

高能束流技术及其在腐蚀与防护中的应用

邬建辉 张传福

(中南大学冶金科学与工程系 长沙 410083)

摘要 激光束、电子束、离子束三种高能束流技术对材料表面改性是通过改变材料表面的成分或结构实现的。文章系统地介绍了激光束、电子束、离子束三种高能束流表面改性技术的原理、方法及其在腐蚀与防护中的应用,并指出了这三种技术今后需解决的问题。

关键词 激光束 电子束 离子束 表面改性 腐蚀与防护

中图分类号 TG174 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0105-04

HIGH- ENERGY BEAMS TECHNOLOGY AND ITS APPLICATION IN CORROSION AND PREVENTION

WU Jianhui, ZHANG Chuanfu

(Department of Metallurgy Science and Engineering,
Central South University, Changsha, 410083)

ABSTRACT Surface modification of materials by means of high - energy laser beam, electron beam and ion beam technology are realized through changing composition and structure of the material surface. The principles and methods of these technology were introduced systematically in this paper. The application in corrosion and prevention was reviewed comprehensively, finally the potential problems are also pointed out.

KEY WORDS laser beam, electron beam, ion beam, surface modification, corrosion and prevention

采用激光束、离子束、电子束这三种高能束流对材料表面改性处理或表面合金化的技术是近 20 年来迅速发展起来的材料表面处理新技术,是材料科学最新领域之一。

高能束流技术对材料表面的改性处理是通过改变材料表面的成分或组织结构实现的,成分的改变包括表面合金化和熔覆;组织结构的改变包括组织和相的改变,特别是离子注入技术具有基体结合牢固,注入层薄,不受固溶度限制等优点,既能节省贵重金属,又能达到耐蚀的目的,因此受到腐蚀与防护技术界的普遍关注,并已逐步用于改善钢铁、有色金属等材料表面的耐腐蚀和抗氧化性能。

1 激光束技术

1.1 激光表面合金化技术

该技术是把合金元素、陶瓷等粉末以一定方式

添加到基本金属表面上,通过激光加热使其与基本表面共熔而混合,形成表面特征合金。激光表面合金化的主要目的是:(1)利用快速加热和快速冷却制造特殊的亚稳合金,赋予机体表面以特殊的性能。(2)制成理想的表面合金^[1]。

在某些情况下,钢中加入 Cr、Ni、Mo 等贵重元素是为了提高表面对环境损伤的防护性能,此时采用表面合金化可大大降低成本。如用输出功率 500 W ~ 2000 W 连续可调 CO₂ 激光器对 20[#] 钢表面进行 Cr 与 C 的合金化,可得到有较好耐酸腐蚀性能的马氏体型不锈钢表面^[2]。45[#] 钢经表面激光 Cr、Mo 合金化,表面固溶大量 Cr 元素,同时 Mo 能促进 Cr 的均匀分布,使钢的高温抗氧化性能显著提高。45[#] 钢经调质后喷涂或涂刷 200 目纯铬粉(厚 100 μm ~ 150 μm),再用 2 kW 激光束,直径为 1.5 mm 的光斑,以 1.5 mm/s 的速度进行扫描,可获得表面 Cr 含量大于 20%、不平度小于 80 μm 的合金层,使抗酸性大为提高^[3]。用 JL - 6 型横向 CO₂ 激光器对 60 钢进行表面 Cr、C 合金化处理后,钢的耐酸、

收到初稿:2001-02-27;收到修改稿:2001-05-23

作者简介:邬建辉,男,1966 年生,在读博士生,工程师

Tel: 0731 - 8832400 E-mail: wjh127 @263.net

耐碱效果更佳^[4]。

镀 Cr 炮钢失效的主要形式是烧蚀,严重时镀 Cr 层成片剥落。用激光熔化处理,控制工艺参数,可使镀 Cr 层与基体界面处发生熔化,形成 Fe - Cr 合金中间层,而 Cr 层表面仅是微熔(大部分镀 Cr 层并未熔化),从而改善了镀 Cr 层的抗高温剥落、高温裂纹扩展和抗酸化能力^[5]。

