

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.01.008

钛合金蓝色腐蚀检查工艺技术研究

孙慧艳*, 王兴雅, 孙鹏飞

(中国航发沈阳黎明航发集团有限责任公司, 辽宁 沈阳 110043)

摘要: 钛合金材料在飞机发动机上的应用越来越广泛,为提高其使用的安全性和可靠性,解决采用硝酸/氢氟酸方法时存在的判别缺陷种类少、不清晰、易造成误判等技术难题,采用重量损失法和观察不同条件下氧化膜表面形貌的方法研究了蓝色阳极氧化溶液浓度、pH值、电压等参数对氧化膜层质量的影响,确定了蓝色阳极氧化溶液浓度及工艺参数($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100~125 g/L、pH 8~9、电压 30 ± 1 V),优选了钛合金活化溶液的配方(HNO_3 42.8%~66.6%, HF 4.5%~7.5%)。研究表明,通过最终确定的活化溶液、阳极氧化溶液和工艺条件,可以获得色调鲜明,均匀的浅蓝色至蓝灰色背景的氧化膜,缺陷与背景颜色之间能够形成最大的对比度,便于零件表面缺陷的检查。

关键词: 钛合金;蓝色腐蚀;缺陷检查;阳极氧化

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

Research on the Blue Corrosion Inspection Technology of Titanium Alloy

SUN Huiyan*, WANG Xingya, SUN Pengfei

(Shenyang Liming Aero-engine Group Co. Ltd., Shenyang 110043, China)

Abstract: Titanium alloys are widely used in aircraft engines. In order to improve the safety and reliability of its application, and to solve the technical problems such as few kinds of defects, unclear and easy to cause misjudgment when using nitric acid / hydrofluoric acid method, the influences of concentration, pH value, voltage and other parameters of blue positive oxidation solution on the quality of oxide film were studied by weight loss method and observing the surface morphology of oxide film under different conditions. The concentration and process parameters of blue anodic oxidation solution were determined as concentration of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100–125 g/L, pH 8–9 and voltage 30 ± 1 V. The formula of activation solution for titanium alloy was optimized (HNO_3 42.8%–66.6%, HF 4.5%–7.5%). The results show that through the final determined activation solution, anodizing solution and process conditions, the oxide film with bright color and uniform light blue to blue gray background can be obtained, and the maximum contrast between defect and background color can be formed, which is convenient for the inspection of surface defects of parts.

Keywords: titanium alloy; blue corrosion; defect inspection; anodic oxidation

收稿日期: 2019-08-10

修回日期: 2019-09-18

通信作者: 孙慧艳, email: shylmgs@163.com

钛合金材料具有质轻、强度高、耐腐蚀性好、耐热性高等优点^[1],因此钛合金制件在军用航空发动机上的用量不断增加,据统计某些新型发动机上的钛合金材料用量达到30%~40%^[2]。从本世纪初开始,国内外很多研究者都开始了钛合金材料表面防腐和耐磨性方面的阳极工艺研究,并已逐渐趋于成熟,但是将该技术用于缺陷检查上的报导很少。

国内钛合金制件表面宏观缺陷的检查,目前大多采用硝酸/氢氟酸腐蚀方法,其主要缺点是宏观腐蚀检查后,缺陷处组织形貌暴露不清晰,反差较小,判别缺陷种类少,易造成错判或误判,且该方法只能在半成品零件上进行,后续还需对零件进行补加工,这样就可能会产生新的机械加工缺陷,从而造成缺陷的漏检。

国外有一些知名的飞机发动机制造公司,如R-R公司、GE公司及普惠公司等,近十年来越来越多采用钛合金蓝色阳极氧化工艺进行表面缺陷检查,现已成功应用在飞机发动机的整体叶盘、轴组件及叶片等转动件上^[3],但国内在航空领域至今还没有应用。因此,研究一种新型的钛合金材料表面缺陷检查方法势在必行。

