

文章编号:1001-3849(2012)04-0035-02

铌合金涂覆前化学氧化工艺

杨改航

(太原航空仪表有限公司,山西太原 030006)

摘要:铌合金因其优异的性能被广泛用于航天航空工业。但在使用过程中,因表面涂覆涂层经常起泡破裂使产品寿命及用途受限。针对常用铌合金涂覆过程中出现的问题,通过生产实践及验证,总结出通用的铌合金涂覆前处理化学氧化工艺。该工艺主要通过除油、预浸蚀、酸洗、出光及化学氧化等工序对铌合金材质的零件进行化学处理,最终达到提高涂层性能和外观的要求。

关键词:铌合金;涂覆前处理;化学氧化;出光

中图分类号:TG174.451 **文献标识码:**B

Chemical Oxidation Technique of Niobium Alloy before Pre-coating

YANG Gai-hang

(Taiyuan Aviation Instrument Company Limited, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Niobium alloy has been widely used in the aerospace industry for its excellent performance. But during the using process, the lives and the applications of the products made of niobium alloy were restricted due to the blister and rupture of coating layer. By considering the problems occurred in the niobium alloy coating, a general chemical oxidation technique for niobium alloy pre-coating treatment was summarized with a larger number of practice and test validation, which including the process of degrease, pre-etching, pickling, lightening and chemical oxidation. Under this technique, the performance and appearance of the coatings could be improved.

Keywords: niobium alloy; pre-coating treatment; chemical oxidation; lightening

引言

铌合金因其良好的性能,被广泛应用于航天和航空工业中要求较高的热防护材料或特定结构材料、超导材料、特殊用途的弹性元件、化工及纺织等领域的耐蚀零件。工业规模生产的铌合金有十余种。其中作为结构材料的铌合金主要分三类:高强合金(如:Nb-30W-1Zr、Nb-17W-4Hf-0.1C、Nb-20Ta-15W-5Mo-1.5Zr-0.1C)、中强合金及低强高塑性合金。

由于铌的高温抗氧化性能较差,在600℃左右就开始迅速氧化。目前虽然已经开发出如WC-3015(Nb-15W-4Ta-28Hf-2Zr-0.1C)具有一定抗氧化性能的高强铌合金,但仍远不能满足实际要求,还需依靠高温抗氧化、耐高温涂料、三防涂料、润滑类涂料及高温显示类等功能涂层来保护。这类涂层在温度变化大、机械振动频率高等恶劣因素影响下容易起泡、起皮最终脱落,一旦涂层脱落,铌合金就会迅速氧化而报废。所以产品设计加工过程中对铌合金材质零组件的涂覆要求相当严格。

收稿日期:2011-10-27

修回日期:2011-12-11

传统的涂覆前处理方法有喷砂、机械磨光、砂光及有机溶剂清洗等,这些方法在一定程度上都会对零件的表面粗糙度造成影响。本文在大量的生产实践及实验验证的基础上,总结出适合生产应用的铌合金涂覆前处理工艺。产品的材质主要是铌钎合金,含有铌、钎、钽及铈等成分。主要有最常用的航空合金 C-103 和高强度 Nb-30Hf-9W 合金及 30-09/15 等。

1 工艺流程及主要工序

1.1 工艺流程

铌合金零件化学氧化工艺流程为:

来件检验→装挂→除油→流动热水洗→流动冷水洗→预浸蚀→水洗→酸洗→水洗→出光→冷水洗→化学氧化→水洗→中和→水洗→去离子水洗→压缩空气吹干→烘干→拆挂→检验。

1.2 装挂

对氧化处理的铌合金零件进行外观质量检验合格后,装入不锈钢的专用篮内或铝丝夹具内,装卡时零件之间应有一定的间距,防止相互遮盖、撞击和划伤。小零件的装篮应适量,要保证零件可以上下翻动。

1.3 除油

1) 有机溶剂除油。将铌合金零件在汽油或其它水基清洗剂里浸泡 3~8 min,并不断抖动。在除油过程中有些铌合金零件表面会出现轻微变色,属正常现象。对有机溶剂除油后的零件,必须用压缩空气吹干后方可转入下道工序。对于有机溶剂不能完全除净油污的零件,可先用压缩空气吹干后再进行电化学除油,直至除净油污为止。

2) 化学除油。化学除油溶液组成及操作条件为: 70~80 g/L 氢氧化钠; 30~60 g/L 磷酸三钠; 30~40 g/L 碳酸钠; 1~2 g/L 硅酸钠, θ 为 50~60 °C, t 为 5~8 min。除油时间可根据铌合金零件表面颜色的变化决定,当零件外表面颜色趋于一致时,可停止除油。对于有盲孔且形状复杂的零件,除油时应轻轻抖动,除油后要用流动水冲洗盲孔,以免盲孔内残留除油溶液。

3) 电化学除油。电化学除油溶液组成及操作

条件为: 15~25 g/L 磷酸三钠; 30~50 g/L 碳酸钠; 3~5 g/L 硅酸钠; 15~20 g/L 氢氧化钠, θ 为 70~80 °C, J 为 3~5 A/dm², $t_{\text{阴极}}$ 为 1~2 min, $t_{\text{阳极}}$ 为 1~3 min, 电极板采用钢板或镀镍钢板。对普通的铌合金零件采用阴、阳极除油交替进行。弹性零件、薄壁零件不应进行阴极除油。带镀层零件和钨接点零件需进行化学除油。涂蜡绝缘的零件应在室温下除油,并适当延长除油时间。

