzheng³, XIONG Linyi⁴, WANG Yanhu²

1. Shanghai Waterway Engineering Design and Consulting Co., Ltd., Shanghai 200120, China

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Wenzhou University Wenzhou 325035, Zhejiang, China

3. China National Offshore Oil Corporation Safety Technology Service Co., Ltd., Tianjin 300450, China

4. Moscow Aviation Intitute, Moscow 117993, Russia

Abstract: As a means of surface strengthening, laser quenching technology has been widely used in improving the strength and corrosion resistance of metal materials. In order to study the effect of laser quenching on the microstructure and properties of titanium-copper alloys, Ti6Al4V-Cu alloys with different Cu contents (2.4% and 7.9%) were prepared by a new wire powder synergistic arc additive manufacturing technology, and then the alloys were laser surface quenched. The results show that with the increase of copper content, the basket-like structure becomes more refined. After laser quenching, a hardened layer containing α -Ti fine equiaxed crystals appears, forming a fine martensitic structure and a stable dense passivation film, which effectively prevents the corrosive

基金项目: 温州市基础性科研项目 (KZB2312009); 温州市重大科技创新公关项目 (ZG2024017); 国家自然科学基金资助项目 (52261135544)。

第一作者: 张彦朋, 学士, 研究方向为工程材料, E-mail: zhangyanpeng3@ccccltd.cn。

通信作者: 王艳虎, 特聘教授, 研究方向为增材制造技术, E-mail: yhwang@wzu.edu.cn。

medium from penetrating into the alloy and significantly improves the corrosion resistance of the alloy.

Keywords: laser quenching; additive manufacturing; Ti6Al4V-Cu alloys; corrosive properties

1 序言

钛及其合金凭借其独特的物理和化学性质，在众多工程项目中发挥着不可替代的作用，被誉为“太空金属”“生物金属”和“海洋金属”。目前，这些材料已在航空航天^[1, 2]、医疗设备^[3, 4]、海洋工程^[5, 6]等领域得到广泛应用。尤其在海洋工程领域，钛的耐蚀性、高强度和长期稳定性使其成为构建复杂水下结构和治理水域环境的理想选择。以浙江省嘉兴市九水项目这一综合性水生态恢复工程为例，钛及其合金因其卓越的耐蚀性和高强度特性，成为了该工程项目中关键材料之一，尤其是需要长期暴露在复杂水域环境中的结构部分，如水下支撑结构、防腐涂层或特殊设备组件等，钛合金的应用尤为广泛，充分展示了钛及其合金在推动现代水利工程向更高层次发展方面的巨大潜力。

为了改善合金的显微组织和力学性能，提高合金的应用前景，人们采用了多种热处理方法^[7-9]。激光淬火是现代材料科学中应用广泛的一种表面热处理技术。用高功率激光束快速加热材料表面，可以形成一个微小的、深度和温度可控的热影响区。该区域在快速冷却过程中发生马氏体相变^[10]，提高了材料表面的硬度和耐磨性。

邓德伟等^[11]研究聚焦于不同堆焊层在激光淬火前后显微组织变化、硬度以及耐蚀性的对比。研究发现，原始堆焊层主要由板条状马氏体、少量 δ 铁素体以及某些碳化物构成。而经过激光淬火处理后，堆焊层中的马氏体组织变得更加细小，这一结构变化直接促进了堆焊层显微硬度和耐蚀性的显著提升。类似地，王金川等^[12]研究也证实了激光处理对32CrNi3MoVE钢淬火层性能的积极影响。研究发现，经过激光处理后，该钢的淬火层不仅在硬度上有所增强，其耐磨性和耐蚀性也同样得到了显著提升。这些研究成果共同表明，激光淬火技术是一种有效提升合金材料表面性能的重要手段，对于拓宽钛合金等高性能材料的应用范围具有重要意义。

本文采用一种新型的丝粉协同电弧增材制造方法，通过调整送粉参数，将铜添加到Ti6Al4V

合金中。研究了不同铜添加量（2.4%和7.9%）对Ti6Al4V合金组织和耐蚀性的影响。通过激光表面淬火处理技术，分析了合金淬火前后耐蚀性和显微组织的变化。此研究为钛铜合金在特定领域的应用提供了理论依据和技术支持。

2 材料与方法

2.1 增材与淬火设备

本研究使用的丝粉协同电弧增材制造设备如图1a所示。它主要由粉末等离子弧增材制造设备（PPA-AM, DML-VO3AD）和送丝机（WPC-600送丝机）组成。使用的铜粉粒度为100目，纯度大于99.9%。丝材是直径1.2mm的Ti6Al4V，化学成分见表1。通过控制铜粉和钛丝的进给量来调整钛铜合金成分。表2为经过大量试验确定的最佳工艺参数。

