

镍合金丝快速抛光工艺^{*}

卢 曼¹, 冯拉俊¹, 庄红芳², 张 静¹

(1. 西安理工大学 材料学院, 西安 710048; 2. 江苏启迪合金有限公司, 江苏 丹阳 212351)

摘 要: 针对镍合金丝加工过程中表面氧化皮除去速度慢,造成加工成本高、效率低的问题,采用腐蚀失重法及表面光洁度检测法研究了镍合金的电化学快速抛光工艺,分析了抛光液各组分及工艺参数对镍合金丝抛光质量的影响。结果表明:镍合金丝快速抛光溶液以磷酸为主,加速剂 A 为有机醇,降低溶液的黏度和提高抛光液的渗透能力,加速剂 B 为酸性催化剂,加速 H_2 的析出,减少阴极极化,并提高液体的搅拌功能,减少抛光介质的扩散阻力。当磷酸体积分数为 85%,添加剂 A 体积分数为 9%,添加剂 B 质量浓度为 60 g/L,抛光电流密度为 20 A/dm²,抛光时间达到 30 s 可使镍合金丝表面的氧化皮完全除去,延长抛光时间到 60 s 可使镍合金丝表面达到一级抛光水平。

关键词: 电化学抛光; 镍合金; 腐蚀失重

中图分类号: TG175

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)03-0081-05

Rapid Polishing Technology of Nickel Alloy Wire

LU Man¹, FENG La-jun¹, ZHUANG Hong-fang², ZHANG Jing¹

(1. School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048; 2. Jiangsu Qidi Alloy Co., LTD, Danyang 212351, Jiangsu)

Abstract: In the fabricating process, low speed of removing oxide scale on the surface of nickel alloy wire has resulted in low manufacturing efficiency and high cost. Fast electrochemical polishing technology was studied using weight-loss method and smooth finish test in this paper. The effect of the composition of the polishing solution and the process parameters on the polishing quality of the nickel alloy wire was analyzed. The result show that the main ingredient of the most effective and rapid polishing solution is phosphoric acid with the addition of polishing accelerating agents of A and B. Additive A is mainly organic alcohol, which can reduce the viscosity of the solution and improve the penetration ability of polishing solution. Additive B is acid catalyst, which can accelerate the separation of H_2 , reduce polarization of the cathode and diffusion resistance of polishing medium and improve the liquid mixing function. The oxide scale on the surface of the nickel alloy wire was completely removed in 85% phosphoric acid adding 9% A and 60 g/L B with polishing time of 30 s, at current density of 20 A/dm² and polishing temperature of 30-50 °C. With polishing time of 60 s, the surface of the nickel alloy wire reached the first grade of polishing degrees.

Key words: electrochemical polishing; nickel alloy; corrosion weight-loss

0 引 言

镍合金丝是热喷涂、电器元件等常用的材料^[1]。随着人们生活的提高,镍合金丝的需求量每年以 20% 以上的速度增长^[2-3],但在镍合金丝

生产的回火加工和拉拔过程中,镍合金丝的表面会产生黑色的氧化层。快速的除去镍合金丝表面氧化层和粘附的拉拔润滑剂,是提高镍合金丝质量和产量的关键,也是提高镍合金丝材料附加值的重要因素。

收稿日期: 2012-03-15; 修回日期: 2012-04-16; 基金项目: * 陕西省重点实验室项目(2011HBSZS011)

作者简介: 卢曼(1987-),女(汉),陕西礼泉人,硕士生;研究方向: 有色金属的表面处理

网络出版日期: 2012-05-09 08:26; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120509.0826.001.html>

引文格式: 卢曼,冯拉俊,庄红芳,等. 镍合金丝快速抛光工艺 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 81-85.

