

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.04.005

# 3D打印高温合金异形内通道化学抛光液性能研究

宋振兴<sup>1</sup>, 张理操<sup>2</sup>, 李岱原<sup>2</sup>, 孟香茗<sup>1</sup>, 王培瑶<sup>2</sup>, 王宏智<sup>3</sup>(1. 天津科技大学理学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;  
3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 利用3D打印技术制造的高温合金异形内孔道表面较粗糙, 针对该问题研发了一种化学抛光液, 并考察了化学抛光对其表面形貌、结构及耐腐蚀性能的影响。结果表明, 抛光液含硫酸50 g/L、磷酸30 g/L、十二烷基硫酸钠1 g/L、NNO 5 g/L、缓蚀剂A 4 g/L, 温度为50 ℃、抛光时间为20 min时的抛光效果最好, 且能显著降低异形通道表面粗糙度。抛光前后镍、铁的特征峰未发生明显变化, 说明化学抛光并未对合金表面元素分布及晶体结构产生不良影响。阳极极化曲线和交流阻抗测试显示化学抛光后合金内流道表面耐腐蚀性能明显提高。

**关键词:** 镍基高温合金; 内通道; 化学抛光; 耐腐蚀性能; 粗糙度

中图分类号: TQ 153.1

文献标识码: A

## Study on the Performance of Chemical Polishing Fluid in Inner Channel of 3D Printing High Temperature Alloy

SONG Zhenxing<sup>1</sup>, ZHANG Licao<sup>2</sup>, LI Daiyuan<sup>2</sup>, MENG Xianming<sup>1</sup>, WANG Peiyao<sup>2</sup>,  
WANG Hongzhi<sup>3</sup>(1. College of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;  
2. College of Chemical Engineering And Material Science, Tianjin University of Science and  
Technology, Tianjin 300457, China; 3. College of Chemical Engineering, Tianjin University,  
Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The surface of the 3D printing alloy inner channel was rough commonly, a special chemical polishing solution was prepared to solve the problem, and the effect of the polishing on the surface morphology, structure and corrosion resistance were investigated. The results showed that under the conditions of sulfuric acid concentration of 50 g/L, phosphoric acid 30 g/L, sodium dodecyl sulfate 1 g/L, NNO 5 g/L, corrosion inhibitor 4 g/L, temperature of 50 ℃ and time of 20 min, the polishing could reduce the surface roughness significantly. There was no change of the diffraction peak of Ni and Fe indicated that the chemical polishing had no bad effect on the surface element distribution and the crystal structure. In addition, the results of anodic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests showed that the polishing improved the corrosion resistance of the alloy efficiently.

**Keywords:** nickel-based superalloy; inner channel; chemistry polishing; corrosion resistance; roughness

收稿日期: 2019-05-02

修回日期: 2019-06-30

通讯作者: 宋振兴, 男, 副教授, 研究方向为电镀, 金属表面精饰等, Email: szxtju@126.com

3D打印是目前最具发展潜力的快速成型技术,利用此技术可以制造以往难于机械加工或铸造的复杂合金部件,是大幅提高生产效率、缩短试验周期、提高零件质量的优良方法。GH3536合金是镍基耐高温合金,其在高温下具有良好的机械性能、耐腐蚀性能,在1000℃以下可长期使用,主要用于制造燃气轮机、火箭发动机的涡轮叶片、导向叶片、涡轮盘、燃料管路及燃烧室等耐高温部件<sup>[1-5]</sup>。利用3D打印技术制造的GH3536高温合金异形内通道,可用于航天发动机的供油及预加热,是提高火箭发动机热效率的关键部件。然而,由于3D打印技术应用层叠式堆砌技术,层与层之间易于存在沟壑、晶界,表面易于粘附熔渣、熔球等杂质,对其使用安全性及耐腐蚀性能有较大影响。同时,3D打印零件形状结构较为复杂,特别是内部通道表面的抛光难以使用常规机械方法,要去除这些杂质,只能以化学抛光方式进行<sup>[6-9]</sup>。

我国航空航天领域正在大量应用3D打印技术制造GH3536高温合金部件,但是针对这种高温合金的化学抛光液还未见报道。因此,研发一种既能对GH3536高温合金进行有效化学抛光又不损伤其结构并能显著提高其耐腐蚀性能的化学抛光液势在必行。

