

镍基单晶叶片 $H_2SO_4-FeCl_3$ 化铣剂 及其化铣工艺研究

费则元¹, 张明俊², 赵国旗³, 谢宏伟⁴, 江森⁴

(1. 海装沈阳局驻沈阳地区某军事代表室, 辽宁沈阳 110043; 2. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 辽宁沈阳 110043; 3. 贵州工程应用技术学院机械学院, 贵州毕节 551700; 4. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 本文研究了 $H_2SO_4-FeCl_3$ 化铣剂的配制及其化铣DD5单晶高温合金的能力, 采用失重速率和OM、SEM、EDS和AFM表征手段分析化铣剂的化铣效果及能力。研究表明, $H_2SO_4-FeCl_3$ 化铣剂合适的配制为: H_2SO_4 浓度 $4.8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $FeCl_3$ 浓度 $0.16 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 两者体积比为4:1。该化铣剂对DD5单晶铸造合金中Ni和Al元素有较强的腐蚀能力, 化铣速率快, 对Mo、W、Ta和Re元素腐蚀能力较弱, 化铣速度较慢; 在室温下, 化铣较为均匀, 表层形成了富含Cr和Co的耐腐蚀氧化物, Cr和Co的腐蚀能力较弱; 70 °C高温下化铣剂对Cr和Co元素有较强的腐蚀能力, 化铣速率明显提高。

关键词: 镍基单晶叶片; 化铣剂; 化铣; DD5合金

涡轮是航空发动机工作时受机械力和热负荷最大的构件, 叶片则是涡轮上运行最为关键的受热部件, 承受着燃料燃烧后产生的高压、高温的冲击, 温度要求最高、压力最繁杂、运行环境最恶劣^[1]。例如, 发动机涡轮前端工作温度可达1 700 °C左右^[2]。因此, 叶片制造是航空发动机的核心技术之一^[3]。目前, 我国军用发动机涡轮叶片以空心镍基单晶叶片为主, 主要采用自主研发的DD5、DD6镍基单晶耐高温合金, 通过熔模铸造+定向凝固复合铸造技术制造^[4-7]。然而, 铸造过程中叶片表面常会出现塑性变形层, 进而产生不可逆的非弹性变形残余应力。残余应力是叶片发生再结晶的驱动力, 单晶叶片再结晶后力学性能急剧下降进而危害飞机安全服役^[8-11], 因此必须除去单晶叶片表面的塑性变形层, 以防止再结晶的发生。

化学铣切(简称化铣)是除去单晶叶片表面塑性变形层的有效手段, 该方法无需施加外力, 仅通过化学试剂腐蚀即可将单晶叶片表面塑性变形层除去^[12-13]。目前, 针对镍基合金已开发出以HF、 HNO_3 、HCl、 H_2O_2 、六价铬盐和 $FeCl_3$ 等混合配制的HCl- H_2O_2 ^[14-15]、HCl- HNO_3-FeCl_3 ^[16]、HCl-HF- HNO_3-FeCl_3 ^[16]、HCl-HF- $HNO_3-CH_3COOH-CrO_3-FeCl_3$ ^[17]等多种化铣剂, 化铣效果明显。唐晓辉等^[16]利用 $HNO_3-HF-HCl-FeCl_3$ 化铣剂去除DD6镍基单晶高温合金铸件表面塑性变形层, 化铣过程稳定, 能够有效去除单晶铸件表面的塑性变形层。倪伟等^[17]利用HCl-HF- $HNO_3-CH_3COOH-CrO_3-FeCl_3$ 化铣镍基单晶合金叶片铸件表面塑性变形层, 取得了较好效果。孟杰等^[18]利用HF- HNO_3 化铣剂有效去除了镍基单晶高温合金DD5叶片表面的塑性变形层。然而上述这些化铣剂采用的酸大多挥发性强, 严重污染环境, 现场工作环境恶劣。 H_2SO_4 是常用的强氧化性酸, 不易挥发, 对环境相对友好, 常与双氧水组合成化铣剂^[19-21]。然而, 由于无法溶解钨, H_2SO_4 基化铣剂通常仅用于铜材料化铣^[21]。 $FeCl_3$ 是另一种较为普遍的金属腐蚀剂, 对钨、铜、镍等金属及合金均具有腐蚀能力^[22-25]。张刚等^[23]研究了 $FeCl_3$ 刻蚀液对钢片的腐蚀速率, 刘飘等^[24]研究了 $FeCl_3$ 对 Fe_x ($x=56\sim 59$) Ni_{1-x} 合金腐蚀速率的影响。但 $FeCl_3$ 溶于水后会有部分水解成氢氧化铁和盐酸, 导致溶液混浊和腐蚀速度减慢。故 $FeCl_3$ 需要在酸性水溶液中才能保持良好的

