

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.006

2060 铝锂合金化学铣切工艺优化及表面质量改善

赵超¹, 王帅星^{1*}, 王辉庭¹, 黄勇², 吴宁², 杜楠¹

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063; 2. 航空工业洪都航空工业集团有限责任公司, 江西 南昌 330096)

摘要: 针对铝锂合金化铣过程中含锂相的溶解过快导致表面粗糙度高的问题, 借助三维显微镜、动电位极化测试等手段研究了 Na_2CO_3 及苯环类添加剂 RA-8 对 2060 铝锂合金化铣速度、表面粗糙度及溶解行为的影响, 优化了化铣配方。结果表明: 单一 Na_2CO_3 即可抑制含锂相的溶解, 其与 RA-8 的协同作用可进一步改善表面质量, 且对化铣速度的影响较小; 针对 2060 铝锂合金, 较优的化铣参数为: NaOH 160 g/L, Na_2S 30 g/L, 三乙醇胺 (TEA) 50 g/L, Na_2CO_3 0.5 mol/L, RA-8 0.4 g/L, Al^{3+} 0~70 g/L, 温度为 90 °C。在此条件下化铣试样表面粗糙度 (R_a) 为 0.95~1.21 μm , 腐蚀速度为 20~50 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

关键词: 2060 铝锂合金; 添加剂; 化铣加工; 表面粗糙度

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Optimization of chemical milling process and improvement of surface quality for 2060 aluminum-lithium alloy

Zhao Chao¹, Wang Shuaixing^{1*}, Wang Huiting¹, Huang Yong², Wu Ning², Du Nan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Co., Ltd., Nanchang 330096, China)

Abstract: In order to solve the problem of high surface roughness caused by the rapid dissolution of lithium-containing phase in the process of chemical milling for aluminum-lithium alloy, the effects of Na_2CO_3 and benzene ring additive RA-8 on the milling speed, surface roughness and dissolution behavior of 2060 aluminum-lithium alloy are studied by means of three-dimensional microscopy and potentiodynamic polarization test, and the chemical milling formula is optimized. The results show that Na_2CO_3 alone can already inhibit the dissolution of lithium-containing phases, and its synergistic effect with RA-8 can further improve the surface quality, meanwhile their effect on the milling speed is small. For 2060 aluminum-lithium alloy, the optimal milling parameters are: NaOH 160 g/L, Na_2S 30 g/L, triethanolamine (TEA) 50 g/L, Na_2CO_3 0.5 mol/L, RA-8 0.4 g/L, Al^{3+} 0~70 g/L, and 90 °C. Under this condition, the surface roughness (R_a) of 2060 aluminum-lithium alloy treated by chemical milling is 0.95 μm ~1.21 μm , and the corrosion rate is 20 μm ~50 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Keywords: 2060 aluminum-lithium alloy; additive; chemical milling; surface roughness

铝锂合金具有密度低、比强度高、比刚度高、弹性模量高等优点, 广泛用于制造飞机蒙皮、壁板等结

收稿日期: 2023-11-07

修回日期: 2023-11-19

作者简介: 赵超 (1996—), 男, 硕士研究生, email: 623254570@qq.com

*通信作者: 王帅星, 研究方向为航空材料表面处理及电化学加工, email: wsxxpg@126.com

构^[1-3],其中 2060 铝锂合金是典型代表。化学铣切(简称化铣),是飞机蒙皮、壁板等薄壁异型结构加工的重要手段^[4-7]。由于铝锂合金中 T_1 相(Al_2CuLi)及其它含锂相较为活泼,采用常规化铣液加工后表面粗糙度较高,不能满足加工要求。因此,针对铝锂合金优化化铣配方十分必要。

目前,关于铝锂合金化学铣切工艺已有相关学者进行了研究。易慧芝等^[8]研究证实了当铝离子在 45 g/L 时化铣液对铝锂合金化铣效果达到最好,表面粗糙度最低。刘凤娟等^[9]对比了两种碱性化铣液对铝锂合金化铣的影响,采用正交试验对铝锂合金化学铣切工艺进行优化,在各组分浓度较高的常规化铣液中化铣表面粗糙度为 0.63 μm 。Li 等^[10]发现对化铣过程中对铝合金试样施加一定的电流密度可使溶解缓慢的相加速溶解,从而降低表面粗糙度。王帅东等^[11]初步研究了铝锂合金碱性化铣工艺中添

