

稀土元素在表面工程技术中的应用

黄拿灿

(广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510643)

摘要:综述了稀土元素在化学热处理、离子注入、等离子体镀膜技术、等离子喷涂、电镀、化学转化膜和阳极氧化技术等表面工程技术领域中的应用情况,特别是近几年来取得的一些主要成果,并对发展我国稀土表面工程产业提出了一些建议。

关键词:稀土元素;表面工程;工业应用

中图分类号: TG174.4;TG156.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-6051(2003)04-0007-04

Applications of Rare-Earth Elements in Surface Engineering

HUANG Na-can

(Faculty of Materials and Energy Sources, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

Abstract: This paper reviews some main developments and the applications of rare-earth elements in thermo-chemical treatment, ion implantation, plasma plating, vacuum plasma spray, electroplating, chemical converting film and anode oxidation processes, and proposes some suggestions on how to develop rare-earth surface engineering industry.

Key words: rare-earth element; surface engineering; industrial application

近20年来,稀土元素在表面工程技术中的应用日益受到人们的重视,从上世纪80年代的稀土化学热处理,迅速扩展到表面工程技术的其它领域,取得了大量的研究成果,获得了显著的经济效益和社会效益。本文结合我们所做的部分工作,对稀土元素在材料表面改性中的作用及其在表面工程各领域的应用情况作一介绍。

1 稀土化学热处理

由于稀土元素特殊的原子结构和活性,在许多领域获得广泛的应用^[1]。上世纪60年代以来,研究人员开始把稀土元素用于钢的化学热处理中^[2,3]。

作者简介:黄拿灿(1941.10—),男,广东高州人,教授,主要从事材料组织性能及表面工程技术的教学和研究工作。联系电话:020-38458352

收稿日期:2002-09-05

80年代以后,我国对稀土化学热处理的研究出现高潮,许多成果在生产中获得成功应用^[4~6]。

1.1 稀土渗碳和稀土碳氮共渗

在钢的化学热处理中,渗碳的应用最为广泛,因此稀土渗碳的研究和应用较早。现已有定论,稀土在渗碳过程中主要起到催渗和微合金化的双重作用。稀土的渗入显著加快了碳的扩散过程,稀土的渗入还影响到碳化物的析出,从而改善渗层组织结构和性能。

稀土催渗的报道很多,如20Cr钢在930℃下固体渗碳4h,不加稀土的渗层深度仅0.8mm,而加稀土可达1.0mm^[7]。20CrMnTi钢件要求渗碳层深度为1.6mm,930℃气体渗碳时,不加稀土渗碳需6.5~7.5h,加稀土的仅5.5~6.0h;880℃渗碳时,不加稀土渗碳需9~10h,加稀土的仅7~7.5h^[8]。KX74-250矿用牙轮钻头的牙爪(20CrNiMo钢,表面碳浓度

- [10] 杨延清,谢黎明,陈彦,等. 准贝氏体渗碳钢在汽车齿轮上的应用[J]. 金属热处理,1999,24(7):5-7.
- [11] ASM. Baosteel Starts Producing High-Intensity Steel Sheets for Container Manufacturing, Headline news [EB/OL]. www.asminternational.org, November 4, 2002.
- [12] Tomota Y, Rudiono T, Tsuchida N, et al. A Trial Eco-steel Design in an Fe-Mn-Si-C System[C]. The Proceedings of International Eco-materials Conference (Part C), 1995:658-661.
- [13] 雷廷权. 2010年中国的热处理[J]. 金属热处理,1999,24(12):1-3.
- [14] 唐新民,陈建业,赵九根,等. 非调质钢弯臂、直臂的开发应用[J]. 金属热处理,2001,26(1):43-45.

