

超导材料用铌表面清洗工艺 *

周安林, 李建峰, 刘建伟

(西部超导材料科技股份有限公司 超导材料制备国家工程实验室, 西安 710018)

摘 要: 采用乳化剂溶液在超声波作用下对金属铌表面进行去油去灰清洗,并用硝酸和氢氟酸混合酸液进行酸洗,通过扫描电镜(SEM)、光电子能谱(XPS)及腐蚀深度对清洗表面进行分析。结果表明:采用乳化剂溶液在超声波作用下清洗对去油去灰有很好效果,可以获得均一的酸洗初始腐蚀界面,其中乳化剂温度为 40~50 ℃,超声波频率为 20~25 kHz,采用混合酸液浓度为 35% 分析纯硝酸和 10% 分析纯氢氟酸的清洗工艺能达到较好的清洗效果和均一的表面状态。合理控制硝酸和氢氟酸浓度对于保证清洗质量和防止材料吸氢脆化很关键,通过腐蚀可以实现表面以 Nb_2O_5 状态存在转变为以单质铌存在,实现氧化物的溶解,改善表面结构;铌清洗后在环境放置稳定性强,不容易吸水、氧化和变质;清洗液特征可以通过游离氟离子、铌离子、酸度进行表征。

关键词: 铌; 清洗; 吸氢; 表面状态

中图分类号: TG178; TM26

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)04-0083-05

Cleaning Technology of Niobium for Superconducting Materials

ZHOU An-lin, LI Jian-feng, LIU Jian-wei

(National Engineering Laboratory for Superconducting Materials, Western Superconducting Technologies Co., Ltd., Xi'an 710018)

Abstract: Cleaning process was studied by removing the oil with emulsifier solution under the effect of ultrasound and pickling surface with the mixed acid of nitric acid and hydrofluoric acid. Cleaning surface was analyzed by SEM, XPS and corrosion depth. The results show that using emulsifier solution under the effect of ultrasound has a good effect on the ash and oil cleaning, which can create a uniform interface for pickling. The temperature of emulsifier is 40-50 ℃ and frequency of ultrasonic is 20-25 kHz. Cleaing with the mixed acid of nitric acid of 35% and hydrofluoric acid of 10% can achieve good cleaning effect and surface state requirements. The surface chemical structure changes and Nb_2O_5 dissolves into Nb. Reasonable control of nitric acid and hydrofluoric acid concentration can ensure the cleaning quality and prevent material from absorbing hydrogen. Good washing and drying processes are necessary to ensure the quality. Niobium has strong stability after cleaning. Cleaning fluid characteristics can be characterized by the free fluoride ion, niobium ion and acidity.

Key words: Niobium; cleaning; hydrogen adsorption; surface state

0 引 言

铌是铌三锡低温超导材料的重要组元。金属铌和与之结合的无氧铜是冶金结合,而且随着加

工过程的进行,尺寸向着微米级方向变化,因此对材料的性能、微观纯度、材料之间的结合性是个巨大的考验,在组装前必须达到去油、去灰、去除氧

收稿日期: 2013-03-26; **修回日期:** 2013-06-26; **基金项目:** * 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2007AA03Z205); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2008CB717903); 国家科技部 ITER 专项(2008GB101001); 国际科技合作项目(2007DFD50700)

作者简介: 周安林(1981—),男(汉),甘肃白银人,工程师,本科; **研究方向:** 超导材料表面技术

网络出版日期: 2013-07-05 10:29; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130705.1029.002.html>

引文格式: 周安林,李建峰,刘建伟. 超导材料用铌表面清洗工艺 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 83-87.