加剂对表面质量的影响,经过化铣后表面粗糙度 R_a 为 2.3 μm 。然而铝锂合金化铣粗糙度仍较大,添加剂对铝锂合金化铣加工表面质量的影响研究相对较少。碱性溶液中碳酸钠与苯环类有机添加剂 RA-8 对铝锂合金具有一定缓蚀作用,对此进行研究有利于化铣零件表面粗糙度的改善。

据此,本文针对典型 2060 含锂铝合金,研究碳酸钠与苯环类有机添加剂 RA-8 对铝锂合金化铣过程的影响规律,优化相关工艺,为含锂铝合金的化学铣切加工提供一定的参考。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验采用规格 40 mm×30 mm×6 mm 的 2060-T8 铝锂合金,其化学成分如表 1 所示。

表 1 2060 铝锂合金化学成分

Tab. 1 Chemical composition of 2060 aluminum-lithium alloy

元素	Cu	Li	Mg	Mn	Zn	Ag	Zr	Al
含量/wt.%	3.4~4.2	0.6~0.9	0.6~1.1	0.1~0.5	0.30~0.45	0.1~0.5	0.04~0.18	Bal.

1.2 化铣工艺

前处理流程:丙酮除油→水洗→碱蚀(120 g/L NaOH 时间 4~8 s)→水洗→出光处理(HNO_3 10%, CrO_3 50 g/L, HF 1%)

化铣工艺参数:化铣液为 NaOH 160 g/L、 Na_2S 30 g/L、TEA 50 g/L、 Na_2CO_3 若干、RA-8 苯环类添加剂,温度 90 $^{\circ}\text{C}$,化铣 0.5 mm,然后将化铣零件垂直悬挂在槽液中。化铣结束后试样放在出光液中,除净表面的黑色氧化膜,最后去除保护胶,清洗烘干后进行性能表征。

1.3 性能表征

采用 JB-6C 轮廓仪测量试样的表面粗糙度,取样长度为 0.8 mm,其中 R_a (粗糙度)表示在取样长度内轮廓算术平方差测试 6 次不同位置取平均值; R_z 则是取样长度内最大的峰谷垂直距离。采用 KH-7700 三维显微镜观察合金化铣后的表面形貌特征。通过科思特 CS310H 电化学工作站测试 2060 铝锂合金在 NaOH 溶液中的动电位极化曲线,采用三电极体系,工作电极为 2060 铝锂合金试样(暴露面积 0.25 cm^2),辅助电极为铂片,参比电极选用汞/氧化汞电极(Hg/HgO),测试在开路电位下进行,扫描速

率为 2 mV/s,电位扫描范围为 -1.8 V~-1.0 V,并用软件对电化学参数进行拟合。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钠和 RA-8 添加剂对化铣速度及表面质量的影响

图 1 为 2060 铝锂合金在含不同浓度 Na_2CO_3 和 RA-8 的化铣溶液中的化铣速率及表面粗糙度。如图 1(a)和(b)所示,化铣溶液中不含 Na_2CO_3 时,2060 铝锂合金化铣后的表面粗糙度 R_a 高达 1.38 μm ;加入 Na_2CO_3 后,2060 铝锂合金化铣后的表面粗糙度大幅下降,且随着 Na_2CO_3 浓度的增大而呈逐渐下降趋势,当 Na_2CO_3 浓度为 0.5~0.8 mol/L 时,化铣后试样表面粗糙度最低为 1.22 μm ;然而, Na_2CO_3 在改善质量的同时会显著降低化铣速度。

从图 1(c)和(d)可知,RA-8 的加入也可在一定程度上降低化铣表面粗糙度,且其含量在 0.4 g/L 时粗糙度最低,过高或过低的含量均导致效果不佳;同时,化铣速度也随 RA-8 的加入表现出整体呈下降趋势。

