

钛合金化学铣切保护涂料的制备及性能研究

Development of Protective Coating for

Chemical-milling of Titanium Alloy

孟江燕, 王云英, 林 翠, 刘 枫

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

MENG Jiang-yan, WANG Yun-ying, LIN Cui, LIU Feng

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang

Hangkong University, Nanchang 330063, China)

摘要: 采用聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物为成膜物质, 热塑性酚醛树脂溶液为浸蚀比控制剂, 优选各种添加剂的配比, 制备钛合金化学加工用保护涂料, 选用氢氟酸-硝酸体系的钛合金化学铣切液, 对所制备的保护涂料进行性能测试和对比分析。结果表明: 所制备的保护涂料成膜性和可剥性良好, 在钛合金化铣液中的浸蚀比稳定在 0.4~0.6, 化铣后的主要技术指标(粗糙度)能满足钛合金化学铣切的要求。

关键词: 钛合金化学铣切; 保护涂料; 浸蚀比; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

中图分类号: TQ630.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)12-0005-03

Abstract: Polystyrene and styrene-butadiene-styrene(SBS) block copolymer were utilized as the membrane of the protective coating, thermosplastic phenolics saturation solution was used to control etching ratio, and content of the additive was optimized, and the protective coating for chemical milling of the titanium were prepared, the chemical-milling solution for the titanium alloy is HF-HNO₃ system. The properties of the protective coating were measured and analyzed. The results showed that the protective coating is easy to form film and easy to be peeled, the etching ratio of titanium alloy after soaked in the solution of the chemical-milling was 0.4-0.6, and the roughness of titanium alloy could meet its accuracy chemical-milling requirement after it was chemical-milled.

Key words: titanium alloy chemical-milling; protective coating; etching ratio; styrene-butadiene-styrene block copolymer

钛及其合金材料密度低, 使用温度范围宽, 比强度高, 具有抗拉裂、无磁、透声、耐腐蚀性好, 与复合材料相容性好等良好的综合性能, 已大量应用于航空、航天及舰艇等军事工业上。以钛合金为主体制成的飞机, 能提高航速, 节省燃料, 先进飞机和发动机中钛合金已达40%, 美国第四代战斗机F-22上的钛合金用量也已达41%, SR-71高空高速侦察机其用钛量超过90%。我国新一代飞机也进一步扩大钛合金的使用比例, 因此钛合金加工性能的研究, 包括化学铣切加工就显得非常重要^[1-3]。目前有一些关于钛合金化学铣切的工艺研究报道^[4-8]。

化学铣切加工(简称化铣)是一种特种加工工艺, 它是依靠化学溶液对金属工件表面溶解的一种加工技术, 即利用化学腐蚀和电化学腐蚀原理加工金属工件^[9]。在化铣加工过程中对不需要铣切的部位要进行保护, 一般采用可剥性临时保护层, 化铣工序完成后

再去除该保护涂料, 因此对保护涂料的研究工作给予了较大的关注^[10-13]。

随着航空工业的发展我国先后研制了两代铝合金化铣保护涂料。第一代是氯丁胶, 铝合金化铣加工工艺的航空工业标准就是采用的这种保护涂料^[14], 其缺点是容易产生漏蚀, 溶剂毒性大; 第二代是丁苯胶, 虽然降低了溶剂的毒性, 但工艺复杂且漏蚀依然存在。实际上, 大多数航空企业未使用上述两种涂料, 而是以进口保护涂料作为铝合金化铣保护涂料。近几年国内开展了第三代铝合金保护涂料的研究^[10-12], 钛合金化学铣切的航空工业标准目前尚未制定, 而用于钛合金化学铣切加工保护涂料的研究报道也较少。

热塑性弹性体SBS是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的嵌段共聚物, 采用阴离子自由基聚合, 由于结构上的两相而同时具有塑料和橡胶的性能, 适于用作可剥性保护