化、去除金属夹杂,没有明显肉眼可见的酸痕、水痕及异物,无吸附水和气,良好的宏观光洁度和均一性、控制微观杂质元素及达到稳定表面化学结构的高质量要求。清洗前表面油和灰严重,油和灰会在酸洗时漂浮在酸洗液表面,降低酸洗液品质,增大酸洗液粘度,影响酸洗液溶解性能,也会黏附在材料表面,从而严重影响酸洗液和物料表面质量,因此必须彻底清除。油污可以采用丙酮或汽油等有机溶剂浸泡并擦拭去除,但效率较低,均一性不能保证,尤其是加工过程中牢固附着在表面的无机灰物,会与油污产生一定物理结合难以彻底去除,也难以形成均一的酸洗腐蚀界面,从而影响酸洗质量。若表面不均一,存在酸痕、水痕、异物、吸附水等都可能影响后续组装时材料的结合性,会导致挤压结合不紧密,结合力不均匀,拉伸过程中结合处开裂等现象。不仅如此,还会造成电阻率、导热系数、延性等物理、力学性能不一致,不仅影响后续加工,而且影响最终产品性能。表面杂质元素的存在影响材料的结合性,而且在后续的热处理中会扩散到内部,造成晶格缺陷及排列不规则等。杂质元素与基体相容性差,影响拉伸和挤压性质等。

表面清洗质量已经成为影响和制约超导材料过程加工及最终性能的关键环节之一,因此进行铌表面清洗研究很有意义。

钛合金表面清洗工艺一般采用硝酸和氢氟酸混合酸液^[1-2],关于铌的表面处理鲜有报道,但铌和钛属同一主族,化学性质有密切的相似之处,可以在借鉴钛合金表面处理及清洗溶液的基础上进行细致深入地研究。

1 试验部分

表面清洗处理过程主要包含除油除灰、酸洗、水洗和脱水干燥等。

分别取铌样品进行去油处理,并采用不同酸洗和干燥工艺进行清洗。采用乳化剂溶液在超声波作用下清洗表面油污;酸洗工艺主要是对硝酸和氢氟酸的浓度进行了调整和组配(见表 1)。酸洗后必须快速进行自来水漂洗和冲洗,以避免表面残酸滞留在物料表面,对表面产生不均匀腐蚀和破坏作用;酸洗向水漂洗转移时间间隔应控制在 60 s 内,控制环境避免较大的酸气、湿度及空气流动性。试验表面漂洗和冲洗须保证自来水的大流量和均匀性,使水流连续稳定。水洗后采用

无水乙醇脱水并干燥,干燥工艺分别为吹干后采用 50~70 ℃烘干 4 h 和不烘干,在常温环境中敞开放置 24 h、密闭放置 24 h 和不放置立即进行分析,对不同工艺处理后清洗效果和表面进行分析。

为了避免操作中各种因素的干扰,试验条件和操作过程必须严格控制,保证一致性和规范性。

不同清洗工艺后通过目测表面可掌握表面状态变化及不同工艺过程对表面状态的影响。通过扫描电子显微镜可以检测清洗后表面主要元素含量的变化以及形貌。光电子能谱检测表面元素含量、分布规律及化合物存在状态,从而得出不同清洗工艺后的洁净程度和清洗效果。其中 XPS 峰位校准是以 C1s 峰(284.6 eV)作标定。靶材是铝靶,X 射线的能量为 1 486.6 eV。元素的比例是由峰的积分面积及元素的灵敏度因子共同决定。

表 1 不同酸洗工艺的浓度

Table 1 Acid concentration of different pickling process

No.	Nitric acid	Hydrofluoric
1	35%	
2	15%	10%
3	35%	10%
4	35%	20%

2 结果与讨论

2.1 去油的必要性及工艺优化

采用乳化剂溶液在超声波作用下清洗表面,结果表明去油去灰效果较好,主要是通过乳化分解增溶等物理和化学作用去除油和灰等杂物,清洗质量稳定可控,适用于批量稳定化生产;其中,乳化剂温度为 40~50 ℃,超声波频率为 20~25 kHz。

