

TC4 钛合金化学铣切槽液调整与再生

周礼君¹, 赵晴¹, 杜楠¹, 吴建云¹, 张卿和¹, 胡彦卿²

(1.南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063;

2.成都飞机工业(集团)有限责任公司制造工程部, 成都 610092)

摘要:目的 研究钛合金腐蚀加工液中钛离子的去除方式, 为化学铣切溶液的循环再生提供理论依据。方法 向钛合金化学铣切溶液中加入沉淀剂去除过量钛离子, 借助紫外分光光度计表征溶液中钛离子的去除效果, 通过扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪研究沉淀物的成分及其组织结构, 通过调整滤液成分检测循环溶液的化学铣切能力。结果 当钛合金化学铣切溶液中钛离子质量浓度达 70~90 g/L 时, 金属离子导致溶液黏稠, 溶液腐蚀加工性能变差, 化学铣切溶液很难继续溶解钛合金。通过向该溶液中加入盐类物质, 发现当加入氟化钾时, 溶液中的钛离子去除率最高, 可达 90%以上。检测发现, 经水洗干燥后的钛离子沉淀物为纯净的氟钛酸钾晶体。通过补加酸液和添加剂, 溶液可重新恢复化铣性能, 化学铣切速度和试样表面粗糙度均满足工业要求。结论 钛合金化学铣切溶液通过沉淀钛离子再调整可循环使用, 提高了化学铣切溶液的使用寿命, 减少了污染物排放。

关键词: 化学铣切; 铣切溶液; 钛离子; 沉淀; 氟钛酸钾; 循环; 再生

中图分类号: TG54 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0190-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.028

Adjustment and Regeneration of Chemical Milling Solution for TC4 Titanium Alloy

ZHOU Li-jun¹, ZHAO Qing¹, DU Nan¹, WU Jian-yun¹, ZHANG Qing-he¹, HU Yan-qing²

(1. Key Discipline Laboratory for National Defense in Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. Manufacturing and Engineering Department of Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd, Chengdu 610092, China)

ABSTRACT: The work aims to study removal method of titanium ion in the titanium alloy corrosion solution, and to provide theoretical approaches for the chemical milling solution circulation and regeneration. The excess titanium ion was removed by adding precipitant to the chemical milling solution of titanium alloy. The removal effect of titanium ion was characterized by ultraviolet spectrophotometer. The composition and microstructure of the precipitate were studied by scanning electron microscopy, electronic differential system and X-ray diffraction analysis. The chemical milling ability of the circulating solution was detected by adjusting the filtrate components. When the titanium ion reached 70~90 g/L in the chemical milling solution, metal

收稿日期: 2017-09-07; 修订日期: 2018-01-02

Received: 2017-09-07; Revised: 2018-01-02

基金项目: 南昌航空大学研究生创新基金(YC2016029)

Fund: Supported by the Innovation Fund of Nanchang Hangkong University Graduate Student(YC2016029)

作者简介: 周礼君(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为化学铣切、激光清洗。

Biography: ZHOU Li-jun (1991—), Male, Master graduate student, Research focus: chemical milling and laser cleaning.

通讯作者: 赵晴(1957—), 女, 教授, 主要研究方向为有色金属转化膜的制备及形成机理、有色金属腐蚀加工及材料的大气环境腐蚀。

Corresponding author: ZHAO Qing (1957—), Female, Professor, Research focus: preparation and formation mechanism of non-ferrous metal conversion film, non-ferrous metal corrosion processing and atmospheric corrosion of materials.

ions led to solution viscosity and deterioration of solution corrosion processing performance. The chemical milling solution was difficult to continue to dissolve titanium alloy. When salt was added to the solution, the removal rate of titanium ions in the solution was the highest and up to 90% when potassium fluoride was added. The washed and dried titanium ion precipitate was detected to be pure potassium fluorine crystal. The chemical milling performance could be restored by adding acid and additives and the chemical milling speed and the surface roughness of the sample met the industrial requirements. The titanium alloy chemical milling solution can be recycled by readjusting the precipitant titanium ion, thereby improving the service life of the chemical milling solution and reducing the pollutant emission.