基板采用尺寸为150mm×100mm×10mm的Ti6Al4V板材。图1c为沉积样品，共5层，总高度为25mm。取样位置如图1b所示。将 $w_{Cu}=2.4\%$ 的Ti6Al4V-Cu合金定义为TC4-2.4Cu， $w_{Cu}=7.9\%$ 的Ti6Al4V-Cu合金定义为TC4-7.9Cu。激光淬火设备由一台3kW的RFLC3000光纤激光器、同飞冷却设备和一台原型激光加工驱动控制机开发系统组成，如图2所示。采用的激光功率为1050W，扫描速度为6mm/s。激光淬火处理后的样品分别标记为TC4-2.4Cu (L) 和TC4-7.9Cu (L)。

2.2 显微组织和腐蚀性能测试

XRD样品以及电化学腐蚀样品（10mm×10mm×2mm）均使用80~2000目SiC砂纸进行打磨至无明显划痕，后使用短绒抛光布及0.25 μ m金刚石抛光剂在MP-2磨抛机上进行抛光，至镜面状态后对样品进行超声波清洗，最后对合金进行激光表面淬火。

显微组织试样用Kroll试剂（10mLHF，30mL HNO₃和130mLH₂O）蚀刻5s，用光学显微镜（OM）和扫描电镜（SEM）观察试样微观结构。采用丙烯酸粉末和硬化剂冷镶嵌法制备电化学腐蚀试验试样。本研究采用CHI600E三电极电化学工作站，以试样为工作电极，10mm×10mm×0.1mm的

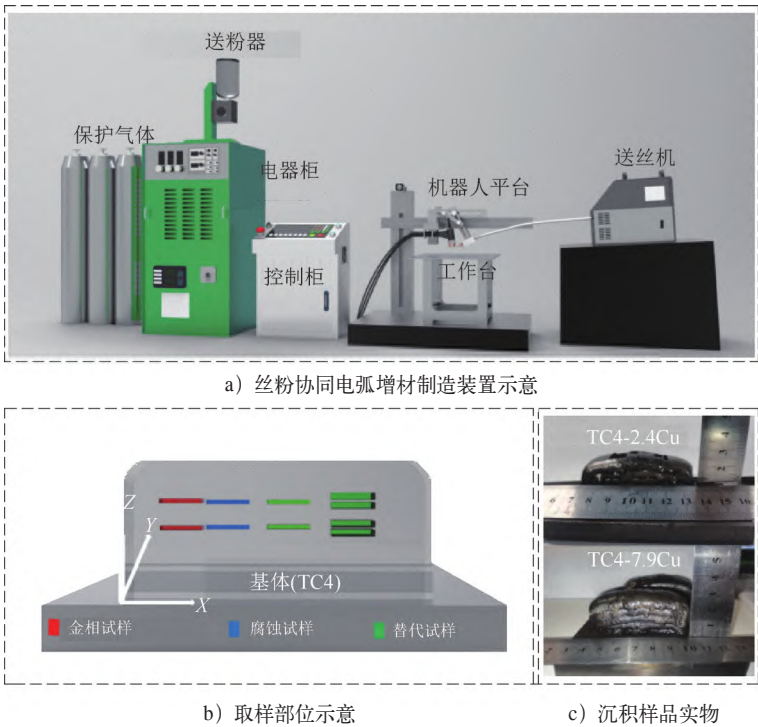


图1 丝粉协同电弧增材制造装置及样品

表1 Ti6Al4V丝材化学成分（质量分数） (%)

Ti	Fe	C	N	H	O	Al	V
余量	0.20	0.07	0.02	0.01	0.12	5.9	4.0

表2 丝粉协同电弧增材制造工艺参数

材料	沉积 电流 /A	送丝 速度 / (g/min)	送粉 速度 / (g/min)	枪头移动 速度 / (mm/min)	保护氩气 流量 / (L/min)	送粉氩气 流量 / (L/min)	层间冷却 时间 /min	枪头与送丝 角度 / (°)	枪头与基板 距离 /mm
TC4-2.4Cu	105	9.80	0.74	400	12	3	4	60	15
TC4-7.9Cu	105	9.80	1.5	400	12	3	4	60	15



铂片为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，研究了不同铜含量的TC4-Cu合金淬火前后在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为。为了保证试验结果的准确性与可重复性，在相同测试条件下对每组试样至少3次重复试验，并且选取最接近平均值的一组数据进行分析。图3所示为电化学工作站实物图。然后用激光共聚焦扫描显微镜观察腐蚀试样的表面，并记录表面粗糙度 S_a 。



