

提高 Al/SiC 复合材料抗蚀性的准分子激光气体合金化研究

梅胜敏

(南京航空航天大学机电工程学院 南京 210016)

余大民

(香港理工大学制造工程系 香港九龙)

提要 为提高 SiC 增强铝基复合材料的抗蚀性能,利用 KrF 准分子激光在高纯度氮气环境下对 SiC 晶须增强铝基复合材料进行气体合金化处理。处理后,在试件表面形成了一个几微米厚的富含 AlN 陶瓷相的表面改性层。该层不再含有导致材料抗蚀性恶化的金属间化合物, SiC 增强相的数量也大幅度减少。准分子激光气体合金化对金属基复合材料的复合抗蚀机理使材料的抗蚀性能得到了显著提高。

关键词 准分子激光,金属基复合材料,激光气体合金化,抗腐蚀性

1 引言

加入 SiC 增强相的铝基复合材料(Al/SiC)具有比强度高、比刚度高、耐磨性好等突出优点,被看作为在航空航天及汽车工业等领域中最有前途的新型结构材料之一。但由于颗粒或晶须增强相的加入,降低了铝合金材料组织的均一性,增加了形成原电池进而发生电化腐蚀的机会,因而无论增强相是以颗粒形式存在还是以晶须形式存在,几乎所有的铝基复合材料都存在着抗腐蚀性相对较低的固有缺点^[1~3]。而对许多重要的结构部件,抗腐蚀性的高低是决定其使用性能和寿命的关键因素之一。采用先进的表面改性技术对铝基复合材料进行表面处理是提高其抗腐蚀能力的有效手段。

本文利用 KrF 高脉冲功率准分子激光,对一种 SiC 晶须增强铝基复合材料表面进行一次性快速重熔处理,同时向重熔区引入高纯度氮气,试图借助于准分子激光的高光子能量分解导致铝基复合材料抗蚀性能恶化的金属间化合物以及 SiC 增强相,“原位”地在复合材料表面生成一层基本不含金属间化合物及 SiC 增强相的铝合金薄层,并期望高纯度氮气的引入能生成 AlN 保护性钝化膜,进一步提高材料的抗蚀性能。

2 材料与实验方法

实验用材料为 2.5 mm 厚的 SiC 晶须增强铝基复合材料。该材料用粉末冶金方法制成,经轧制后以板材形式提供。SiC 晶须含量为 15% (体积百分数),基体材料为 2009 铝合金。晶须直径在 0.5~ 1.0 μm 之间,长度为 5~ 20 μm 不等。由于材料的表面状态关系到激光的反射和吸收,所有试件在使用前均经 1 μm 的金刚石研磨膏最终抛光,并经蒸馏水和酒精清洗,以确保

试件表面初始状态的一致性。

用 KrF 准分子激光对 SiC 增强铝基复合材料进行气体合金化处理。激光波长为 248 nm, 脉冲宽度为 25 ns, 脉冲重复频率固定为 80 Hz。激光束聚焦到试件表面时形成直径为 1.1 mm 光强均匀的圆束斑, 其能量密度实测为 3.3 J/cm^2 。激光束斑以 1.0 mm/s 的速度扫描试件表面, 形成宽度为 1.1 mm 扫描带。相邻扫描带之间保持 25% 的搭接区域。纯度为 99% 的氮气以 37 L/min 的流量引入到试件表面, 在激光处理区域形成氮气环境。

试件表面在激光处理前后, 分别用光学及扫描电镜做微观形貌分析。采用小入射角 (0.75°) 的 Cu 靶 X 射线衍射 (XRD) 方法鉴定试件表层的物相。利用 EG&G 公司的 M352 腐蚀分析系统在重量百分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行腐蚀实验, 记录试件在激光表面处理前后的阳极极化曲线。极化电位扫描速度为 0.33 mV/s , 参考电极为标准甘汞电极。

3 实验结果与讨论

图 1 所示为试件表面经激光气体合金化处理后的微观形貌。可见, 经准分子激光辐照后, 试件表面的 SiC 晶须数量显著减少。由于 KrF 准分子激光的光子能量接近 5 eV , 这一能量远高于 Si-C 化学键的结合能 (约为 2 eV)^[4], 因此, SiC 晶须在准分子激光的作用下, 具有发生“光化学作用”, 即 Si-C 之间的化学键被打断而消融分解的可能性。稍后的 X 射线衍射结果证实了这种推测。由图 1 还可见到, 在一次扫描所形成的扫描带的中间区域基本观察不到 SiC 晶须的存在, 而在扫描带的边缘部分 (即相邻的两条扫描带的搭接区域) 仍有少量的 SiC 晶须存在。由此可见, 经重熔处理过的试件表面并不均匀。究其原因是因为圆形束斑匀速扫过试件表面时, 扫描带的中间和边缘区域所受到的脉冲辐照次数不同所造成的。扫描带的中间区域所受到的脉冲辐照次数相对较多, 因此该区域内绝大部分 SiC 晶须被准分子激光所分解, 而扫描带的边缘区域由于没有经受足够的激光脉冲的作用, 仍有一些 SiC 晶须被遗留下来。另外, 用肉眼观察激光气体合金化处理后的试件表面, 发现试件表面呈金黄色。这与在稍后的物相分析中得出的, 在试件表层生成的新物相 AlN 的颜色是吻合的。



