

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.002

ZnO对2219铝合金在氢氧化钠溶液中化铣行为的影响

张莉^{1,2}, 赵超¹, 庞志伟¹, 王帅星¹, 吴宁³, 张东升³, 王云飞³, 杜楠^{1*}

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063; 2. 成都飞机工业(集团)有限责任公司, 四川 成都 610073; 3. 江西洪都航空工业集团有限责任公司, 江西 南昌 330024)

摘要: 针对高含铜铝合金化铣后粗糙度大的问题, 本文以2219铝合金为研究对象, 通过电化学测试、X射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)以及微观形貌测试等研究了2219铝合金在氢氧化钠溶液中的溶解行为, 并探讨了2219铝合金化铣后表面粗糙度的控制机理, 以此来寻找合适的添加剂, 达到降低化铣后表面粗糙度的效果。结果表明: 2219铝合金在氢氧化钠溶液溶解时, 由于富铜相和富铝相电极电位的差异造成了两者之间溶解速率的差异, 使得溶解较慢的富铜相(Al_2Cu)裸露形成凸起或者脱落形成凹坑, 造成表面粗糙度增大。此外, ZnO的加入可以使锌沉积在富铝相表面, 抑制富铝相的溶解, 促进富铜相和富铝相的溶解速率相互接近。实验结果也验证了ZnO的加入确实降低了化铣后试样表面的粗糙度, 粗糙度可低至 $3.8\text{ }\mu\text{m}$ 。

关键词: 2219铝合金; 化铣加工; Al_2Cu ; ZnO; 粗糙度

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Influence of ZnO on the chemical milling behavior of 2219 aluminum alloy in sodium hydroxide solution

Zhang Li^{1,2}, Zhao Chao¹, Pang Zhiwei¹, Wang Shuaixing¹, Wu Ning³,
Zhang Dongsheng³, Wang Yunfei³, Du Nan^{1*}

(1. National Defense Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Aviation University, Nanchang 330063, China; 2. Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu 610073, China; 3. Jiangxi Hongdu Aviation Industry (Group) Co., Ltd., Nanchang 330024, China)

Abstract: Aiming at the problem of large roughness of aluminum alloy with high copper content after chemical milling, 2219 aluminum alloy was taken as the research object in this paper, and the dissolution behavior of 2219 aluminum alloy in sodium hydroxide solution was studied by electrochemical testing, X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), and microscopic morphology testing. The control mechanism of surface roughness of 2219 aluminum alloy after chemical milling was discussed to find suitable additives to reduce the surface roughness after chemical milling. The results show that when 2219 aluminum alloy is dissolved in sodium hydroxide solution, the difference of electrode potential between copper-rich phase and aluminum-rich phase causes the difference of dissolution rate between the two phases, which makes the copper rich phase

收稿日期: 2022-11-01

修回日期: 2022-12-03

*通信作者: 杜楠, 研究方向为材料在自然环境的腐蚀、金属电沉积理论及工艺, email: d_nan@sina.com

基金项目: 江西省研究生创新基金(YC2020-001)

(Al_2Cu) with slower dissolution become exposed to form a bulge or fall off to form a pit, resulting in the increase of surface roughness. In addition, the addition of ZnO can make zinc deposition on the surface of the aluminum-rich phase, inhibit the dissolution of the aluminum-rich phase, and promote the dissolution rate of the copper-rich phase and the aluminum-rich phase to be close to each other. The experimental results also verified that the addition of ZnO really reduced the roughness of the sample after milling, and the roughness can be as low as $3.8\text{ }\mu\text{m}$.