涂料,且无需加温干燥,可重复利用。

1 实验

1.1 钛合金化铣液的配方

本实验采用氢氟酸-硝酸体系,其配方如表 1 所示,其中根据研究需要自制了 3 种用于钛合金化学铣切的固体添加剂,分别为 A、B 和 C。

表 1 钛合金化铣槽液配方

Table 1 The formula of the chemical milling solution for titanium alloy

Composition	HF	HNO ₃	A	B	C
Content/(g L ⁻¹)	160	290	20	2.5	0.2

1.2 钛合金化铣工艺流程及工艺条件

表面清洁处理 预腐蚀 干燥 施涂保护涂料 固化 刻型 化铣加工 漂洗和干燥 去除保护涂料
关键化铣工艺参数:温度为(25~35)℃,加工时间依据化铣深度而定。

1.3 保护涂料的制备

将 50 质量份的聚苯乙烯(PS)粉碎过筛后和 50 质量份的 SBS 混合,加入 250~300mL 的汽油和甲苯组成的混合溶剂中(预先加入 0.5~1.0 质量份的流平剂),搅拌均匀,待其溶解,再加入自行合成的热塑型酚

醛树脂的甲苯饱和溶液 35~50mL。

1.4 保护涂料的施工

将配制好的涂料充分搅拌均匀,可用混合溶剂根据不同的施工方法(喷涂、刷涂或浸涂)调节到施工黏度(用涂-4 杯测试),在相对湿度低于 75% 条件下进行施工,每施工完一层后须凉干至表干后再施涂下一层,直至涂层厚度达 0.3~0.4mm。

1.5 通过浸蚀比确定 PF 含量

采用表 1 的 HF-HNO₃ 体系的钛合金化学铣切液,分别测定 PF 含量下的浸蚀比变化,以选择合适的 PF 含量。

1.6 保护涂料的性能测试

分别按标准测试保护涂料刷涂施工后形成的涂层拉伸强度,断裂伸长率和剥离强度。

1.7 浸泡性能测试

根据制成的保护涂料对 TG-4 钛合金进行保护,在 22~28℃ 下测试保护涂料浸泡在钛合金化学铣切液中不同时间的耐浸泡性能。

2 结果及讨论

2.1 PF 含量对浸蚀比的影响

采用不同含量的热塑型酚醛树脂饱和甲苯溶液制备保护涂料,并在钛合金化学铣切液中测试试样的浸蚀比,所测浸蚀比的结果如表 2 所示。

表 2 PF 含量对浸蚀比的影响

Table 2 Effect of the content of the PF saturation solution on the etching ratio

Mass fraction of PF / %	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Etching ratio		1.20	0.80	0.55	0.52	0.51	0.50	0.50	0.50	0.55	0.62

由表 2 确定 PF 的最佳用量为成膜材料(PS 和 SBS)质量之和的 30%~40%(质量分数)。

2.2 保护涂料的力学性能和耐蚀性

涂料的力学性能:拉伸强度为 6.8MPa,断裂伸长率>600%,剥离强度<3.92N/cm。

耐浸泡性能:在室温下浸泡 2、4、6h 后,其表面的保护涂料颜色无变化,无起泡或隆起等现象,如图 1 所示。

2.3 钛合金 TC-4 试样的化铣结果

按浸蚀比的测定方法所测的钛合金 TG-4 试样的浸蚀比基本稳定在 0.5,试样的表面粗糙度 R_a 为 0.32 μm,表面粗糙度低,达到了化学铣切的要求,所加

工的 TG-4 钛合金试样如图 2 所示。

保护涂料干燥后形成涂料剖面,本工作选取了两个部位,用电子显微镜对这两个部位进行微观结构观察,发现为明显的两相结构,如图 3 所示。苯乙烯段(S)和丁二烯段(B)是不相容的,S 段聚集在一起分散在聚丁二烯段中构成相分离结构。其中,S 被称之为分散相(又叫塑料段),B 被称之为连续相(又叫橡胶段)。分散相起固定和增强连续相的作用,所以,保护涂料既具有塑料的可塑性,又具备橡胶的弹性。这样,保证了加工过程中的保护作用,而且加工之后又很容易整体剥离。

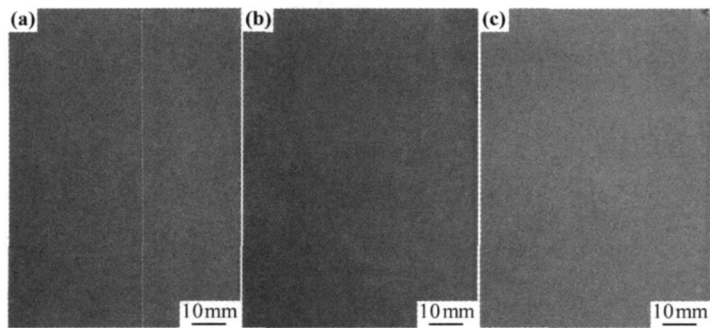


图 1 室温下涂层化铣液浸泡的变化 (a)2h;(b)4h;(c)6h

Fig. 1 The appearance of the coating after soaked in the solution for chemical-milling (a)2h;(b)4h;(c)6h