CrMoCu 合金铸铁由共晶碳化物和奥氏体组成,经激光相变微熔处理后,表面熔化区石墨消失,而马氏体与基体的硬度及耐蚀较高,故耐空蚀性有所提高^[6];如用 Co50 自熔合金进行激光合金化处理,则表层具有较大的加工硬化性、低的层错能,从而能很好的吸收空化能量外,同时还有良好的耐蚀性,加上激光处理带来的组织细化与性能强化,使钢具有良好的耐蚀性,经激光涂覆的不锈钢阀门在湖南洞庭氮肥厂已应用多年,使用效果良好^[7]。高磷铸铁表面喷涂一层厚 0.1 mm ~ 0.2 mm 的 Ni 基合金粉末后,在 5 kW CO₂ 激光器上进行激光表面合金化,因 Ni 等耐蚀元素的加入,使表面组织发生变化,因而具有较好的抗空化腐蚀性能^[8]。高磷铸铁经连续 CO₂ 激光表面熔化和相变硬化处理后,前者表层获得莱氏体层,后者表层为马氏体层,试验表明这两种表层的气蚀倾向小于未经处理的表面^[9]。

用 Co 基合金粉对 Ni 基涡轮发动机叶片进行激光强化,获得了平均粗糙度为 16 μm 的钴基强化层,使镍基涡轮发动机叶片的耐蚀性明显提高^[10]。

1.2 激光熔覆技术

激光表面熔覆是在基体表面上预涂一层金属、合金或陶瓷粉,在进行激光重熔时,控制能量输入参数,使添加层熔化并使基体表面微熔,从而得到一外加的熔覆层。显然该法与表面合金化的不同在于母材微熔而添加物全熔,这样一来避免了熔化基体对添加层的稀释,可获得具有原来特性和功能的强化层^[11]。

A3 钢涂覆 Ni、Cr、Si、B (79.18Ni, 13Cr, 0.72C, 3.5Si, 3.0B, 应以 mass % 计) 后用 CO₂ 激光器进行熔覆处理,表面组织结构明显变化,弥散细小的 Ni₃Si 粒子从 - NiCr 基体中大量析出,因而提高了抗电化学腐蚀性能;如用 Fe、Cr、Si、B (46.9Fe, 45Cr, 4.8C, 1.2Si, 2.1B) 激光熔覆处理,在快冷下得到微细的碳化物,使钢的抗蚀性能达到 18 - 8 不锈钢相同的水平^[12]。

M - Cr - Al - Re (M = Ni, Fe, Co) 系合金广泛用作在高温腐蚀环境中工作的超合金的涂层,即在表层形成富 Al₂O₃ 保护膜。由于 Al₂O₃ 与基体结合力

欠佳,故常加入 Y、Hf 等元素来提高 Al₂O₃ 的粘附力。研究表明,经激光重熔包覆 Ni - Cr - Al - Hf 合金后组织得以细化,Hf 在基体的溶解度明显增大,形成富 Hf 析出物和新的亚稳相,从而提高了 Ni 基合金在高温下的抗氧化性^[13]。

2Cr13 钢汽轮机末级叶片进气边采用激光重熔或熔覆处理,由于快速熔化 - 凝固这一特征的控制,使激光熔覆层组织出现定向生长枝晶细化,熔覆层的强化可以减缓和削弱应力腐蚀和腐蚀疲劳,同时提高了抗冲蚀能力^[14]。

2 电子束技术

电子束技术是利用脉冲电子束流对工件辐照加热,从而改变材料组织和表面性能。随着激光表面改性技术的研究和应用,电子束表面改性技术也受到人们的重视,尽管二者有许多相似之处,但仍存在着差别,除了在束流耦合效率上有本质区别之外,最大区别在于产生最大温度的位置和最小熔化层厚度。电子束照射时熔化层至少几个微米厚,液相温度也比激光照射时低^[15]。