- [15] 鲁统轮. 空冷贝氏体钢的发展及应用[J]. 汽车工艺与材料,2000,(2):21-24.
- [16] 汪桢武,沈永淦. 二十一世纪初世界钢铁工业展望[J]. 江苏冶金,1996,(1):27.
- [17] 徐福昌. 两种弹簧钢在线热处理后的冲击韧性研究[J]. 钢铁,2000,(8):45-47.
- [18] 张魁武. 国外激光熔覆应用和直接熔覆金属零件及梯度材料制造[J]. 金属热处理,2002,27(9):1-4.
- [19] 郭东明,贾振元,王晓明,等. 理想材料零件的数字化设计制造方法及内涵[J]. 中国机械工程学会会讯,2002,(7):6-11.
- [20] 王茂才,刘湘生,王烈炯. 烟机涡轮盘和叶片的损伤分析与激光随形熔铸重建[J]. 金属热处理,2002,27(10):17-21.

0.90~1.15wt%, 渗层深度 1.9~2.3mm) 在 JT-105 井式气体渗碳炉中 930 °C 渗碳结果表明, 稀土渗碳比常规渗碳时间短, 表面碳浓度高, 表征扩散系数的 K 值大, 渗碳质量符合工序控制标准。每炉渗碳时间可缩短 2~2.5h, 据工厂估算, 年渗碳 750 炉, 可节电 140~180MW·h, 同时可节省工时和减少设备消耗^[9]。

作者曾经对不同稀土原料的催渗效果如分别用混合稀土化合物、富 La 稀土、Ce 和 Y 的化合物等进行过试验。结果表明, 所选用的各种稀土原料效果相近, 均有较好的催渗作用^[7]。这对因地制宜选用价格较便宜的稀土原料提供了依据。通常在相同的试验条件下, 加稀土的渗碳比未加稀土的渗碳可提高渗速 15%~25%。稀土渗碳能提高渗层的质量和渗碳零件的力学性能已为许多试验结果所证实。上述牙轮钻头牙爪滚柱轴承跑道在稀土渗碳后 (罐冷), 经 920 °C ×7h 渗硼和 860 °C 淬火并回火, 组装成钻头后, 进行了矿山试验。结果显示, 稀土渗碳的轴承寿命平均提高了 6.7~7.4h, 提高率达 24.8%, 钻头的穿孔进尺平均增加 153~190m, 提高率达 25%~28%。稀土渗碳提高矿用牙轮钻头轴承寿命的原因是稀土微合金化作用的综合结果。稀土对基材的净化作用, 改善化合物夹杂的形态和分布, 提高了渗层的韧性。稀土渗碳既提高了渗层碳浓度, 又使碳化物颗粒细化。渗碳层中的稀土对后序的渗硼也有积极作用, 有利于减少硼化层的脆性和增加过渡层的深度。所有这些均有利于牙爪滚柱轴承跑道的强化与韧化, 对提高钻头的寿命有贡献。

在稀土渗碳的基础上研发出的稀土碳氮共渗或稀土氮碳共渗技术, 也有明显效果, 已在生产中获得应用。

1.2 稀土渗硼及渗金属

上世纪 80 年代中期以来, 不少学者研究过稀土渗硼, 取得许多成果。我们研发成功的一种稀土粉末渗硼剂 BR89-1^[10], 曾对多种材料进行过试验。结果表明, 加稀土的渗剂均显示出较好的催渗效果, 渗速提高幅度约在 20%~30%, 其中低碳材料应用效果更好。所研发的渗剂松散性良好, 试样表面光滑呈银灰色。渗剂中加入稀土对硼化层的硬度无明显影响。从组织上看, 一般认为稀土的加入, 可抑制 FeB 的生长, 有利于 Fe₂B 的形成, 且 Fe₂B 针齿细密直长, 对减少硼化层脆性和提高渗层-基体结合力有利。