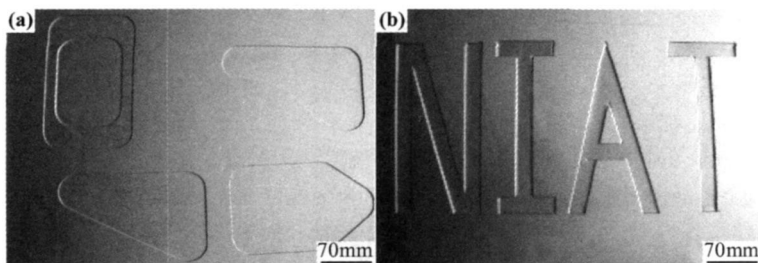


图 2 钛合金化学铣切试样形貌 (a)梯度化铣;(b)花纹化铣

Fig. 2 The photographs of the chemical-milling sample for titanium (a)gradient;(b)pattern

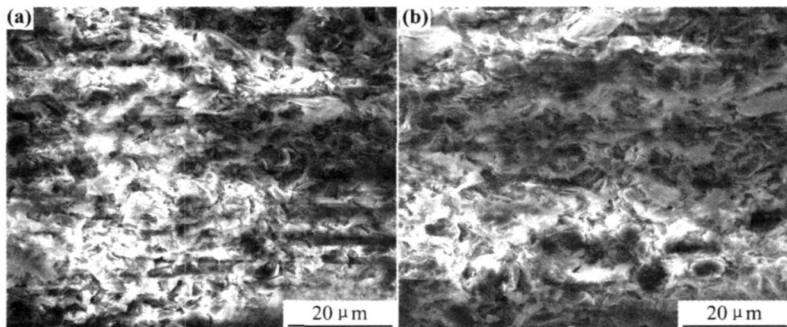


图 3 涂层的扫描电子显微照片 (a)部位 1;(b)部位 2

Fig. 3 SEM photographs of the coating (a)section 1;(b)section 2

3 结论

(1)选择 PS 和 SBS 作为保护涂料的基体材料,加入了热塑性酚醛树脂饱和甲苯溶液作为浸蚀比控制剂,制成的钛合金化学铣切保护涂料抗拉强度和断裂伸长率高,剥离强度适中,可剥性好。

(2)保护涂料能够耐 HF-HNO₃ 体系腐蚀,在该化学铣切液中加工的钛合金零件浸蚀比稳定在 0.4~0.6,粗糙度为 0.32 μm,均满足钛合金化学铣切加工的要求。

(3)保护涂料的原材料易得,配制和涂敷工艺简

单,可常温干燥,且能回收利用。

参考文献

- [1] 段庆文. 钛在军事航空领域的战略地位[J]. 钛工业进展, 2002, (6): 28- 29.
- [2] 赵树萍,吕双坤. 钛合金在航空航天领域中的应用[J]. 钛工业进展, 2002, (6): 18- 23.
- [3] 刘昌奎,赵红霞,南海,等. 等温退火对 ZTC18 钛合金组织和性能的影响[J]. 失效分析与预防, 2009, 4(4): 200- 204.
- [4] 李荻,金蕾. 钛合金化学铣切液的研究[J]. 稀有金属, 1991, 15(1): 22- 25.
- [5] COGGINS D L, LOU ISS. Chem-milling of titanium and refractory metals[P]. USA Patent: 4116755, 1977-03-23.

(下转第 34 页)

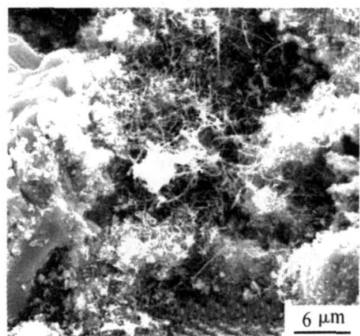


图 6 1040 下铝含量为 80% 试样 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of 80% Al sample sintering at 1040

下会出现较小直径的晶须产物。

3 结论

(1) 采用石墨埋烧的部分氧化手段, 利用 $Ti+Al+O$ 体系原位合成了 $Al_2O_3/Ti+Al$ 复合材料, Al_2O_3 分布于 $Ti+Al$ 基体晶粒的交界处, 在一些配比组成中出现了大量的原位生成的晶须。