2.2 酸液浓度对清洗质量的影响

除油除灰后,通过酸洗进一步去除氧化物和微小金属杂质,实现一定的腐蚀深度,从而达到良好的表面光洁度和均一性。分别采用表 1 的 4 种工艺配方进行酸洗试验。

图 1 为不同酸液配比条件下铌试样表面扫描电镜形貌。图 1(a)明显未腐蚀或腐蚀不足,通过逐步增加硝酸浓度也得不到更好的表面状态,千分尺测定没有腐蚀深度,表明硝酸溶液未发挥清洗作

用,达不到清洗要求;图 1(b)腐蚀不足,千分尺测定腐蚀深度较小;图 1(c)腐蚀明显,表面光亮均一,有一定腐蚀深度,千分尺测定清洗时间 5 min、温度 20 ℃条件下腐蚀深度为 30~40 μm;表明硝酸和氢氟酸都必须保证一定浓度才能实现良好的腐

蚀,达到表面质量要求;图 1(d)出现了明显的过腐蚀现象,千分尺测定出清洗时间 5 min、温度 20 ℃条件下腐蚀深度为 120 μm,说明 20% 氢氟酸浓度过高,腐蚀速率过大,表面腐蚀均一性不可控。

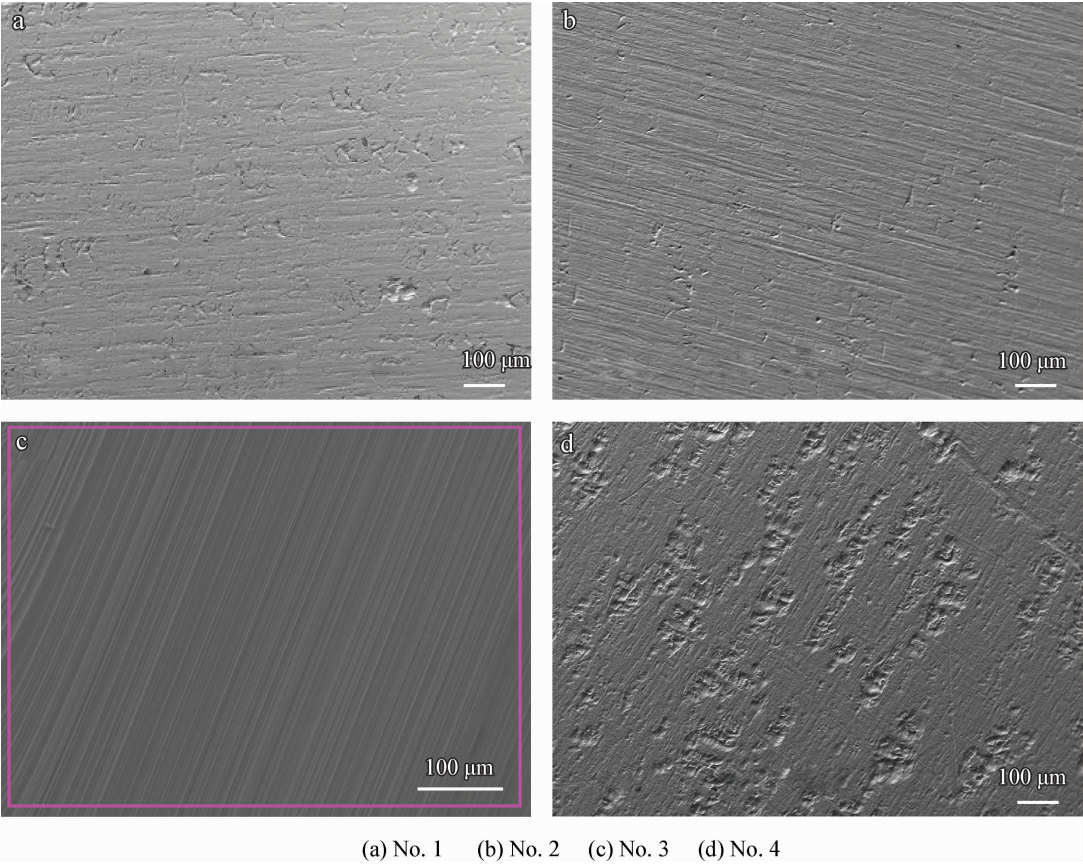


图 1 铌表面扫描电镜形貌

Fig. 1 SEM morphologies of niobium

表面清洗质量的标准是通过实现一定的腐蚀深度,除去表面氧化物和附着的杂物,严格控制杂质元素,尤其是间歇杂质元素 C、O、N 以及重金属元素^[3-4],裸露出铌金属本体,使元素分布更加均匀。