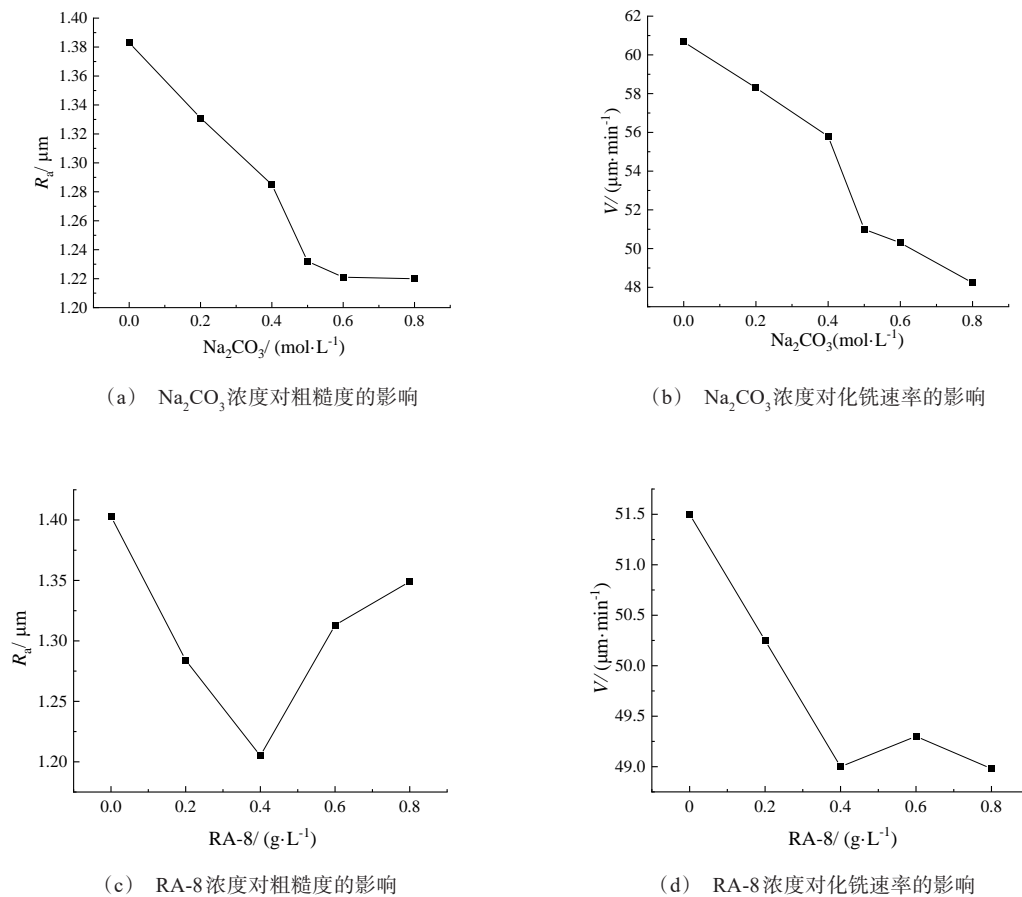
图1 Na_2CO_3 和添加剂 RA-8对粗糙度、化铣速率的影响Fig.1 Effect of Na_2CO_3 and additive RA-8 on roughness and milling rate

图2为2060铝锂合金在含不同化铣溶液中加工后的表面形貌、轮廓及三维形貌。如图2(a)~(c)所示,化铣液中不含添加剂时,2060铝锂合金化铣后表面存在大量腐蚀坑和沟壑,起伏较大,表面峰谷波动最大为12.053 μm 。随着添加剂的加入,2060铝锂合金化铣后的表面蚀坑明显减少、表面平整性明显改善;且由图2轮廓线图可知,添加剂 RA-8 浓度升高,试样表面完整性更佳,峰谷波动和粗糙度也随之减小, R_a 值最小为 8.290 μm , 对应的 R_z 值为 1.080 μm 。表明, Na_2CO_3 和苯环类添加剂 RA-8 能够有效调控铝锂合金化铣过程中不同相的溶解行为、显著降低试样表面的峰谷高度差和表面粗糙度。

分析可知,2060 铝锂合金表面存在大量含锂相,这些含锂相相对于其它区域在化铣液中具有较低的电极电位^[12-13],从而与较高电位的铝基体之间形成电偶腐蚀,导致含锂相优先溶解,从而在化铣表