随着产品性能要求的提高及加工工艺的变化, 复合处理已成为化学热处理的一个发展方向。文献 [11] 通过对单一渗硼、硼-氮共渗、硼-氮复合渗、硼-钨共渗和硼-稀土共渗的性能对比, 发现共渗和复合渗比单一渗硼能显著降低渗层与基体间的硬度梯度, 渗层脆性明显下降, 脆断强度提高 30%~54%, 相对脆性降低了 47%~116%, 其中以硼-稀土共渗为最佳。共渗和复合渗能明显改善 Fe-B 金属间化合物的耐磨性, 与单一渗硼相比, 相对耐磨性可提高 32%~109%, 其中以硼-稀土共渗提高得最多, 达 1.09 倍。

稀土在渗金属中的应用, 国内外都有报道, 如稀土对盐浴渗铬、渗钒、渗铝过程均有催渗作用, 而且在一定程度上提高渗层的耐蚀性和耐磨性。

2 稀土元素在等离子体镀膜技术中的应用

应用等离子体镀膜技术制造硬质和超硬质涂层, 是对材料表面进行微细加工的一种高新技术。其中 TiN 系涂层由于具有高的硬度、耐磨性、低的摩擦系数和良好的化学稳定性, 在工模具上获得广泛的应用。但进一步寻求提高 TiN 涂层结合强度的有效途径和简便的工艺方法, 依然是人们极为关注的问题。我们在离子镀中引入稀土元素, 试图提高 TiN 膜-基结合强度^[12]。

镀膜设备为俄罗斯产 -6 型多弧离子镀膜机, 试验靶材采用纯钛靶和稀土 (Ce) 钛合金靶。试样基材为 W18Cr4V 高速钢, 经常规淬火回火后硬度为 62HRC。试验通过不同靶的组合得到不同成分和状态的涂层, 采用划痕法测定涂层结合强度, 同时测定涂层显微硬度、磨损性能、抗氧化特性、膜层孔隙率等。结果表明, TiN 涂层中添加微量稀土元素, 对提高膜-基结合力作用是明显的, Ce 的加入对改善耐磨性, 减少膜层孔隙率和抗氧化性也有明显作用。

X 射线衍射相分析的结果表明, 膜层中添加微量 Ce 以后, 相组成出现了变化, Ti₂N 峰减少、减弱, 并且 TiN 出现了 (222) 择优取向, 同时 (111) 取向明显增强。从晶体学角度分析, 在 Ti(Ce)N 涂层中, 当 TiN 相具有与 (111) 或 (222) 密排面一致的择优取向时, 微观上比具有 (200) 取向的 TiN 更加致密, 这应是引起涂层结合力和抗氧化性提高的重要原因之一; 同时脆性相 Ti₂N 相对减少给膜-基结合力也会带来有益的贡献。TiN 涂层中添加元素 Y 对改善离子

镀的膜-基结合力也有效果^[13,14],认为 Y 以 YN 相存在于膜-基界面中,改变了界面的相组成,提供了改善膜-基结合力的中间过渡带,同时 YN 相本身可能对结合力的提高有作用^[13]。

3 离子注入稀土材料表面改性

在离子注入层中添加稀土元素,对注入层的改性有明显作用。笔者所在的课题组对多种工模具材料进行过离子注入试验,并研究稀土元素在注入层中的合金化作用^[15~17]。结果表明,注入稀土元素 Y 能使 65Nb 钢和 YG20 合金的硬度和耐磨性显著提高。Y 的过饱和注入产生的固溶稀土强化效应;结构致密且“缝合”于注入层中的 Y 合金氧化物膜层的形成,对降低材料表面摩擦系数,提高耐磨性的贡献;以及其它强化因子的综合效果,是使工模具材料强化和韧化的原因。一些学者通过稀土离子注入改善某些高温材料的使用性能,也取得明显效果^[18~22]。赵增祺等用 Y 离子注入 Ni80Cr20 合金中,明显提高了材料的高温抗氧化性,使合金的氧化增重显著减少^[22]。业已证明稀土元素在注入层中的合金化作用是多方面的,是一类十分有益的注入元素。