采用蓝色阳极化方法检查钛合金零件表面缺陷,就是将零件挂在阳极,在一定的电压作用下,在零件表面会形成一层致密的深蓝色氧化膜,然后将其浸入后处理溶液中,溶解掉部分氧化膜,形成均匀的蓝灰色背景的氧化膜。如果零件表面存在缺陷,则缺陷的位置将呈现出不同的颜色状态,使其与蓝灰色背景形成较大的反差。这样就可以很清晰地通过宏观表象暴露出的不同表面形貌(如大理石花纹、树环、黑色、白色、深蓝色印痕等)检查出钛合金制件在冶炼、锻造及机械加工过程中产生的锻造折叠、裂纹、夹渣、过热、过冷、局部 α 层、磨削烧蚀等近20种缺陷。

本文就是结合查阅的钛合金阳极氧化技术相关资料及相对较为成熟的前、后处理工艺,研究了活化溶液的配方、蓝色阳极氧化溶液浓度、pH值、电压等参数对氧化膜层质量的影响,优选出最佳的槽液配方和工艺参数。然后再选取一些已知冶金缺陷的试样,进行了蓝色阳极氧化工艺的验证,确认了该方法的可行性。

1 试验方法

1.1 工艺流程

选择钛或钛合金材料制作夹具,使用前彻底清理,在试片固定在夹具上之前,检查并清洁接触部分,确保夹具与试片电接触点面积 $\geq 3 \text{ mm}^2$,以防止局部过热,如果夹具与零件的接触有松动,则会在30 V的高电压下,产生电火花,零件会被电火花击伤,导致零件报废。

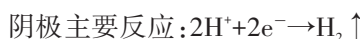
选用TC4材料试片(规格为 $\Phi 40 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)及定氢试棒(规格为 $\Phi 3.5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$)进行工艺试验。经查阅,大部分公司使用的钛合金阳极氧化工艺流程基本相同,即:装夹→除油→水洗→去除硬化层→水洗→活化→水洗→蓝色阳极化→去离子水→反透显示(腐蚀)→冷水洗→热水洗→干燥→检验。钛合金制件在活化前需将零件在锻造或机械加工过程中形成的硬化层(厚度约 $5 \sim 6 \mu\text{m}$)去除,槽液配方大多选用硝酸320 g/L、氢氟酸22 g/L及溶解钛0.3~1.0 g/L;阳极氧化膜的形成大多采用磷酸钠溶液,其后处理溶液,即反透显示溶液大多采用硝酸/氢氟酸的混合溶液。

1.2 活化工艺

活化目的是去除基体表面氧化膜(膜层厚度约 $0.8 \sim 1.3 \mu\text{m}$),露出新鲜表面,便于阳极氧化和组织缺陷检查。目前比较常见的有两种钛合金活化槽液配方,采用重量损失法分别测量两种活化溶液的腐蚀速率,即1#溶液:硫酸 $75 \pm 5 \text{ g/L}$,氟化钠 $13 \pm 2 \text{ g/L}$;2#溶液(质量百分比):硝酸42.8%~66.6%,氢氟酸4.5%~7.5%。每间隔一段时间测量一次试片的失重情况,通过腐蚀速率的可控性及蓝色阳极后的效果,来分析两种活化溶液的可行性。

1.3 蓝色阳极氧化工艺

钛合金蓝色阳极氧化工艺,就是在零件表面快速形成一层蓝色 Ti_2O_3 氧化膜,然后浸入“反显”溶液(硝酸300 g/L,氢氟酸23 g/L)中,使膜层部分溶解,变成均匀的浅蓝色。反应原理^[4]如下:



由于缺陷部位的组织结构与正常部位不同,生成的膜层的整体外观颜色是相同的,但微观组织是不同的。同时,在“反显”溶液中腐蚀速率也不同,

导致该部位氧化膜的颜色与其他位置不同,明显深于或浅于基体的颜色。最终根据颜色暴露的形貌特点,判断出钛合金材料的缺陷种类。例如:钛合金中如出现富氧、富氮、富钛等造成的 α 相、 β 相偏析时,富集的元素会在一定的电压下产生与基体不同的颜色。阳极氧化溶液必须采用去离子水配制,避免因带入其他杂质而影响蓝色阳极氧化膜效果。