本文针对3D打印高温合金异形内通道研发一种化学抛光液,找到能显著降低其表面粗糙度的最佳条件,并考察化学抛光对其表面形貌、结构及耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 配方及工艺条件

抛光液的配方及工艺条件见表1。

### 1.2 工艺流程

利用蠕动泵将脱脂剂泵入异形孔道进行化学除油→蒸馏水冲洗合金孔道内表面→泵入抛光液中进行化学抛光→蒸馏水冲洗孔道内表面→解体后进行性能测试。

### 1.3 测试方法

采用MicroProf WLI白光干涉仪测试表面粗糙度;利用岛津XRD-6100进行晶体学表征;使用S-4800N扫描电子显微镜观察了合金的表面微观形貌。

表1 抛光液配方及工艺条件

Table 1 Formulas and technological conditions of chemical polishing solution

溶液配方	
成分	含量/(g·L <sup>-1</sup> )
硫酸	500
磷酸	30
十二烷基硫酸钠	1
NNO	5
缓蚀剂A	2~6
工艺条件	
参数	取值范围
时间/min	20
温度/℃	10~70

GH3536合金抛光前后的阳极极化曲线和交流阻抗谱图由CHI660型电化学工作站测试,以钨钛电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解液为3% NaCl溶液。交流阻抗测试频率为0.01~10000 Hz,初始电位为开路电压。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学抛光对合金粗糙度影响

#### 2.1.1 缓蚀剂

合金表面粗糙度随缓蚀剂A浓度的变化如图1所示。由图1可知,随着缓蚀剂A含量的增加,合金表面粗糙度呈现先减小后增加的趋势,当缓蚀剂A为4 g/L时表面粗糙度最小。这是因为缓蚀剂浓度过低会使合金表面凹陷处暴露于酸液,而缓蚀剂含

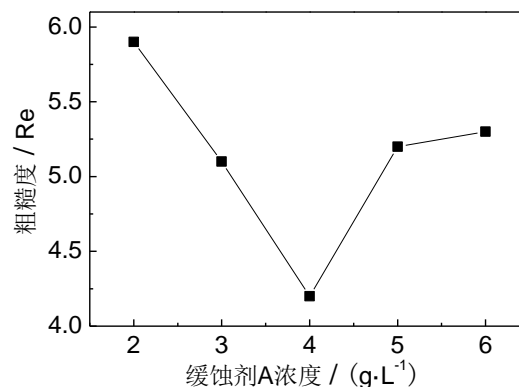


图1 缓蚀剂A浓度对合金表面粗糙度影响

Fig.1 Effect of corrosion inhibitor A concentration on the alloy surface roughness

量过高则会增大抛光液的传质阻力<sup>[13-14]</sup>,以上两种情况都不利于抛光,因此缓蚀剂A含量为4 g/L最为合适。

### 2.1.2 抛光温度

图2为合金表面粗糙度随抛光温度的变化趋势。由图可知,合金表面粗糙度随抛光温度增加呈先减小后增大的趋势,抛光温度为50℃时粗糙度最小。这是由于较低的温度降低了抛光过程的反应速率,在相同时间下无法达到抛光效果;而过高的温度则使腐蚀反应速率过快,缓蚀剂脱附加快,从而致使合金表面过腐蚀<sup>[15-16]</sup>。因此,在50℃下进行化学抛光既能获得理想的抛光效果又能提高工作效率。

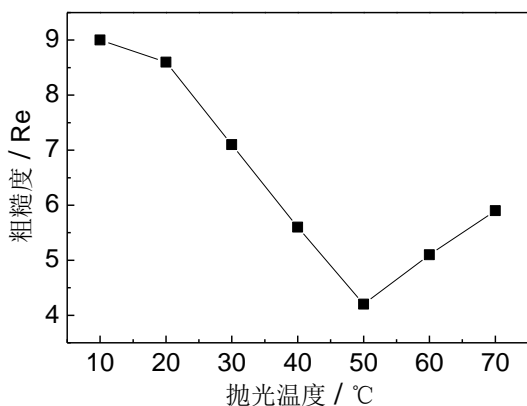


图2 抛光温度对合金表面粗糙度影响

Fig.2 Effect of corrosion polishing temperature on the alloy surface roughness

### 2.1.3 优化配方

结合前期实验探究,确定化学抛光液最优工艺条件为:硫酸50 g/L、磷酸30 g/L、十二烷基硫酸钠1 g/L、NNO 5 g/L、抛光时间20 min。结合3.1节结论,可知缓蚀剂A的最佳添加量为4 g/L,最佳抛光温度为50℃。