4 稀土在热喷涂中的应用

热喷涂作为常用表面处理技术,可以制备各种类型的涂层,既可作为预防保护技术用于新产品制造,又可作为维修手段用于旧件修复。有报道介绍,加入适量稀土氧化物添加剂可降低涂层中孔隙率和气孔尺寸,减少涂层内应力在气孔边缘的应力集中,提高涂层的结合力和抗热冲击性能^[23]。在氧化铝粉末中加入一定量的混合稀土,进行等离子喷涂,试样在 10 % H₂SO₄ (质量分数,下同) 中腐蚀速度明显降低^[24],显示了稀土对改善喷涂层性能有良好效果。对其作用机理,文献^[25]认为,稀土在与氧化物接触时,有可能与其中稳定性略低的氧化物起作用,而使其部分被还原,增加了涂层的韧性,并使一部分应力得到缓冲、释放,从而减少涂层中的裂纹。

5 稀土元素在电镀工艺中的应用

稀土在电镀中能起到改善镀液性能、促进工艺过程、提高镀层质量等作用。目前它不仅已在镀铬、镀锌、镀锡等普通电镀中获得应用,而且逐步扩展到了复合镀、电刷镀等特种镀覆工艺中。

稀土镀铬添加剂是稀土在电镀技术中应用最为成熟的例子之一。上世纪 80 年代以来,国内一些单

位研发了多种稀土镀铬添加剂,在采用稀土镀铬添加剂的工艺配方中,铬酸浓度低,电流效率高,温度低,操作条件改善,此外镀液的深镀能力也得到提高。特别是稀土的催化作用促使六方晶格转变为立方晶格,使镀层硬度明显提高^[26]。稀土在镀锌过程中的作用也是明显的,微量稀土加入镀锌液中,可改善镀液流动性,使镀锌层耐蚀性显著提高,并改善了镀层的抗剥落能力。Calfan 热镀锌合金是上世纪 80 年代研究成功的合金^[27],含 5 % Al、0.05 % RE,已在世界各国大量应用,主要用于钢材热镀锌,如钢板、钢丝、钢管等。该项技术可推广至铸铁中,在可锻铸铁镀锌液中加入 0.5 % ~ 5 % Al,可使镀锌层的耐蚀性明显提高,但其外观质量不好,在镀液中降低 Al 含量,再加入 0.1 % 混合稀土,能使镀层表面质量改善,并显著提高镀层耐蚀性,热镀锌温度可降至 560 ℃,获得比较好的综合效果^[28]。近年来,热镀锌-5 % Al-RE 合金钢丝生产线已在天津建成。在化学镀镍方面,镀液中添加适量的 La、Nd 等,可使反应速度增大,提高镀液稳定性,使镀层耐磨性和对盐水的抗蚀性提高^[29]。在电刷镀用 Ni-P 镀液中加入 RE,可促使电沉积过程中非晶态的形成,使耐蚀性显著提高^[30]。总之,稀土元素在电镀领域的应用前景光明,已有一批成熟技术,并还在不断发展中。

6 稀土化学转化膜技术

化学转化膜技术是通过化学或电化学手段,使金属表面形成稳定的化合物膜层的技术。这些膜层能保护基体金属不受水和其它腐蚀介质的影响或者能提高涂层的附着性和耐老化性,或者能赋予表面其它性能。在转化膜技术中曾经广泛使用铬酸盐作缓蚀剂,但铬酸盐是极毒的可致癌物质,应当减少使用或用别的物质取代。上世纪 80 年代以来,不少学者研发稀土转化膜技术,并且取得了不少可喜成果^[31~34],如铝合金的稀土转化膜,其耐蚀性就达到或超过了铬酸盐转化膜^[33~35]。可以预期,铝合金的稀土转化膜不久将走出实验室,替代铬酸盐处理工艺。铝合金稀土转化膜具有良好的耐蚀性,主要是在铝合金表面上形成了一层结晶型的 CeO₂ 和不同氧化态的 Ce(OH)₃ 与 Ce(OH)₄ 组成的膜,这种膜的形成抑制了铝合金阴极区氧的还原反应,从而减缓金属的腐蚀,但也有人提出异议^[35]。另外,将稀土盐用于铝合金氧化膜的封闭处理,效果也比较理想^[36],如用硝酸铈和硫酸铈盐进行封闭处理,可使铝合金获得最佳的耐蚀效果,并且与用铬酸盐封闭处理效