作者简介:

费则元(1990-), 男, 硕士, 主要研究方向为航空和舰船动力装备冶金过程的设计和研发。E-mail: 2573659652@qq.com

中图分类号: TG132.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

05-0632-05

收稿日期:

2023-05-15 收到初稿,

2023-09-11 收到修订稿。

腐蚀能力。综上，为获得相对环境友好的单晶高温合金化铣剂，本论文将 H_2SO_4 与 $FeCl_3$ 混合制成化铣剂，并确定了 H_2SO_4 与 $FeCl_3$ 的配比，研究该化铣剂化铣DD5单晶高温合金的能力。

1 试验材料与方法

试验所用材料为DD5镍基单晶高温合金叶片，叶片来源于中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司，其化学成分见表1。利用线切割机将经过热处理

后的叶片切割成尺寸为10 mm × 10 mm，厚度约4 mm的样品。然后，依次用丙酮和无水乙醇去除表面的油和杂质，再先后使用400#—5 000#的砂纸对样品进行打磨、抛光，直至表面无任何划痕，最后，用去离子水清洗、吹干、称量，装入样品盒中并编号。将浓硫酸(H_2SO_4)用去离子水稀释成不同浓度的稀 H_2SO_4 ，将六水三氯化铁溶于去离子水中配置成不同浓度的 $FeCl_3$ 溶液。将稀释的稀 H_2SO_4 与 $FeCl_3$ 溶液按照4:1的体积比配制成 H_2SO_4 - $FeCl_3$ 化铣剂。

表1 DD5单晶铸造合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of DD5 singlecrystal cast alloy

Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Al	Hf	C	B	Ni	$w_B/\%$
7.05	7.62	1.56	5.02	6.58	2.93	6.31	0.17	0.049	<0.01	其他	

将制备好的合金样品背面和侧面用凡士林涂敷密封，然后浸没在不同浓度 H_2SO_4 和 $FeCl_3$ 配制的化铣剂中，在25℃下，化铣2 h后取出试样，使用去离子水清洗除去残余化铣剂，再用无水乙醇清洗除去凡士林、吹干、称量，进行5组平行试验，以获得较为准确的试验结果，按公式(1)计算5组的试验失重速率的平均失重速率。

$$V = (W_1 - W_2) / (S \cdot T) \quad (1)$$

式中： W_1 为化铣前样品质量，g； W_2 为化铣后样品质量； S 为样品表面积， m^2 ； T 为溶解时间，h。

此外，使用BX53M型金相显微镜观察化铣前后的微观组织；使用SU8010型场发射扫描电子显微镜及能谱分析化铣前后的微观形貌和元素含量；使用DIMENSION ICON型原子力显微镜分析化铣前后试样表面粗糙度。