3 结果与讨论

3.1 显微组织观察

图4所示为激光淬火前后TC4-2.4Cu和TC4-7.9Cu合金光学显微镜下的组织。TC4-2.4Cu合金的光学显微镜图像为典型的由原始 β 晶粒和片状 α -Ti组成的网篮状组织（见图4a）。当 w_{Cu} 增加到7.9%时，OM图像显示微观组织转变为更细的网篮状结构，如图4b所示。激光淬火后，有明显的 α -Ti等轴

晶体和 β -Ti（黑色），如图4c、d所示。

对比不同 w_{Cu} 的TC4-Cu合金（见图4a、b）可知，随着 w_{Cu} 的增加，层状 α -Ti在显微组织中所占的体积分数减小，TC4-2.4Cu合金的层状 α -Ti相在 β 晶界处形核，且形核数较多，具有较大的长宽比（约17:1），较窄的片层间距（约2 μ m）。在原始 β 晶界接触处形成完整的晶界 α -Ti相，随着相变的进行， α -Ti相沿一定取向向晶内生长，形成集束。相比之下，Ti-7.9Cu合金中的 α -Ti片层长宽比较低（约7:1），片层间距较宽（约8 μ m），在 β 晶界和晶粒内部均有形核。晶粒内部 α -Ti片层相的生长方向受冷却条件的影响，导致 α -Ti片层相互交错，形成网篮状特征。由于激光淬火具有快速冷却的作用，根据相互依赖理论^[13]，激光淬火可形成小的形核临界过冷度 ΔT_n ，进而产生较大的成分过冷量 ΔTCS ，这促进了成核量增加，形成小而均匀分布的有效成核颗粒。这些形核颗粒之间的平均间距 x_{sd} 较小，可以有效限制晶粒生长空间，达到细化晶粒效果。此外，随着 w_{Cu} 的增加，生长限制因子（ Q ）的影响更加明显，进一步抑制了晶粒的生长。这种限制作用导致针状 α -Ti的生长受到抑制，而等轴晶由于具有较低的表面能和较高的稳定性，在竞争生长过程中逐渐占据优势，最终实现了针状 α -Ti向等

轴晶的转变（见图4b、d）。

图5a所示为TC4-2.4Cu合金的SEM图像，从中可以观察到该合金的显微组织主要由片层状 α -Ti相和微小的棒状相（白色相）组成。当合金温度降低到共析转变温度时，剩余的 β -Ti发生共析转变，在片层组织的晶界处形成小棒状相。此外，在层状 α -Ti相晶粒内部观察到少量的球状相（同样为白色相）。考虑到Cu在 α -Ti相中的溶解度随着合金冷却至室温而降低，且其析出位置在 α -相内部，推测其为 Ti_2Cu 相。对样品进行XRD分析，结果如图6所示，结果显示存在与 Ti_2Cu 相对应的衍射峰。EDS结果也证实这些析出相的元素组成，其原子比接近2:1，即TC4-2.4Cu微观结构中细小的棒状相和球形相均为 Ti_2Cu 相。对TC4-7.9Cu试样中析出相的测试，结果表明，其同样为 Ti_2Cu 相，只是随着TC4-Cu合金中 w_{Cu} 的增加， Ti_2Cu 相的形貌和含量有所不同。在TC4-7.9Cu合金中，微观组织中 Ti_2Cu 相呈板条状与块状，在层状 α -Ti相中也观察到球状 Ti_2Cu 相的痕迹（见图5f）。大块相可能为先共析 Ti_2Cu 相。