图 1 试件表面经激光气体合金化处理后的微观形貌
Fig. 1 Microstructure of the specimen treated with excimer laser
(Fluence: 3.3 J/cm^2 , N_2 atmosphere)

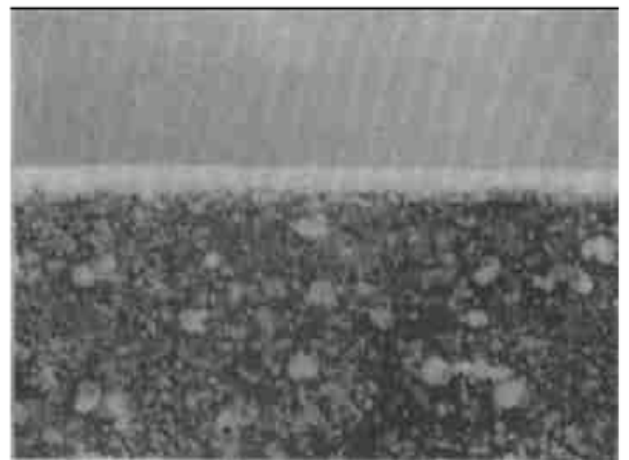


图 2 激光气体合金化处理后试件的横断面
Fig. 2 Transverse section of laser treated specimen
(Fluence: 3.3 J/cm^2 , N_2 atmosphere)

图 2 所示的经激光气体合金化处理后的试件横剖面扫描电镜照片中, 可以见到在试件表面形成了一层均匀的厚度约为 $2\ \mu\text{m}$ 的白亮层。试件表层材料的 X 射线衍射图谱如图 3 (a), (b) 所示。从图 3(a) 中可以确定, 试件表层在气体合金化处理前存在 Al, SiC 及 CuAl_2 三种物相。而在处理后的图 3 (b) 中, 4 个 Al 的衍射峰依然存在; CuAl_2 的两个衍射峰以及 4 个 SiC 衍射峰中的 3 个不再出现, 仅存的一个 SiC 衍射峰的强度也大幅度减弱。这一结果表明, 试件表面经重熔和再结晶后, 金属间化合物 CuAl_2 的晶体结构不复存在, SiC 结构也大大减少。由此看来, CuAl_2 及部分 SiC 在准分子激光作用下, 确实发生了“光化学作用”, 被消融分解为相应的原子; 同时, 在图 3 (b) 中又出现了 5 个新的衍射峰, 经鉴别这 5 个新的衍射峰对应于 AlN 的前 5 个衍射峰。X 射线衍射分析结果表明, 在准分子激光气体合金化处理过程中, 试件表层经过了重熔和再结晶; 表层中的金属间化合物 CuAl_2 及部分 SiC 被消融分解; 同时, 氮气又与试件中的 Al 发生反应, 生成新物相 AlN。

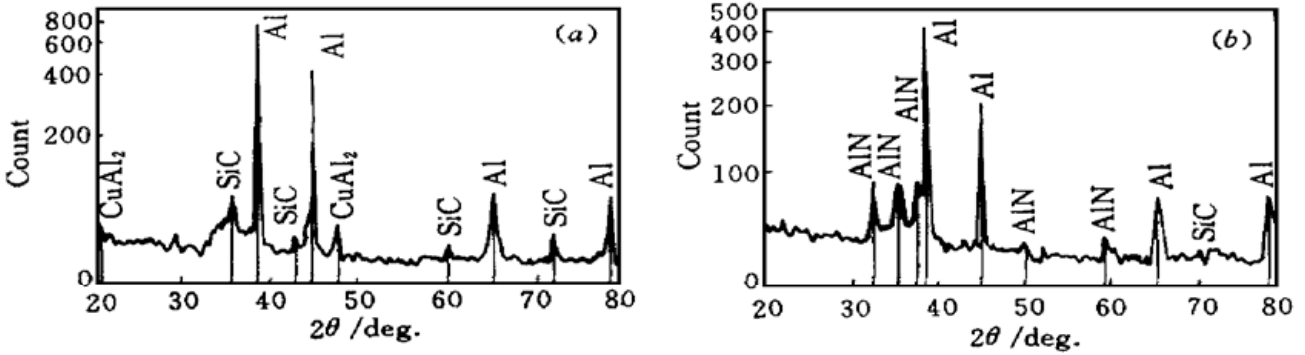


图 3 试件在激光表面处理前后的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the surface layer of the specimens
(a) untreated; (b) treated in N_2