2 试验结果与分析

2.1 H_2SO_4 - $FeCl_3$ 化铣剂配比的确定

图1为化铣剂中 H_2SO_4 浓度与DD5合金化铣失重速率的关系图，配制的化铣剂中 $FeCl_3$ 浓度固定为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由图1可见，当配制化铣剂的 H_2SO_4 浓度低于 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时合金试样几乎未被化铣，当浓度大于 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后，合金失重速率呈现先增大后减小的趋势，在浓度为 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时合金失重速率出现峰值，说明 H_2SO_4 浓度为 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的化铣剂化铣效果最好。 H_2SO_4 具有强酸性和强氧化性，强酸性使硫酸具有腐蚀金属的能力，强氧化性使金属表面易生成致密氧化物钝化膜阻止腐蚀，但随着浓度的稀释其酸性增强氧化性减弱，有研究表明当浓硫酸被稀释至与水体积比达到1:4时将完全失去氧化性，表现出酸的一切通性^[26-27]。 H_2SO_4 浓度为 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的化铣剂，其体积配制比为

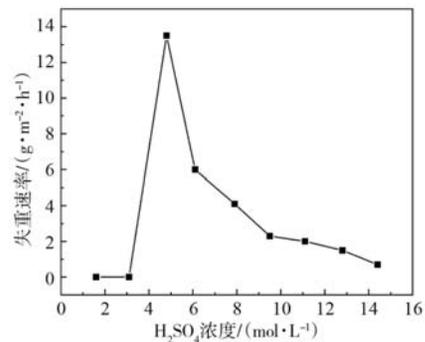


图1 DD5单晶铸造合金失重速率与配制化铣剂的 H_2SO_4 浓度的关系
Fig. 1 Relationship between the lost weight rate of DD5 single crystal cast alloy and concentration of H_2SO_4

浓硫酸与水的体积比在1:3左右，恰接近 H_2SO_4 酸性最大、氧化性最小的比例，合金表面生成氧化物钝化膜少。因此，该浓度 H_2SO_4 配制的化铣剂化铣DD5合金速率最大。

图2为配制化铣剂的 $FeCl_3$ 浓度与DD5单晶铸造合金化铣失重速率的关系图，配制的化铣剂中 H_2SO_4 浓度固定为 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可见，随着 $FeCl_3$ 浓度的升高合金失重速率先加增大后减小，呈现一个波峰形状，波峰位置对应的 $FeCl_3$ 浓度为 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。依据扩散渗透原理^[23, 28]，化铣剂腐蚀合金过程要经历渗透过合金表面液膜(产物层)到达合金表面才能进行腐蚀。尽管随着 $FeCl_3$ 浓度增加化铣剂腐蚀能力增强，但化铣剂黏度也随之增加，流动性变差，化铣剂渗透速率降低。故当 $FeCl_3$ 浓度 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时配制的化铣剂腐蚀能力恰好完全发挥出来。

综合上述分析，确定出 H_2SO_4 - $FeCl_3$ 化铣剂合适的配比为： H_2SO_4 浓度 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $FeCl_3$ 浓度 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，两者体积比为4:1。

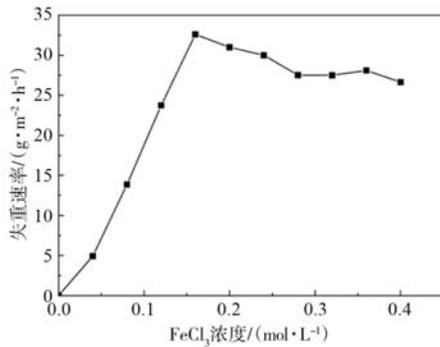


图2 DD5单晶铸造合金失重速率与配制化铣剂的FeCl₃浓度的关系
Fig. 2 Relationship between the lost weight rate of DD5 single crystal cast alloy and concentration of FeCl₃