文中通过正交试验法研究了不同的化学抛光剂和不同电流密度对镍合金表面抛光的影响,筛选出抛光效率高、速度快的抛光溶液组成及电化学抛光参数,使抛光速度与拉拔速度同步,以满足镍合金丝加工的抛光要求,为提高镍合金丝的生产质量、增加产品的附加值服务。

1 试验方法

试验材料为纯镍丝,尺寸为 $\Phi 0.19 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$,抛光试验的工艺过程为除油、清洗、电化学抛光。

1.1 化学除油处理溶液

为防止试样表面油污对电化学快速抛光试验的影响,试验前先对试样的表面油污进行了化学除油,除油采用工业上常用的中温碱性介质,除油液的化学组成(质量分数)为 3%~5% NaOH, 3%~4% Na_2CO_3 , 2%~4% Na_3PO_4 , 0.5%~1% OP-10 乳化剂,其余为水;除油温度为 50~65 $^{\circ}\text{C}$,除油时间 2~3 min。

1.2 电化学抛光

采用 SDK-100AHZ 智能刷镀机进行试验,把经过除油、清洗过的镍合金丝作为阳极,铅板作为阴极,用导线连接好,浸入抛光液,其中阴极与阳极的面积比为 2:1。

参考不锈钢抛光液的组成,抛光液主要由磷酸、硫酸、铬酸组成,预试验取以上三种试剂体积分数分别为 15%、35% 和 45%。结果发现,硫酸、铬酸对镍丝表面抛光作用较小,考虑到这两种原料腐蚀性大、污染大^[4-6],因此确定了磷酸为主抛光液,同时也通过预试验优选出了 A(有机醇)和 B(酸性催化剂)两种辅助添加剂,加速氧化层的剥离。

1.3 抛光性能检测

采用表面粗糙度仪(SURFCORDER, SE3500)测定抛光试样的表面微观状态^[7-8],采用 AB204-S 型 110000 电子天平测定抛光试样前后的质量损失,然后根据式(1)计算出金属质量损耗^[9]。

$$M = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \% \quad (1)$$

式中, M 表示质量损失率, M_1 表示抛光前试样的质量, M_2 表示抛光后试样的质量。

2 结果与分析

2.1 抛光液组分对抛光工艺的影响

根据文献[10-11]中的不锈钢抛光工艺制定了试验初始镍合金的抛光工艺参数。抛光电流密度为 25~28 A/dm^2 ,抛光温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,时间 60~120 s。

2.1.1 磷酸

图 1(a)为抛光电流密度 26 A/dm^2 ,抛光液温度 50 $^{\circ}\text{C}$,抛光时间 60 s 条件下,磷酸含量(体积分数)对镍丝抛光质量的影响。由图 1(a)可见,相同时间内,随着 H_3PO_4 含量的增大,镍丝的损失增大,说明镍丝表面的氧化皮除去的速度加快,这主要是在强酸性介质中,镍表面氧化物腐蚀随 H^+ 浓度的增大,腐蚀速度增大所引起。结合试样的表面抛光效果发现,当磷酸体积分数低于 45% 时,试样表面几乎没有任何变化,当磷酸体积分数大于 45% 且接近 65% 时,抛光试样开始有了变化。随着磷酸含量的不断增加,体积分数增加到 85% 时,抛光试样质量损失增大,试样表面已经完全变白。因此确定 H_3PO_4 体积分数为 85% 为宜。

2.1.2 添加剂

图 1(b)为磷酸体积分数 85%,其他工艺参数不变时,添加剂 A 体积分数对镍合金丝抛光效果的影响。添加剂 A 为有机醇,主要作用是降低抛光液的粘性,加快抛光液的流动和提高 Ni^+ 的脱离速度。由图 1(b)可以看出,添加不同用量的添加剂 A,试样的质量损失率随着添加剂 A 体积分数的变化而变化,当添加剂 A 体积分数为 5%、18% 时,试样表面出现黑白不均匀的现象,当添加剂 A 体积分数为 9%、13% 时,试样表面已完全变白,显示氧化皮已经除去,从而确定添加剂 A 体积分数为 9% 左右为宜。由图 1(b)可见,当添加剂 A 体积分数小于 16% 时,试样的质量损失增大,说明添加剂起到了加速抛光的效果,但添加剂 A 体积分数大于 16% 以后,试样的质量损失率下降,说明镍丝表面的氧化皮去除效率降低。这是由于 A 体积分数过大时,抛光液的导电性降低,从而降低了电化学反应的速度,使抛光效率降低。因此 Ni 合金抛光液中添加剂 A 体积分数的最佳范围为 9%~16%。