果相当^[37]。氯化铈用作镀锌钢盐水介质中的缓蚀剂,阻抑了氧还原阴极过程,在镀锌钢板表面形成的富铈表面膜,可增强镀锌层的防护性能^[37]。

7 结语

经过 20 多年的研究和应用开发,稀土元素在表面工程技术方面的应用研究已取得大量的成果,有的已获得推广应用。但我国作为稀土大国,目前稀土在表面技术领域的研发利用现状还远不能说已令人满意,大量的工作有待深入和完善。

(1) 对已成熟的科技成果,要进一步推广应用,特别是在稀土化学热处理和电镀方面,可应用的零件或工模具量大面广,节能效果可观,并提升产品品质,在一定程度上会促进机械产业的发展。

(2) 对已取得实验室成果,有良好的实用性和广阔应用前景的技术,如铝合金的稀土转化膜和阳极氧化技术,管理部门要给予更多的支持,组织协作,使其尽快走出实验室,转化为生产力,促进传统产业的技术进步。同时要加强我国自主知识产权的开发与保护。

(3) 稀土材料改性和在表面工程中的应用研究涉及多学科,加之测试手段的制约,有许多机理性研究还显得相当肤浅,因而限制了它的发展速度,还应加强基础和应用基础研究工作。对涉及到先进材料的制备或高新技术研发的项目,应给予更多的重视。

参考文献:

[1] 马燕合. 我国稀土应用与开发现状及其展望[J]. 材料导报, 2000, 14(1): 3-5.

[2] 西安信号工厂. 稀土镁合金作还原剂的盐浴渗硼试验[J]. 材料保护, 1965, (5): 22-25.

[3] Stephens J R. Exploratory Investigation of Y, La and Hf Coatings for Nitridation Protection of Chromium Alloy. NASA TND-6528, 1971.

[4] 王世清, 王立铎, 等. 稀土元素在化学热处理中的应用[J]. 金属热处理, 1988, 13(3): 52-59.

[5] 韦永德, 刘志儒. 用化学法对 20 钢、纯 Fe 表面扩渗稀土元素的研究[J]. 金属学报, 1983, 19(5): B197-201.

[6] 吕其岗. 盐浴法稀土碳共渗[J]. 沈阳工业大学学报, 1987, (12): 25-27.

[7] 黄拿灿, 胡社军, 等. 稀土元素对钢渗碳过程的催化作用[J]. 广东机械学院学报, 1995, (9): 1-8.

[8] 刘志儒, 等. 稀土元素对 20CrMnTi 钢渗碳和碳氮共渗过程的影响及生产应用[J]. 金属热处理, 1987, 12(10): 17-24.

[9] 从善海, 黄拿灿, 胡社军. 稀土渗碳提高矿用牙轮钻头轴承寿命的应用研究[J]. 金属热处理, 2001, 26(7): 28-30.

[10] 黄拿灿. 稀土粉末渗硼剂的试验研究[J]. 广东机械学院学报, 1993, (2): 57-63.

[11] 韩文祥. 改善渗硼层性能的研究[J]. 河北工学院学报, 1995, 24(4): 59-64.

[12] 黄拿灿, 胡社军, 等. 稀土元素 Ce 对多弧离子镀 TiN 系涂层性能的影响[C]. 广东省热处理学会第十届学术年会论文集, 2001: 75-80.

[13] 金柱京, 于力, 等. 稀土元素钇改善离子镀 TiN 膜与基材结合力的研究[J]. 金属学报, 1989, 25(1): B55-B60.