面形成大量蚀坑;此外,少量 Al_2Cu 相在碱性环境中的化学腐蚀过程却较为缓慢^[14]。随着腐蚀的进行,含锂相的环形凹陷区逐渐扩大,从而导致 2060 铝锂合金在常规化铣加工后具有高的表面粗糙度。当溶液中加入 Na_2CO_3 后, CO_3^{2-} 可在含锂相上形成 Li_2CO_3 沉淀,阻止含锂相的过快溶解,从而使表面粗糙度得到改善^[15]。若溶液中加入苯环类添加剂 RA-8 时, RA-8 中的羟基和苯环可在铝锂合金表面吸附,增强了化铣反应界面的缓蚀作用,从而抑制了含锂相的过快溶解,进一步改善了表面粗糙度;然而 RA-8 在界面的吸附度有限,当浓度较低时,其在界面的吸附度相对较低,因此改善效果有限;当浓度大于 0.4 g/L 时,其在界面的吸附达到饱和后,过饱和的 RA-8 缓蚀剂在反应界面存在相互作用力影响其界面吸附,造成局部脱落,从而使粗糙度增大^[16]。

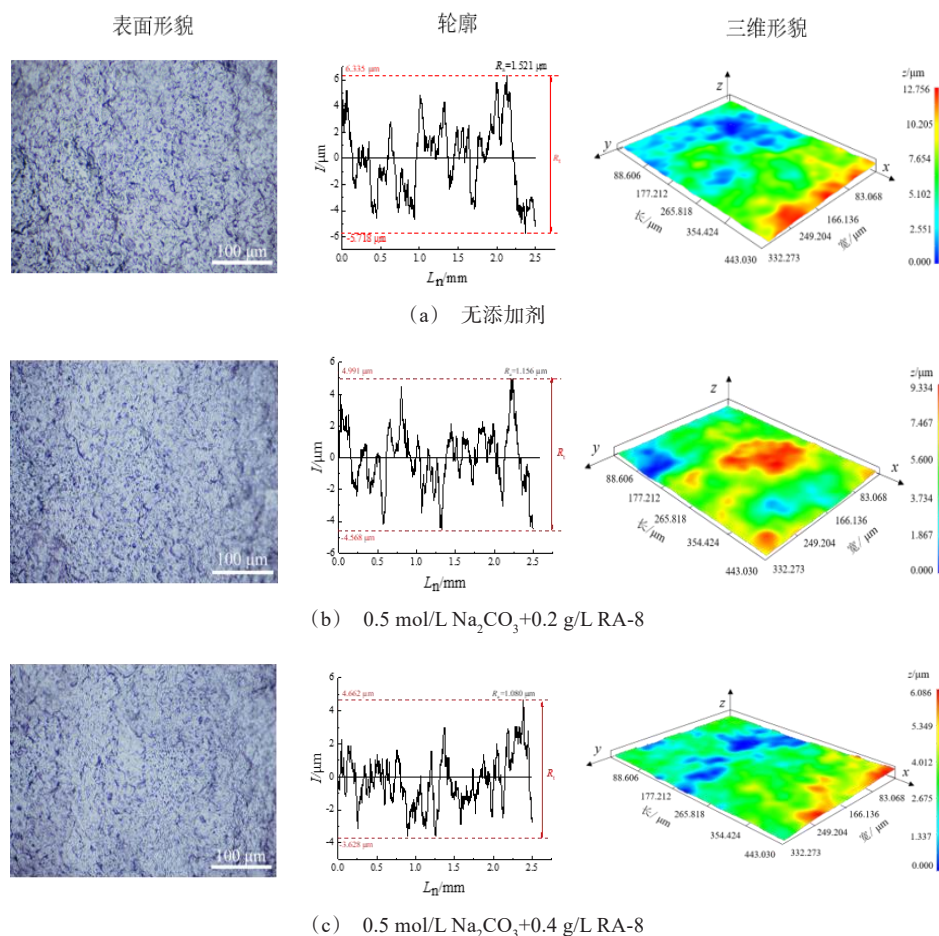


图2 不同添加剂浓度下化铣后表面形貌、轮廓及三维形貌

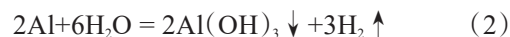
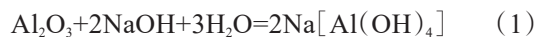
Fig.2 Surface morphology, contour and three-dimensional morphology after milling under different additive concentrations