对激光合金化处理过的试件经腐蚀测试后的表面形貌加以研究, 发现腐蚀多发生在 SiC 晶须残留较多的相邻两条扫描带的搭接区域。由此可见, SiC 增强相的存在是导致 Al/SiC 金属基复合材料腐蚀加速的重要因素之一。此外, 有文献^[1]报道, 在复合材料制造过程中形成的大颗粒的金属间化合物, 如 CuAl_2 , 也是加速 Al/SiC 复合材料腐蚀的因素。因此, 准分子激光对 CuAl_2 及 SiC 消融分解, 应该有利于 Al/SiC 复合材料抗腐蚀性能的提高。

图 4 所示为激光合金化前后试件的阳极极化曲线。从图 4 可见, 经合金化处理后的极化曲线向左上方移动, 这说明经合金化处理的试件具有较高的腐蚀电位 (E_{corr}) 和较小的腐蚀电流 (I_{corr})。另外, 从极化曲线上可以看出, 激光合金化处理前的 SiC 增强铝基复合材料腐蚀时没有明显的钝化效应, 而激光合金化处理后的试件腐蚀时具有明显的钝化效应, 从而使点蚀发生时的电位 E_{pit} 与激光处理前相比提高了大约 760 mV, 大幅度地提高了材料的抗腐蚀性能。

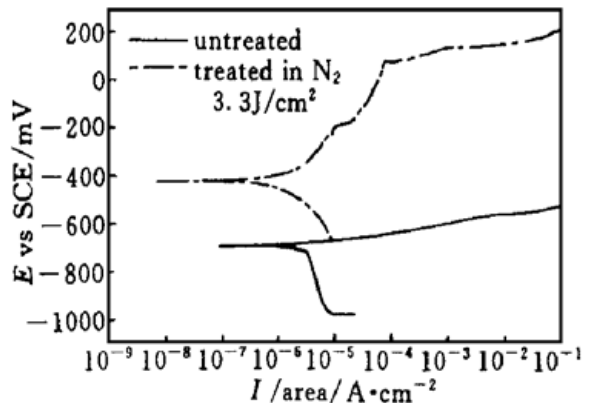


图 4 试件在激光气体合金化处理前后的阳极极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic anodic polarization curves of the treated and untreated specimens

作者认为,利用准分子激光对 SiC 增强铝基复合材料进行气体合金化表面改性,提高复合材料抗腐蚀性能的作用机理在于以下两方面原因:首先,准分子激光对复合材料表层中 SiC 和 CuAl_2 的分解,减少了在复合材料组织中形成原电池的机会,从根本上消除了导致 Al/SiC 复合材料腐蚀速度加快的因素。其次,向激光处理区域引入的高纯度氮气在高温条件下与铝发生反应,在复合材料表面生成 AlN 保护性钝化膜,使本身不具有钝化效应的 Al/SiC 复合材料在腐蚀时产生了明显的钝化作用,进一步提高了材料抗腐蚀性能。另外,由于这种准分子激光气体合金化技术是在材料表层产生“原位”的抗腐蚀表层,因而具有与基体结合强度高、不易脱落等特点。综上所述,准分子激光气体合金化技术对材料表面实施的复合抗蚀作用可以显著地提高 SiC 增强铝基复合材料的抗腐蚀性能,是一种新型的表面处理技术。

参 考 文 献

- 1 A. Turnbull. Review of corrosion studies on aluminium metal matrix composites. *British Corrosion Journal*, 1992, **27**(1):27~ 35
- 2 L. H. Hihara, R. M. Latanision. Corrosion of metal matrix composites. *International Materials Reviews*, 1994, **39**(6):245~ 264
- 3 H. J. Greene, F. Mansfeld. Corrosion protection of aluminium metal matrix composites. *Corrosion*, 1997, **53**(12):920~ 927
- 4 H. K. Toenshoff, R. Butje. Excimer laser in material processing. *Annals of the CIRP*, 1988, **37**(2):681 ~ 684

On Improving the Corrosion Resistance of Al/SiC Composite by Excimer Laser Gas Alloying

Mei Shengmin

(Institute of Mechanical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Yue Taiman

(Department of Manufacturing Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong)

Abstract A technique of KrF excimer laser gas alloying with pure nitrogen being employed to improve the corrosion resistance of Al/SiC metal matrix composite is reported in this paper. After excimer laser surface treatment, an aluminum nitride contained layer with a few microns thick was formed on the surface of Al/SiC MMC. In this layer, all of the CuAl_2 and most of the SiC reinforcement, which were considered to accelerate the corrosion process of Al/SiC composite, were decomposed and absent. The multiple mechanism of excimer laser gas alloying is confirmed to be effective to improve the corrosion resistance of Al/SiC composite.

Key words excimer laser, metal matrix composite, laser gas alloying, corrosion resistance