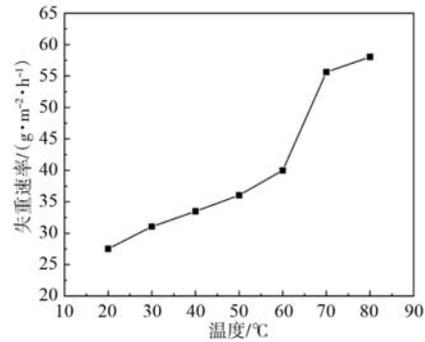


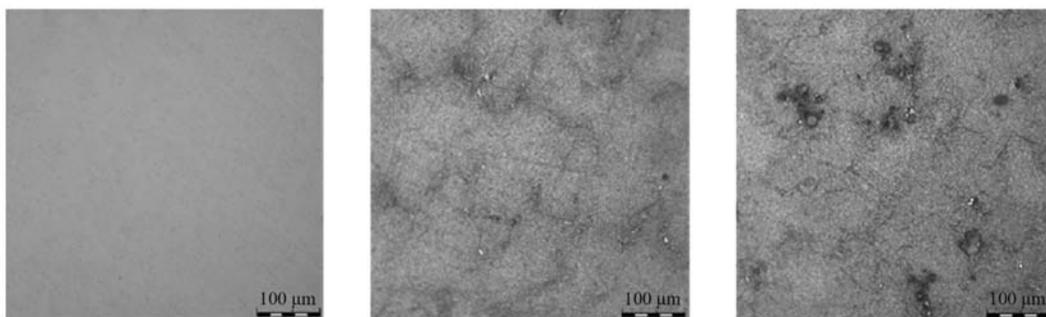
图3 DD5单晶铸造合金失重速率与化铣温度的关系图
Fig. 3 Relationship between the lost weight rate of DD5 single crystal cast alloy and chemical milling temperature

2.2 H₂SO₄-FeCl₃ 化铣剂化铣 DD5 单晶铸造合金的能力

图3为H₂SO₄-FeCl₃化铣剂化铣温度与DD5合金失重速率的关系图，化铣剂采用2.1节中确定的配比。可见，随着化铣温度升高，合金的失重速率加快。这是由于温度升高加速了溶液中的铁离子和氯离子运动导致。此外，温度升高降低了化铣液粘度，利于化铣剂渗透液膜，从而加快了腐蚀速率^[23, 29-30]，然而温度过高会导致水分挥发严重。

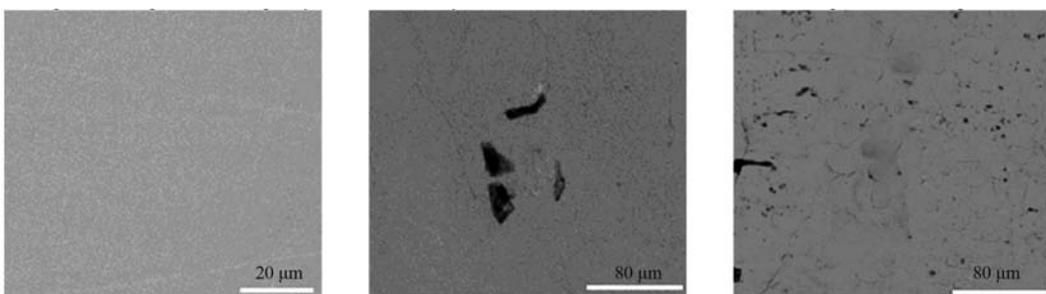
在OM下，合金经化铣后的微观组织基本显现出

来，70 °C化铣后相比25 °C显现更加明显，如图4。由图5b可见，25 °C化铣的合金部分区域出现腐蚀坑，表面较为平整；70 °C化铣的腐蚀程度更加明显，表面较为粗糙，如图5c。表2为EDS测得的化铣后合金表面各元素含量，由表可见，化铣后合金表面Ni和Al元素含量随着化铣温度升高而有所下降，70 °C化铣的合金表面Ni和Al两种元素含量低于25 °C化铣的含量。25 °C化铣的合金表面Cr和Co元素的含量较未化铣的有所上升，但70 °C化铣的Cr和Co元素在合金表面的含量较未化铣的有所下降。而且，化铣后合金表面O元素含量相