(2) 该制备过程的反应机理如下: Ti, Al 金属粉表面氧化 铝的熔化 $TiAl_3$ 的生成 $Ti_2Al, TiAl, Ti_3Al$ 等多种化合物生成和 Al 对 TiO_2 的还原反应。原始组成中铝含量决定了复合材料的主要晶相组成, 铝含量不足时, 生成 $Ti_2Al, TiAl, Ti_3Al$ 等多种金属间化合物和氧化铝; 铝含量足够时, 最终的产物为 $TiAl_3$, 金属铝以及氧化铝等相。

(3) 分析了晶须的显微形貌和生成机理, 由于存在头状端部, 可以确定晶须是通过 VLS 机理生成的。不

同的工艺条件对晶须的数量和形貌有较大影响, 随原始组成中铝含量的增加, 产物中晶须的数量总体上是在递增的, 且发达程度逐渐提高。热处理温度对晶须直径有直接影响, 温度升高可以使晶须的直径增加。

参考文献

- [1] DIMIDUK A M. Gamma titanium aluminum alloys an assessment within the competition of aerospace structural materials [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 263(2): 281– 288.
- [2] WESTWOOD A R C. Materials for advanced studies and devices [J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19(4): 749– 758.
- [3] 孙康宁, 尹衍升, 李爱民. 金属间化合物/陶瓷复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [4] 李志强, 韩杰才, 郝小东, 等. 燃烧合成 $TiAl$ 金属间化合物的反应机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 2(1): 4– 7.
- [5] JAY K A MISRA. Reaction of Ti and $TiAl$ alloys with Al [J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22(3): 715– 721.
- [6] 李志强, 曲伟. $Ti+Al+TiO_2$ 体系燃烧合成及其过程研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 293– 298.
- [7] 吴引江, 兰涛. 漫渗燃烧合成 $TiAl$ 金属间化合物的物化过程探讨 [J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(2): 17– 20.
- [8] 张卫方, 席年生, 陶春虎, 等. $Al+TiO_2+G-Ti+Fe$ 体系反应过程研究 [J]. 材料工程, 2000, (6): 22– 26.
- [9] 赵铭妹, 翟玉春. 硼铝晶须的生长机理[J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 365– 369.
- [10] 徐永东, 张立同, 张湛. 晶须增强氮化硅陶瓷自生复合材料[J]. 复合材料学报, 1995, 12(1): 43– 49.

收稿日期: 2009-04-09; 修订日期: 2010-04-06

作者简介: 吕臣敬(1975), 男, 硕士, 主要从事金属间化合物/陶瓷复合材料合成的研究, 联系地址: 石家庄铁道大学材料科学与工程学院(050043), E-mail: chjlv@163.com

(上接第 7 页)

- [6] RONALD S V, KANI ONO. Hydrogen solubility in alpha titanium [J]. Metall Trans, 1971, (2): 608– 609.
- [7] 李明利. 超薄钛化学铣切工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 8(22): 62– 65.
- [8] 张红, 朱彦海. 钛合金化学铣切工艺研究[J]. 新工艺 新技术 新设备, 1996, (6): 29– 31.
- [9] 航空制造工程手册. 特种加工(分册)[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993. 634– 635.
- [10] 杨海燕, 陆联弟, 王家颖, 等. HX-01A 化学铣切保护涂料的应用 [J]. 化学工程师, 1998, (4): 48– 49.
- [11] 王云英, 孟江燕, 林翠. 热塑性弹性体铝合金化学铣切保护涂料的研制[J]. 航空材料学报, 2006, 26(5): 70– 72.

- [12] 林翠, 孟江燕, 王云英, 等. 可剥性化铣保护涂料的研制[J]. 表面技术, 2006, 35(3): 61– 63.
- [13] 孟江燕, 王云英, 林翠. 可剥性保护涂料的制备和性能研究[J]. 南昌航空大学学报: 自然科学版, 2008, 22(2): 73– 75.
- [14] HB5453 2004, 铝合金化学铣切保护规范[S].

基金项目: 航空科学基金资助项目(2007ZE56005)

收稿日期: 2009-05-09; 修订日期: 2010-04-14

作者简介: 孟江燕(1963), 男, 副教授, 研究方向为特种涂料和高分子材料的表面改性, 联系地址: 江西省南昌市丰和南大道 696 号南昌航空大学材料科学与工程学院(330063), E-mail: niat_meng@sohu.com