3.2 电化学腐蚀行为

本文在开路电压下对系统进行了1h的测试，以确保系统达到稳定状态，并在开路电压下对材料施

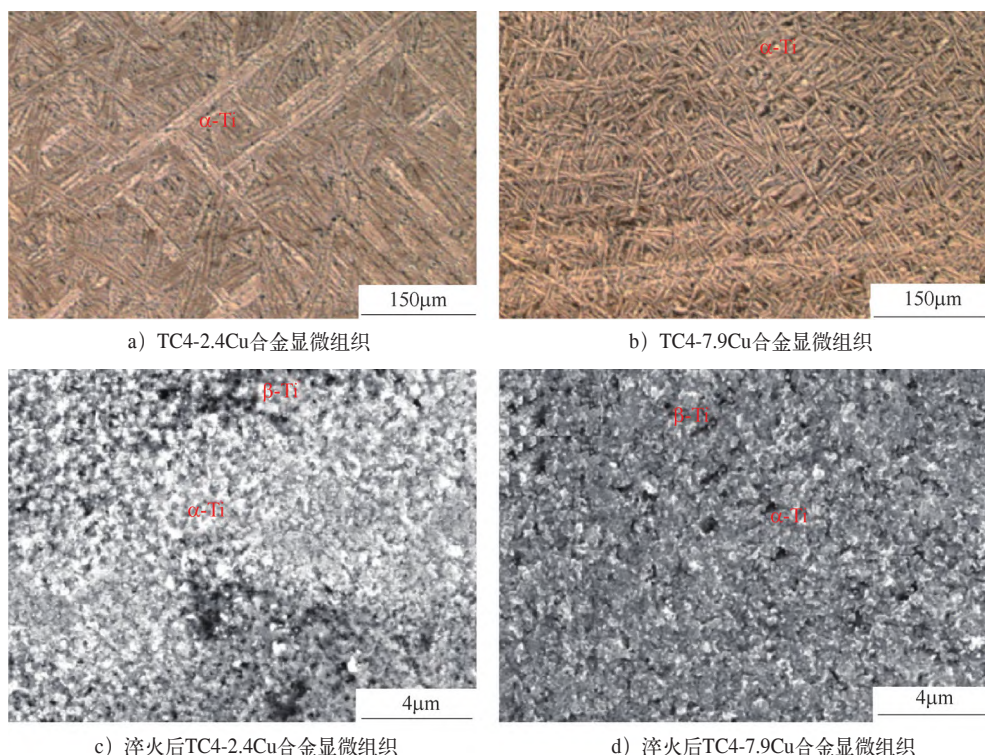


图4 光学显微镜下合金组织

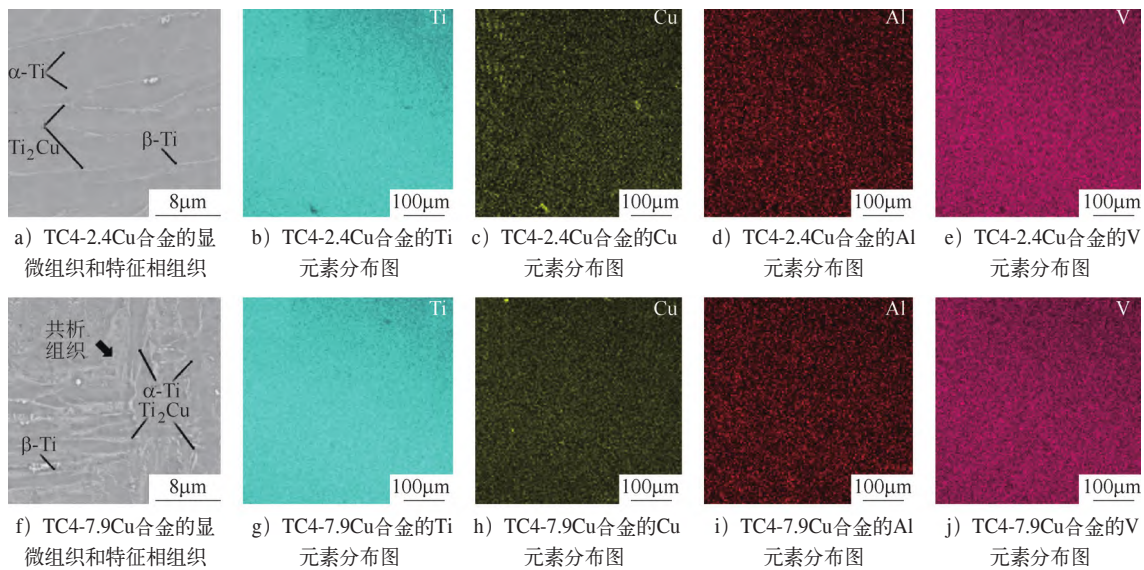


图5 扫描电子显微镜下合金组织

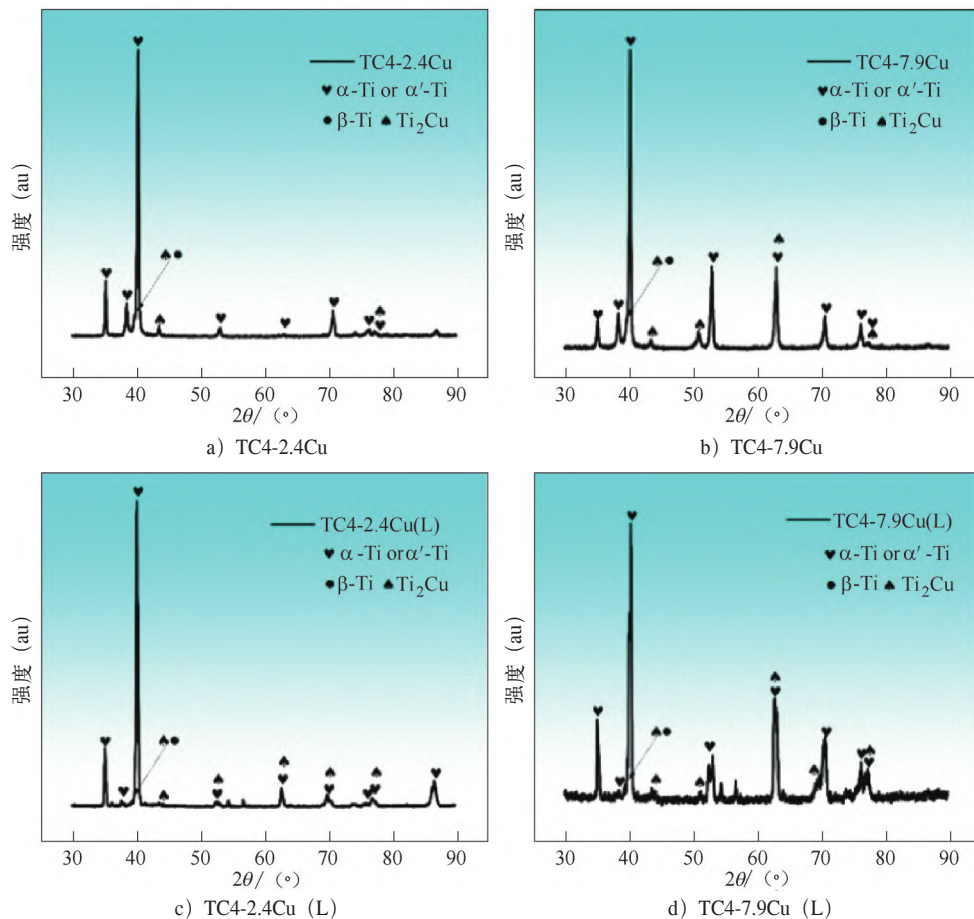


图6 XRD分析图谱

加5mV的扰动电压，频率为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz，获得电化学阻抗谱。用于Tafel曲线测试的电压范围为 $-500 \sim 2000$ mV，扫描速率为1mV/s。腐蚀试验后，合金表面未见腐蚀坑。动力学电位极化曲线（见图7）分析表明，TC4-Cu合金在3.5%NaCl溶液中表现出明显

的钝化特征，且钝化间隔较宽。这说明采用丝粉协同电弧增材制造技术制备的合金具有优异的耐腐蚀性能。

电化学参数见表3，包括腐蚀电位（ E_{corr} ）和腐蚀电流密度（ I_{corr} ）。两种成分的TC4-Cu试样的 E_{corr}