2.2 碳酸钠和添加剂协同作用下铝离子浓度对化铣的影响

铝锂合金化铣过程中 Al^{3+} 会不断累积, 显著影响化铣质量^[17]; 对此, 分析了常规及加入添加剂的 2 种化铣液中 Al^{3+} 的影响规律, 结果见图 3。由图 3(a) 所示, 无论是否含有添加剂, 2060 铝合金化铣后的表面粗糙度均随 Al^{3+} 浓度升高而呈现先下降后上升的趋势, 在 Al^{3+} 浓度为 60 g/L 时表面粗糙度均最低; 然而, 对比可知, 当化铣液中含有 Na_2CO_3 和 RA-8 添加剂时, 不管 Al^{3+} 含量高低, 2060 铝合金的表面粗糙度均整体更低, 其粗糙度最低可达 0.95 μm , 比相同条件下常规化铣加工的试样表面粗糙度低了 26.1%。

众所周知, 铝锂合金化学铣切过程包含化学腐蚀和电化学腐蚀; 其中, 化学腐蚀包括三个步骤; 一

是铝锂合金表面的致密 Al_2O_3 薄膜与化铣液接触后的优先溶解; 二是裸露出的铝基体与水反应形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 沉淀在基体表面; 随后, 沉淀在基体表面 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与溶液中的 NaOH 反应生成 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 络合物, 从而进入溶液中, 其反应式如下^[18]:

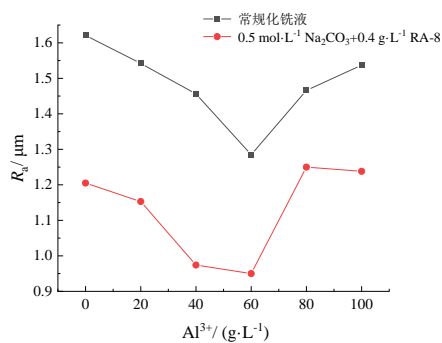


由此可以看出, Al^{3+} 在溶液中以 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 络合物的形式存在, 随着化铣的进行, Al^{3+} 浓度的上升, 溶液中的 NaOH 会进一步地被 Al^{3+} 消耗, 从而促进了反应 (3) 的进行, 导致化铣速率降低; 随着化铣液中 NaOH 含量的进一步降低, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 也会在溶液发生水解, 从而抑制了反应 (3) 的进行。

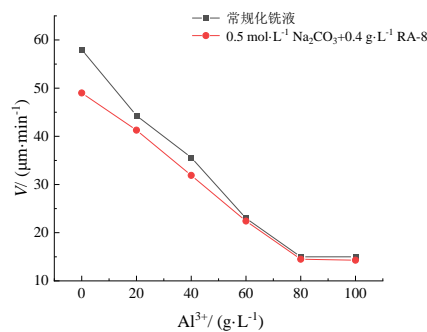
当 Al^{3+} 浓度在 0~60 g/L 范围内升高时, 波谷处

的离子扩散速度逐渐低于波峰,导致波峰与波谷之间的腐蚀速度减小,从而降低表面粗糙度。当 Al^{3+} 浓度大于60 g/L时,化铣液的黏度上升,对铝锂合金界面反应过程中离子及添加剂的转移形成阻碍,从而使添加剂的作用降低^[19],导致基体化铣表面产生粗糙度增大的现象;因此,无论化铣液是否含有添加剂,铝锂合金的粗糙度均在 Al^{3+} 60 g/L时最低,但添加剂的存在可以有效抑制含锂相的过快溶解,故而在此体系中化铣试样的粗糙度会更低。此外,图3