在不锈钢基材上通过爆炸喷涂形成一层 Co - Cr - W 合金后,经电子束熔化,基体自冷凝形成包覆层。分析结果表明,爆炸喷涂层经电子束处理后大大减少了气孔和夹杂,组织得到细化,且与基材形成金相合金,结合强度较高;同时通过电子束工艺参数的适当调整,可以减少甚至消除包覆层中的氧化物夹杂和微裂纹,从而使其耐蚀性更进一步提高^[16]。

不锈钢表面经适当预处理后用高压喷涂法形成厚度为 0.1 mm ~ 0.5 mm 的司太立合金涂层,然后进电子束包覆合金化处理。实验结果表明,包覆层晶粒细化,覆层中有少量 Cr₂O₃ 和 CoFe₂O₄,合金元素分布均匀,表面性能明显改善,即使在覆层稀释状态下,显微硬度增加,抗蚀能力提高^[17]。

2Cr13 钢汽轮机叶片,经调质,涂覆 Co - Cr - W 粉末,然后用电子束熔化金属粉末,可以得到组织细密,具有一定硬度的合金层,该层同基体连接紧密,可以提高其抗水蚀性^[18]。

3 离子束技术

它是用一束高能离子轰击靶材,离子穿透的深度由其能量及注入元素与靶材的原子质量决定。注入的离子最终停留在金属晶格的转换或间隙位置,并形成置换固溶体或间隙固溶体。这一技术提供了一种制造单相固溶表面合金而不受平衡相图成分约束的方法,从而为制造新型表面合金提供了可能性,

通过慎重选择注入元素,能大大提高材料表面的耐磨、耐蚀及抗高温氧化性能^[19]。

材料表面的抗蚀性不仅与注入的物质原子种类有关,而且与注入浓度的分布有关,通常需要确定最优浓度。在低剂量范围内,经常用 LSS 理论来预示最终的原子分布,但在高剂量下,观测的注入分布可明显偏离此理论预测的结果。同时被注入材料的自身成分也明显地影响注入原子的最终分布^[20]。

表面合金的显微组织可显著影响腐蚀行为。众所周知,多相合金易于在不同活性相间造成局部电池腐蚀。因此,表面合金总是设法制成单相,并保持单相合金的化学均匀性。离子注入可形成浓度远远大于平衡值的单相固溶体,热的快速吸收和合适的注入参数的选择通常可阻止第二相沉淀。从防腐蚀的角度看,在钢的表面上进行 Cr 的注入对于提高钢的防腐蚀性是很重要的。在研究中把表面合金的一般钝化及点蚀行为同正常的二元合金的行为进行比较,结果表明,注入离子的表面合金与同成分的正常合金抗蚀性相似^[21~23]。

B、N 这些间隙原子,经常被注入钢铁中以改善其表面强度。经对注入离子钢的抗蚀性的研究发现,B⁺和 N⁺的注入一般有助于降低钢在酸性和酸性氯化物介质中的腐蚀速率^[24,25]。

Mo 在 Al 中是不可溶的,但是在 20 keV 下 Al 中注入 10^{17} 个 Mo⁺/cm² 可得到单相固溶体,使纯 Al 的一般腐蚀性能和点蚀抗力有了较大的改善^[26]。

Ti 中注入 Pd(90 keV, 10^6 Pd⁺ 个/cm²),在沸腾的 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中,腐蚀速率较未注入的 Ti 降低 99.9%^[27]。

离子注入在金属中的应用结果表明,注入多种离子比注入一种离子能更好地提高金属的抗腐蚀性。在纯 Fe 及 GCr15、M15 钢分别注入 Cr⁺、Mo⁺、B⁺、N⁺或先后组合注入 Cr⁺+Mo⁺+B⁺及 Cr⁺+Mo⁺+N⁺,发现注入前者形成的表面具有最佳抗蚀性能,并观察到后者在酸、碱溶液中的腐蚀速率降低了 3 个数量级^[28]。对 P+B+Mo+N 和 Pd+Mo+N+P 多元离子注入进行研究,发现在提高普通不锈钢(如 Cr13 和 Cr18Ni19 钢)的钝化性能与局部腐蚀性能方面,效果显著^[29]。