表 2 为清洗前铌表面和采用酸洗效果最优样品 3 清洗并干燥后表面 XPS 分析的化学元素组成和原子数分数。图 2 为清洗前和采用样品 3 清洗后表面 XPS 分析的元素组成图谱及主要元素 Nb、O 的图谱。由图表可知,清洗前铌元素主要以 Nb₂O₅ 状态存在,说明 Nb₂O₅ 是表面氧化物的存在状态,稳定性强,不可避免会存在于材料表面。随着硝酸和氢氟酸浓度的提高,优化浓度配比清洗后,Nb 元素的存在状态由 Nb₂O₅ 转变为

单质 Nb。强化腐蚀条件能够实现 Nb₂O₅ 的溶解,转变为以铌单质状态存在。清洗前和清洗后表面存在的主要元素均为 C、O、Nb,清洗前表面 C 元素含量很高,Nb 元素含量较低;清洗后表面 C 元素含量明显下降,Nb 元素含量升高。这可能是由于表面吸附的杂物得到了有效清洗,因而 C 和 Nb 元素含量对比发生了很大变化。清洗前 N 元素含量较高,清洗后未分析出 N 元素,说明 N 元素也得到了有效彻底的清洗。清洗后 O 元素含量反而增高,这可能是由于清洗前表面杂质含量太高,表面状态太复杂,掩盖了铌本体元素的真实浓度,表面清洗后元素浓度对比发生了较大变化;实际上通过清洗,Nb₂O₅ 化合物转变为 Nb 单质,氧的存在状态由一部分以化学结合状态存在

转变为以物理吸附状态存在,这也是清洗取得较好质量的一个标志,吸附氧可以通过后续的真空除气过程得到游离释放。清洗后 Na、Si 等元素含量也明显下降,但 Ca、Cr、F、Ba 等元素含量有所上升,这可能是由于清洗前表面杂质含量太高(C 含量很高)掩盖了铌本体元素的真实浓度,部分杂质元素种类和浓度未体现出来。表面清洗前后元素浓度对比发生了较大变化,也可能是清洗过程中水洗和脱水环节中自来水、乙醇等清洗介质引入,需要通过清洗介质的质量精度等级和参数优化去控制。因此,采用样品 3 的水溶液腐蚀过程稳定,能够达到较好的清洗质量。