[14] 冯正, 刘德浚, 等. 用稀土钇提高离子镀 TiN 膜层与基体结合力的研究[J]. 金属热处理, 1995, 20(2): 20-22.

[15] 黄拿灿, 吴起白, 胡社军, 等. Ti, Y 离子注入 65Nb 钢的表面优化[J]. 金属学报, 2000, 36(6): 634-637.

[16] 吴起白, 黄拿灿, 胡社军, 等. WC-Co 硬质合金离子束表面改性研究[J]. 金属热处理, 2000, 25(7): 10-11.

[17] 黄拿灿, 吴起白, 胡社军, 等. 工模具钢的离子注入及其强化机理[J]. 热加工工艺, 2000, (2): 8-10.

[18] Bennett M J, et al. The influence of surface ion implantation upon the oxidation behavior of a 20% Cr-25Ni, Niobium stabilized austenitic stainless steel, in carbon dioxide at 825 [J]. Corros. Sci., 1980, 20: 69-72.

[19] King W E, et al. Rutherford backscattering study of high temperature oxidation of Y-implanted Fe-24Cr[J]. Oxid. Met., 1989, 31: 181-207.

[20] Hampikian J M, et al. The effects of yttrium ion implantation on the oxidation of nickel-chromium alloys[J]. Oxid. Met., 1992, 38: 125-138.

[21] Yang C H, et al. Early stages of oxidation of yttrium implanted Ni-20%Cr[J]. Mater. Sci., 1990, 25: 1724-1738.

[22] 赵增祺, 李素珍, 等. 稀土 Y 离子注入对 Ni80Cr20 合金表面改性的研究[J]. 稀土, 1995, 16(5): 10-13.

[23] 孙永兴, 王引真, 等. 稀土氧化物添加剂对 Al₂O₃ 等离子喷涂层的影响[J]. 材料保护, 2001, (6): 8-9.

[24] 李淑华, 邵德春. 稀土与激光表面重熔对喷涂层耐蚀性的影响[J]. 材料科学与工艺, 1994, 2(20): 91-96.

[25] 李淑华, 沈长林, 等. 激光表面重熔对等离子喷涂氧化铝陶瓷涂层耐磨性的影响[J]. 材料科学与工艺, 1994, 2(3): 72-76.

[26] 梁尚水, 陈广胜, 等. 在含稀土镀铬添加剂的镀铬液中脉冲电镀镀铬[J]. 材料保护, 1998, 31(8): 19-20.

[27] Chang H. Electroless silver plating of oxide particles in aqueous solution[J]. Mater. Sci., 1993, 28: 5207.

[28] 姜镇松. 可锻铸铁热镀锌工艺添加铝和稀土的研究[J]. 材料保护, 1999, 32(5): 7-8.

[29] 汤皎宁, 林良海, 等. 稀土元素对化学镀镍的影响[J]. 材料保护, 1997, 30(3): 8-10.

[30] 王玉林, 沈德久, 等. 氯化稀土改善镍磷刷镀层耐蚀性的研究[J]. 材料保护, 1997, 30(9): 6-7.

[31] Arnott D R, et al. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution[J]. Corrosion Science, 1989, 45(1): 12.

[32] Hinton B R, et al. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum[J]. Materials Forum, 1986, 19(3): 162.

[33] Mansfield F, et al. The Ce-Mo process for the development of a stainless aluminum[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(12): 162.

[34] 刘伯生. 抑制铝合金腐蚀的新颖转化膜[J]. 国外金属加工, 1992, (1): 27.

[35] 孙际琪, 蒋忠锦, 等. 铝合金的稀土转化膜[J]. 材料保护, 1997, 30(7): 4-6.

[36] 李凌杰, 李获, 等. 稀土元素在铝合金阳极氧化及其后处理工序中的应用[J]. 表面技术, 2001, 30(2): 40-43.

[37] 詹小玲. 海外文献速递[J]. 材料保护, 1999, 32(10): 47.