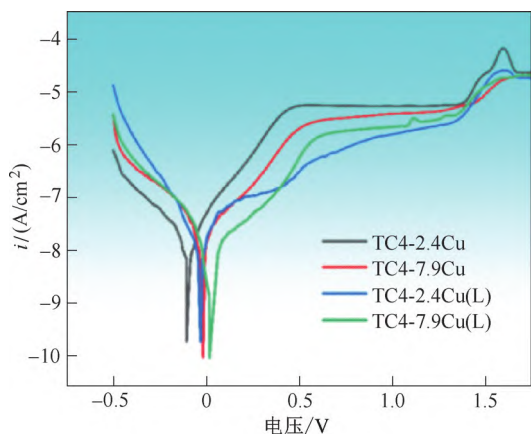


图7 极化曲线图

表3 4组样品电化学数据

参数	TC4-2.4Cu	TC4-7.9Cu	TC4-2.4Cu (L)	TC4-7.9Cu (L)	商用TC4合金
E_{corr}/V	-0.080	-0.012	-0.014	0.007	-0.647
$I_{\text{corr}}/(\mu A/cm^2)$	0.035	0.019	0.014	0.007	0.260

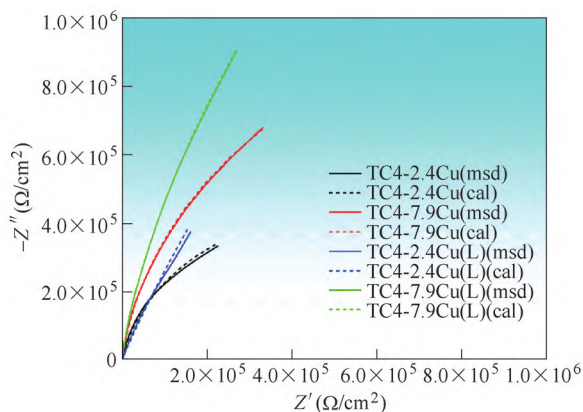


图8 电化学阻抗法

值保持不变，相位角为 0° 。这个范围内的阻抗值代表溶液电阻 (R_s)。最大相位角出现在中频范围 ($10^3 \sim 10^1 \text{ Hz}$)，表明钝化膜为双时间常数的双层结构。当钛合金发生腐蚀时，在其表面形成的钝化膜应由内阻挡层和外氢氧化物层组成。低频范围对应的模值表示合金的耐蚀等级。结果表明，TC4-7.9Cu (L) 样品的模值最高，而TC4-2.4Cu试样的模值最低。