Keywords: 2219 aluminum alloy; chemical milling; Al_2Cu ; ZnO; roughness

化学铣切又称为腐蚀加工,是一种金属材料加工成形的重要方法^[1],广泛的应用在航空航天制造业中^[2-5]。目前,铝合金化铣工艺已相对成熟,但是高含铜铝合金化铣后粗糙度高一直是普遍存在的问题^[6-7],相关学者也进行了大量的研究。付明等^[8]探讨了化铣时间和温度对2A12铝合金化铣速率和表面粗糙度的影响;张鑫等^[9]研究了Cu, Mg含量对2A12铝合金化铣后粗糙度的影响;王煜等^[10]研究了热处理状态对LD10铝合金化铣表面质量的影响;此外,郝小军等^[11]研究了铝锌合金在3%NaCl溶液中的溶解行为,结果发现富锌相的存在使得合金溶解加速,溶解较为均匀。然而铝合金的溶解行为对

粗糙度的影响尚不清楚,尤其是在氢氧化钠溶液中的溶解行为国内外鲜有研究。

因此针对高含铜铝合金,本文以2219为例,首先研究了2219在氢氧化钠溶液中的溶解行为,然后探讨2219铝合金化铣后粗糙度的控制机理,这一研究可为航空用铝合金化铣质量的改善提供更好的指导意义。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

实验采用 $5\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的2219铝合金试样,其化学成分如表1所示。

表1 2219铝合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of 2219 aluminum alloy

| 元素 | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Zr | Zn | Ti | Al |
|-----------|------------|------------|---------|---------|-------------|---------|------------|---------|------|
| 含量/(wt.%) | ≤ 0.2 | ≤ 0.5 | 5.8~6.8 | 0.2~0.4 | ≤ 0.02 | 0.1~0.2 | ≤ 0.1 | 0.2~0.1 | Bal. |

1.2 铝合金化铣工艺

首先将样品打磨、抛光,用化铣专用胶保护不需要化铣的部位,然后在化铣液中化铣20 min,化铣液的主要成分为160 g/L NaOH和添加剂,化铣结束后将试样放在出光液中除净表面的黑色氧化膜,其中出光液的成分为10% HNO_3 、1%HF和50 g/L CrO_3 ,最后去除保护胶,清洗吹干后进行性能表征。

1.3 性能表征

采用JB-6C轮廓仪测量试样的表面粗糙度,测量长度为10 mm,取样长度为0.8 mm,其中 R_a 表示在取样长度内轮廓算术平方差; R_z 则是取样长度内最大的峰谷垂直距离测试三次不同位置取平均值;采用KH-7700三维显微镜(日本浩视)观察合金化铣后的表面形貌特征;利用Nova Nano SEM450型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察合金微观形貌,第二相成分用配套的能谱仪(EDS)以及X射线衍射仪(D8ADVANCE-A25)分析;通过科思特CS310H电

化学工作站测试2219铝合金在化铣液的动电位极化曲线,采用三电极体系,工作电极为2219铝合金试样(暴露面积 1 cm^2),辅助电极为铂片,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE),测试在开路电位下进行,扫描速率为 2 mV/s ,扫描范围是600 mV,并用软件对电化学参数进行拟合。

2 结果及分析

2.1 2219铝合金在碱性溶液中的溶解行为

利用扫描电镜对2219铝合金化铣前的表面形貌观察,如图1所示,化铣前在2219铝合金表面存在许多形状不规则、尺寸在 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 不等的衬度较大的区域(图1(a)),通过EDS分析得知该区域的主要成分为Al(69.32%)和Cu(30.68%),且两者的原子比接近2:1,因此推测此第二相为 Al_2Cu 。

从图1(d)可以观察到化铣后面仍存在大量的残留颗粒,这些残留颗粒尺寸也在 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 之间,

而且这些粒子在尺寸、形状以及分布情况上与第二相 Al_2Cu 颗粒极为相近。图 1(h) 为单个残留颗粒放大后的三维形貌图, 该颗粒长度约 $33\ \mu\text{m}$, 宽度约 $23\ \mu\text{m}$ 。此外, 从截面梯度图可以明显观察到该颗粒周围发生环形凹陷, 使得该颗粒是裸露出来的。由此可以认为在化铣后, 2219 铝合金表面存在大量不溶或者溶解速度缓慢的颗粒。该颗粒为阴极相, 在该颗粒周围铝基体在电偶腐蚀的作用下优先溶