W 离子和 C 离子多重注入 H13 钢,可在注入层种形成超饱和浓度的 W 和 C 原子分布,分布形状为类高斯分布;并可在注入层中形成 W 的碳化物 WC 和 W₂C 相、合金相 Fe₂W 和 Fe₆W₆C 等,这些弥散相不但可以使注入层强化,而且也可使表面钝化,从而

增强了表面抗腐蚀特性^[30]。

离子注入与离子束混合,该方法能获得比离子注入层厚得多的表面层,能更有效地提高材料表面的耐蚀性。研究氮离子束混合对 Fe 在水溶液中腐蚀行为的影响时,发现 N⁺离子束轰击后 Fe/Cr、Fe/Al 样品的阳极极化曲线的致钝电流密度和维钝电流密度均降低了一个数量级,其主要原因是 N⁺离子注入的化学效应和亚稳相的氮化物作为阻挡层,阻止了基体金属的阳极溶解过程^[31]。

4 结语与展望

总的看来,三种高能束流技术在各自独立并发展的同时也出现了交叉发展的趋势。例如将离子注入与激光表面强化技术相结合,先进行激光表面硬化处理,然后用 Ne 离子注入以在表面区域产生压应力,而弥补因拉应力产生的负作用,并使激光硬化表面的耐磨耐蚀性得以显著提高^[32]。国内外新发展了一种离子束辅助沉积技术 (IBAD) 或离子束增强沉积技术 (IBED),将离子注入和常规气相沉积技术结合起来,在气相沉积的同时用一定能量的离子轰击被沉积物质,使沉积膜的原子与基体原子互相混合,在界面上溶为一体,达到无界面过渡,从而大大改善膜与基体间的结合强度;同时,由于离子束的轰击作用,形成的薄膜完全不同于基体且具有一定厚度,是一种优质薄膜。该技术具有离子注入技术和物理气相沉积技术的优点,同时又避免了二者的缺点^[33,34]。

为了使高能束流技术在金属材料表面改性中获得更普遍的应用,还有许多问题需要解决。

激光束

1 研制出性能稳定可靠、成本低的大功率激光设备;提高设备的配套化和自动化程度,以更好地实现精确的温度控制;扩大激光表面处理技术的应用范围;推动宽带扫描技术的发展,以解决窄带扫描搭接带软化的问题;进一步提高生产率;促进激光表面处理技术的普遍应用。

2 加强对激光表面处理技术改性机理研究,解决好温度场测定不够精确的问题;加强相关测试技术的研究,并从理论上加强对某些激光表面处理技术产生表面残余拉应力和裂纹的机理研究,提出具体解决措施。

3 系统地研究激光表面处理工艺参数、材料性能、表面状况(吸光率)等对处理后表面层性能地影响,掌握最佳工艺参数组合,发展成形工艺。

4 加强对激光表面处理材料微观结构(或质

量)的无损评价设备的研究^[35].

电子束

1 完善超高能密度电热源装置.

2 掌握电子束品质及与材料的交互行为特性,从而改进加工工艺技术.

3 通过计算机及 CNC 控制提高设备柔性以扩大其应用领域^[36].

离子束

1 加强离子束固体相互作用的基础研究,经典理论局限于单一离子束与固体靶的相互关系,所取得的成果和规律已经不能适应今天的发展.需要对离子源/靶材料体系进行深入研究,突破旧的理论,创造新的模型,用以指导离子束材料改性实践.

2 加强大束流金属离子源,高效率靶室,大束流金属离子注入机,以及有关的符合型注入改性装置等专项技术研究^[37,38].