2 结果与讨论

2.1 活化工艺对比

采用重量损失法和观察不同活化溶液氧化后的表面状态(见表1),可以看出,欲去除基体表面厚度约为0.8~1.3 μm 的氧化层,如果采用1#活化工艺,则时间控制在85~137 s范围内;如果采用2#活化工艺,则时间控制在37~60 s范围内,具体计算方法见公式(1)。经过反复试验表明,经过1#溶液活化后,呈现出的蓝色阳极氧化膜颜色较暗,易影响缺陷的判断,且用时较长;经过2#溶液活化后,呈现出的是较光亮的蓝色,且用时较短。同时每隔一段时间,称量一次试片的重量,做出失重曲线图,如图1所示。从图1可以看出,相同时间内,2#溶液的

腐蚀去除量要大一些。因此,建议选用2#活化溶液进行活化处理。

腐蚀速率计算方法如下:

$$v = 1000 \times \frac{w_1 - w_2}{2 \times S \times \rho \times t} \quad (1)$$

其中: v 为单位时间内的腐蚀速率, $\mu\text{m/s}$; w_1 为试片腐蚀前质量,g; w_2 为试片腐蚀后质量,g; S 为试片表面积, mm^2 ; t 为腐蚀时间,s; ρ 为材料密度, $\rho_{\text{钛合金}} = 0.0045 \text{ g/mm}^3$

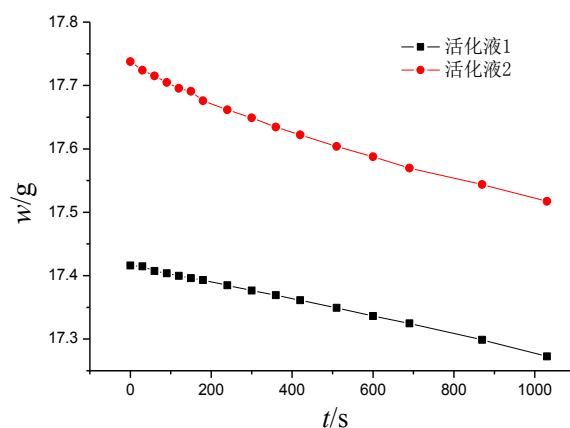


图1 两种活化液失重曲线示意图

表1 两种活化溶液对比工艺试验

名称	腐蚀速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	现象	结果	蓝色氧化
活化工艺(1#)	0.0094637	开始无明显反应,10 s后反应剧烈,直至取出反应才终止	表面轻微发黑	呈现相对较暗蓝色
活化工艺(2#)	0.0213700	试片放入槽中后立即开始反应,10 s后不再剧烈	表面呈现金属光泽	呈现光亮蓝色

2.2 蓝色阳极氧化工艺

2.2.1 溶液浓度对膜层质量影响

配制不同浓度的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,使其浓度控制在75~150 g/L范围内,采用电压30 V进行阳极氧化。结果显示,当 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度<100 g/L时,氧化膜呈浅蓝色。当浓度>125 g/L之间时,氧化膜呈深蓝色。当浓度控制在100~125 g/L之间时,氧化膜的呈均匀一致的蓝色。

2.2.2 溶液pH值对膜层质量影响

配制100 g/L的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液,分别调整溶液pH值至不同值7.1、8.6和12.6。进行蓝色阳极氧化,结果可以看出pH值控制在8.0~9.0时,膜层光亮细致,颜色有光泽,且反显时间容易控制,效果

最好。

2.2.3 电压的选择

配制100 g/L的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液,配制完成后溶液pH值为12.6,在使用前用磷酸调整溶液的pH值至8.0~9.0。分别设定电压为20、25、30和35 V,并进行反透显示。结果可以看出,当电压升至30 V时,可以在零件表面形成均匀的蓝色阳极氧化膜;电压低于30 V时,所暴露的组织缺陷不完全,膜层不致密;电压达到35 V时,在钛合金表面形成不均匀的颜色,影响反透显示的结果。