解, 不溶或溶解缓慢的残留粒子及残留粒子周围铝元素的优先溶解可能是造成 2219 铝合金化铣后表面粗糙度较大的主要原因。对该颗粒做 EDS 含量分析(图 1(i)) 可知铜含量约为 35.54 at.%, 而化铣前观察到的第二相的铜含量约为 30.68 at.%, 二者成分接近, 因此可以认为化铣后 2219 铝合金残留颗粒为高含铜的第二相粒子 Al_2Cu 。

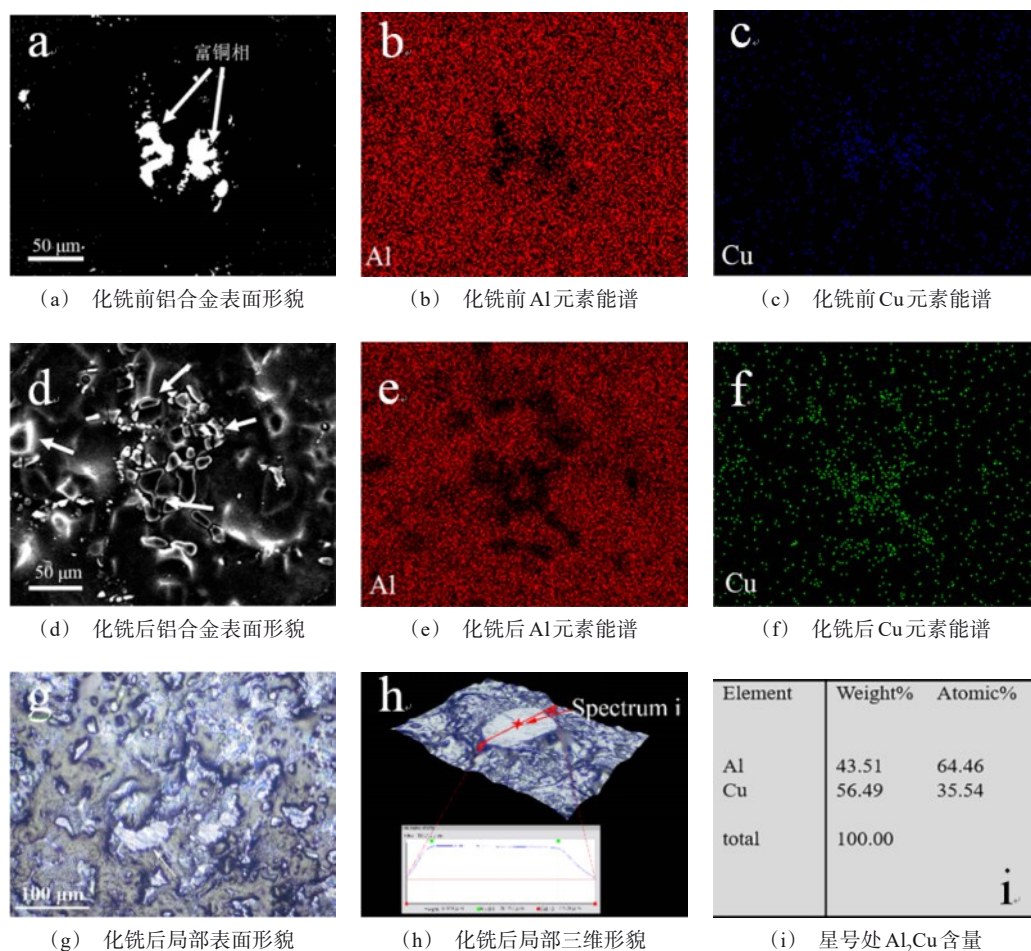


图 1 化铣前后 2219 铝合金表面形貌和 Al_2Cu 元素能谱

Fig.1 Surface morphology and Al_2Cu element energy spectrum of 2219 aluminum alloy before and after chemical milling