根据上述特点，利用ZsimpleWin软件对数据进行拟合，拟合结果如图8、图9所示中以虚线所示。采用的等效电路模型为 $R_s(Q_1(R_1(Q_2R_2)))$ ，如图10所示。模型中 R_s 为溶液电阻， R_1 和 R_2 分别为氢氧化物层和内阻挡层的电荷转移电阻。另外，CPE1和CPE2分别表示氢氧化物层和势垒层的阻抗，它们是双层钝化膜的组成部分。利用Zview软件对拟合结

值均高于商用TC4的电位值和腐蚀电流值，表明铜的加入可以促进合金表面形成更致密、稳定的钝化膜，从而提高合金的耐蚀性。激光淬火通过提高钝化膜的致密性，进一步提高了两组合金的耐蚀性。

为了进一步分析合金的耐蚀性，采用了电化学阻抗谱法 (EIS)。相应的表征曲线如图8所示。试样TC4-7.9Cu (L) 的阻抗弧最大，样品TC4-2.4Cu的阻抗弧最小。电弧半径越小，合金越容易发生腐蚀反应。此外， w_{Cu} 的增加提高了合金的耐蚀性，激光淬火处理进一步提高了合金的耐蚀性。Bode相位角图如图9所示。在 $10^4 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 的高频范围内，模

果进行了验证，误差 $<10\%$ ，表明试验结果是可靠的。各试样的EIS等效电路参数见表4。

为了更直观地观察腐蚀后的表面形貌，使用激光共聚焦扫描显微镜对腐蚀表面进行检查，结果如图11所示。经测量，TC4-2.4Cu合金腐蚀前的表面粗糙度 $Sa = (0.053 \pm 0.006) \mu\text{m}$ (见图11a、e)；腐蚀后 $Sa = (0.091 \pm 0.004) \mu\text{m}$ (见图11b、f)，变化幅度为72%。TC4-7.9Cu合金的表面粗糙度从 $(0.047 \pm 0.003) \mu\text{m}$ (见图11c、g) 变化到 $(0.061 \pm 0.004) \mu\text{m}$ (见图11d、h)，变化幅度为30%。表明TC4-7.9Cu合金的耐蚀性大于TC4-2.4Cu合金。激光淬火处理后，合金的表面粗糙度 Sa 值有所提高。TC4-2.4Cu (L) 合金的 $Sa = (0.230 \pm 0.007) \mu\text{m}$ (见图11a₁、e₁)。电化学腐蚀试验后合金的 $Sa = (0.328 \pm 0.007) \mu\text{m}$ (见图11b₁、f₁)，变化幅度为43%。TC4-7.9Cu (L) 合金的 $Sa = (0.225 \pm 0.001) \mu\text{m}$ (见图11c₁、g₁)，腐蚀后 $Sa = (0.258 \pm 0.004) \mu\text{m}$ (见图11d₁、h₁)，变化幅度约为15%。

4 结束语

本文采用丝粉协同电弧增材制造方法制备了TC4-2.4Cu和TC4-7.9Cu合金。随后对添加不同 w_{Cu} 的两种合金进行激光表面淬火处理，比较其显微组织和腐蚀性能，得出以下结论。