氧化膜的绝缘性极好,具有较高的电阻,阻挡电流通过和阳极氧化的继续进行。试件氧化时,电压设定为30 V,持续氧化30 s,随着时间的延长,膜

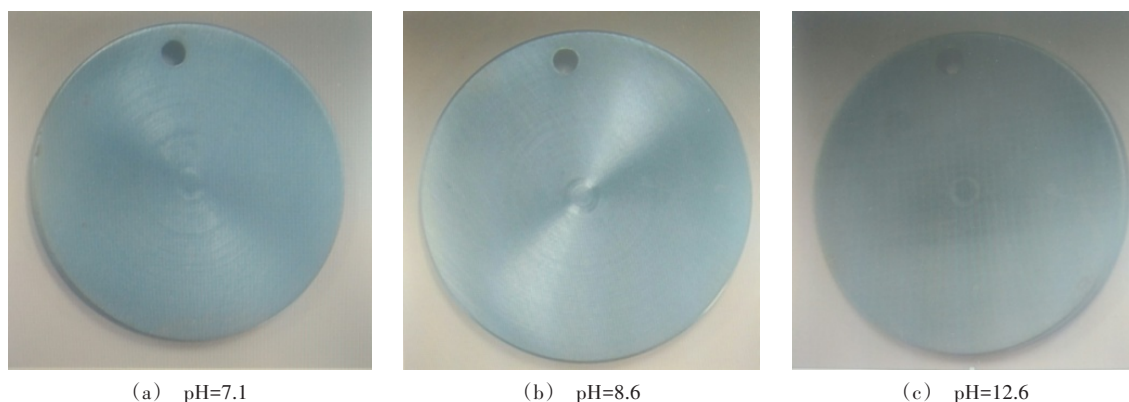


图 2 不同条件蓝腐蚀后的表面形貌

层的致密性逐渐提高,通常经过 3~5 个循环后,其绝缘性能也几乎增至绝缘状态,电流也随之会降至 1 A 以下。

2.3 氢含量的测定

由于钛合金对氢比较敏感,而本工艺在去除硬化层、活化和反透显示过程中均需要接触氢氟酸。所以对不同钛合金材料在工艺过程中的增氢量进行测定,结果见表 2。

表 2 工艺过程中的增氢量

材料牌号	空白试样氢量/%	检验后试样氢量/%	增氢量/%
TC4	0.0030	0.0040	0.0010
TC6	0.0039	0.0030	-0.0009
BT20	0.0022	0.0030	0.0008

由表 2 的结果可看出,除去一定的试验误差等因素,蓝色阳极氧化工序中基本不会增加氢含量,活化所接触的氢氟酸等酸性物质的时间较短,整个工艺过程中所增加的氢含量不超过 0.001%,不影响钛合金的使用。

3 工艺验证

按试验确定的钛合金材料硬化层去除、活化、蓝色阳极化及反显溶液配方及工艺参数,对已知缺陷的试件或人为制造缺陷的试件进行蓝色阳极氧化工艺验证试验。

3.1 锻造折叠

收集已知的具有锻造折叠的试片,进行蓝腐蚀

检查。结果零件表面显示黑色线条。如图 3 所示。

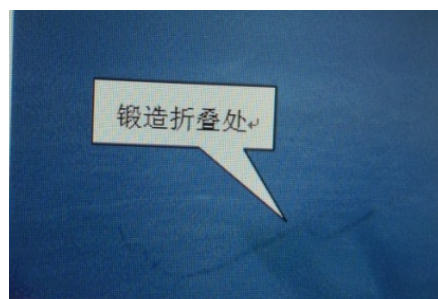


图 3 锻造折叠裂纹显示图片

3.2 锻造过热

TC4 属($\alpha+\beta$)钛合金,相变点温度在 920 ℃,将试片加热到 1100 ℃,保温 40 min,空冷,使其全部转换成 β 相。机加打磨法除去氧化皮后,进行蓝色腐蚀检查试验。结果呈现大理石花纹。如图 4 所示。