KEY WORDS: chemical milling; milling solution; titanium ion; precipitation; potassium fluotitanate; circulation; regeneration

钛及钛合金因比强度高、耐腐蚀、耐高温等优点，广泛应用于航空航天、医学医药、石油化工等领域^[1-3]。钛合金的机械切削性能较差，通常采用化学铣切方式对较薄、异型的钛合金工件进行加工减负及刻型^[4-6]。化学铣切能够更好地对钛合金进行精密加工。然而，当钛合金化学铣切液使用到一定程度后，溶液中钛离子大量积累导致溶液黏稠度增大，溶液的腐蚀加工性能变差。当溶液中的钛离子质量浓度达到 70~90 g/L 时，钛合金试样的化铣速度下降，表面质量降低，溶液达到溶解极限的报废状态^[7]。目前，钛合金化铣液的处理一般由废液处理公司统一收集处理，代价大且处理不及时^[8-9]。因此，有必要对钛合金化学铣切废液进行科学、环保地处理。

本文向报废的化铣液中加入氟化物使溶液中钛离子形成沉淀，过滤后向滤液中添加相关成分并调整滤液的 pH 值。化学铣切废液恢复活性后重新循环利用，钛合金化铣后表面状态满足加工性能要求。沉淀物为较纯净 K₂TiF₆ 晶体，工业上能够用来生产钛酸及钛金属。滤液、滤渣都能得到很好的利用，达到循环、绿色的目标。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为退火状态的 TC4 (Ti-6Al-4V, α+β 型) 钛合金，化学成分如表 1。试样经线切割加工成 20 mm×20 mm×1.5 mm 规格。

表 1 TC4 合金的主要化学成分

Tab.1 The main chemical composition of TC4 titanium alloy

| wt. % | | | | | | | | |
|-------|-----|-----|------|------|-------|-------|------|--------|
| Ti | Al | V | Fe | C | N | H | O | Others |
| Bal. | 6.4 | 4.1 | 0.04 | 0.01 | <0.01 | 0.002 | 0.16 | <0.1 |

1.2 工艺流程

TC4 钛合金试样处理流程为：打孔→机械打磨→除油→酸洗→碱洗→热水洗→冷水洗→吹干→涂胶→干燥→

刻型→活化→腐蚀加工→水洗→吹干→去胶检测观察。

具体工艺如下：

- 1) 除油。NaOH 50 g/L, Na₂CO₃ 30 g/L, NaSiO₃ 40 g/L, 温度为 60~80 ℃, 除油时间为 20~30 min。
- 2) 酸洗。HF 60 mL/L, HNO₃ 40 mL/L, HCl 60 mL/L, 温度为 20~30 ℃, 除油时间为 2 min。
- 3) 涂胶。采用北方涂料工业研究设计院提供的 SX-150 化学铣切保护涂料。
- 4) 腐蚀加工。溶液为氢氟酸、硝酸+25 倍添加剂浓缩液，添加剂浓缩液主要由表面活性剂、起泡剂、乳化剂等成分浓缩而成。温度为 29~31 ℃，机械搅拌速度为 180 r/min。

1.3 试验方法

测量不同钛离子浓度时钛合金试样的化铣速度、表面粗糙度、氢离子、硝酸根离子等指标。当钛离子过多时，溶液达到黏稠态后，利用沉淀剂去除溶液中的钛离子，借助 SEM、EDS、XRD 检测手段分析沉淀物的成分及元素组成。调整滤液中添加剂及酸液的量，研究溶液的再次化铣能力。当溶液中钛合金溶解达到极限后，再次沉淀调整溶液进行化铣，借此探寻钛合金化铣液的再生能力。

采用 QUANTA200 型扫描电子显微镜、INCA 6650 型能谱仪对沉淀物进行表面形貌及元素成分分析。采用 D8ADVANCE X 射线衍射仪对沉淀物的物相进行检索分析，衍射角范围为 10°~70°。采用 T6 型紫外分光光度计检测腐蚀加工液中的离子吸光度，按照钛离子、硝酸根离子吸光度标准工作曲线计算出钛离子、硝酸根离子浓度。

