

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.03.014

叶片表面硫化腐蚀层弧斑低温等离子体去除*

郎经纬, 杜晓东, 陈丰君, 詹马骥, 王夫成, 周丹, 刘光复

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 为研究空气压缩机叶片表面腐蚀层的弧斑低温等离子体去除, 利用高温高压反应釜模拟压缩机叶片腐蚀环境条件, 在FV(520)B不锈钢表面制备了H₂S腐蚀产物膜; 利用玻恩-哈伯循环计算了硫化产物的晶格能, 基于弧斑等离子体去除过程中能量计算探讨了腐蚀层去除机理; 利用示波器、SEM、EDS等对放电过程的电压信号变化、处理后表面形貌、表面元素分布进行分析, 研究了弧斑低温等离子体去除腐蚀层的过程、机制及电流对去除过程的影响。结果表明: 表面硫化物层可在弧斑能量作用下脱离键合而去除; 其去除过程分层进行, 各层去除时的电压信号出现明显差异; 弧斑低温等离子体去除过程中, 当电流为10、20和30 A时, 去除时间为127、64和42 s, 试样表面粗糙度分别为1.18、1.69和1.76 μm, 表明电流增大能使去除效率提高, 并使处理后试样表面粗糙度增加。

关键词: 压缩机叶片; 低温等离子体; 硫化腐蚀; 电子逸出功

中图分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)03-0103-06

Removing of Sulfide Corrosion Layer on Blade Surface by Low-temperature Plasma

LANG Jing-wei, DU Xiao-dong, CHEN Feng-jun, ZHAN Ma-ji, WANG Fu-cheng, ZHOU Dan, LIU Guang-fu

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract: Low-temperature plasma removal was used to remove the sulfide corrosion layer on the air compressor blade surface. For investigating the mechanism of low-temperature plasma removal, the sulfide corrosion layer was prepared on FV(520)B stainless steels' surface in an autoclave with the simulated servicing environment of the air compressor blades. Born Haber cycle theory was used to calculate the lattice energy of sulphide. The result of energy calculation shows that the arc spot of low-temperature plasma has enough energy to evaporate the sulfide layer on the blade surface. The analysis of the voltage signal reveals that the voltage changes obviously and forms three levels during the removing process, which is proved by analyzing the morphology and the elemental distribution on the surface by means of oscilloscope, SEM, EDS. When the current is 10, 20 and 30 A, the removal time is 127, 64 and 42 s, and the surface roughness of the sample is 1.18, 1.69 and 1.76 μm, which indicates that increasing the current can improve the removal efficiency and the surface roughness of the treated sample in low-temperature plasma removal process.

Keywords: compressor blade; low-temperature plasma; sulfide corrosion; electron work function

0 引言

压缩机叶轮在高温、高压、高速气流、腐蚀性气氛下工作一段时间后, 在磨损、疲劳、腐蚀等综合作用下, 表面会生成一层变性层^[1]。变性层的存在会影响再制造产品质量, 因此需要对其进行改善和清除。传统的方法有机械法如喷砂处

理, 化学法如酸洗等, 这些方法都会带来许多环境问题^[2-4]。而且, 由于叶轮形状复杂, 表面经气蚀、磨损、腐蚀后并不是平整的面, 因此这些方法的清除效果并不理想, 如喷砂方法, 一旦出现夹砂, 会在再制造涂层中形成夹杂, 严重影响再制造涂层的质量。近些年, 弧斑低温等离子体技

收稿日期: 2015-12-03; 修回日期: 2016-05-06; 基金项目: *国家重点基础研究发展计划(973计划)(2011CB013402)

通讯作者: 杜晓东(1966—), 男(汉), 教授, 研究员; 研究方向: 金属材料及表面工程; Tel: (0551) 6343 0701; E-mail: hfutxd@126.com

网络出版日期: 2016-06-20 09:34; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160620.0934.028.html>

引文格式: 郎经纬, 杜晓东, 陈丰君, 等. 叶片表面硫化腐蚀层弧斑低温等离子体去除[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 103-108. LANG J W, DU X D, CHEN F J, et al. Removing of sulfide corrosion layer on blade surface by low-temperature plasma[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 103-108.

