

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.03.022

机场道面除冰液对 3D 打印的 Ti-6Al-4V 腐蚀研究

陈爱军^{1,2}, 邓浩¹, 陈龙庆¹, 唐毅¹, 唐军¹

(1. 四川大学原子核科学技术研究所 教育部辐射物理与技术重点实验室, 成都 610065;
2. 宜宾学院 资源与环境工程学院, 宜宾 644000)

摘要: 本文研究了电子束熔融 (EBM) 和激光选区熔化 3D 打印 (SLM) 技术制备的 Ti-6Al-4V 合金在机场道面除冰液—醋酸钾溶液中的电化学腐蚀行为, 并与传统锻造 Ti-6Al-4V 合金进行对比, 通过电化学阻抗谱和极化曲线分析三种合金的抗腐蚀性能。研究结果表明, 传统锻造 Ti-6Al-4V 合金的表面阻抗值更大, 极化电阻更高, 致钝电流密度更低, 更易形成钝化膜, 耐蚀性更强。而 SLM 和 EBM-Ti-6Al-4V 合金阻抗值、极化电阻、致钝电流密度非常接近, 抗腐蚀性能相似。

关键词: 除冰液; 3D 打印; Ti-6Al-4V; 阻抗谱; 极化曲线

中图分类号: O646.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)03-0549-05

Corrosion behavior of Ti-6Al-4V by 3D printing techenology in the airfield pavementdeicing fluid

CHEN Ai-Jun^{1, 2}, DENG Hao¹, CHEN Long-Qing¹, TANG Yi¹, TANG Jun¹

(1. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear
Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. Department of Resources and Environmental Engineering, Yibin University, Yibin 644000, China)

Abstract: In this paper, we study the corrosion of the Ti-6Al-4V alloy prepared by electron beam printing (EBM) and laser melt printing (SLM) technology by runway de-icing chemicals (potassium acetate solution). Casted Ti-6Al-4V cooperation for comparison, the corrosion resistances of the three alloys were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves. The results show that the conventional casted Ti-6Al-4V alloy has higher surface resistance value, higher polarization resistance and lower blunt current density, indicating that the passivation film is easier to form and the corrosion resistance is stronger. The resistance values, polarization resistances and blunt current densities of SLM- and EBM-Ti-6Al-4V alloys are not much different, and the corrosion resistances are similar.

Keywords: Deicing fluid; 3D printing; Ti-6Al-4V; Impedance spectrum; Polarization curve

1 引言

飞机的安全起降至关重要, 直接关系到机上乘客的生命财产保障。在极端天气下, 飞机跑道容易

积雪、结冰, 其摩擦系数会显著降低, 这严重影响了飞机正常的滑行、起降, 造成较大的安全隐患。为确保飞机在极端天气下的起降安全, 机场通常采用专用跑道除冰液来防止跑道、滑行道及停机坪结冰

收稿日期: 2019-04-09
基金项目: 四川省科技厅应用基础研究(2018JY0606)
作者简介: 陈爱军(1975—), 男, 四川省南充市人, 博士研究生, 研究方向为钛合金腐蚀。
通讯作者: 唐军. E-mail: tangjun@scu.edu.cn

以及清除积雪. 然而,除冰液在使用过程中不可避免地会飞溅到飞机起落架及机体表面,而由于外部的飞机零件大部分都处于强应力条件下,飞溅的除冰液常引起相关部件的腐蚀,缩短了这些部件的使用寿命^[1-9].

Ti-6Al-4V(TC4)合金由于综合性能优良,成为设计制造民机部件的主要用材之一. 起落架采用钛合金进行制造,力学性能良好、比强度高,可大大减轻飞机的整体质量,提高飞行效率. 采用传统方法制造钛合金起落架这种大型整体构件通常是“减材”:先制作大型锻造模具,然后进行毛坯锻造,最后对毛坯进行切削加工. 传统加工方法常常要浪费 50%以上的材料,且制造工期长,成本高. 而 3D 打印技术是“增材制造”,结合数字技术可制备任意复杂形状的零件,不用制造模具,工期短,更加节省材料. 北航王华明院士团队已经针对 3D 打印钛合金飞机部件进行了一系列力学及微观组织研究^[10-13],并已实现钛合金 3D 打印的大型飞机构件成功试飞^[14],该部件制造成本仅不到传统工艺成本的十分之一. 可以预见,未来 3D 打印钛合金起落架有望实现全面装机应用,因而,飞机跑道除冰液对钛合金 3D 打印件的腐蚀影响研究势在必行.