采用 35DL 型超声波测厚仪对试样厚度进行测量，通过测量化铣前后厚度差计算腐蚀加工速度。采用 JB-6C 粗糙度轮廓仪测量钛合金表面粗糙度，选择半径为 2 μm 的触针进行线扫描，取样长度为 0.8 cm，测量长度为 10 mm，采样速度为 0.5 mm/s。测量时，随机选取 3~5 个位置进行测量，测量后求出平均值。

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂选择

钛合金化学铣切液中含有大量的氟离子、氢离子及钛离子,选择沉淀剂时尽量满足不引入、不污染的理念。钛合金在氢氟酸与硝酸体系中溶解时,钛原子失电子以 Ti^{4+} 形式进入溶液。随着反应的进行,钛离子大量累积并聚集在试样表面,影响溶液在钛合金试样表面的流动性,溶液逐渐变得黏稠^[10-11]。通过向化铣废液中分别加入足量的 KCl 、 NaCl 、 NaF 、 KF ,发现溶液底部均出现白色不溶性沉淀物。利用紫外分光光度计检测钛离子浓度,发现溶液中钛离子浓度均有下降,沉淀率见表2。氯化盐的沉淀效果比氟化盐沉淀效果差,可能在沉淀过程中引入的氯离子抑制了沉淀的进行。溶液本身含有氟离子,加入氟化盐时很大程度促进沉淀向正方向进行。当溶液中加入氟化盐时,溶液中生成的氟钛酸钾比氟钛酸钠更难溶解,氟钛酸钾更多地被析出。加入氟化钾时,溶液中钛离子的去除效果最好。

表2 不同盐溶液中 Ti^{4+} 的沉淀率
Tab.2 The precipitation coefficient of Ti^{4+} in different salt solution

| The types of salt | The original solution Absorbance | The new solution Absorbance | Precipitation coefficient/% |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| KCl | 1.823 | 1.369 | 24.91 |
| NaCl | 1.823 | 0.877 | 51.95 |
| NaF | 1.823 | 0.403 | 77.92 |
| KF | 1.823 | 0.162 | 91.12 |

当向含钛离子 50 g/L 的钛合金化铣溶液中加入一定量的氟化钾,并将溶液置于一定温度范围内保温一段时间,发现 Ti^{4+} 的沉淀和温度呈一定的关系。当温度过低时,溶液结冰,不利于固液分离,每升化铣废液沉淀后所得滤液体积少于 500 mL,沉淀物中含有大量酸,难以继续循环。当化铣液在较低温度处理时,滤液中 Ti^{4+} 的吸光度很小,沉淀率能够达到 90% 以上,每升化铣废液沉淀后所得滤液体积能够达到 700 mL,沉淀物中的酸浓度较低。随着温度逐渐升高, Ti^{4+} 的吸光度有所上升,沉淀率随之下降。溶液中 Ti^{4+} 和 K^+ 、 F^- 结合产生沉淀为放热反应,当溶液置于较低温度下保温时,有利于沉淀向 K_2TiF_6 生成方向进行。 K_2TiF_6 为白色粉末状结晶,沉淀后微溶于冷水和无机酸,含氟离子溶液在较低温度下保温可以抑制 K_2TiF_6 的溶解反应,从而增强钛离子的去除效果。

2.2 沉淀物分析

钛合金化铣液在温度低于 20 °C 时静置,溶液中

添加剂会有不同程度的析出。当向溶液中加入氟化钾时,沉淀物会夹杂添加剂成分。沉淀后,对所得白色沉淀物进行水洗、干燥处理,再进行 XRD 检测,结果如图1。可以发现,该白色沉淀物各衍射峰基本与 K_2TiF_6 的标准卡片峰吻合,即向化铣液中加入氟化钾能生成 K_2TiF_6 沉淀。