图 1(c)为磷酸体积分数为 85%,添加剂 A

体积分数为 9%,其他工艺参数不变时,添加剂 B 质量浓度对纯镍丝抛光质量的影响。添加剂 B 为酸性催化剂,主要增加 H_2 的析出速度,降低阴极电化学极化的阻力,提高溶液的搅拌功能,同时提高抛光液的导电性。从图 1(c)可见,相同的抛光时间下,添加剂 B 的质量浓度越大,表面的光亮度越高。当 B 的体积浓度大于 60 g/L 后,同样的时间内,对试样的抛光效果影响不大,这

主要是试样的光亮度达到一定程度后,继续提高试样的光亮度效果不明显,另外酸性催化效果已达到极限,如 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 反应, H_2 的析出极化阻力已小于 H_2 的电化学过程,即扩散极化控制已完全克服,继续增大酸性催化剂的量,催化效应已趋于零。由于添加剂 B 大于 60 g/L,抛光试样表面非常光亮,因此确定添加剂 B 的质量浓度在 60 g/L。

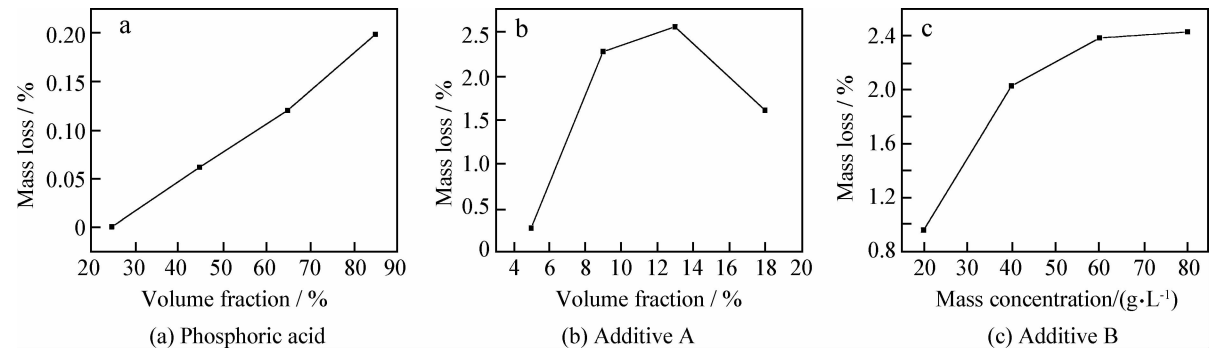


图 1 不同组分对镍合金丝抛光质量的影响

Fig. 1 Effect of different components on the polishing quality of nickel alloy wire

2.2 抛光工艺对抛光质量的影响

2.2.1 抛光时间

在磷酸体积分数为 85%、添加剂 A 体积分数为 9%、添加剂 B 质量浓度为 60 g/L 的抛光液中,电流密度为 26 A/dm²,水浴温度为 50 ℃时,抛光时间对纯镍丝抛光质量影响如图 2(a)所示。由于电化学抛光第一步是除去镍合金表面的氧化皮,然后将材料表面粗糙的尖端腐蚀,逐渐完成材料的抛光。因此抛光开始阶段试样表面由