(a) 未化铣 (b) 25 °C化铣 (c) 70 °C化铣

图4 H₂SO₄-FeCl₃化铣剂不同温度化铣的DD5单晶铸造合金表面金相显微镜 (OM) 照片
Fig. 4 OM images of DD5 single crystal cast alloy surface with H₂SO₄-FeCl₃ chemical milling at different temperature



(a) 未化铣 (b) 25 °C化铣 (c) 70 °C化铣

图5 H₂SO₄-FeCl₃化铣剂不同温度化铣的DD5单晶铸造合金表面SEM照片
Fig. 5 SEM images of DD5 single crystal cast alloy surface with H₂SO₄-FeCl₃ chemical milling at different temperature

表2 不同温度化铣的DD5合金表面元素分析结果

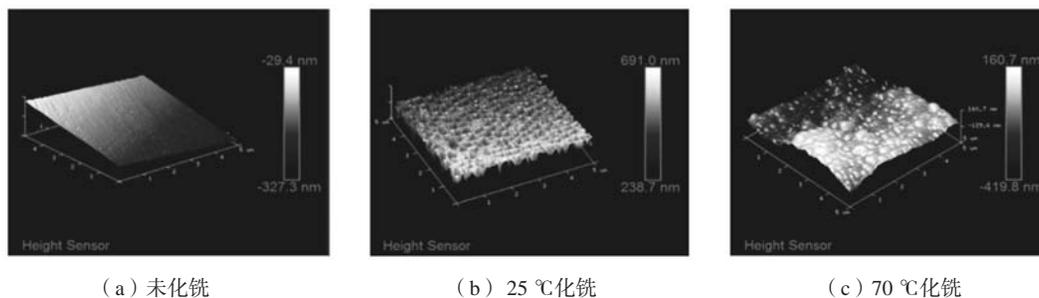
Table 2 Chemical elements composition of DD5 single crystal cast alloy with H_2SO_4 - $FeCl_3$ chemical milling at different temperature

元素	化铣前		25 °C化铣		70 °C化铣	
	原子分数/%	质量分数/%	原子分数/%	质量分数/%	原子分数/%	质量分数/%
Ni	58.32	63.15	56.47	60.42	54.62	57.97
Cr	8.67	7.51	9.70	8.54	8.35	7.25
Co	6.82	7.03	7.24	7.67	6.63	6.92
Mo	1.28	1.62	1.38	1.89	2.19	2.58
W	4.81	4.95	4.17	5.19	5.58	6.41
Ta	5.51	6.38	5.24	6.62	7.65	8.39
Al	12.82	6.14	10.15	5.68	10.33	5.52
Re	1.56	3.03	1.37	3.11	2.25	4.43
O	-	-	6.31	1.05	2.17	0.31

较未化铣前均有所增加,但70 °C化铣的氧含量较25 °C的低,这与Cr和Co含量的变化趋势一致,说明25 °C化铣时化铣剂显现出了氧化性,生成富含Cr和Co的耐腐蚀氧化层。此外,在70 °C化铣后,Mo、W、Ta和Re含量均有所增加。综上,该化铣剂对Ni、Al腐蚀速度较快,对Mo、W、Ta和Re腐蚀速度较慢。

图6为25 °C和70 °C化铣的DD5合金表面的AFM照

片,由此可见,70 °C化铣的合金表面粗糙度明显大于25 °C的情况,70 °C化铣后产物层剥离,合金表面凹凸不平。化铣剂在25 °C化铣DD5单晶铸造合金的速率较70 °C速率慢,但更加均匀。经测定,在70 °C和25 °C化铣后合金的表面粗糙度分别在0.43~0.47 μm 和0.72~0.77 μm 。