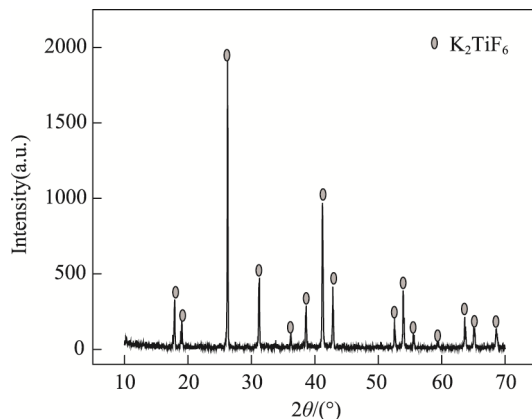


图1 水洗后沉淀物的 XRD
Fig.1 The XRD of sediment after washing

对过滤后未经水洗的沉淀物进行 EDS 检测,如图2,发现沉淀物表面有一层白色浑浊物质,沉淀物含碳、氧元素,可能是添加剂在低温状态下析出。沉淀物中 Al 的原子数分数为 0.02%,可能是由于沉淀物上沾附含铝元素的溶液,未干燥完全。同时,沉淀物中 K : Ti : F 原子数分数之比近似为 2 : 1 : 6,结

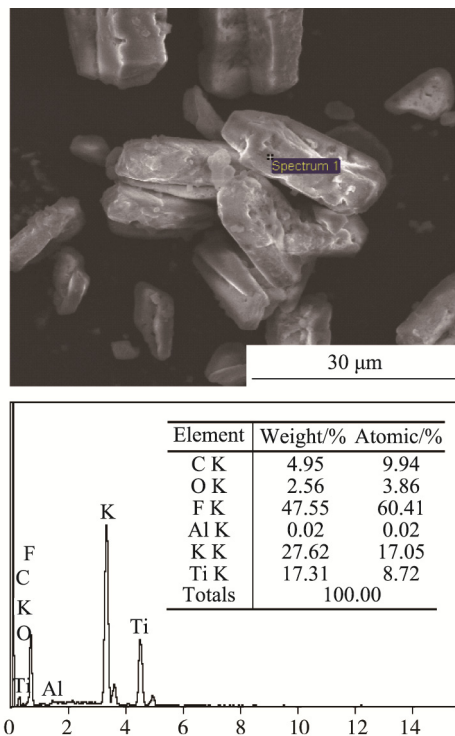


图2 水洗前沉淀物的 EDS 分析结果
Fig.2 The EDS results of sediment before washing

合 XRD 技术推测该白色晶体为 K_2TiF_6 。再次对沉淀后水洗干燥的白色晶体进行 EDS 检测,如图 3,发现水洗后杂质元素及晶体表面附着物消失,沉淀物中 $K:Ti:F$ 原子数分数之比仍近似为 $2:1:6$ 。综合 EDS、XRD 技术检测结果,向钛合金化铣废液中加入钾盐能够去除化铣液中过量的钛离子,可以生成较纯净的 K_2TiF_6 白色沉淀物^[12-13]。