## 2.2 化学抛光对合金表面形貌及结构影响

### 2.2.1 SEM表征

异形流道内表面抛光前的SEM图如图3所示。由图3(a)可以明显看出3D打印单层合金的厚度为90 μm,同时可发现大量熔球和杂质。这是因为金属3D打印过程中高温融化的金属难以避免产生熔球及溢流,这种杂质是3D打印过程中不可避免的。由图3(b)可以看到合金表面间存在晶界及缝隙,此

处明显存在应力弱点,如果不去除,工件在长时间运行过程中会出现金属剥落及优先腐蚀,存在重大安全隐患。图3(c)和3(d)显示了合金表面存在的各类杂质,这种杂质由于高温黏连于异形孔道表面,结合相对牢固,难以用常规方法去除,只能用化学抛光去除。如果去除不干净,杂质很有可能随流体流入发动机等重要部件,降低部件寿命乃至导致事故发生。

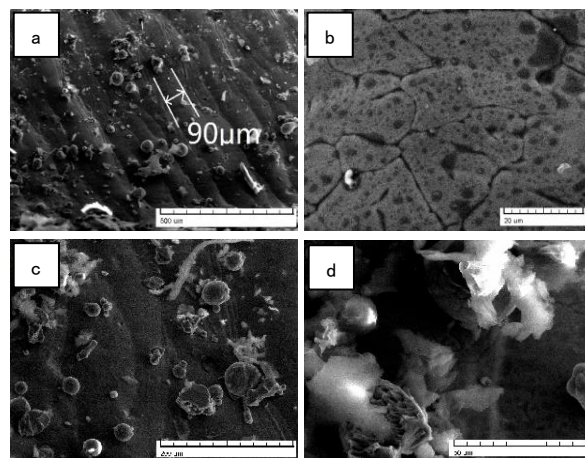


图3 内通道表面化学抛光前的SEM照片

Fig.3 SEM photos of the inner channel surface before chemical polishing

图4为内通道表面抛光后SEM照片,图5为抛光后异形孔道表面的三维微观形貌。由图4和图5可知,经过化学抛光后,流道内部表面杂质完全去

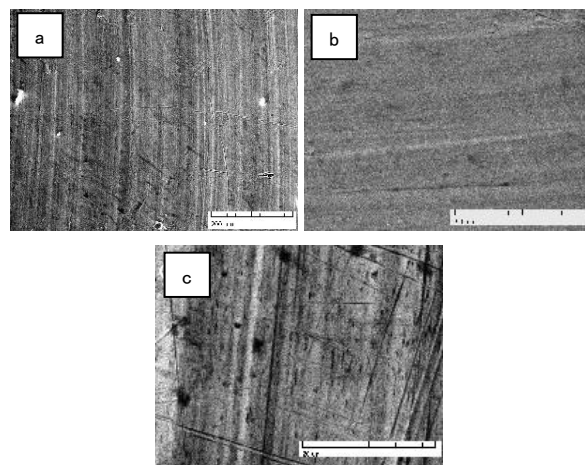


图4 内通道表面化学抛光后的SEM照片

Fig.4 SEM photos of the inner channel surface after chemical polishing

除,只余少量毛刺和划痕,样件粗糙度大幅度降低。

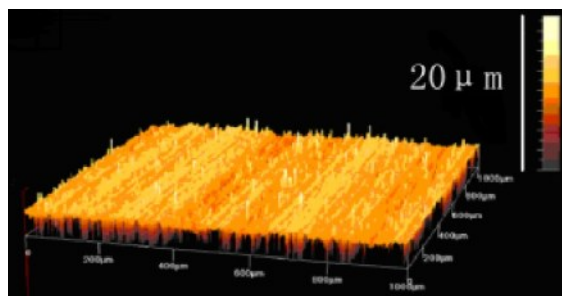


图5 化学抛光后三维表面微观形貌

Fig.5 Three-dimensional surface morphology of the inner channel after chemical polishing