目前机场采用的飞机跑道除冰液主要为添加了缓蚀剂的醋酸钾(CH₃COOK),针对醋酸钾对飞机的各种金属部件如镀锌层、钢构件的腐蚀,甚至飞机跑道混凝土的腐蚀,国内外已有大量研究报道^[2, 8-9, 15]. 然而,到现在为止,针对 3D 打印的 Ti-6Al-4V 合金在醋酸钾除冰液中的腐蚀行为研究尚属空白.

本文以电子束及激光选区熔融技术制备的 Ti-6Al-4V 合金为研究对象,通过电化学技术研究它们在飞机跑道除冰液中的腐蚀行为,并用传统锻造 Ti-6Al-4V 合金作为对比,探索不同工艺制备的合金在同样腐蚀环境下的区别,为 3D 打印技术在航空航天中的应用中提供参考.

2 实验材料与方法

本实验所使用的主要材料有: Ti-6Al-4V 合金锻造样品、通过 SLM-和 EBM 制备的 Ti-6Al-4V 样品、醋酸钾除冰液(中国民航局第二研究所提供).

首先将用于电化学测试的样品固定在聚氯乙烯管中,非电极工作表面与铜导线焊接,然后灌入环氧树脂 AB 胶将非工作面密封,然后再用 400、

800、1 200、1 500 和 2 000 目的砂纸逐级打磨,将工作面多余的环氧树脂打磨掉,并使工作面呈镜面.

所涉及的仪器主要有:线切割机、自动抛光机、电化学工作站(PARSTAT 4000, Princeton Applied Research, USA),甘汞电极、铂电极等.

本研究通过使用电化学工作站(PARSTAT 4000, Princeton Applied Research, US)采用三电极法对样品进行电化学测试,包括开路电位的测试、阻抗谱的测试、极化曲线的测试. 参比电极是标准饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为矩形铂片电极,工作电极为固定的钛合金样品工作表面积为 1 cm²(1 cm×1 cm). 为了保证实验的可靠性,每次测试重复三次.

3 电化学测试

为了获得三种样品 Ti-6Al-4V 合金在醋酸钾除冰液中的详细电化学腐蚀行为,本实验进行了开路电位测试、阻抗谱及动电位极化曲线测试.

3.1 开路电位

在玻璃电解槽中加入 300 mL 醋酸钾除冰液,放入工作电极、参比电极、辅助电极进行开路电位的测试,测试 4 h 获得稳定的开路电位.

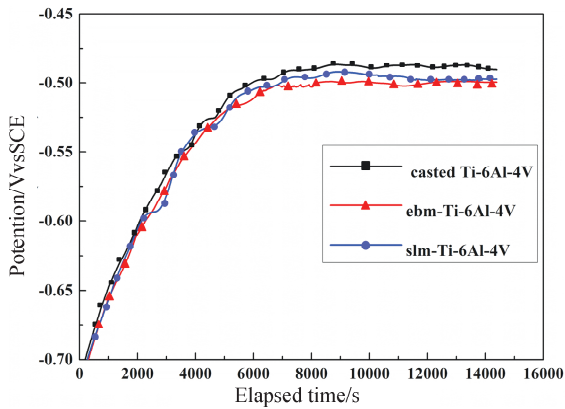


图 1 样品合金在除冰液中的开路电位
Fig. 1 Open circuit potential as function of time for the as-received samples

在除冰液中,三种合金的开路电位都正向移动,表明都具有形成钝化膜的趋势. 随着钝化膜的形成,开路电位渐趋稳定. 从开路电位图(图 1)可以看出,三种合金形成钝化膜的趋势一致,且稳定电位接近,锻造 Ti-6Al-4V 合金的稳定点位略高于 SLM-Ti-6Al-4V 合金及 EBM-Ti-6Al-4V 合金.

3.2 阻抗谱

在获得稳定的开路电位后即进行阻抗谱测试,

测试频率为 102~105 Hz, 交流振幅为 10 mV. 通过 Zview 软件将 EIS 曲线与合适的等效电路拟合.

根据 Ti-6Al-4V 合金在道面除冰液中腐蚀过程的特点, 可建立包含两个时间常数的等效电路图 (图 2), 其中 R_s 为电解质溶液的电阻, R_f 和 CPE_1 表示钛合金钝化膜的电阻及常相位角恒相角元件, R_{ct} 和 C_{dl} 为电荷转移电阻及双电层电容. 因为电极表面氧化相以及氧化相/电解液界面通常都不是理想状态的平面, 故引入了恒相角元件 CPE_1 代替外层多孔膜电容 C_f .