2219 铝合金在 NaOH 溶液中溶解时会产生黑色沉淀, 对此沉淀清洗烘干后作 XRD 分析。由图 2 可知, 在 NaOH 溶液中 2219 铝合金的局部形成的腐蚀电池由于浓度的差异, 会造成部分电池中铝是正极, 而部分电池中第二相是正极, 因此电化学腐蚀过程中, 两者都会溶解。在铝溶解的过程中, 富铜相中的

铜元素也发生溶解, 它在溶液中刚失去一个电子时即和 OH^- 形成 $\text{Cu}(\text{OH})$ 沉淀, 在沉淀中并未发现 Al_2Cu , 说明富铜相在溶解过程中没有发生脱落。

综上所述, 2219 铝合金表面存在大量高含铜的第二相粒子, 相比于其他区域, 这些第二相粒子在氢氧化钠溶液中溶解速率较慢, 因此其周围出现环形

凹陷区。随着腐蚀的进行,第二相粒子周围的环形凹陷不断增大,第二相粒子渐渐裸露,直至自然脱落留下凹坑,这种凸起或者凹陷都会导致2219铝合金的化铣后表面粗糙度增大。

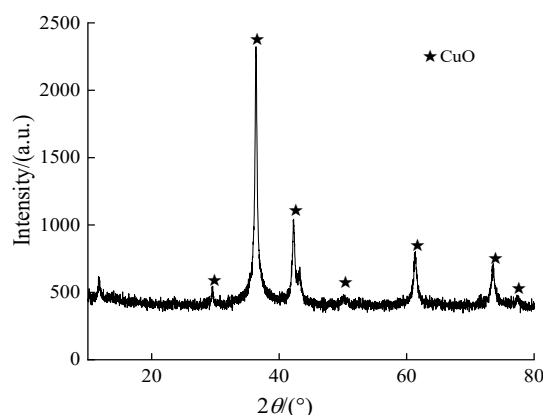


图2 2219铝合金在氢氧化钠溶液溶解过程中生成的沉淀的XRD谱图

Fig.2 XRD spectrum of precipitates generated during the dissolution of 2219 aluminum alloy in sodium hydroxide solution

2.2 ZnO对2219铝合金在碱性溶液中化铣质量的影响机理

2219铝合金中除了铝以外的元素中,铜元素含量最高,约占6%,而铜在25℃时的标准电极电位为0.34 V,铝在25℃时的标准电极电位为-1.66 V,两者电位差较大,因此根据混合电位理论^[12],铝更容易失电子,发生氧化反应,造成铝合金的非均匀溶解。随着化铣的进行,溶液中铝离子的浓度不断升高,根

据能斯特方程^[13],富铝相的电极电位会正移,从而可以降低两相之间的电位差,减缓铝合金的非均匀溶解,但是当铝离子浓度过高时,化铣速度低,无法满足生产要求。

因此,依据此结论,就有降低铝合金中富铜相的电极电位和升高富铝相的电极电位这两种方式来改善粗糙度大的问题。前者已经有学者进行了尝试,如陈庆龙等^[14]研究表明 Na_2S 可以通过与化铣液中的 Cu^+ 离子形成沉淀,从而降低铝合金化铣的粗糙度,刘凤娟等^[15]研究铝锂合金的化学铣切工艺时发现了相同的规律,并且研究发现三乙醇胺(TEA)可以通过与 Cu^{2+} 等离子形成螯合物降低铝合金表面的 Cu^{2+} 等金属离子的有效浓度,从而降低铝合金化铣的粗糙度。

对于后者,理论上也可以通过抑制铝的快速溶解来实现溶解平衡,因此,我们尝试引入电极电位在铜和铝之间的锌元素^[16-18]。 ZnO 在碱液中存在的形态可以用 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 来表示,在这一体系下会发生锌的沉积和溶解。图3为2219在含有 ZnO 化铣液中化铣后试样的表面成分,由图可以看出,锌出现在富铝相表面,而在富铜相表面几乎看不到锌的出现,这是由于锌比铝有着更正的电极电位,而富铜相含有不活泼元素铜,并且铜的电极电位比前两者均更正,因此,相比于富铜相,锌更倾向于出现在富铝相表面,其中化学式可以用下式表示^[19-20]:

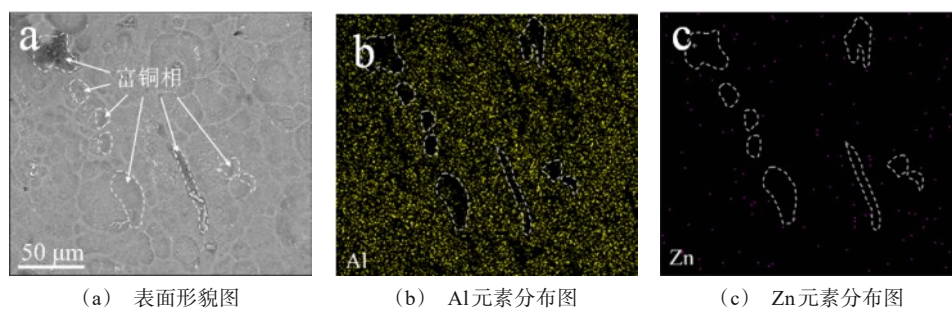
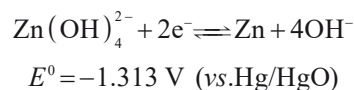


图3 2219铝合金化铣后元素分布图

Fig.3 Element distribution diagrams of 2219 aluminum alloy after chemical milling

图4所示为2219铝合金在添加不同 ZnO 含量的氢氧化钠溶液中的极化曲线,表2是根据极化曲线拟合出的电化学参数。

从图4可以看出,2219铝合金在氢氧化钠溶液中的自腐蚀电位为-1.434 V,而锌的沉积与溶解的平衡电位高于此值,因此在化铣液中加 ZnO 后的铝

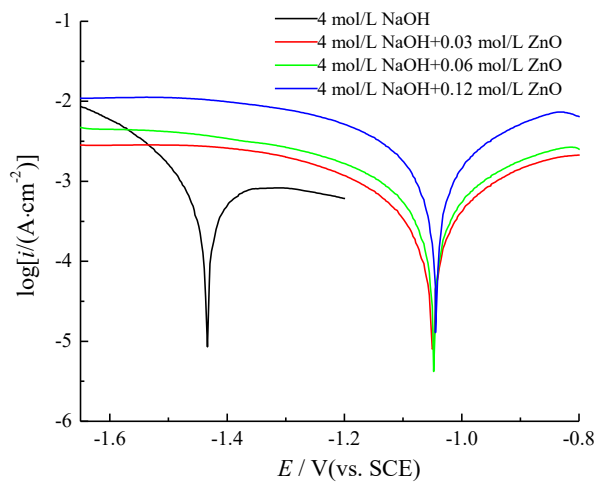


图4 2219 铝合金在含有 ZnO 的化铣液中的极化曲线 (沉积 Zn)
Fig.4 Polarization curves of 2219 aluminum alloy in chemical milling fluid containing ZnO (deposited Zn)

合金的自腐蚀电位受到锌的沉积溶解的影响,向正向发生移动,由此我们可得出锌是以沉积的方式附在富铝相表面而非吸附。而对于自腐蚀电流密度,

表 2 根据 Tafel 曲线推导出的腐蚀电流密度 (i_{corr}) 和腐蚀电位 (E_{corr})

Tab.2 Corrosion current density and corrosion potential derived from Tafel curves

| ZnO 含量/(mol·L ⁻¹) | $i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | E_{corr}/V |
|-------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------|
| 0 | 1.74×10^{-4} | -1.434 |
| 0.03 | 0.78×10^{-4} | -1.054 |
| 0.06 | 1.84×10^{-4} | -1.049 |
| 0.12 | 2.54×10^{-4} | -1.047 |