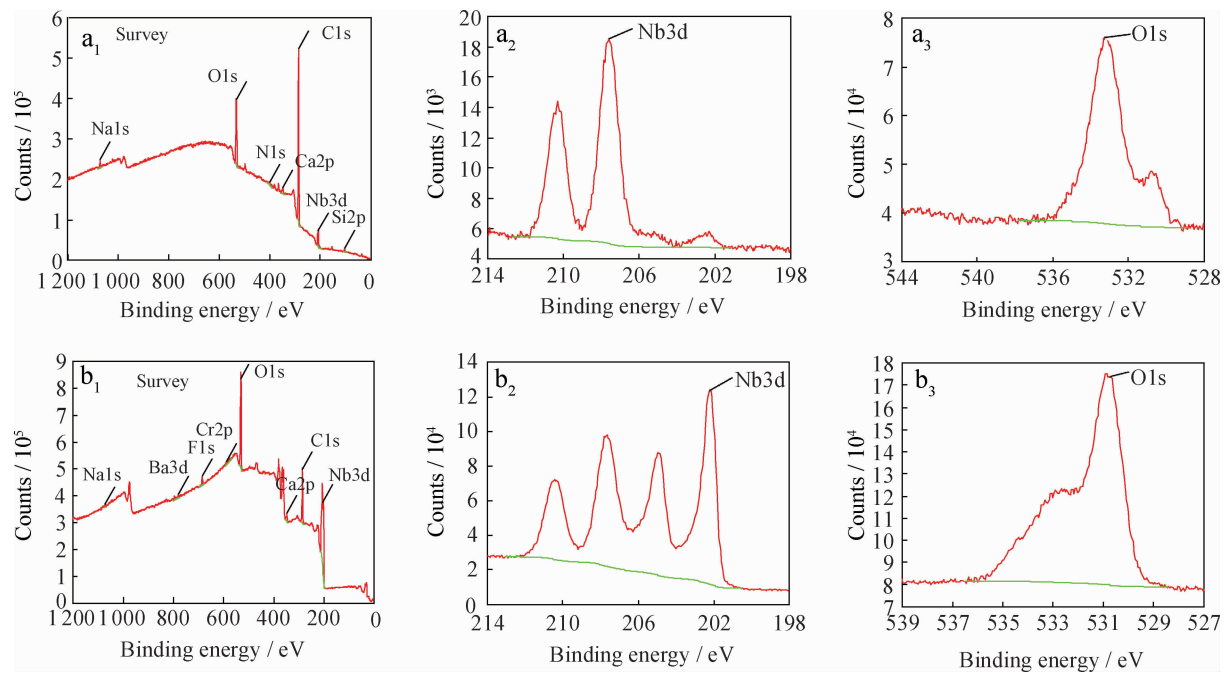
从一定温度单位时间内的腐蚀深度可以看出,随着氢氟酸浓度的增大,腐蚀速率逐步增大,

表明氢氟酸对于化学腐蚀发挥着重要作用。随着硝酸浓度的增大,腐蚀速率呈现先增大后减小的变化趋势,其中硝酸浓度达到 30%~40%时腐蚀速率最大。随着硝酸浓度的增大,腐蚀后表面均匀性和光亮性增强,表明硝酸对于均匀腐蚀、表面光亮发挥重要作用。这是因为氢氟酸是还原性酸,化学腐蚀过程中释放的氢原子很容易进入铌,导致材料因吸氢而脆化,影响加工性能^[5]。而硝酸是氧化性酸,其腐蚀过程中产生的氧原子会与氢结合从而抑制吸氢作用^[6],因此稳定硝酸浓度,控制氢氟酸浓度对于材料保护具有重要意义。这也进一步说明采用 35%硝酸浓度、10%氢氟酸浓度配比不仅对于提高铌的表面清洗质量,而且对于防止吸氢和材料保护都是合适的。

表 2 铌清洗前后表面 XPS 元素分析(原子数分数/%)

Table 2 Niobium surface XPS analysis before and after cleaning (a/%)

Elements	C	Nb	O	Na	Si	Ca	N	Cr	F	Ba
Before cleaning	77.58	1.47	13.69	0.92	2.63	0.95	2.75			
After cleaning	43.47	18.74	33.86	0.41		1.67		0.16	1.57	0.12



(a) Before cleaning (a₁) general map (a₂) Nb 3d (a₃) O 1s
(b) After cleaning (b₁) general map (b₂) Nb 3d (b₃) O 1s

图 2 清洗前后表面 XPS 分析的元素组成图谱及主要元素 Nb、O 的图谱

Fig. 2 XPS analysis of the elemental composition and main element of Nb and O of Niobium surface before and after cleaning

2.3 水洗及干燥的影响

水洗及干燥试验结果表明,酸洗工艺条件相同,干燥条件和放置环境条件不同,处理后表面形貌无明显差别,表面 XPS 分析的主要元素(C、O、Nb)和存在状态均无明显差别,说明不同干燥条件和放置条件对铌表面影响不大,表面稳定性强,表面抗氧化能力强^[7]。