暗黑变白,然后逐步出现光泽。试验发现,抛光时间在 20 s 时,表面的氧化皮基本被剥落,出现黑白相间的表面状态,用毛刷刷洗,表面可以完全变白;当抛光时间为 40 s 时,表面完全变成明亮状态,氧化皮完全脱落,但表面光亮性差,人眼观察看不到人脸轮廓;当抛光时间为 60 s 时,用肉眼观察可以看到人脸的轮廓;当抛光时间为 120 s,表面被抛光,表面非常光亮,可以看到人眼的眼睛,认为到达抛光一级的水平^[12-13]。

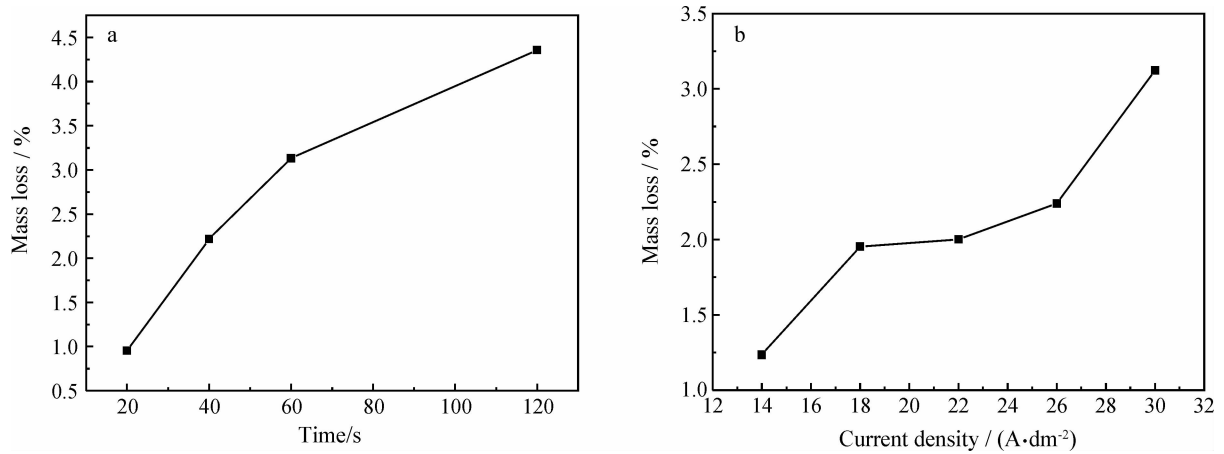


图 2 工艺参数对镍合金丝抛光质量的影响

Fig. 2 Effect of process parameter on the polishing quality of nickel alloy wire

2.2.2 电流密度

电化学抛光中,外加电流是电化学反应的推动力,一般电流越大,反应速度越大,但电流过大,溶液温度升高快,能耗大,因此选择合适的电流密度至关重要。其它工艺参数不变,抛光时间为 1 min,电流密度 J_a 对纯镍丝抛光质量的影响如图 2(b)与图 3 所示。

由图 2(b)与图 3 可见,当抛光电流密度小于

14 A/dm² 时,阳极溶解缓慢,在一分钟内只是部分氧化皮退去;增大抛光电流密度达到 18 A/dm²,阳极溶解加快,试样表面的氧化皮已完全退去,试样表面呈现银白色,但光亮度较差;当抛光电流密度大于 22 A/dm² 后,试样表面被抛光,不仅氧化皮脱落,而且镍试样表面被抛光,光亮度提高;当电流密度达到 30 A/dm² 时,试样表面基本可以看到人脸的轮廓。