术作为清洁环保的清洗方法, 被用于金属表面除磷, 并取得了很大进展。Takahashi H^[5]及Takeda K^[6]对氧化物去除进行了研究, 结果表明, 随着气压升高, 弧斑电流密度下降, 去除效率提高。Iwao T^[7]、Kubo Y^[8]及Sato A^[9]研究了氧化层厚度增加对去除后试样粗糙度的影响, 但并没形成统一结论。在氧化物去除机理方面, Takeda K^[10]以静态蒸发模型预测了去除速率。Takeda K^[11]也对金属表面的有机污染物进行了去除研究, 结果显示去除后试样表面硬度提高。上述研究主要针对金属表面氧化物及有机污染物, 且取得了很好的去除效果。由于金属的硫化腐蚀试验条件苛刻, 文中重点研究以弧斑低温等离子体去除金属表面硫化腐蚀层的机理及工艺。

1 变性层制备及清洗设备

实验用马氏体不锈钢FV(520)B, 其成分如表1所示。分别用75 μm(200目)、45 μm(320目)、23 μm(600目)和18 μm(800目)砂纸打磨样品表面, 并通过抛光机获得光洁的实验表面。用蒸馏水清洗过后再用酒精除油, 用于后续硫化腐蚀实验。

表1 马氏体不锈钢FV(520)B钢的化学成分

Table 1 Composition of FV(520)B martensitic stainless steel (a/%)									
Elemnet	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	Fe
Content	0.042	13.8	5.54	1.47	0.335	0.579	0.0017	0.0016	Bal.

高温高压硫化腐蚀实验所用反应设备为型号CY-300 mL的高温高压反应釜。经1 h高纯CH₄排除空气后, 继续向反应釜中充入CH₄至0.3 MPa, 最后充入硫化氢至总气压为1.5 MPa, 设定反应温度为300 ℃, 保温时间为120 h。将制得的腐蚀层用弧斑低温等离子体去除, 利用示波器监测去除过程的电压信号变化, 并导出用于后续分析。用JSM-6490LV型扫描电镜对处理后的表面形貌进行观察, 用能谱仪(EDS)对处理后表面进行元素含量及分布分析。用TR-Scan Premium型精密表面非接触微观形貌测量仪来测量和分析表面形貌。

弧斑低温等离子体装置简图如图1所示, 包括电源系统、真空室、放电实时监测系统等。试验时试样置于阴极, 采用高压脉冲引弧, 电压由示波器导出。变性层去除电流分别为10、20和30 A。

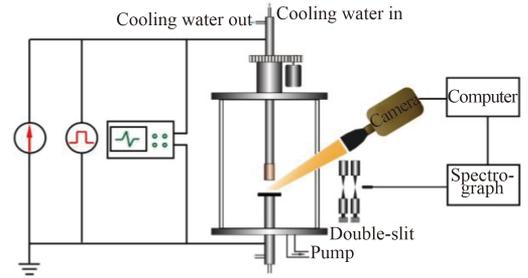


图1 弧斑低温等离子体装置简图

Fig. 1 Diagram of the low-temperature arc plasma device

2 弧斑低温等离子去除硫化腐蚀层能量计算

为便于弧斑低温等离子去除硫化层时能量计算, 对硫化腐蚀后腐蚀层的成分结构进行分析。

2.1 变性层形貌及成分

图2所示为硫化腐蚀后腐蚀层的截面形貌图, 硫化膜分为了两层, 外层厚度约为18 μm, 里层膜相对较薄, 厚度仅约10 μm。在谱图1和谱图2位置做点扫描, 成分如表2所示, 可以看出, 在整个硫化膜中, S为主要元素。里层硫化膜中Cr的含量很高, 而外层硫化膜中, Fe的含量很高, 而Cr元素基本没有。由此说明, 外层主要为Fe、Ni的硫化物, 而Cr元素主要存在于靠近基体的内层。