2.4 清洗液的稳定性

清洗过程中,溶液中离子浓度会发生明显变化,随着铌与酸液的腐蚀,铌离子浓度会逐渐增大,游离氟离子浓度逐渐降低,酸度逐渐减小。铌离子会与游离氟离子发生复杂的络合作用而对腐蚀和清洗质量产生干扰,同时游离氟离子浓度降低又使腐蚀减缓;腐蚀过程为消耗酸过程,酸性的减弱更加强了铌与氟络合的力度,因此随着清洗的进行,对溶液进行检测和控制非常关键。影响清洗稳定的主要指标为游离氟离子、铌离子和酸度。游离氟离子可以通过离子选择性电极法进行分析,特定条件下游离氟离子浓度与电化学电位线性相关;通过对酸液进行 10 倍以上的稀释并适当化学处理后抗干扰性较好,测试准确性较高。酸度采用酸度计或酸碱滴定法进行测定。

3 结 论

(1) 采用乳化剂溶液(40~50 ℃)在超声波

频率为 20~25 kHz 时清洗铌表面对去油去灰有很好效果,可以获得均一的酸洗初始腐蚀界面。

(2) 采用硝酸和氢氟酸混合酸液清洗金属铌表面,35%分析纯硝酸和 10%分析纯氢氟酸的浓度配比是可行的。

(3) 为了确保清洗质量,合适的水洗和干燥条件是必要的;铌清洗后在环境放置稳定性强,不容易吸水、氧化和变质。

参考文献

[1] 杨娅婷,段少勇,姜恒,等. 氢氟酸法合成氢氧化铌的化学组成分析 [J]. 稀有金属, 2013, 37(1): 149-154.
[2] 郑锋,程挺宇,张巧云. 钛及钛合金的酸洗技术 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2009, 37(3): 26-28.
[3] 徐增华. 金属耐蚀材料——钛合金 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 28(1): 42-48.
[4] 余存烨. 耐蚀钛合金的发展 [J]. 钛工业进展, 2003, 1: 12-17.
[5] 徐海生,兰光友. 锆-铌合金的氢化 [J]. 核动力工程, 2008, 29(1): 1-3.
[6] 郭获子,杨英丽,赵彬,等. 钛在沸腾硝酸介质中腐蚀表面的分析 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 881-885.
[7] 袁学敏,崔春翔,赵中雷,等. Ti-15Mo-3Nb 合金表面活化研究 [J]. 河北工业大学学报, 2006, 35(2): 18-23.

作者地址: 西安市经济技术开发区明光路 12 号 710018
西部超导材料科技股份有限公司
Tel: (029) 8653 7833
E-mail: zal87296944@126.com

• 本刊理事单位介绍 •

上海僖舜莱机电设备制造有限公司

上海僖舜莱机电设备制造有限公司专业从事辊类堆焊修复和预保护工作,以及喷涂、纳米刷镀等表面处理工作,生产过程节能环保,广泛服务于钢铁冶金、水泥、电力等行业,产品修复后使用寿命比新品提高数倍。在钢铁行业,主要针对对冷热支承轧辊、工作辊、矫直辊、连铸辊、开坯辊、型钢辊等数十种轧辊进行修复。在水泥行业,开展对辊压机挤压辊的修复,修复后使用寿命达 8 000 小时以上,同时对立磨辊/盘瓦、耐磨板均可实现在线、离线堆焊修复。在电力行业,主要对煤磨辊/盘瓦进行修复。针对实际工作条件,可采用不同的耐磨药芯焊丝及硬面堆焊修复工艺。公司不仅对耐磨、耐腐蚀、耐高温、耐冲击等方面产品堆焊修复,其喷涂还广泛应用于防腐领域。公司同全军装备维修表面工程研究中心开展技术合作,成立“材料表面工程示范应用基地”。