图6 H_2SO_4 - $FeCl_3$ 化铣剂不同温度化铣的DD5单晶铸造合金表面AFM照片Fig. 6 AFM images of DD5 single crystal cast alloy surface with H_2SO_4 - $FeCl_3$ chemical milling at different temperature

3 结论

(1) H_2SO_4 - $FeCl_3$ 化铣剂具有化铣DD5单晶高温合金的能力,合适的配比为:硫酸浓度 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $FeCl_3$ 浓度 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,两者体积比为4:1。

(2) H_2SO_4 - $FeCl_3$ 化铣剂对DD5单晶铸造合金中Ni和Al元素有较强的腐蚀能力,化铣速率快;对Mo、

W、Ta和Re元素腐蚀能力较弱,化铣速度较慢;对Cr和Co元素有较强的腐蚀能力,但在25 °C室温下Cr和Co会有耐腐蚀氧化物生成。

(3) H_2SO_4 - $FeCl_3$ 化铣剂70 °C高温下化铣DD5单晶铸造合金化铣速率快,但表面凹凸不平;合金在25 °C室温下化铣速率较慢,但表面更加均匀。

参考文献:

- [1] DENKENA B, BOESS V, NESPOR D, et al. Engine blade regeneration: a literature review on common technologies in terms of machining [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015, 81 (5-8): 917-924.
- [2] 杨硕. 涡扇发动机高压压气机叶片裂纹萌生及扩展寿命预测研究 [D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [3] DU Y Y. Analysis on demand of aviation technical and skilled talents under background of Made in China 2025 [J]. Journal of Chengdu Aeronautic Polytechnic, 2017, 33 (1): 4-6.
- [4] CAMPANILE G, PRISCO A, SQUILLACE A, et al. FSW of AA2139-T8 butt joints for aeronautical applications [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 2011, 8225 (2): 87-101.
- [5] OOSTHUIZEN G A. Innovative cutting materials for finish shoulder milling aero-engine alloys [D]. Western Cape: Stellenbosch University of Stellenbosch, 2009.