1) 丝粉协同电弧增材制造方法可以有效地实现

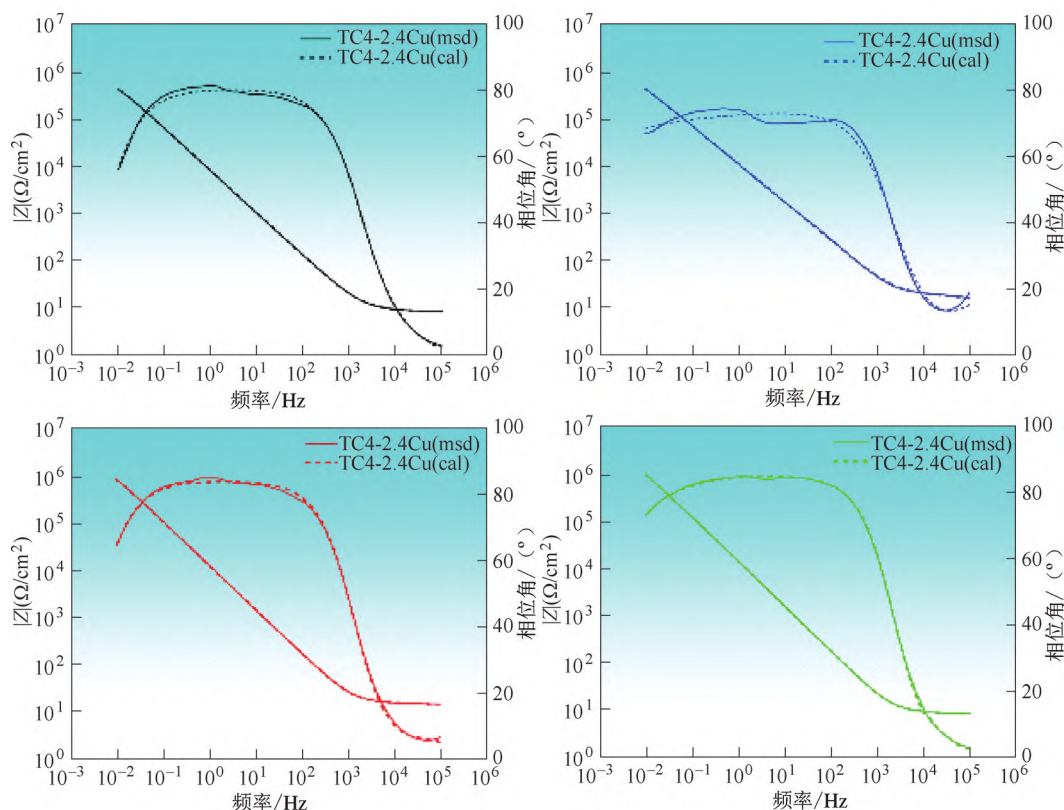


图9 Bode模值与Bode相位角图

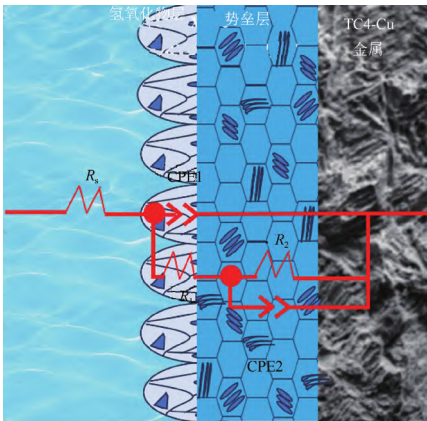


图10 电化学等效电路图

表4 模拟等效电路参数

参数	TC4-2.4Cu	TC4-7.9Cu	TC4-2.4Cu (L)	TC4-7.9Cu (L)
R_s/Ω	8.51	12.40	5.68	2.66
$CPE1 (S \cdot sec^n)$	1.83×10^{-5}	2.34×10^{-6}	5.50×10^{-6}	9.51×10^{-6}
R_1/Ω	13.70	2.80	13.58	18.42
n_1 , 氢氧化物层	0.89	0.94	0.69	0.66
$CPE2 (S \cdot sec^n)$	6.53×10^{-6}	1.32×10^{-5}	1.57×10^{-5}	6.71×10^{-6}
$R_2/k\Omega$	1009	2222	11940	442400
n_2 , 氢氧化物层	0.89	0.93	0.84	0.89
卡方(χ^2)	4.08×10^{-4}	3.34×10^{-4}	2.05×10^{-3}	2.14×10^{-4}

Materials Research Letters, 2023, 11 (12) : 973-1012.

[2] 禹东, 乔柳平, 邹楠, 等. 热处理工艺对Ti-6Al-4V等离子弧熔丝增材钛合金显微组织和力学性能的影响[J]. 金属加工 (热加工), 2023 (11) : 1-6.

丝材和粉材的同时进给并且合金成形质量良好。

2) 随着 w_{Cu} 的增加, 合金组织由Widmanstädter组织转变为网篮组织, 并伴有不同含量与形貌的 Ti_2Cu 相, 耐蚀性得到提高。

3) 激光淬火提高了合金的表面粗糙度, 但淬火组织得到优化, 形成细小马氏体结构和稳定致密钝化膜, 显著提升了其耐蚀性。

参考文献:

[1] WANG L, LI Y, ZHOU L, et al. Progress in additive manufacturing, additive repair and fatigue evaluation of aviation titanium alloy blades[J].

响[J]. 金属加工 (热加工), 2023 (11) : 1-6.