### 2.2.2 抛光工艺对材料晶体结构影响

为考察抛光工艺对材料结构的影响,对抛光前后的镍铁合金进行了XRD测试,结果如图6所示。从图中可以看出合金抛光前在 $2\theta=38.6^\circ$ 、 $44.9^\circ$ 、 $76.3^\circ$ 有典型的镍(111)、(200)及(220)衍射峰,在 $2\theta=52.6^\circ$ 、 $64.9^\circ$ 、 $75.3^\circ$ 有铁(111)、(100)及(311)衍射峰。对比合金抛光后的XRD谱图可以发现,抛光前后镍、铁的特征峰未发生明显变化,其余成分晶态也未发生变化,说明抛光对合金表面晶体结构未产生不良影响。

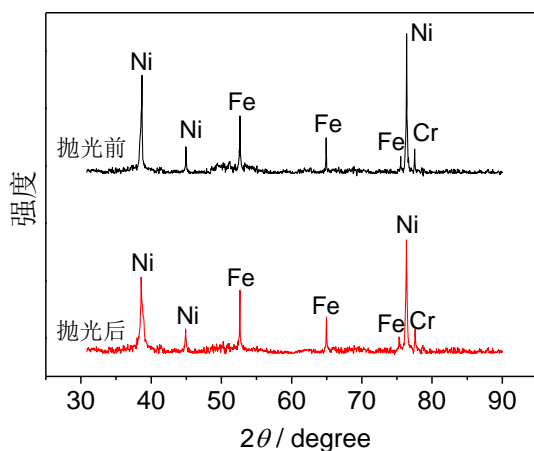


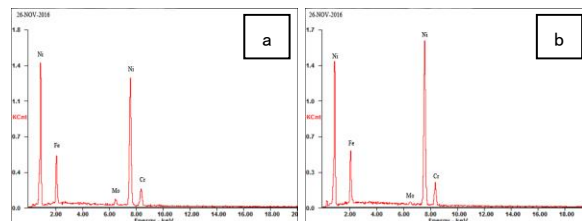
图6 镍铁合金抛光前后的XRD谱图

Fig.6 XRD patterns of the Ni-Fe alloy before and after chemical polishing

### 2.2.3 表面元素分析

为考察化学抛光对合金内孔道表面元素分布的影响,本部分测试了抛光前后合金表面的能谱

图,结果如图7所示。由图可知,抛光前后合金通道内表面元素峰强基本保持不变,说明抛光后合金表面元素未发生明显的优先腐蚀。



(a) 抛光前

(b) 抛光后

图7 抛光前后内通道表面的能谱图

Fig.7 EDS patterns of the inner channel surface before and after chemical polishing

### 2.3 抛光工艺对合金耐腐蚀性能影响

#### 2.3.1 阳极极化测试

图8是镍铁合金在3.5% NaCl溶液中的阳极极化曲线。由图可知,化学抛光后高温合金内流道表面的腐蚀电位由-0.293 V正移到-0.277 V,说明合金内通道表面经过化学抛光后的耐腐蚀性能明显提高。这是由于抛光过程消除了内流道表面缺陷及附着物,降低了比表面积并降低了优先腐蚀的可能<sup>[10-12]</sup>。

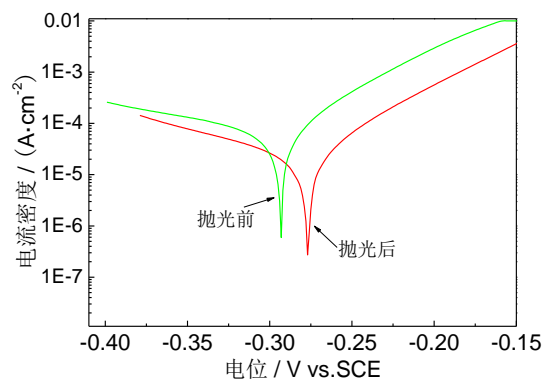


图8 抛光前后镍铁合金的阳极极化曲线图

Fig.8 Anodic polarization curves of the Ni-Fe alloy before and after chemical polishing

#### 2.3.2 交流阻抗测试

图9为镍铁合金在3.5% NaCl溶液中的交流阻抗谱图。由图9可知,镍铁合金经化学抛光后的电荷转移电阻增加,说明合金表面经过化学抛光后的耐腐蚀性能明显提高。这与阳极极化实验结果相