可以发现其数值由于 ZnO 的加入也逐渐增加,但这并不意味着铝合金的腐蚀速率的增加,而是因为此时的电流叠加了锌的沉积和溶解反应电流。实际上在添加氧化锌以后通过测量开路电位下的析氢电流密度,发现其值是下降的。此外,随着 ZnO 含量的增加,2219 铝合金的自腐蚀电流密度先减小后增加,而腐蚀电位变化不大。

2.3 ZnO 对 2219 铝合金在碱性溶液中化铣质量的影响

图 5 为 2219 铝合金在碱性溶液中化铣后的宏观轮廓形貌和 3D 形貌。

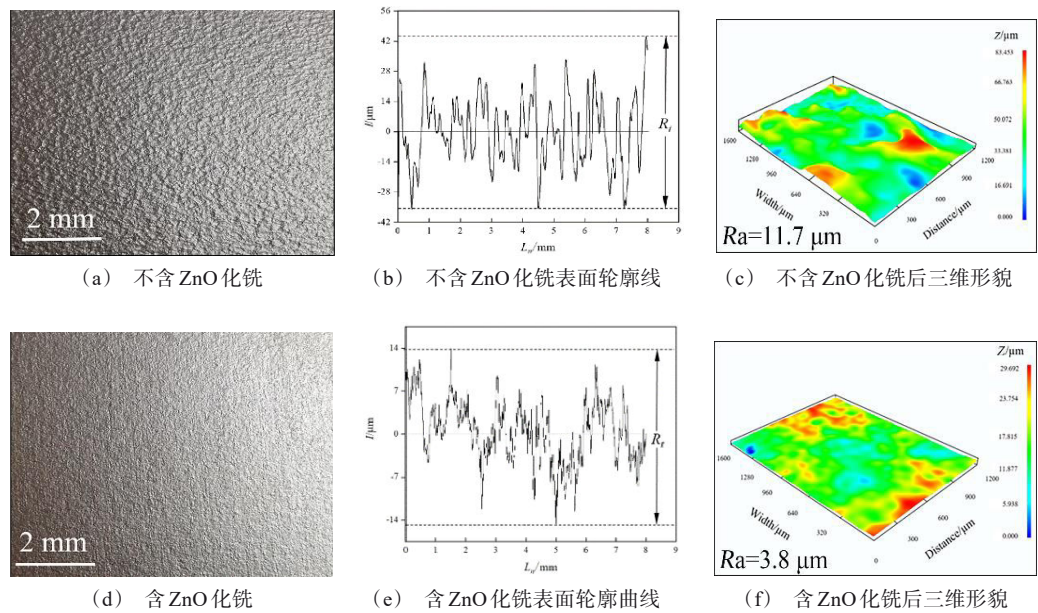


图 5 2219 铝合金在碱性溶液中化铣后的表面轮廓图和 3D 形貌
Fig.5 Surface contour and 3D morphology of 2219 aluminum alloy after milling in alkaline solution

计算得知,在含 ZnO 和不含 ZnO 的氢氧化钠溶液中化铣后的试样表面最大峰谷垂直距离 R_t 分别为 $83.45 \mu\text{m}$ 和 $29.69 \mu\text{m}$,对应的粗糙度 R_a 分别为 11.7

μm 和 $3.8 \mu\text{m}$;从 3D 形貌也可以直观看出试样表面高低起伏,当添加 ZnO 时,试样表面更加平整,起伏更小。因此,我们可以认为,当 ZnO 加入到碱性化

铎液时, Zn^{2+} 得到电子后沉积在富铝相附近, 而电位更正的 Zn 对富铝相起到了一定的保护效果, 也即阻碍了富铝相的腐蚀速率, 因此减小了富铜相和富铝相的腐蚀速度差, 降低了两者间的间距, 从而降低了化铎后试样表面粗糙度。