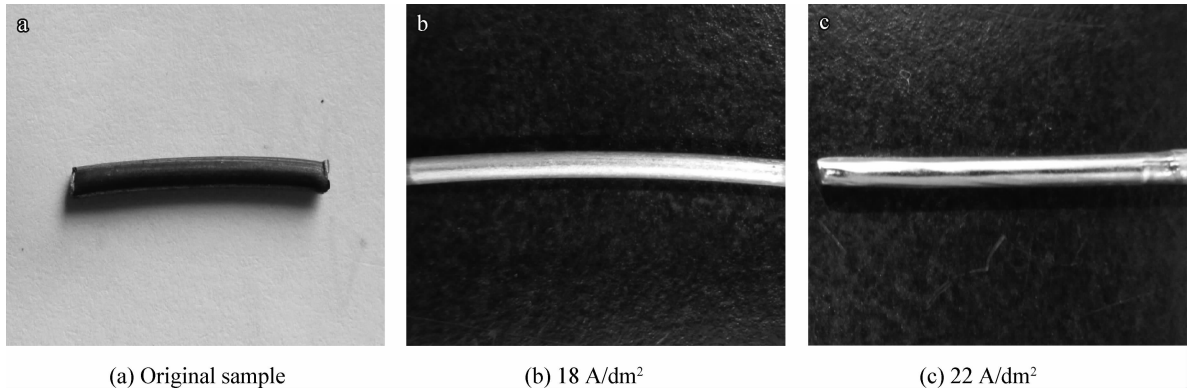


图 3 不同电流密度下试样表面
Fig. 3 Surface morphologies under different current density

2.3 正交试验优化

采用正交实验表 $L_9(3^4)$ 对抛光液组分及工艺参数进行正交试验设计^[13-14],评价指标为腐蚀失重法。根据前期单变量试验的结果,确定抛光液组分及工艺参数最佳范围分别为:添加剂 A 体积分数 5%~13%,添加剂 B 质量浓度 40~80 g/L,电流密度 16~24 A/dm²,时间 30~60 s,正交试验结果如表 1 所示。利用较优的工艺方案进行试验,即磷酸体积分数为 85%,添加剂 A 体积分数 9%,添加剂 B 质量浓度 60 g/L,抛光时间 30 s,电流密度 20 A/dm²,电化学抛光后材料表面的黑色氧化皮完全剥落,达到了工业拔丝除去氧化皮的效果;时间延长到 60 s,表面已达到抛光效果。该试验在较短时间内除去氧化皮,延长抛光时间镍丝表面光洁度提高,说明此抛光属于电解抛光,电解抛光前期首先除去表面的氧化皮,然后再进行电解抛光^[15-18]。

图 4 是借助表面粗糙度仪(SURFCORDER, SE3500)对正交最优抛光工艺的试样进行的表面测试,结果对比图 4(a)(b)可见,原始试样表面粗糙度 R_a 为 2.53 μm ,而抛光后试样表面粗糙度 R_a 为 0.10 μm ,抛光后试样表面粗糙度比抛光前

试样降低了 96%左右,达到一级抛光的水平。

表 1 正交试验结果
Table 1 Results of orthogonal experiment

No.	Time /s	Current density / (A · dm ⁻²)	Additive A /%	Additive B / (g · L ⁻¹)	Mass loss/%
1	30(1)	16(1)	5(1)	40(1)	1.9541
2	30(1)	20(2)	9(2)	60(2)	2.2392
3	30(1)	24(3)	13(3)	80(3)	2.0107
4	45(2)	16(1)	9(2)	80(3)	3.1500
5	45(2)	20(2)	13(3)	40(1)	2.9027
6	45(2)	24(3)	5(1)	60(2)	3.1121
7	60(3)	16(1)	13(3)	60(2)	4.2031
8	60(3)	20(2)	5(1)	80(3)	4.3162
9	60(3)	24(3)	9(2)	40(1)	4.0047
k ₁	2.0680	3.1024	3.1275	2.9538	
k ₂	3.0549	3.1527	3.1313	3.1848	
k ₃	4.1747	3.0425	3.0388	3.1589	
R	2.1067	0.1102	0.0925	0.2310	