一致。

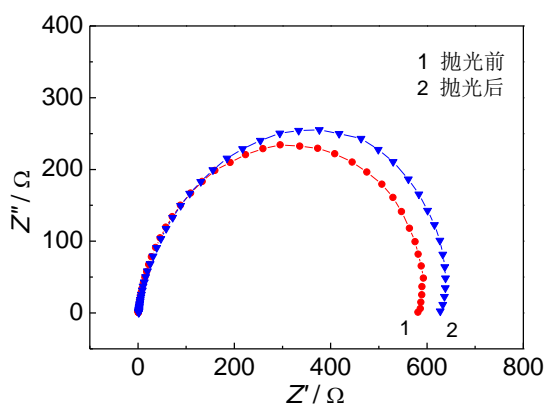


图9 镍铁合金的交流阻抗图谱

Fig.9 EIS results of the Ni-Fe alloy before and after chemical polishing

### 3 结论

(1)化学抛光液最优工艺条件:抛光液中硫酸含量为50 g/L、磷酸30 g/L、十二烷基硫酸钠1 g/L、NNO 5 g/L、缓蚀剂A 4 g/L,抛光温度为50 ℃、抛光时间为20 min。

(2)经过化学抛光,流道内部表面杂质完全去除,合金内通道表面粗糙度大幅降低,耐腐蚀性提高。

(3)化学抛光不会对合金内通道表面的表面元素、晶体结构等产生不良影响。

(4)本文研制的化学抛光液可大幅降低3D打印异形合金内流道表面粗糙度,并在不影响表面元素分布及晶体结构的前提下提高其耐腐蚀性能。

### 参考文献

- [1] 张敏,刘畅,任博,等.3D打印激光制备多孔镍合金组织和力学性能研究[J].中国光学,2016,3:335-340.
- [2] 曾加恒,陈燕,谭悦,等.基于3D打印航空发动机燃油管磁力研磨试验研究[J].表面技术,2018,9:296-301.
- [3] 甄晓岩,杨庆东.工艺参数对3D打印镍基合金成形质量的影响[J].热加工工艺,2015,15:87-89.
- [4] 周成候,李蝉.金属材料增材制造技术[J].金属加工,2016,1:897-881.
- [5] 曹宏翼,齐祥,朱晓彤.3D打印技术在航空维修中的应用[J].智能制造,2018,9:62-64.
- [6] 姚颖悟,贺亮,张鑫,等.不锈钢电抛光技术[J].电镀与精饰,2010,5:16-17.
- [7] 聂云聪,李志永,严凤洁,等.Ni-Ti合金电化学抛光性能研究[J].有色金属工程,2018,4:25-26.
- [8] 宋振兴,姚素薇,王宏智,等.电镀Ni-Co合金镀层耐腐蚀性能研究[J].电镀与精饰,2014,11:1-3.
- [9] 姚颖悟,姚素薇,宋振兴.电沉积Ni-W合金在NaCl溶液中的腐蚀行为[J].材料工程,2006,9:42-45.
- [10] 李广宇,张芒芒,王巍.缓蚀剂对7075铝合金缓蚀性能的研究[J].电镀与精饰,2015,11:34-37.
- [11] 朱海,吴向阳,彭东辉,等.Ni-5%W合金基带的电化学抛光[J].电镀与精饰,2014,7:256-257.
- [12] 严波,刘德荣,秦真波.轧辊凸包状毛化铬镀层的耐腐蚀性能研究[J].电镀与精饰,2016,4:1-2.
- [13] 范兴钰,陈波水,丁建华,等.环保型金属缓蚀剂的研究进展[J].当代化工,2018,1:136-139.
- [14] 李静,贺庆强,王同庆.缓蚀剂1,2,4-三唑在铜CMP过程中的作用机理[J].摩擦学学报,2017,3:333-339.
- [15] 徐瑞峰,罗意,薛卫国.苯并三唑缓释机理的探讨[J].合成润滑材料,2017,1:22-23.
- [16] 王啸东,涂川俊,陈刚,等.油溶性缓蚀剂的研究现状及发展趋势[J].工业催化,2014,7:493-499.