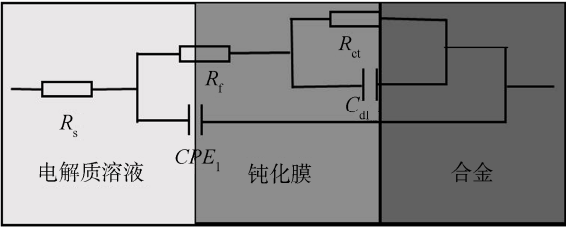


图 2 等效电路示意图
Fig. 2 Equivalent circuit schematic

从 Nyquist 图 (图 3) 可以看出, 锻造 Ti-6Al-4V 合金的阻抗半径最大, 表明其耐蚀性最好. 而 SLM-Ti-6Al-4V 合金及 EBM-Ti-6Al-4V 合金的阻抗半径非常接近, 表明二者在醋酸钾除冰液中抗腐蚀性能差别不大.

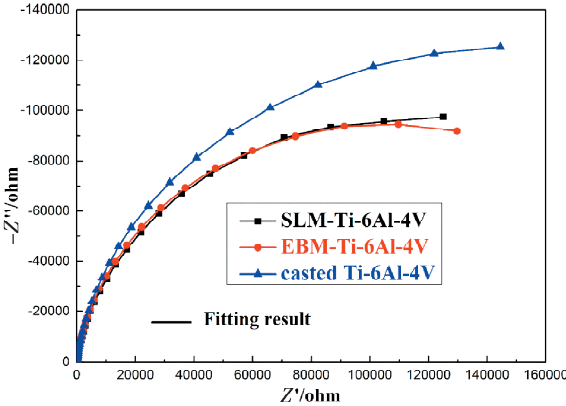


图 3 三种样品合金的 Nyquist 图
Fig. 3 Nyquist plots for the samples at their corresponding EOCP

Bode 图 (图 4) 显示, 在高频区, 三种合金波幅值图中阻抗模值与频率的比值恒定, 反映溶液电阻的变化. 在较宽的低频和中频范围内, 阻抗模值反映电极的极化阻抗, 在图 4 中, 阻抗模值与频率的比值存在斜率约为 1 的线性关系, 阻抗模值逐渐增大, 这是由于形成了致密的氧化膜的原因.

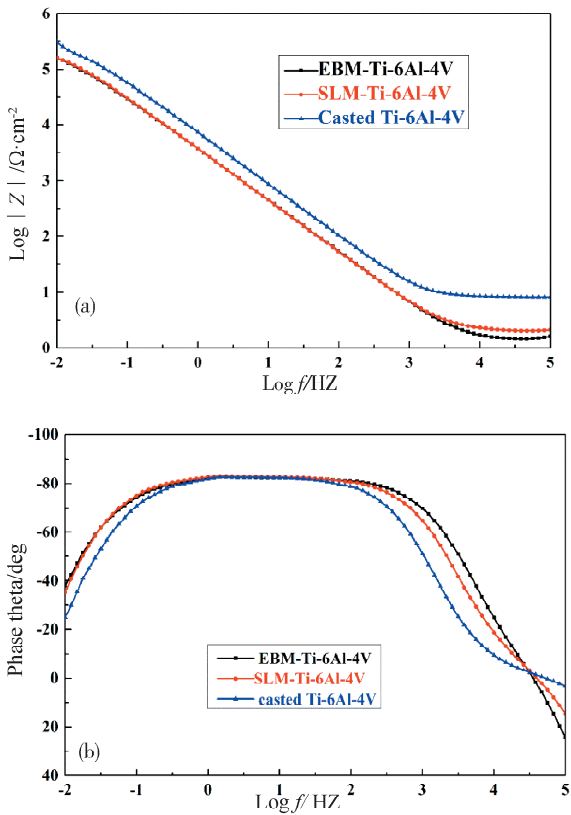


图 4 三种样品合金的 Bode 图: (a) 阻抗模值图; (b) 相位角图
Fig. 4 Bode plots for the samples at their corresponding EOCP: (a) impedance modulus diagram; (b) phase angle diagram

拟合结果如表 1 所示, 三种钛合金的电荷转移电阻 (R_{ct}) 明显高于钝化膜电阻 (R_f), 则可认为样品的抗腐蚀性主要由电荷转移电阻 R_{ct} 决定, R_{ct} 越高, 其在氨基磺酸清洗液中抗腐蚀性能越好. 极化电阻 (R_p) 等于膜电阻 (R_f) 跟内层电荷转移电阻 (R_{ct}) 之和:

$$R_p = R_f + R_{ct} \tag{1}$$

表 1 三种 Ti-6Al-4V 合金的拟合参数结果
Tab. 1 The fitting parameters of EIS for the casted, EBM- and SLM-produced Ti-6Al-4V