[3] SUN Y, HU W, WU C, et al. Research progress on mechanical properties of 3D printed biomedical titanium alloys[J]. Journal of Materials Engineering

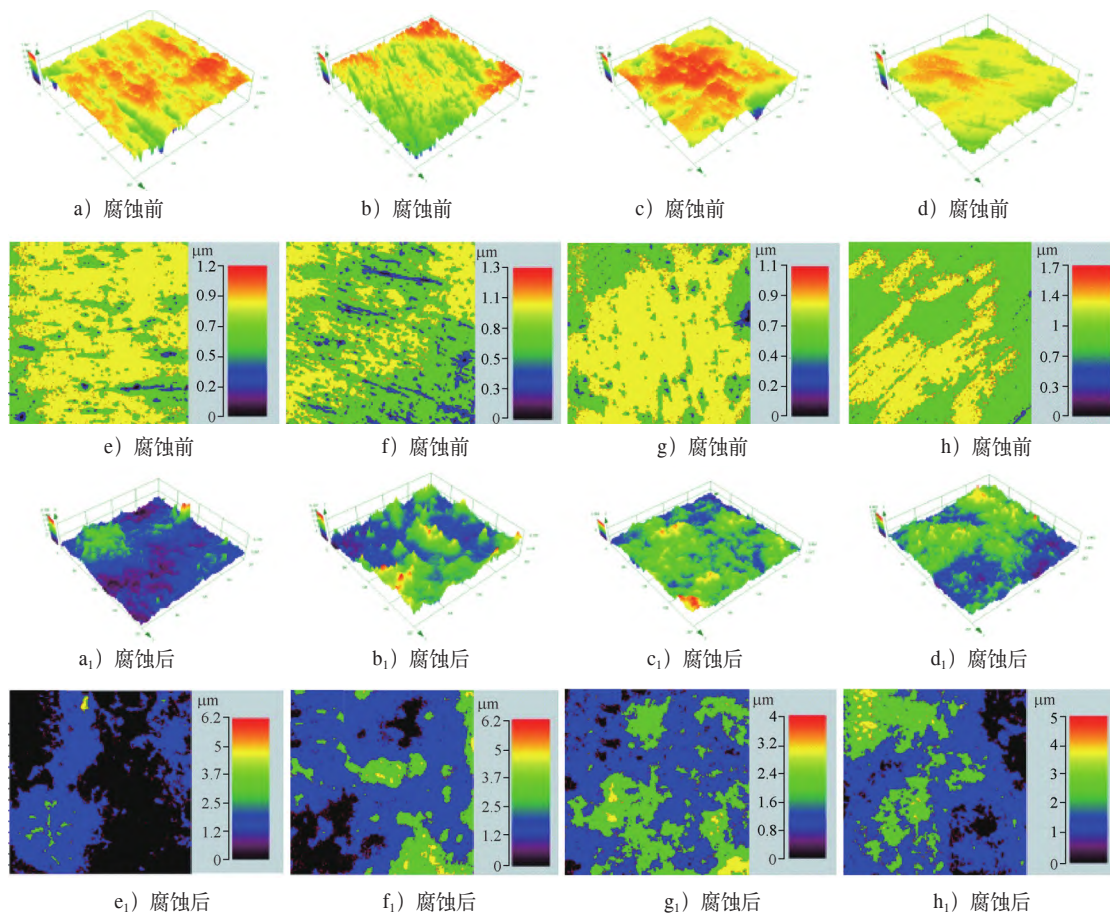


图11 合金三维形貌

- and Performance, 2023, 32 (21) : 9489-9503.
- [4] RACK H J, QAZI J I. Titanium alloys for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26 (8) : 1269-1277.
- [5] ORYSHCHENKO A S, GORYNIN I V, LEONOV V P, et al. Marine titanium alloys: Present and future[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2015, 6 (6) : 571-579.
- [6] ZHANG E, WANG X, CHEN M, et al. Effect of the existing form of Cu element on the mechanical properties, bio-corrosion and antibacterial properties of Ti-Cu alloys for biomedical application[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 69: 1210-1221.
- [7] PENG S, LIU Y, FU M, et al. Synergistically achieving high strength and impact toughness in Ti-6Al-4V-0.5Mo-0.5Zr alloy pipe with bimodal microstructure[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 895: 146217.
- [8] LI L, PAN X, LIU B, et al. Strength and toughness of hot-rolled TA15 aviation titanium alloy after heat treatment[J]. Aerospace, 2023, 10 (5) : 436.
- [9] LI S, XU X, BAI X, et al. Hot corrosion resistance of TB8 titanium alloy after ECAP and heat treatment[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2023, 38 (6) : 1440-1448.
- [10] DUAN S, REN W, LEI W, et al. Study on the microstructure and properties of rail cladding layer after laser quenching[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 108: 180-193.
- [11] 邓德伟, 孟凡民, 汪红所, 等. FV520B钢表面熔化极气体保护堆焊焊层及其激光淬火后的组织与性能[J]. 机械工程材料, 2024, 48 (5) : 105-110.
- [12] 王金川, 杜春燕, 王震, 等. 32CrNi3MoVE钢激光表面淬火显微组织和性能研究[J]. 热加工工艺, 2023, 52 (2) : 62-66.
- [13] ZHANG D, QIU D, GIBSON M A, et al. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys[J]. Nature, 2019, 576 (7785) : 91-95.

(收稿日期: 20250124)