3 结论

(1) 由于 2219 铝合金中富铜相和富铝相的电极电位不同, 使得两相在碱性化铎液中的腐蚀速率不同, 这是导致 2219 铝合金化铎后粗糙度高的主要原因。

(2) 在碱性化铎液中添加 ZnO , Zn^{2+} 容易得到电子而以 Zn 单质的形式沉积在电位相对更低的富铝相上, 抑制了富铝相的溶解速率, 从而可以降低富铜相和富铝相的腐蚀速率差。

(3) 在碱性化铎液中加入 ZnO 后试样表面粗糙度由 $11.7\ \mu\text{m}$ 降低到 $3.8\ \mu\text{m}$ 。

参考文献

- [1] 金蕾, 李荻. 钛合金化学铎切及电化学加工[J]. 稀有金属材料与工程, 1989(2): 69-74.
- [2] 李淑华, 尹玉军. 铝及铝合金的表面处理及应用[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(2): 54-55, 3.
- [3] 童康康, 张丽艳, 叶南. 航空零件化铎胶膜激光刻线的视觉检测技术研究[J]. 机械制造与自动化, 2019, 48(4): 201-205.
- [4] Berry L, Wheatley G, Ma W, et al. The influence of milling induced residual stress on fatigue life of aluminum alloys[J]. Forces in Mechanics, 2022, 7: 100096.
- [5] Ping Z, Yue X J, Han S F, et al. Experiment and simulation on the high-speed milling mechanism of aluminum alloy 7050-T7451[J]. Vacuum, 2020, 182: 109778.
- [6] Daniyan I A, Tlhabadira I, Mpofu K, et al. Process design and optimization for the milling operation of aluminum alloy (AA6063 T6)[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 536-543.
- [7] Li Q S, Wang J H, Hu W B. Optimization of chemical milling solution for 2219 aluminum alloy[J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(S1): 243-249.
- [8] 付明, 刘群. 2A12 铝合金化学铎切加工工艺探讨[J]. 材料保护, 2018, 51(7): 100-103.
- [9] 张鑫, 罗兵辉, 柏振海. Cu、Mg 含量对 2A12 铝合金化铎粗糙度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(7): 1502-1511.
- [10] 王煜, 王建光. 热处理状态对 LD10 铝合金化铎表面质量的影响[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(2): 75-77.
- [11] 郝小军, 宋诗哲. 铝锌合金在 3%NaCl 溶液中的电化行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 25(4): 213-217.
- [12] Bindra P, Roldan J. Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17(6): 1254-1266.
- [13] 廖斯达, 贾志军. 电化学基础(II)—热力学平衡与能斯特方程及其应用[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(1): 63-68.
- [14] 陈庆龙, 廖睿智. 铝合金化铎中 Na_2S 消耗方式的研究[J]. 铝加工, 2022(1): 27-30.
- [15] 刘凤娟, 陈永来, 于峰, 等. 2195 铝锂合金的化学铎切工艺优化[J]. 机械工程材料, 2019, 43(2): 23-27.
- [16] 李炎粉, 程彩霞, 杨铁皂. Zn 添加量对车轻量化用 7010 铝合金组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(1): 81-84, 111.
- [17] Elango A, Periasamy V M, Paramasivam M. Study on polyaniline-ZnO used as corrosion inhibitors of 57S aluminum in 2 M NaOH solution[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2009, 56(5): 266-270.
- [18] Wang X Y, Wang J M, Wang Q L, et al. The effects of polyethylene glycol (PEG) as an electrolyte additive on the corrosion behavior and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline zincate solution[J]. Materials and Corrosion, 2011, 62(12): 1149-1152.
- [19] Jafarian M, Olyaei H M B, Gobal F, et al. Study of the alloying additives and alkaline zincate solution effects on the commercial aluminum as galvanic anode for use in alkaline batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 143(1): 133-142.
- [20] Wang J B, Wang J M, Shao H B, et al. The corrosion and electrochemical behavior of pure aluminum in additive-containing alkaline methanol - water mixed solutions[J]. Materials and Corrosion, 2009, 60(4): 269-273.