1.4 预浸蚀

预浸蚀溶液组成及操作条件为: 400~500 mL/L 盐酸($d=1.19$); 50~55 mL/L 氢氟酸(60%); 5~8 g/L 乌洛托品, 室温 t 为 3~5 min。当零件在浸蚀溶液中逐渐褪去氧化膜,露出铌合金本身颜色和光泽或在除油过程中整体产生一层浮灰时应终止浸蚀。若零件在浸蚀后就已完全褪去氧化层,具有较好的粗糙度及光泽,可不进行出光工序。

1.5 酸洗

酸洗溶液组成及操作条件为: 150~180 mL/L 硫酸($d=1.84$); 40~55 mL/L 磷酸($d=1.72$); 120~140 mL/L 盐酸($d=1.19$); 20~30 g/L 十二烷基硫酸钠, 室温 t 为 1~2 min。

1.6 出光

出光溶液组成及操作条件为: 40% 硝酸($d=1.42$); 10% 硫酸($d=1.84$); 10% 氢氟酸(60%); 40% 去离子水; 5~8 g/L 二苯基咪唑啉, 室温 t 为 5~18 min。出光时间可根据零件表面光泽度要求及设计尺寸而定,酸液对零件具有化学抛光的作用,但对于尺寸要求严格的精密件出光时间不宜过长。出光溶液中的硫酸可使氢原子渗入零件,而产生氢脆,对于要求避免氢脆的零件,出光溶液中最好不要添加硫酸,而直接用同体积的硝酸替代即可。对于弹性零件,在出光过程中要保证零件的机械性能不发生改变。

1.7 化学氧化

化学氧化溶液组成及操作条件为: 100 g/L 硝酸($d=1.42$); 30 g/L 铬酸酐; 5 g/L 铁氰化钾; 室温 t 为 5~10 min。

1.8 烘干

烘干条件为: θ 为 80~100 °C, t 为 15~20 min。

(下转第 38 页)

于水中,加 25%~28% 的浓氨水 170 mL,加水稀释至 1 L); PAN 指示剂。

1.3 测试

吸取镀液 1 mL 于 250 mL 锥形瓶中,用碘量法测定硫酸铜,以淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

吸取镀液 1 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,氟化钠 1 g,三乙醇胺 10 mL,氨-氯化铵缓冲溶液 10 mL, PAN 指示剂 3~4 滴,用 EDTA 滴定至绿色为终点。

1.4 计算

锌杂质的计算公式:

$$\rho(\text{Zn}^{2+}) (\text{g/L}) = 65.37cV - 0.2618\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

式中: 65.37 为锌的相对原子质量; 0.2618 为锌的相对原子质量与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相对分子质量的比值; c 为 EDTA 标准溶液的浓度, mol/L; V 为消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 为碘量法测定的硫酸铜的质量浓度。

2 硫酸铜的分析

用碘量法分析酸性镀铜溶液中的硫酸铜,镀液中的铁杂质对测定有影响,需要加氟化氢铵掩蔽铁。选用试剂和分析方法如下:

$V(\text{氨水}):V(\text{水}) = 1:1$; 20% 碘化钾溶液; 10% 硫氰酸铵溶液; 氟化氢铵; 0.1 g/L 淀粉指示剂; 0.1

mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

吸取镀液 1 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,滴加氨水至深蓝色,加 3 g 氟化氢铵, 20% 碘化钾溶液 15 mL,立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加 5 mL 淀粉指示剂,滴定至浅蓝色时,加 10 mL 硫氰酸铵溶液,再滴定至蓝色消失为终点。

硫酸铜计算公式:

$$\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) (\text{g/L}) = 249.7cV$$

式中: 249.7 为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的相对分子质量; c 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; V 为消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL。

3 结论

目前,分析酸性镀铜溶液中的硫酸铜一般采用 EDTA 容量法,但锌杂质严重影响分析结果。用碘量法测定硫酸铜,能够得到较准确的结果。用 EDTA 容量法测定硫酸铜和锌杂质的总量,然后计算出锌杂质的质量浓度,方法简单,快速而准确,能满足监控酸性镀铜溶液的要求。

参考文献

- [1] 徐红娣, 邹群. 电镀溶液分析技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 75-78.
- [2] 武汉材料保护研究所. 常用电镀溶液的分析 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1974: 82-83.

(上接第 36 页)

1.9 检验

1) 重要零件或大零件 100% 检验,小零件应抽取不得少于提交批量 10% 的零件进行检验。2) 目视法检查零件表面,表面颜色应为银白、灰白或钢灰色。部分材质的零件化学氧化后,允许出现蓝色或红色,且带有光泽。3) 不允许有未除净的氧化物、锈斑、浮灰、脏污以及过腐蚀。4) 允许零件有轻微的水印。

2 结束语

针对铝合金涂覆过程中出现的结合力差、易起泡和外观不好等问题,开展实验研究,利用化学处理方法对铝合金材质的产品进行除油、酸洗、出光

及氧化等,提高了铝合金零件上涂层的性能,延长了产品的寿命。建立了较为系统的涂覆前处理工艺,克服了传统涂覆前处理的不足。经批量生产验证,满足了航天航空工业的产品需要。

该工艺还可应用于铝合金材质的焊接前处理,通过调整清洁零件表面状态来提高焊接强度;铝合金板材在进行反复碾压、拉伸过程中也可以运用该工艺来清洗材质表面;薄壁零件的成型也可以利用该工艺进行化学铣切。总之,该铝合金涂覆前处理工艺的应用,极大地丰富了铝合金的加工成型手段,为铝合金的应用提供了帮助,也为开发出其他表面加工方法积累一定的经验,使铝合金作为一种新材料而被广泛的应用。