样品	$R_f / (k\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_1 \times 10^{-5} / (F \cdot cm^{-2})$	n_1	$R_{ct} / (k\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dl} \times 10^{-6} / (F \cdot cm^{-2})$
锻造 Ti-6Al-4V	120.36	36.54	0.883 5	912.4	2.625
Error	1.903	0.041	0.006 8	0.067	0.087
SLM-Ti-6Al-4V	98.56	1.853	0.936 1	789.8	1.742
Error	2.235	0.031	0.017 5	0.107	0.059 5
EBM-Ti-6Al-4V	98.67	1.261	0.926 5	783.7	1.153
Error	1.676	0.036	0.004 2	0.132	0.081

极化电阻越高, 电极抗腐蚀性能越好. 在三种

样品中,锻造 Ti-6Al-4V 合金的膜电阻 R_f 值和电荷转移电阻 R_{ct} 值最高,相应的,其工作表面的极化电阻 R_p 也就最高,说明其钝化膜最稳定,抗腐蚀性更好. 而 SLM-Ti-6Al-4V 合金与 EBM-Ti-6Al-4V 合金的 R_f 值和 R_{ct} 值很接近,两者在醋酸钾除冰液中抗腐蚀性相差无几.

3.3 极化曲线

本实验采用动电位法测试三种 Ti-6Al-4V 合金的极化曲线. 实验在 $-0.5 \sim 3.5$ V 电位范围内进行,扫描速率为 $0.1667 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极.

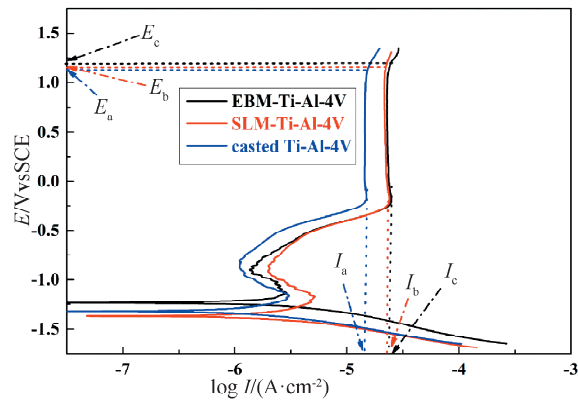


图 5 三种样品合金在醋酸钾除冰液中的动态极化曲线图

Fig. 5 Potentiodynamic curves of the samples in the potassium acetate runway deicing fluid

测试结果如图 5,从图可以看出,三种钛合金在醋酸钾除冰液的极化过程相似,都具有活性区、过渡区、钝化区、过钝区. 在过渡区,很快形成钝化膜,电流密度下降,但此时的钝化膜不稳定易溶解,电流密度随即升高,最后达到致钝电流密度,进入钝化区,形成稳定的钝化膜. 达到过钝区后电流密度变化不明显,说明钝化膜较稳定. 锻造 Ti-6Al-4V 合金的致钝电流密度 (I_a) 更低,表明其在醋酸钾除冰液中更容易钝化,更耐腐蚀. SLM-Ti-6Al-4V 合金与 EBM-Ti-6Al-4V 合金的致钝电流密度 (I_b, I_c) 非常接近,说明二者在醋酸钾除冰液中形成钝化膜的能力差不多,抗腐蚀性接近.

当电位超过临界电位 E 时,电流密度急剧增加,这意味着钝化膜发生溶解或降解,极化进入过钝区,可能发生点腐蚀. 如果超过临界电位,样品表面上的钝化膜将溶解并分解. 通常, E 的值越高,钝化膜应该越稳定. 图 5 显示,三种钛合金的临界电位 (E_a, E_b, E_c) 很接近,电流密度变化不明显,说明形成的钝化膜抗腐蚀性较好,不容易分解.

从这个意义上说,三种钛合金在醋酸钾除冰液中具有相似的抗腐蚀能力.

综合致钝电流密度 I 值和临界电位 E 值,在醋酸钾除冰液中的电极极化过程中,锻造的 Ti-6Al-4V 合金更容易形成钝化膜,表现出最佳的耐腐蚀性,而 SLM-Ti-6Al-4V 合金与 EBM-Ti-6Al-4V 合金样品具有相似的耐腐蚀性.