提高材料的表面性能将成为今后材料科学和制造业的重要发展方向,高能束流表面强化技术以其独特的优点促进了材料表面改性处理工艺技术的发展.随着人们对高能束流表面改性技术研究的日益深入,该技术将会在未来的工业发展中发挥日益重要的作用.

参考文献:

- [1] 贾洪生. 国外金属加工, 1989, (4): 34
- [2] 郑克全, 张思玉. 应用激光, 1987, (6): 241
- [3] 陶曾毅, 潘强. 华中工学院学报, 1988, (1): 73
- [4] 郑克全, 张思玉, 方心齐等. 中国激光, 1987, 14(9): 571
- [5] 王茹, 安世民, 王书明. 应用激光, 1989, (6): 273
- [6] 沈利群. 材料保护, 1991, 24(10): 4
- [7] 石世宏, 傅戈雁. 金属热处理, 1999, (3): 14
- [8] 郑启光, 杨杨, 李再光等. 中国激光, 1987, 14(10): 631
- [9] Li Zaiguang, zhen Quguang, Li Jirong et al. J. Appl. Phys., 1985, 58(10): 3860
- [10] 胡乾午, 刘顺洪, 李志远等. 应用激光, 1998, 18(2): 75
- [11] 赵文珍. 材料表面工程导论. 西安: 西安交通大学出版社, 1998. 328
- [12] 杨洗陈. 中国腐蚀与防护学报, 1988, (1): 67
- [13] Mazumder. J. Met. Trans., 1988, 19A(8): 1981
- [14] 周融, 谢建武, 司云森. 昆明理工大学学报, 1998, 23(6): 22
- [15] 钱苗根, 姚寿山, 张少宗. 现代表面技术. 北京: 机械工业出版社, 1999. 208
- [16] 黄宁康, 张效忠. 机械工程材料, 1990, 14(5): 36
- [17] 黄宁康, 王日曦, 张效忠等. 金属热处理, 1989, (7): 23
- [18] 唐传芳, 陈德华, 冯燕武等. 金属热处理, 1986, (10): 3
- [19] 邱艳玲, 梁成浩, 殷正安. 表面技术, 1995, 24(2): 31
- [20] 赵文珍. 金属材料表面新技术. 西安: 西安交通大学出版社, 1992. 247
- [21] Ashworth V, Procter. R. P. M. Thin Solid Films. 1980, (73): 179
- [22] Ashworth V, Baxter D, Corant W A et al. Corrosion Science, 1976, (16): 775
- [23] 胡兆民, 张伟国, 邵统义等. 中国腐蚀与防护学报, 1984, 4(4): 302
- [24] Chabica M E, Williamson D L, Wei R et al. Surface and Coating Technology, 1992, (51): 24
- [25] Millard N, Marest G, Moncoffre N et al. Surface and Coatings Technology, 1992, (51): 446
- [26] Al - Saffer A H, Ashworth V, Bairamov A K O. Corrosion Science, 1980, (20): 127
- [27] Hubler G K, McCafferty V. Corrosion Science, 1980, (20): 103
- [28] Lu Haolin, Shu Huijin, Mei Chen, et al. Vacuum, 1989, (39): 187
- [29] 于福洲. 腐蚀与防护, 1987, 7(4): 292
- [30] 张通和, 马芙蓉, 胡瑜光等. 核技术, 2001, 24(3): 161
- [31] 柳襄怀, 周佩德, 王志杰等. 中国腐蚀与防护学报, 1985, 5(3): 228
- [32] 于加. 国外金属热处理, 1993, 14(3): 20
- [33] 傅永庆, 徐可为, 何家文. 表面技术, 1997, 26(1): 1
- [34] 翁端, 李西峰, 马春来. 材料保护, 1998, 31(2): 21
- [35] 安立宝. 航空制造技术, 1995, (4): 19
- [36] 王亚军. 航空制造技术, 1995, (1): 28
- [37] 李时俊. 微细加工技术, 1995, (4): 66
- [38] 范湘军. 核技术, 2000, 23(1): 61