(b)显示两种体系中化铣速度都会随 Al^{3+} 浓度的升高而降低最后趋于平稳,但常规化铣液初期的化铣速度明显更高;当 Al^{3+} 大于60 g/L时,二者之间的化铣速度差别减小,当 Al^{3+} 浓度大于80 g/L时二者的化铣速率均低至14 $\mu\text{m}/\text{min}$ 并趋于稳定,主要是界面处反应(3)逆向进行,提供一定的 OH^- ;此变化规律主要与溶液的黏度的上升有关, Al^{3+} 浓度升高、溶液黏度上升,化铣速度明显下降;且化铣液中的添加剂抑制作用使该体系的化铣速度更低。



(a) 协同作用下 Al^{3+} 浓度对粗糙度的影响



(b) 协同作用下 Al^{3+} 浓度对速率的影响

图3 Na_2CO_3 和RA-8协同作用下 Al^{3+} 浓度对粗糙度及速率的影响

Fig.3 Effect of Al^{3+} concentration on roughness and rate under the synergy of Na_2CO_3 and RA-8

2.3 碳酸钠和RA-8添加剂作用下铝锂合金的电化学溶解行为

为了进一步讨论碳酸钠和添加剂的作用规律,测试了2060铝锂合金在不同添加剂含量的4 mol/L氢氧化钠溶液中的极化曲线,结果见图4。表2为相应的拟合结果。从图4中可以看出,2060铝锂合金在单独氢氧化钠溶液中的自腐蚀电位为-1.421 V;当溶液中添加 Na_2CO_3 和RA-8缓蚀剂后,2060铝锂合金的自腐蚀电位(E_{corr})明显正移,腐蚀电流(i_{corr})也有所减小,但此并未改变阴极反应析氢行为;当仅添加 Na_2CO_3 时,阴极电流密度无变化,而阳极电流密度略微减小。

分析认为,含锂相在氢氧化钠溶液中具有高活性^[20],其中 T_1 相(Al_2CuLi)及少量其它含锂相在化铣过程中作为阳极优先溶解;此外,溶液中存在的 CO_3^{2-} 在含锂相上形成 Li_2CO_3 沉淀,阻止了含锂相与溶液的直接接触,从而抑制了含锂相的溶解,导致阳极电流密度下降。当 Na_2CO_3 与RA-8添加剂同时加入时,有机物RA-8在反应界面的吸附,增强了

Li_2CO_3 的附着力,使得其抑制作用更加明显,从而导致电流密度进一步减小。总的来说, Na_2CO_3 与RA-8添加剂对含锂相的过快腐蚀有一定减缓作用,使整个界面化铣后的高度差相对减小,从而进一步降低了粗糙度。

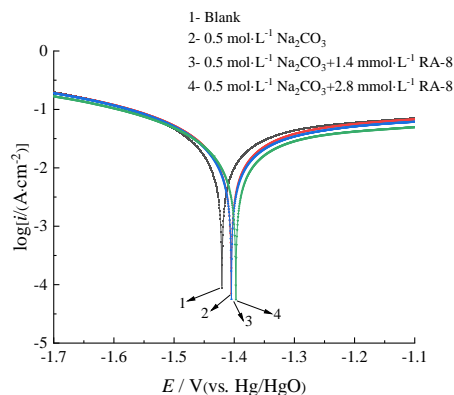


图4 2060铝锂合金在不同添加剂中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of 2060 aluminum-lithium alloy with different additives

表 2 根据 Tafel 曲线得到的腐蚀电流密度(i_{corr})和腐蚀电位(E_{corr})

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

溶液	$i_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V
空白	4.70×10^{-3}	-1.421
$0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3$	4.09×10^{-3}	-1.407
$0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3+1.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ RA-8}$	3.77×10^{-3}	-1.405
$0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3+2.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ RA-8}$	2.53×10^{-3}	-1.399

3 结论

(1)化铣溶液中添加 Na_2CO_3 可有效抑制 2060 铝锂合金中含锂相的过快溶解,降低化铣试样表面粗糙度;苯环类添加剂 RA-8 亦可增强化铣反应界面的缓蚀作用,显著降低试样表面的峰谷高度差。 Na_2CO_3 和 RA-8 复配可产生协同作用,进一步改善表面质量, Na_2CO_3 浓度在 0.5~0.8 mol/L、RA-8 含量在 0.4 g/L 时,化铣效果更佳。