3.3 夹渣

钛合金制件中的夹渣,进行了蓝腐蚀后,可以清晰的辨别夹渣表面形貌。如图 5 所示。

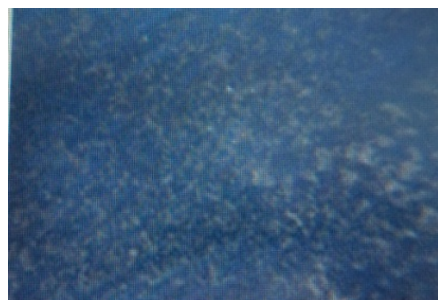
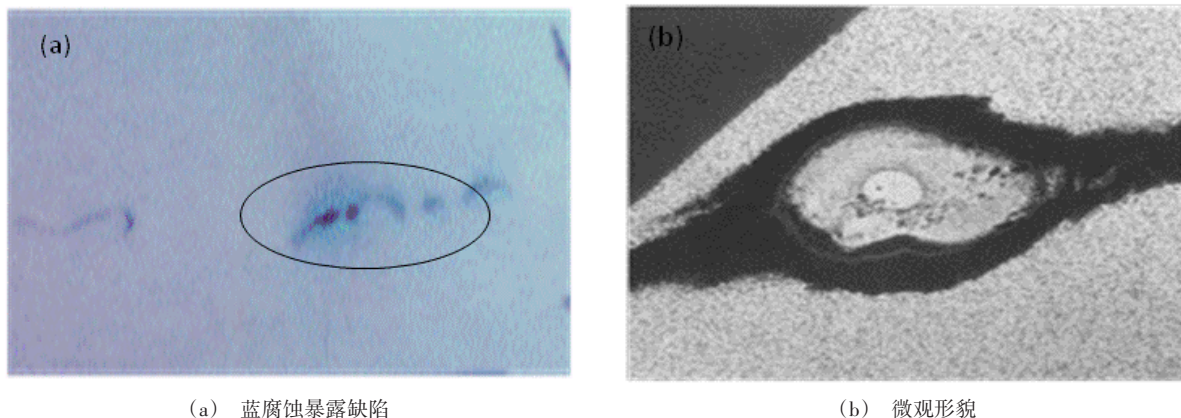


图 4 锻造过热显示图片



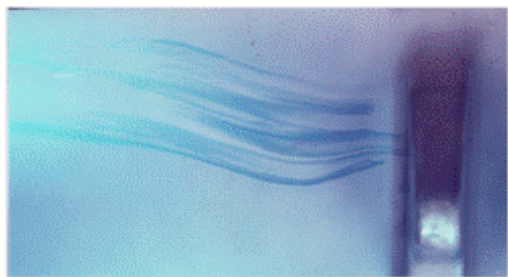
(a) 蓝腐蚀暴露缺陷

(b) 微观形貌

图5 钛合金夹渣图片(100×)

3.4 α 相偏析

采用硝酸/氢氟酸方法很难检测到偏析缺陷,但在蓝腐蚀后,可以清楚地看到 α 相在表面的偏析情况,如图6所示。叶片表面呈现出深蓝色羽状形貌,此即为钛合金表面 α 相偏析蓝腐蚀后的表面形貌。

图6 α 相偏析蓝腐蚀形貌

以上验证实验结果说明,采用钛合金蓝色阳极氧化工艺替代普通的硝酸/氢氟酸缺陷检查工艺具有可行性,且采用该检测方法暴露的缺陷清晰,大幅度提升了钛合金制件应用的可靠性。

4 结论

钛合金制件在经过除硬化层及活化处理之后,在 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 浓度为100~125 g/L, pH值为8.0~9.0的溶液中,在 30 ± 1 V的电压下氧化30 s,重复3~

5次,电流值降到1 A以下。通过溶解阳极氧化膜,可使零件表面形成蓝灰背景的反差,然后因不同的异物染色的强度不同,在零件上可体现出异物的显示。采用该检测工艺检出的不正常的颜色范围从黑色到蓝黑色,或者细微的蓝灰色到白色,根据零件表面显示出来的不同迹象可检查出不同种类的缺陷。

钛合金阳极氧化工艺的化学稳定性高,腐蚀及阳极氧化能力稳定,成功地解决了采用硝酸/氢氟酸方法判别缺陷种类少、不清晰、易造成误判的技术难题,大幅度提高了钛合金制件应用的安全性及可靠性,有效地控制了钛合金制件的最终使用状态。

参考文献

- [1] 钱九红. 航空航天用新型钛合金的研究发展及应用[J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 218-223.
- [2] 李亚江, 刘坤. 钛合金在航空领域的应用及其先进连接技术[J]. 航空制造技术, 2015, 16: 34-38.
- [3] 陶春虎, 刘昌奎, 缪宏博, 等. 航空用钛合金的失效及其预防[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
- [4] 姜应律, 天荫顺. 利用极化曲线推测中性水溶液中钛合金表面的氧化还原反应机理[J]. 北京科技大学学报, 2004, 4: 395-399.