- [6] ANGEL N M, BASAK A. On the fabrication of metallic single crystal turbine blades with a commentary on repair via additive manufacturing [J]. *Manuf.Mater.Process*, 2020, 101 (4): 1-28.
- [7] 黄云, 李少川, 肖贵坚, 等. 航空发动机叶片材料及抗疲劳磨削技术现状 [J]. *航空材料报*, 2021, 41 (4): 17-35.
- [8] 李嘉荣. 第三代单晶高温合金DD9 [C]//第十二届中国高温合金年会论文集, 北京, 2011.
- [9] 张兵, 曹雪刚, 刘德林, 等. 镍基单晶高温合金的表面再结晶行为 [J]. *中国有色金属学会学报*, 2013 (5): 1286-1292.
- [10] 孟杰, 金涛. 镍基单晶高温合金的再结晶 [J]. *材料工程*, 2011 (6): 92-98.
- [11] 王志刚, 赵京晨, 燕平, 等. 一种镍基单晶高温合金的再结晶 [J]. *钢铁研究学报*, 2009 (2): 23-27.
- [12] 杨爱宁. DD6铸件化学铣切工艺及机理研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2011.
- [13] 喻健, 熊继春, 薛燕鹏, 等. 一种去除单晶高温合金涡轮叶片再结晶的方法: CN105803533A [P]. 2016-7-27.
- [14] 邢于政. 过氧化氢溶液稳定剂选择和提高透明度的方法 [J]. *中国药业*, 2008 (6): 39.
- [15] 刘朝, 彭露, 袁悦. 一种高温合金叶片精锻化铣溶液及化铣方法: CN101696501A [P]. 2010-4-21.
- [16] 唐晓辉, 杨树林, 张春刚, 等. DD6合金铸件的化铣工艺研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2014, 26 (3): 245-248.
- [17] 倪伟, 宁英, 张鸿, 等. 一种化铣去除单晶叶片铸件表面应变层的方法: CN102330087A [P]. 2012-1-25.
- [18] 孟杰, 王亮, 李金国, 等. 一种单晶高温合金精铸件的化铣方法: CN103451657A [P]. 2013-12-18.
- [19] 韩莉, 陶菡, 张义明, 等. 两种过氧化氢检测方法的对比研究 [J]. *现代化工*, 2014 (4): 165-167.
- [20] 邓朝勇, 张谊, 杨茂麟, 等. 硫酸-双氧水浸出废旧锂离子电池中的钴 [J]. *电池*, 2011 (3): 170-171.
- [21] 万仁荣. 过氧化氢硫酸型工艺酸洗黄铜一例 [J]. *材料保护*, 1986 (5): 52-53.
- [22] 王津生. 氯化铁溶液腐蚀印制电路的试验 [J]. *航天工艺*, 1986 (4): 21-24.
- [23] 张刚, 于明瑶, 康艳红. 三氯化铁蚀刻液的蚀刻能力研究 [J]. *辽宁化工*, 2012, 41 (12): 1248-1249.
- [24] 刘飘, 堵永国, 张为军, 等. 三氯化铁溶液中影响铁镍合金蚀刻速率的因素 [J]. *腐蚀与防护*, 2007 (5): 238-241.
- [25] 唐晓辉, 杨树林, 张春刚, 等. DD6合金铸件的化铣工艺研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2014, 26 (3): 245-248.
- [26] 罗文谦. 浅议硫酸的氧化性 [J]. *安康师专学报*, 1994 (1): 39-42.
- [27] 吕新之. 谈几种常见无机酸的氧化性 [J]. *曲阜师院学报 (自然科学版)*, 1980 (4): 62-64.
- [28] 谢东方, 覃祚观. 含镍三氯化铁蚀刻废液的综合利用 [J]. *能源环境保护*, 2005 (2): 37-38.
- [29] LU C Q, WANG C Y. Development of micro direct methanol fuel cells for high power applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 144 (1): 141-145.
- [30] KOENE L, JANSSEN L J J. Removal of nickel from industrial process liquids [J]. *ElectrochimicaActa*, 2001, 47 (5): 695-703.

Study on H₂SO₄-FeCl₃ Chemical Milling Agent and Its Technology for Nickel-Based Single Crystal Blades

FEI Ze-yuan¹, ZHANG Ming-jun², ZHAO Guo-qi³, XIE Hong-wei⁴, JIANG Shen⁴

(1. Military Representative Office of the Naval Equipment Department in Shenyang, Shenyang 110043, Liaoning, China; 2. Shenyang Liming Aero-Engine (Group) Corporation Ltd., Shenyang 110043, Liaoning, China; 3. School of Mechanical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, Guizhou, China; 4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract:

In this paper, the formulation of H₂SO₄-FeCl₃ chemical milling agent and its ability to mill DD5 single crystal superalloy were investigated, and the weight loss rate and OM, SEM, EDS and AFM characterization means were used to analyze the chemical milling effect and ability of the chemical milling agent. The results indicate that the appropriate conditions for preparation of H₂SO₄-FeCl₃ chemical milling agent is of 4.8 mol · L⁻¹ concentration of H₂SO₄, of 0.16 mol · L⁻¹ concentration of FeCl₃, and their volume ratio 4 : 1. The chemical milling agent can rapidly corrode the Ni and Al elements in DD5 single crystal cast alloy, but is slow corrosion to the Mo, W, Ta and Re elements in alloy. At room temperature, the milling is more uniform, the surface layer formed a rich Cr and Co corrosion-resistant oxides, Cr and Co corrosion ability is weaker; at a high temperature of 70 °C, the milling agent has a stronger corrosion ability of Cr and Co elements, the milling rate is significantly increased.

Key words:

nickel-based single crystal blade; chemical milling agent; chemical milling; DD5 alloy