(2)2060 铝锂合金较优化铣液配方为 NaOH 160 g/L、 Na_2S 30 g/L、TEA 50 g/L、 Na_2CO_3 0.5 mol/L、RA-8 0.4 g/L,90 °C 下 2060 铝锂合金的化铣速率为 49 $\mu\text{m}/\text{min}$,化铣后的表面粗糙度 R_a 为 1.21 μm 。

(3)无论是否含有添加剂,化铣液中 Al^{3+} 的累积会显著影响化铣质量;化铣试样的表面粗糙度随着 Al^{3+} 浓度的上升先明显减小而后增加, Al^{3+} 浓度为 60 g/L 时含添加剂体系中化铣试样表面粗糙度 R_a 最低可至 0.95 μm ;但 Al^{3+} 浓度上升的同时会显著降低 2060 铝锂合金的化铣速度。

参考文献

[1] Zou C L, Geng G H, Chen W Y. Development and application of aluminium-lithium alloy[C]. Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd., 2014, 599: 12-17.

[2] 高彦军, 刘西伟, 刘旭升, 等. 2060-T8 铝锂合金顶锻式摩擦塞补焊接头组织性能研究[J]. 电焊机, 2022, 52 (7): 69-75, 99.

[3] 刘晨, 李劲风, 宁红, 等. 2060 铝锂合金的淬透性[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2451-2458.

[4] Alexopoulos N D, Migklis E, Stylianos A, et al. Fatigue behavior of the aeronautical Al-Li (2198) aluminum alloy under constant amplitude loading[J]. International

Journal of Fatigue, 2013, 56: 95-105.

[5] Rioja R J. Fabrication methods to manufacture isotropic Al-Li alloys and products for space and aerospace applications[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 257(1): 100-107.

[6] Çakır O, Temel H, Kiyak M. Chemical etching of Cu-ETP copper[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 162: 275-279.

[7] 沈连桂. 化学铣切[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.

[8] 易慧芝, 邓飞跃, 张忠亭. 2197 铝锂合金化学铣切工艺研究[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 73-76.

[9] 刘凤娟, 陈永来, 于峰, 等. 2195 铝锂合金的化学铣切工艺优化[J]. 机械工程材料, 2019, 43(2): 34-38, 42.

[10] Li Q, Wang J, Hu W. Optimizations of electric current assisted chemical milling condition of 2219 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 249: 379-385.

[11] 王帅东, 张昕宇, 赵武军, 等. 2195 铝锂合金碱性化学铣切工艺探究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(1): 33-35.

[12] 易雅楠, 麻彦龙, 罗肖肖, 等. 合金相对新型铝锂合金局部腐蚀行为的影响研究进展[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2017, 31(4): 50-57.

[13] 蔡超, 李劲风, 王恒, 等. 铝锂合金晶间腐蚀敏感性与时效阶段的相关性[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44 (10): 2523-2528.

[14] 张莉, 赵超, 庞志伟, 等. ZnO 对 2219 铝合金在氢氧化钠溶液中化铣行为的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45 (8): 7-12.

[15] Yan Y, Qiu Y, Gharbi O, et al. Characterisation of Li in the surface film of a corrosion resistant Mg-Li(-Al-Y-Zr) alloy[J]. Applied Surface Science, 2019, 494: 1066-1071.

[16] 王海媛, 卫英慧, 杜华云, 等. 绿色缓蚀剂 SDDTC 对 AZ31B 镁合金的缓蚀作用及吸附行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(1): 62-67.

[17] 尹茂生, 廖广其, 文庆杰, 等. 铝合金筒段化学铣切工艺研究[J]. 材料保护, 2005, 38(8): 24-25.

[18] Zhang J, Klasky M, Letellier B C. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384(2): 175-189.

[19] 汤倩倩, 刘亚男, 王江顺, 等. 油田污水注聚黏度影响及缓蚀剂的增粘作用[J]. 应用化工, 2013, 42(11): 2018-2020.

[20] Gharbi O, Birbilis N, Ogle K. Li reactivity during the surface pretreatment of Al-Li alloy AA2050-T3[J]. Electrochimica Acta, 2017, 243: 207-219.