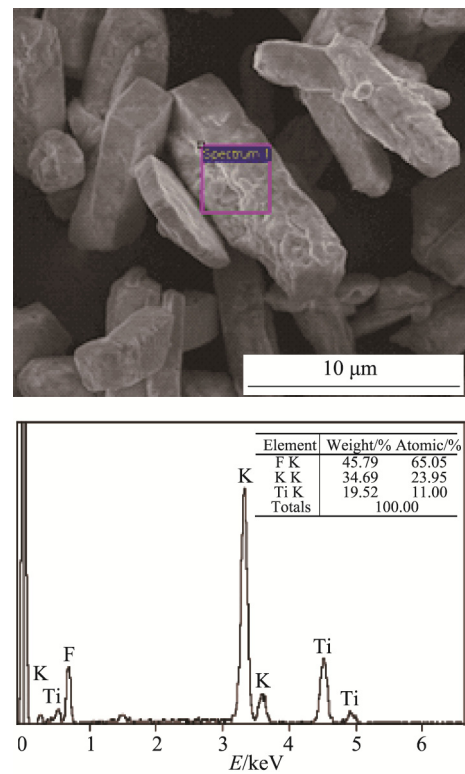


图 3 水洗后沉淀物的 EDS 分析结果
Fig.3 The EDS results of sediment after washing

2.3 滤液调整

低温沉淀处理后,溶液中各物质浓度发生变化。为保证滤液能够再次恢复化铣能力,需要对滤液进行调整。低温状态下添加剂已随钛离子沉淀,所以添加剂按配方 100%补加。按照浓度不变原则,通过比对滤液与新鲜溶液的离子含量确定补加酸液的体积。已知新配溶液的氢离子浓度 $C(H^+)$ 、硝酸根离子浓度 $C(NO_3^-)$ 、氢氟酸浓度 $C(HF)$ 、硝酸浓度 $C(HNO_3)$,以及滤液的氢离子浓度 $C(H^+)_1$ 、硝酸根离子浓度 $C(NO_3^-)_1$ 、体积 V_1 。新配溶液的体积 $V=1\text{ L}$, X 、 Y 、 Z 分别为补加硝酸、氢氟酸、水的体积,滤液的调整方法为:

$$\begin{aligned} X \cdot C(HNO_3) &= C(NO_3^-) - V_1 \cdot C(NO_3^-) \\ Y \cdot C(HF) &= C(H^+) - [C(NO_3^-)_1 \cdot V_1 + C(NO_3^-) - V_1 \cdot C(NO_3^-)] \\ Z &= V - V_1 - X - Y \end{aligned}$$

滤液每次调整既补充了溶液中消耗的腐蚀剂和添加剂的量,同时也稀释了溶液中钛离子的浓度,延长了化铣溶液的腐蚀加工寿命。当滤液中钛离子去除率达到 90%后,补加稀释后溶液中的钛离子含量少于 5 g/L。

2.4 化铣溶液调整与循环

2.4.1 化铣溶液调整

随腐蚀加工的进行,化铣溶液中酸和添加剂不断被消耗,腐蚀速度降低,粗糙度上升,故钛离子质量浓度每增加 10 g/L 时需要化铣溶液进行调整,调整后溶液腐蚀速度和粗糙度都得到一定改善。调整前后测定化铣速度和主要离子浓度,并建立不同钛离子含量与化铣试样的表面粗糙度、化铣速度、氢离子浓度变化,如表 3,其中钛离子和硝酸根离子浓度根据吸光度标准工作曲线计算。溶液中钛离子质量浓度从 0 g/L 逐渐增加到 72.48 g/L 时,溶液的化铣速度整体呈

表 3 新配化铣溶液调整
Tab.3 Adjustment of the new milling solution

| 状态 | 钛离子含量/(g·L ⁻¹) | 硝酸根离子/(mol·L ⁻¹) | 氢离子/(mol·L ⁻¹) | 化铣速度/(μm·min ⁻¹) | 粗糙度/μm |
|----------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------|
| 初始阶段 | 0 | 7.44 | 9.08 | 20.12 | 0.299 |
| 第 1 次调整前 | 9.99 | 6.52 | 6.92 | 9.93 | 0.243 |
| 第 1 次调整后 | 11.26 | 7.41 | 7.48 | 16.61 | 0.307 |
| 第 2 次调整前 | 20.18 | 6.35 | 5.42 | 9.58 | 0.304 |
| 第 2 次调整后 | 21.44 | 7.02 | 6.25 | 14.02 | 0.296 |
| 第 3 次调整前 | 29.20 | 5.85 | 5.42 | 9.58 | 0.312 |
| 第 3 次调整后 | 30.45 | 6.93 | 5.67 | 13.95 | 0.427 |
| 第 4 次调整前 | 43.62 | 5.46 | 5.25 | 9.97 | 0.325 |
| 第 4 次调整后 | 44.87 | 6.55 | 5.49 | 13.25 | 0.293 |
| 第 5 次调整前 | 57.54 | 5.19 | 4.91 | 8.98 | 0.269 |
| 第 5 次调整后 | 58.70 | 6.21 | 5.47 | 11.34 | 0.367 |
| 第 6 次调整前 | 63.12 | 5.61 | 4.75 | 8.41 | 0.315 |
| 第 6 次调整后 | 64.30 | 7.12 | 7.35 | 11.03 | 0.309 |
| 最终阶段 | 72.48 | 5.55 | 7.89 | 6.33 | 0.408 |