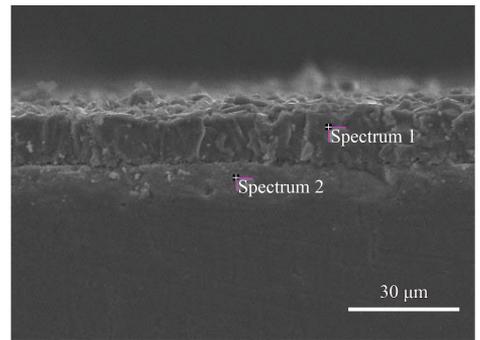


图2 硫化腐蚀层截面形貌

Fig. 2 cross-section morphology of the sulfide corrosion layer

表2 硫化腐蚀层化学成分

Table 2 Composition of sulfide corrosion layer (a/%)					
Position	S	Cr	Fe	Ni	Mn
Spectrum 1	54.31	0.47	39.46	2.92	0
Spectrum 2	52.21	18.24	13.98	0.8	0.9

对硫化腐蚀5天的试样进行XRD分析, 结果如图3所示, 分析结果表明变性层中的主要物质为Fe₇S₈、Fe_(1-x)S、(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{0.96}S、Cr₃S₄、Cr₂S₃。

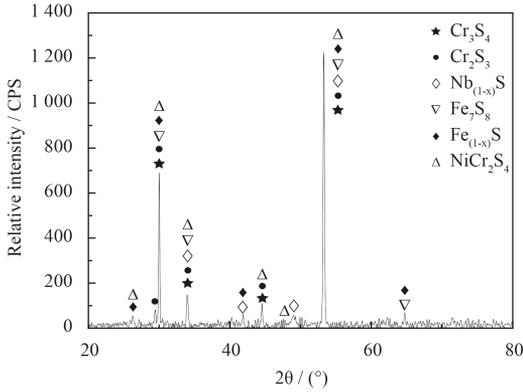
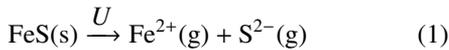


图3 硫化腐蚀膜XRD图谱

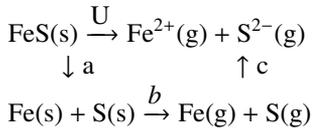
Fig. 3 XRD patterns of sulfide corrosion layer

2.2 硫化层中硫化物晶格能的计算

弧斑低温等离子去除时依靠产生的瞬间高温, 将金属硫化物的键破坏, 进而将其蒸发。变性层中主要为Fe、Cr的硫化物, 其晶格能利用玻恩-哈伯循环来测定, 以FeS为例进行计算。



根据玻恩-哈伯循环, 可以把过程(1)分解成下面几步反应:



其中反应a的能量变化 E_a 实际上就是离子晶体生成焓的负数, 即 $-\Delta_f H_m^\ominus$; 反应b的能量变化 E_b 是1摩尔铁和硫升华所吸收的能量, 记为S; 反应c的能量变化 E_c 是铁和硫的电离能以及电子亲和能之和, 记为I。所有反应的能量和就是FeS的晶格能:

$$U = E_a + E_b + E_c = -\Delta_f H_m^\ominus + S + I \quad (2)$$

反应a、b、c的能量变化可利用实验来测定, 进而可估算出FeS的晶格能, 同理其它硫化物、氧化物也可以用这个方法计算得到^[12]。

$$\begin{aligned} U &= E_a + E_b + E_c \\ &= -100 \text{ kJ/mol} + 415 \text{ kJ/mol} + 5 \text{ kJ/mol} \\ &\quad + 1560 \text{ kJ/mol} + 200 \text{ kJ/mol} \\ &= 2080 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (3)$$

另外, Cr_2S_3 的晶格能大概为3 100 kJ/mol, NiS的晶格能大概为2 300 kJ/mol, Fe_2O_3 的晶格能大概为3 600 kJ/mol。

2.3 弧斑电流密度的计算

在进行弧斑低温等离子去除表面变性层的实

验中, 阴极工件的表面会出现一些非常亮的斑点, 即为阴极弧斑。它具有很高的能量密度, 能将表面的硫化物瞬时加热到沸点以上, 从而将表面硫化物去除。下面以电流10 A、电极间距10 mm、气压100 Pa的参数处理表面变性层所获得的一些结果来计算实验中的弧斑的能量密度。弧斑的平均能量密度可由下面的公式求得:

$$E = \alpha i V / s \quad (4)$$

式中, E 代表弧斑的能量密度, W/m^2 ; i 代表弧斑电流大小, A ; V 代表电弧电压, V ; s 代表弧斑面积, m^2 ; α 代表投入阴极的能量占整个电弧中的能量比率。根据冷却水进出温度, 可以确定 α 的值为1/3左右。弧斑电流有一个阈值18 A, 当电流超过阈值时弧斑将发生分裂, 故当电流为10 A时, 弧斑电流即为10 A。实验过程中, 使用示波器将处理过程中的电压电流导出, 可以发现电弧电压平均为15 V左右。弧斑的直径可以通过处理后表面的弧坑大小来确定, 如图4所示。图4(a)为处理时落在表面变性层上的一个弧斑形成的坑, 直径大概10 μm , 图4(b)为处理后表面熔化重新凝固形成的一个个弧坑, 大的直径大概50 μm , 小的10 μm 左右。

利用上文中确定的这些参数, 可以求得弧斑能量密度在 10^{10} W/m^2 和 10^{11} W/m^2 之间。

2.4 基于能量计算的硫化膜弧斑去除机理

假设单个弧斑蒸发的材料是一个圆柱体, 可由下列公式计算出蒸发这些材料所需要的能量。

$$E = \frac{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 h \omega U}{M} \quad (5)$$

其中, d 代表弧斑直径, m^2 ; h 代表变性层厚度也即去除深度, m ; ω 代表硫化物密度, g/m^3 ; U 指的是硫化物的晶格能, kJ/mol ; M 是硫化物的摩尔质量 g/mol 。

对于48 h硫化后的硫化膜(其为单层膜), 可得单个弧斑蒸发材料所需能量为 $2.245 \times 10^{-3} \text{ J}$ 。试验中通过高速摄像机观测到弧斑的持续时间为10 ms, 对应的电弧投入阴极的能量为0.5 J。可见, 电弧投入阴极的能量远大于弧斑范围内材料蒸发所需要的能量, 故弧斑低温等离子体能将金属表面的变性层去除。

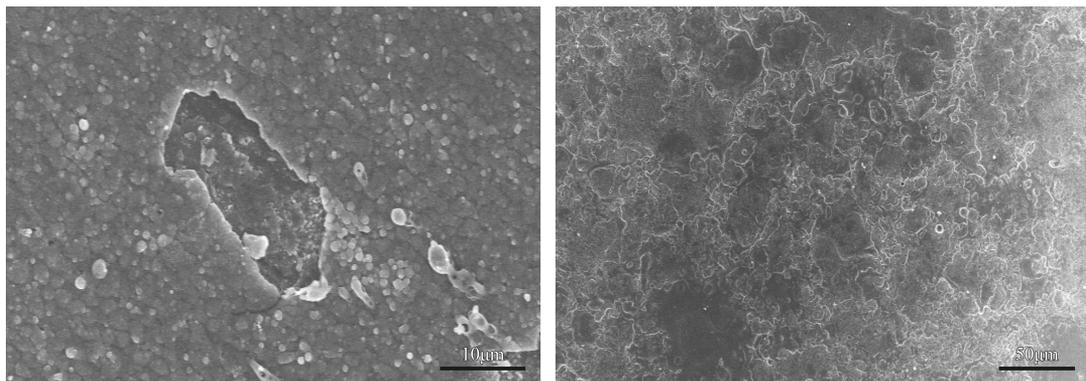


图4 等离子处理后工件表面弧坑

Fig. 4 Arc pits on surface of samples after plasma removing

3 结果分析与讨论

3.1 试验过程电压信号分析

试验过程中弧斑的熄灭和重新生成会导致电压的变化。此外,不同物质的电子逸出功不同,导致在其表面产生弧斑时的电压不同。因此根据电压信号可以分析实验进程及某些实验现象。

图5为处理硫化后表面过程中的电压信号,参数为气压100 Pa,电极间距10 mm,电流30 A。如图5,0~35 s电压有许多的波动,可能原因为弧斑的熄灭和重新生成引起,或者是硫化膜成分复杂,其电压基本稳定在15 V,此为第一阶段。而35 s之后,基础电压突然有了较大幅度的增加,35~42 s的时间内电压基本稳定在18 V左右,与第一阶段存在差异,此为第二阶段。在42 s之后,电压又有小幅度的增加,外电压更加不稳定,波动更大,此为弧斑去除的第三阶段。