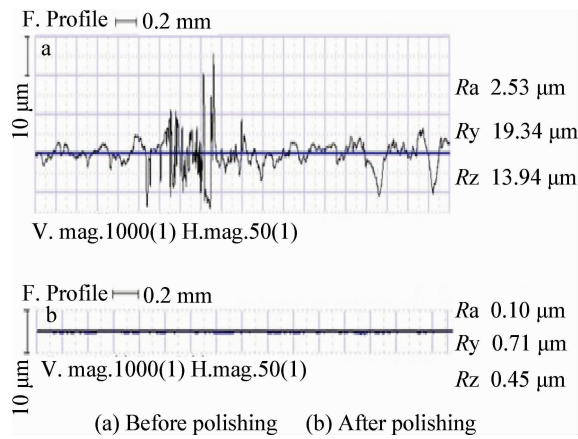


图 4 试样表面粗糙度分析

Fig. 4 Analysis of the surface roughness

3 结 论

镍丝表面的快速抛光属于电解抛光过程，首先退去镍表面的氧化物，然后再进行电解抛光；快速抛光退去氧化物的最佳工艺及配方为：磷酸体积分数 85%，添加剂 A 为有机醇，其体积分数为 9%，添加剂 B 为酸性催化剂，其质量浓度为 60 g/L，电流 20 A/dm²，时间 30 s；当抛光时间延长到 60 s 时，镍丝表面粗糙度 Ra 达到 0.1 μm 的一级抛光水平。

参考文献

[1] 赵麦群，雷阿利. 金属的腐蚀与防护 [M]. 北京：国防工业出版社，2004：151-152.

[2] 赵峰，杨艳丽. 电化学抛光技术的应用与发展 [J]. 陕西国防工业职业技术学院学报，2009，19(2)：39-41.

[3] Mahdavinejad R, Hatami M. On the application of electrochemical machining for inner surface polishing of gun barrel chamber [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202: 307-315.

[4] 郭贤烙，异翔. 不锈钢电化学抛光技术研究 [J]. 电镀与涂饰，2001，20(5)：11-13.

[5] 姚颖悟，王超，赵春梅，等. 柠檬酸-硫酸型不锈钢电化学抛光液研究 [J]. 电镀与涂饰，2010，29(3)：36-38.

[6] 李异，刘钧泉，李建三. 金属表面抛光技术 [M]. 北京：化学工业出版社，2006：48-53.

[7] 韦瑶，杜高昌，蓝伟强. 电化学抛光工艺的研究及应用 [J]. 表面技术，2001，30(1)：19-20.

[8] Hryniewicz T, Rokicki R, Rokosz K. Surface characterization of AISI 316L biomaterials obtained by electropolishing in a magnetic field [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 1668-1673.

[9] 周宪明. 环保型铜和铝表面的电化学抛光 [D]. 西安理工大学，2010.

[10] 牟世辉，王帅. 马氏体不锈钢电化学抛光工艺研究 [J]. 电镀与精饰，2010，32(6)：37-39.

[11] Xu G, Severs P, Dinsmore R, et al. 聚合物抛光垫修整和抛光的研究 [J]. 中国表面工程，2008，21(3)：1-6.

[12] 俞汉清. 表面粗糙度标准及应用 [M]. 北京：中国计量出版社，1997.

[13] 陈锋光，孙丽丽，成浩，等. 阴极电弧制备 TiAlN 薄膜工艺参数的正交分析研究 [J]. 中国表面工程，2011，24(2)：41-45.

[14] 王淑艳，夏永平，陆正萍，等. 电解液组分对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响 [J]. 中国表面工程，2011，24(5)：40-44.

[15] 董延茂，赵丹，梁润培. 钢表面环保型化学抛光液的研制 [J]. 电镀与涂饰，2010，29(4)：32-35.

[16] 方景礼. 金属材料抛光技术 [M]. 北京：国防工业出版社，2005：8.

[17] LIN C C, HU C C, LEE T C. Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(4)：448-454.

[18] 屠振密，朱永明，李宁，等. 钛及钛合金表面金属电沉积的预处理问题 [J]. 中国表面工程，2010，23(1)：24-28.

作者地址：西安市西安理工大学材料学院 710048
Tel: (029) 8231 2733
E-mail: luman569@sina.com