下降趋势,粗糙度呈小幅上升趋势。随着化铣过程的进行,氢离子浓度降低,每次调整后氢离子浓度上升。新配化铣溶液经过 6 次调整,每次调整之后的化铣速度都随之上升,说明溶液的调整有利于延长化铣液的溶解极限。随着调整次数的增多,溶液中钛离子含量增大,化铣速度减小。试样的粗糙度虽然变化不大,但曲线整体呈上升趋势,说明随着钛离子含量的增多,溶液变得黏稠,不利于溶液流动,溶液腐蚀加工性能下降^[14-16]。

新鲜化铣液中,酸浓度高,金属腐蚀溶解快,随溶解的进行,钛离子在搅拌作用下向容器边缘部位扩散,金属离子在钛合金表面至容器边缘呈一定浓度梯度差。容器边缘部位金属离子浓度逐渐增大,溶液黏稠度增大,当搅拌作用已无法将金属离子完全从试样表面带离至溶液中时,金属离子在试样表面累积。溶液中已存在的离子对继续溶解的金属离子产生阻力作用,新溶解的金属离子无法继续快速传递到溶液之中。同时,新溶解的金属离子无法有效流动导致试样表面温度升高,加工温度无法控制在一定范围内,试样表面加工质量逐渐变差^[17-18]。第 6 次调整后,溶液中钛离子含量达 72.48 g/L,化铣速度降为 6.33 $\mu\text{m}/\text{min}$,粗

糙度达 0.408 μm 。溶液中氢离子浓度增大到 7.89 mol/L 时,腐蚀速度仍很低,溶液已经不适合腐蚀加工,对溶液的补加调整已无法满足加工要求,此时溶液进入报废状态,所以对溶液进行沉淀处理。

2.4.2 溶液再生及循环

化铣报废液进行沉淀处理后对滤液进行调整,根据主要离子浓度补加槽液: 150 mL/L 氢氟酸, 133 mL/L 硝酸, 20 mL/L 添加剂浓缩液, 42 mL/L 去离子水。补加后溶液体积为 1 L,化铣速度为 14.34 $\mu\text{m}/\text{min}$,表面粗糙度为 0.343 μm ,报废溶液经过沉淀、调整后,腐蚀加工性能满足要求。溶液中钛离子浓度由报废状态的 72.48 g/L 变为 4.55 g/L 后,如表 4 循环溶液共进行 11 次调整。随钛离子浓度的增加,化铣速度从 14.34 $\mu\text{m}/\text{min}$ 下降到 7.52 $\mu\text{m}/\text{min}$,表面粗糙度在 0.276~0.522 μm 之间。化铣速度整体呈下降趋势,每次调整后腐蚀速度上升。在钛离子质量浓度达 80.11 g/L 之前,表面粗糙度浮动不大;达到 80.11 g/L 之后,粗糙度浮动较大,整体呈上升趋势。随化铣过程的进行, H^+ 浓度降低,第 5 次调整提高了腐蚀剂的补加量, H^+ 浓度上升。循环溶液中硝酸根离子浓度总体呈下降趋势,每次调整后浓度上升。