联系前文中硫化腐蚀层的结构(表层主要为Fe、Ni的硫化物,内层主要为Cr的硫化物)可知,弧斑去除开始后,首先去除的是表层的Fe、Ni硫

化物层,由于0~35 s时间内电压无明显变化,故此时间段仍处于表层的Fe、Ni硫化物弧斑清理阶段。第二阶段裸露表面弧坑形貌(如图6(a)所示)及EDS图谱(见表3)分析结果显示,除试样后续表面氧化带入的O元素外,弧坑内外S、Cr元素含量均很高,表明此时裸露表面为表层Fe、Ni硫化物去除后裸露出的Cr的硫化物层。即在35~42 s的第二阶段内,弧斑对应处理的是内层的Cr的硫化物。图6(b)为去除70 s时试样表面EDS分析,可见,经70 s弧斑低温等离子去除后裸露出的表面S含量很低,

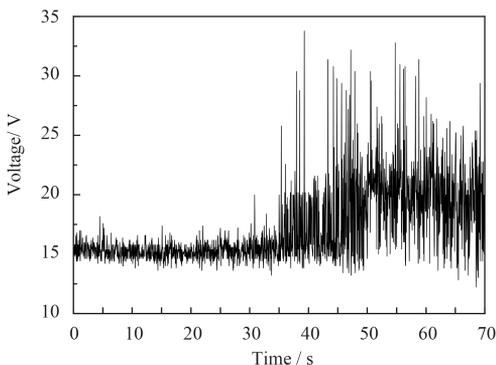
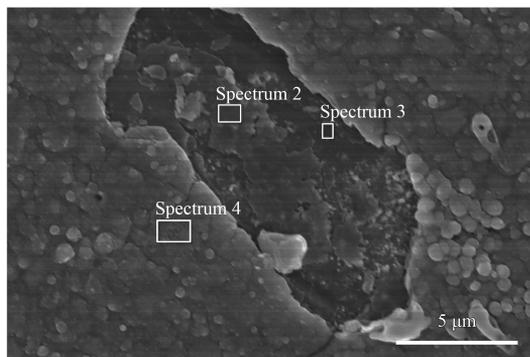
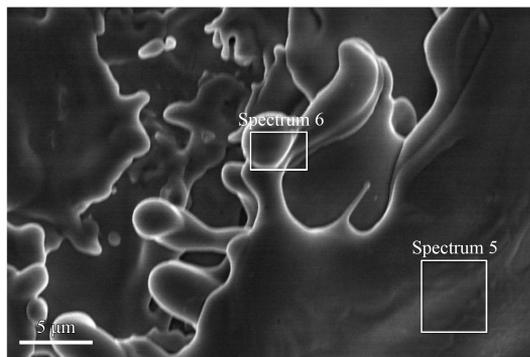


图5 弧斑低温等离子去除时电压信号变化

Fig. 5 Change of voltage signal during the low-temperature arc plasma removing



(a) 38 s



(b) 70 s

图6 去除不同时间的表面形貌

Fig. 6 Morphology of samples removed with different time

表3 去除不同时间的EDS分析结果

Table 3 Surface composition of samples removed with different time (a/%)

Position	S	O	Cr	Fe
Spectrum 3	38.4	22.8	21.8	13.4
Spectrum 4	49.3	10.5	15	19.6
Spectrum 5	0.9		15.6	78.8

Fe及Cr含量与基体相近, 据此判断此裸露部分为基体。上述结果表明, 弧斑去除42 s之后的第三阶段已进入硫化物层下的金属基体去除阶段。与第二阶段相比, 电压的小幅增加和不稳定是由于硫化物已完全去除, 而金属的电子逸出功比硫化物高, 弧斑由type1型转为type2型造成, 结果导致电压上升, 波动性增加。因此可得, 弧斑低温等离子体在去除表面变性层时是分层进行的。

3.2 电流对去除速率的影响

根据处理到最后时弧斑转变为type2型时产生的电压信号波动, 可以知道处理结束的时间, 从而可以算得整个处理过程所用时间。图7为电流大小与处理时间的关系, 以去除硫化腐蚀层为例(硫化膜较厚, 处理时间较长, 误差较小)。