4 结 论

通过开路电位(OCP)的测试,发现三种合金在醋酸钾除冰液中均有形成钝化膜的趋势. 对三种合金的阻抗谱的进行测试,测试结果用模拟电路对进行拟合,得出 Nyquist 图和 Bode 图. 拟合结果显示,锻造 Ti-6Al-4V 合金的膜电阻 (R_f) 与电荷转移电阻 (R_{ct}) 均为最高,则其总的极化电阻 (R_p) 最高,因此,锻造 Ti-6Al-4V 合金在醋酸钾除冰液中抗腐蚀性能最好. SLM-Ti-6Al-4V 合金与 EBM-Ti-6Al-4V 合金的膜电阻 (R_f) 与电荷转移电阻 (R_{ct}) 非常接近,二者抗腐蚀性能相似. 动态极化曲线测试结果也印证了这一点. 在动态极化曲线中,锻造 Ti-6Al-4V 合金的致钝电流密度 (I_a) 最低,更易形成钝化膜,抗腐蚀能力最好. SLM-Ti-6Al-4V 合金与 EBM-Ti-6Al-4V 合金样品致钝电流密度 (I_b, I_c) 非常接近,二者在醋酸钾除冰液中形成钝化膜的能力差不多,抗腐蚀性接近.

综上所述,在醋酸钾除冰液中,锻造的 Ti-6Al-4V 合金抗腐蚀性能优于两种 3D 打印的 Ti-6Al-4V 合金. 而 SLM-Ti-6Al-4V 合金与 EBM-Ti-6Al-4V 合金在醋酸钾除冰液中具有相似的抗腐蚀性能.

参考文献:

[1] 张亚博,彭华乔,苏正良,等. 飞机常用镀镉钢在机场道面除冰液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37: 865.

[2] 林修洲,李月,梅拥军,等. 机场道面除冰液对飞机镀镉层腐蚀的研究现状与进展[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2014, 27: 1.

[3] 彭华乔,夏祖西. 机场道面除冰液铝板循环腐蚀试验研究[J]. 航空维修与工程, 2012, 6: 89.

[4] Huttunen-Saarivirta E, Korpiniemi H, Kuokkala V T, et al. Corrosion of cadmium plating by runway de-icing chemicals_ Study of surface phenomena and comparison of corrosion tests [J]. Surf Coat Tech, 2013, 232: 101.

[5] Korpiniemi H, Huttunen-Saarivirta E, Kuokkala V T, *et al.* Corrosion of cadmium plating by runway de-icing chemicals in cyclic tests: Effects of chemical concentration and plating quality [J]. *Surf Coat Tech*, 2014, 248: 91.

[6] Huttunen-Saarivirta E, Kuokkala V T, Kokkonen J, *et al.* Corrosion effects of runway de-icing chemicals on aircraft alloys and coatings [J]. *Mater Chem Phys*, 2011, 126: 138.

[7] Anes V, Pedro R S, Henriques E, *et al.* Galvanic corrosion of aircraft bonded joints as a result of adhesive microcracks [J]. *Proced Struct Integr*, 2016, 1: 218.

[8] 杨丽, 林修洲, 梅拥军, 等. 醋酸钾型除冰液薄液膜厚度对飞机用 4130 钢腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2016, 37: 350.

[9] 李月, 林修洲, 梅拥军, 等. 醋酸钾型道面除冰液对飞机用 4130 钢的腐蚀试验研究[J]. *全面腐蚀控制*, 2015, 29: 58.

[10] Wang T, Zhu Y Y, Zhang S Q, *et al.* Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing [J]. *J Alloy Compd*, 2015, 632: 505.

[11] Liang Y J, Tian X J, Zhu Y Y, *et al.* Compositional variation and microstructural evolution in laser additive manufactured Ti/Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V graded structural material [J]. *Mat Sci Eng A: Struct*, 2014, 599: 242.

[12] Li G C, Li J, Tian X J, *et al.* Microstructure and properties of a novel titanium alloy Ti-6Al-2V-1.5 Mo-0.5 Zr-0.3 Si manufactured by laser additive manufacturing [J]. *Mat Sci Eng A: Struct*, 2017, 684: 233.

[13] He B, Tian X J, Cheng X, *et al.* Effect of weld repair on microstructure and mechanical properties of laser additive manufactured Ti-55511 alloy [J]. *Master Design*, 2017, 119: 437.

[14] 中良. 3D 打印在航空制造中的应用与创新[J]. *世界制造技术与装备市场*, 2019, 2: 90.

[15] 马好霞. 混凝土在机场除冰液作用下的抗腐蚀性[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.

引用本文格式:

中 文: 陈爱军, 邓浩, 陈龙庆, 等. 机场道面除冰液对 3D 打印的 Ti-6Al-4V 腐蚀研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 549.

英 文: Chen A J, Deng H, Chen L Q, *et al.* Corrosion behavior of Ti-6Al-4V by 3D printing techenology in the air-field pavement deicing fluid [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 549.