表 4 循环化铣溶液调整
Tab.4 Adjustment of the cyclical milling solution

| 状态 | 钛离子含量/(g·L ⁻¹) | 硝酸根离子/(mol·L ⁻¹) | 氢离子/(mol·L ⁻¹) | 化铣速度/($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) | 粗糙度/ μm |
|-----------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|--|--------------------|
| 初始阶段 | 4.55 | 7.44 | 9.98 | 14.34 | 0.343 |
| 第 1 次调整前 | 19.03 | 6.77 | 7.24 | 14.54 | 0.284 |
| 第 1 次调整后 | 20.28 | 7.83 | 7.48 | 15.12 | 0.321 |
| 第 2 次调整前 | 26.86 | 5.38 | 5.42 | 11.74 | 0.276 |
| 第 2 次调整后 | 27.12 | 6.88 | 6.25 | 14.04 | 0.395 |
| 第 3 次调整前 | 39.51 | 5.34 | 5.43 | 13.71 | 0.336 |
| 第 3 次调整后 | 39.74 | 6.36 | 5.67 | 15.54 | 0.417 |
| 第 4 次调整前 | 46.05 | 5.27 | 7.23 | 11.33 | 0.352 |
| 第 4 次调整后 | 46.30 | 6.31 | 7.32 | 14.61 | 0.323 |
| 第 5 次调整前 | 51.74 | 5.15 | 7.30 | 10.42 | 0.331 |
| 第 5 次调整后 | 51.98 | 6.22 | 7.44 | 15.01 | 0.426 |
| 第 6 次调整前 | 63.30 | 5.23 | 8.21 | 9.734 | 0.371 |
| 第 6 次调整后 | 63.55 | 6.29 | 8.51 | 13.52 | 0.279 |
| 第 7 次调整前 | 67.18 | 5.02 | 8.08 | 10.63 | 0.448 |
| 第 7 次调整后 | 67.42 | 6.06 | 8.32 | 15.61 | 0.353 |
| 第 8 次调整前 | 80.11 | 5.12 | 8.16 | 10.21 | 0.436 |
| 第 8 次调整后 | 80.36 | 6.18 | 8.18 | 12.23 | 0.421 |
| 第 9 次调整前 | 88.73 | 5.59 | 8.68 | 9.95 | 0.293 |
| 第 9 次调整后 | 88.99 | 6.63 | 8.71 | 11.43 | 0.418 |
| 第 10 次调整前 | 90.95 | 5.08 | 7.93 | 12.74 | 0.318 |
| 第 10 次调整后 | 91.16 | 6.12 | 8.13 | 10.44 | 0.333 |
| 第 11 次调整前 | 92.20 | 4.98 | 9.85 | 7.81 | 0.522 |
| 第 11 次调整后 | 92.29 | 5.99 | 10.06 | 8.54 | 0.473 |
| 最终阶段 | 92.36 | 4.79 | 9.84 | 7.52 | 0.514 |

溶液的酸度和添加剂经过 11 次调整后, 化铣速度下降到 $7.52 \mu\text{m}/\text{min}$, 表面粗糙度为 $0.514 \mu\text{m}$, 腐蚀速度低于 $10 \mu\text{m}/\text{min}$, 达不到腐蚀加工要求, 且再次调整, 速度提升不大, 所以再次进行沉淀处理。沉淀后的滤液再次调整, 溶液再次进入下一次循环。溶液的腐蚀加工性能又得到恢复, 化铣速度提高到 $15 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上。多次溶液循环沉淀研究发现, 钛离子的沉淀效率可达 90% 以上, 溶液中钛离子基本被去除。溶液中其他杂质离子含量极少, 每次调整后溶液都被稀释, 对溶液的性能影响较小。所以溶液调整后腐蚀加工性能基本得到恢复, 有利于化铣溶液循环再生。

3 结论

1) 随着 TC4 钛合金化学铣切的进行, 溶液中 Ti^{4+} 浓度增大, 溶液变得很黏稠, 化学铣切速度变慢, 试样表面粗糙度变大, 通过补加酸液及添加剂无法继续腐蚀加工。

2) 向钛合金化铣溶液中加入氟化钾并在较低温度下保存一段时间后过滤, 溶液中钛离子能够有效去除, 去除率能达 90% 以上。

3) 通过去除化铣液中的钛离子并调整化铣滤液中酸和添加剂的量, 在一定周期内化铣溶液可以恢复化铣性能并能循环使用, 调整后溶液的腐蚀加工性能与新鲜化铣溶液的腐蚀加工性能无明显差别。

参考文献:

- [1] 李获. 钛合金化学铣切液的研究[J]. 稀有金属, 1991, 15(1): 22-25.
LI Di. Study on Chemical Milling of Titanium Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1991, 15(1): 22-25.
- [2] 林翠, 胡舸, 梁静, 等. TC1 和 TC4 钛合金腐蚀加工溶解行为研究[J]. 航空材料学报, 2010, 30(6): 43-50.
LIN Cui, HU Ge, LIANG Jing, et al. Study on Dissolution Behavior of TC1 and TC4 Titanium Alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(6): 43-50.
- [3] 叶勇, 王金彦. 钛合金的应用现状及加工技术发展概况[J]. 材料导报, 2012, 26(2): 360-363.
YE Yong, WANG Jin-yan. Application of Titanium Alloy and Development of Processing Technology[J]. Materials Review, 2012, 26(2): 360-363.
- [4] 赵永岗, 张春刚, 王辉, 等. 化学铣切在钛合金加工中的研究及应用[J]. 表面技术, 2009(6): 83-86.
ZHAO Yong-gang, ZHANG Chun-gang, WANG Hui, et al. Study and Application of Chemical Milling in Titanium Alloy Processing[J]. Surface Technology, 2009(6): 83-86.
- [5] 李明利. 超薄钛箔化学铣切工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1993(4): 62-65.
LI Ming-li. Study on Chemical Milling Process of Ultra-thin Titanium Foil[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1993(4): 62-65.
- [6] SPEAR A D, INGRAFFEA A R. Effect of Chemical Milling on Low-cycle Fatigue Behavior of an Al-Mg-Si Alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 68(1): 144-153.
- [7] 李进. Ti_2AlNb 基合金腐蚀加工工艺及其废液循环研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2015.
LI Jin. The Study on Technology and Waste Solution Circulation of Ti_2AlNb Alloy Corrosion Processing[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015.
- [8] 刘会军, 乔永莲, 董宇, 等. 芬顿氧化法处理铝合金化铣清洗液的研究[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 220-223.
LIU Hui-jun, QIAO Yong-lian, DONG Yu. Treatment of Cleaning Solution of Chemical Milling for Aluminum Alloy by Fenton Oxidation Process[J]. Surface Technology, 2017, 46(2): 220-223.
- [9] 陈德武. 含氟废水处理最新研究进展[J]. 环保概论, 2012(29): 426-427.
CHEN De-wu. Recent Progress in the Treatment of Waste Water Containing Fluorine[J]. Introduction to Environmental Protection, 2012(29): 426-427.
- [10] HINDUJA S, PATTAVANITCH J. Experimental and Numerical Investigations in Electro-chemical Milling[J]. Cirp Journal of Manufacturing Science and Technology, 2016, 12: 79-89.
- [11] DESHMUKH V, KADAM R, JOSHI S S. Removal of Alpha Case on Titanium Alloy Surfaces Using Chemical Milling[J]. Machining Science and Technology, 2017, 21(2): 257-278.
- [12] 石超, 孙杰. 钛合金化铣废液中氟钛酸根的提取与应用[J]. 材料保护, 2013, 46(2): 88-90.
SHI Chao, SUN Jie. Extraction and Application of Fluorotitanate from Titanium Alloy Milling Waste[J]. Journal of Materials Protection, 2013, 46(2): 88-90.
- [13] SEFER B, DOBRYDEN I, ALMQVIST N, et al. Chemical Milling of Cast Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Alloys in Hydrofluoric-nitric Acid Solutions[J]. Corrosion, 2017, 73(4): 394-407.
- [14] SAY W C, TSA Y Y. Surface Characterization of Cast Ti-6Al-4V Alloy in Hydrofluoric-nitric Pickling Solutions[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 176(3): 337-343.
- [15] 林翠, 杜楠, 胡舸, 等. 氢氟酸-硝酸体系中 Ti-6Al-4V 的腐蚀加工溶解特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2016(10): 2628-2634.
LIN Cui, DU Nan, HU Ge, et al. Corrosion Processing Dissolution Characteristics of Ti-6Al-4V in Hydrofluoric-nitric Acid System[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2016(10): 2628-2634.
- [16] 尹茂生. 钛离子含量对钛合金化学铣切的影响[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(3): 34-35.
YIN Mao-sheng. Effects of Titanium Ion Content on Chemical Milling of Titanium Alloy[J]. Coating and Plating, 2006, 4(3): 34-35.
- [17] 林翠, 赵晴, 文庆杰. TC1 钛合金的腐蚀加工及其对基体性能影响[J]. 材料工程, 2015, 43(7): 48-55.
LIN Cui, ZHAO Qing, WEN Qing-jie. Corrosion Processing for TC1 Titanium Alloy and Its Effect on Matrix Properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(7): 48-55.
- [18] SEFER B, GADDAM R, ROA J J, et al. Chemical Milling Effect on the Low Cycle Fatigue Properties of Cast Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Alloy[J]. International Journal of Fatigue, 2016, 92: 193-202.