由图7中可看出, 随着电流增大处理时间越来越短, 这是由于随着电流的增大, 弧斑的数量增加, 使处理速度加快; 即使未达到单个弧斑的电流阈值, 电流增加单个弧斑的能量密度增加, 同样的会使处理的速度加快。总之, 处理速度的快慢与阳极到阴极的总电流有关, 电流大投入阴极表面的能量功率就大, 处理过程也就更快。

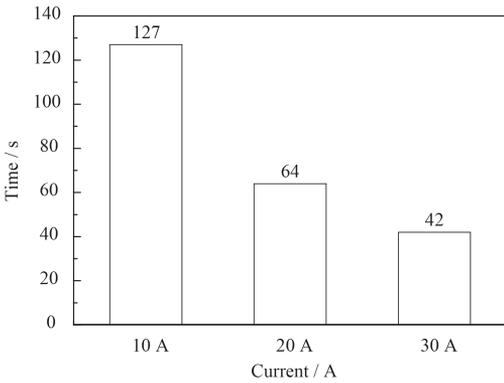


图7 电流大小与处理时间关系

Fig. 7 Relationship between current and processing time

越短, 这是由于随着电流的增大, 弧斑的数量增加, 使处理速度加快; 即使未达到单个弧斑的电流阈值, 电流增加单个弧斑的能量密度增加, 同样的会使处理的速度加快。总之, 处理速度的快慢与阳极到阴极的总电流有关, 电流大投入阴极表面的能量功率就大, 处理过程也就更快。

3.3 电流对去除后表面粗糙度的影响

图8为不同电流处理120 h硫化后试样的表面

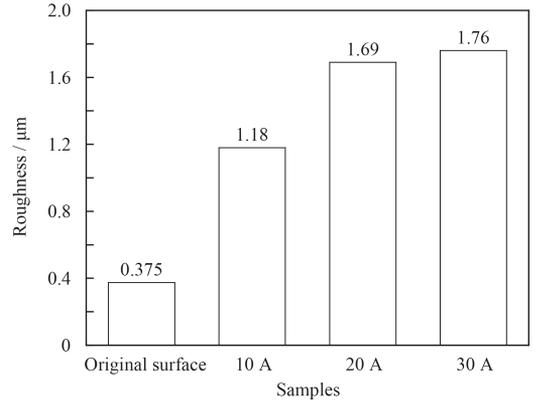


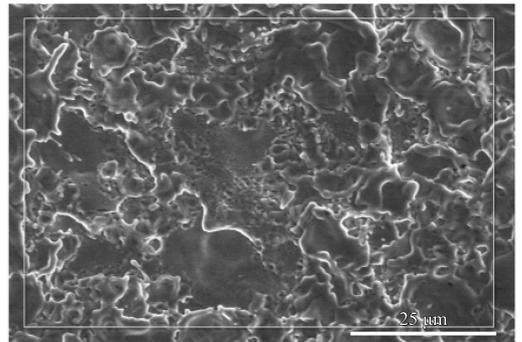
图8 不同电流处理后表面粗糙度

Fig. 8 Surface roughness of samples removed by different current

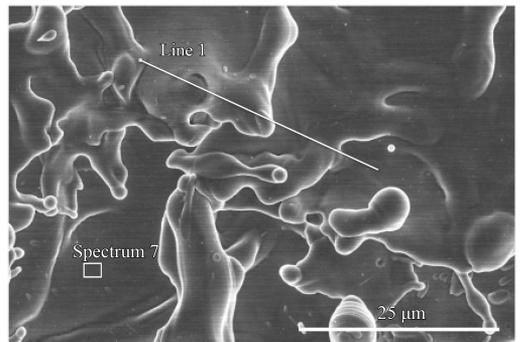
粗糙度。图中显示试样经腐蚀后的原始表面粗糙度只有0.375 μm, 经不同电流处理后试样表面粗糙度明显增大。当去除电流由10 A增到20 A时, 弧斑能量密度增大, 试样表面粗糙度有较大增加(由1.18 μm增到1.69 μm); 而当去除电流由20 A增加到30 A时, 由于去除电流超过了电流的阈值18 A, 弧斑产生分裂, 弧斑的能量密度不再增大, 去除后表面粗糙度变化不大, 仅由1.69 μm增加到1.76 μm。

3.4 电流对去除效果的影响

图9为经10、20 A电流弧斑等离子体处理后的



(a) 10 A



(b) 20 A

图9 不同电流处理后的表面形貌

Fig. 9 Morphology of samples removed by different current

试样表面EDS图, 30 A电流处理后的试样表面EDS图与图6(b)相同。分析结果发现20 A电流处理后试样表面的线扫面与Spectrum 1扫描结果一致; 30 A电流处理后Spectrum 5和Spectrum 6扫描结果一致。经不同电流处理后试样表面的EDS结果如表4所示, 则表面绝大部分为Fe和Cr元素, S元素含量很低, 硫化物已基本去除干净, 说明在10、20和30 A这3种电流条件下都能达到去除表面硫化物的目的。

表4 不同电流处理后表面成分

Current	Fe	Cr	S
10 A	66.3	14.4	5.9
20 A	74.7	15.6	1.5
30 A	78.8	15.6	0.9

4 结论

(1) 利用玻恩-哈伯循环计算出了表面硫化物的晶格能, 并最终计算出弧斑范围内硫化物蒸发所需要的能量, 比电弧投入弧斑的能量小得多, 弧斑的能量足以使表面硫化物蒸发。同时, 根据弧斑的能量平衡, 弧斑的能量密度存在一个最小值, 以保证电弧输入能量的速度大于能量耗散的速度。

(2) 对去除硫化膜的电压信号分析可知, 在去除硫化膜的最后阶段出现了电压的小幅增加, 这对应于硫化膜的分层现象, 也说明弧斑去除硫化膜是分层进行的。

(3) 10、20和30 A的试验电流均能去除试样表面硫化物, 电流增大, 去除效率提高, 去除之后试样表面粗糙度增大。

参考文献

[1] FARRAHI G H, TIREHDAST M, MASOUMI KHALIL ABAD E, et al. Failure analysis of a gas turbine compressor[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2011, 18(1): 474-484.

[2] 宋斌, 陈铭, 陈利修. 喷砂预处理工艺对涂层结合强度的影响[J]. *机械设计与研究*, 2013, 29(3), 70-73.

SONG B, CHEN M, CHEN L X. The impact of sandblasting preprocessing on bonding strength of high velocity arc spraying coating[J]. *Machine Design & Research*, 2013, 29(3), 70-73 (in Chinese).

[3] 刘诗巍. 再制造坯料清洁技术研究[D]. 上海: 上海交通大学机械与动力工程学院, 2010.

LIU S W. Investigation on remanufacturing blank cleaning technology[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University School of Mechanical and Power Engineering, 2010 (in Chinese).

[4] 董以彬, 徐长胜, 孙明海. 高压水除鳞技术在热轧中的应用及有关计算[J]. *重型机械*, 2001(2): 46-51.

DONG Y B, XU C S, SUN H M. The application and relative calculation of high pressure water descaling in hot rolling production[J]. *Heavy Machinery*, 2001(2): 46-51(in Chinese).

[5] TAKAHASHI H, NAKAMURA T, SUGIMOTO M, et al. Effect of pressure on the behavior of cathode spots in oxide removal by arc discharge[J]. *Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*, 2004, 2(2):587-590.

[6] TAKEDA K, TAKEUCHI S. Effects of pressure on the cleaning action of cathode spot in low vacuum[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 407(1): 163-168

[7] IWAO T, INAGAKI Y, SATO A, et al. Oxide-layer thickness effect for surface roughness using low-Pressure arc[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2006, 34(4): 1223-1228.

[8] KUBO Y, MAEZONO S, OGURA K. Pre-treatment on metal surface for plasma spray with cathode spots of low pressure arc[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200: 1168-1172.

[9] SATO A, IWAO T, YUMOTO M. Relation between surface roughness and number of cathode spots of a low-pressure arc[J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2008, 17(17): 969-977.

[10] TAKEDA K, TAKEUCHI S. Removal of oxide layer on metal surface by vacuum arc[J]. *Materials Transactions*, 1997, 38(7):636-642.

[11] TAKEDA K, SUGIMOTO M. Surface modification by cathode spots of a vacuum arc[J]. *IEEE Trans on Plasma Science*, 2001, 29(5):718-721.

[12] SHI Z Q, LI W H, YAN N, et al. Removing oxide layers from carbon-steel tubular surfaces using vacuum arcs driven by transverse magnetic field[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2013, 41(8): 2068-2073.