

工业纯铁电极材料表面渗钼的工艺^{*}

吴炜钦, 高原, 张 焱, 王成磊

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 利用双辉等离子渗金属技术, 在工业纯铁电极材料表面进行正交渗钼试验, 用极差分析方法研究了极间距、温度、时间、源极电压和气压对合金渗层厚度的影响, 并对渗钼的工艺参数进行优化。采用光学显微镜、X 射线衍射仪(XRD)、显微硬度仪、扫描电镜(SEM)和能谱仪观察合金渗层的金相组织及厚度, 测定合金渗层的物相组成和渗层硬度, 检测合金渗层的形貌、元素分布。结果表明: 渗钼工艺优化参数为源极电压 800~850 V, 保温温度 1 020 ℃, 保温时间 4 h, 工作气压 35 Pa, 极间距 20 mm, 可获得满足试验要求的 80 μm 的合金渗层; 合金渗层组织为柱状晶, Mo 元素在合金渗层中呈梯度分布, 合金渗层的物相为 Fe(Mo) 固溶体和 Mo 相, 合金渗层的硬度呈下降趋势, 渗钼后试样的表面硬度为 248.5 HV_{0.05}。

关键词: 等离子; 渗钼合金层; 电极材料

中图分类号: TG174.445; TG115.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)02-0081-07

Process of Pure Iron Electrode Material with Plasma Surface Molybdenizing

WU Wei-qin, GAO Yuan, ZHANG Yan, WANG Cheng-lei

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi)

Abstract: Alloy layers containing Mo were obtained by double glow plasma surface alloying technology on industrial pure iron with orthogonal test, and the effects of space between the electrodes, holding temperature, holding time, source voltage and gas pressure on the thickness of the alloyed layer were investigated and optimized by the range analysis method. The microstructure, thickness, phase structure, surface morphology, hardness and distribution of element were characterized by optical microscope, X-ray diffraction, microhardness analyzer, and scanning electron microscope with energy dispersive X-ray spectroscopy. The results show that the alloy layer with a thickness of 80 μm can be obtained by using the optimal processing parameters: source voltage 800~850 V, holding temperature 1 020 ℃, holding time 4 h, gas pressure 35 Pa, and space between the electrodes 20 mm. The organizations of the alloyed layer are columnar crystals with Mo gradient distribution in the alloyed layer, the phase structure alloyed layer is Fe(Mo) solid solution and Mo phase, the hardness of the alloyed layer trends downward, and the surface hardness of the sample is 248.5 HV_{0.05}.

Key words: plasma; Mo-alloyed layer; electrode material

0 引 言

在工业生产中, 电解用的电极材料应具有良好的导电、导热性, 较强的抗腐蚀抗氧化性, 良好的电化学稳定性, 优良的力学性能, 原材料易于

获得、易于制造和加工成型, 成本不高等优点^[1]。

工业生产常用的电极材料有金属及其合金、碳素和石墨、氧化物陶瓷及高熔点金属化合物。金属及其合金电极材料(比如碳钢), 虽然有良好的强

收稿日期: 2013-11-08; **修回日期:** 2014-01-07; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51264007, 51201043); 广西科学研究与技术开发科技攻关计划(桂科攻 12118020-2-2-1); 广西信息材料重点实验室项目(1210908-214-Z)

作者简介: 吴炜钦(1988—), 男(汉), 福建宁化人, 硕士生; **研究方向:** 材料表面改性

网络出版日期: 2014-03-10 14:47; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140310.1447.005.html>

引文格式: 吴炜钦, 高原, 张炎, 等. 工业纯铁电极材料表面渗钼的工艺 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(2): 81-87.

度、塑性和可加工性,且成本较低,但是在使用中不耐腐蚀,电能消耗大,寿命较短;不锈钢和金属钛电极虽有耐腐蚀、强度高等优点,但在一定的阳极电位下,容易在表面产生一层致密的钝化膜,这类钝化膜的导电性极差^[2]。因此,获得一种综合性能较好、适用于工业生产与应用的新型电极材料成为人们的愿望。

钼具有较好的导电性、高温强度高、高温抗氧化性能好、使用寿命长、抗腐蚀性能强等优点^[3],但纯钼电极的成本较高,因此文中利用双辉等离子渗金属技术^[4],在工业纯铁电极材料表面形成钼及其合金渗层,而现有关于单元渗 Mo 的工艺研究较少,所以利用正交试验方法研究分析了各工艺参数对合金渗钼层的影响,并对其进行优化,探讨了合金渗钼层的组织、物相结构、成分分布及硬度。

1 材料与方法

1.1 材料

试验基体材料为工业纯铁,尺寸为:30 mm×10 mm×2 mm。双辉等离子渗钼源极为钼板,尺

寸为:100 mm×45 mm×2 mm,纯度为 99.9%。试验前,先将试样经过不同型号(400、800、1 000 和 1 500 号)的水磨砂纸打磨并用抛光机抛光,最后用超声波清洗机清洗干净并烘干(清洗溶液为丙酮和无水乙醇)。

1.2 方法

在 DGLT-15 型多功能离子化学热处理炉中进行双辉等离子渗钼正交试验,源极钼板居中,8 块试样分别置于源极钼板两侧,抽真空至设备极限真空度 0.2~0.5 Pa,然后炉内通入氩气至 20 Pa 进行离子轰击,清理 20 min 后关闭氩气和阴极电源,再抽真空至设备极限真空度后调节工艺参数进行正交渗钼工艺试验。试验结束后,试样随炉冷却至室温。

分别用 Carl Zeiss Axio Scope A1 型光学显微镜、Bruker-axs-D8 型 X 射线衍射仪、JEOL/JSM-5610LV 型扫描电镜(附带能谱仪)、ST200-A 红外测温仪、HV1000 型显微硬度仪测定和分析合金渗层的金相组织及厚度、物相结构、成分、试验温度和渗层硬度。渗钼工艺正交试验选用 L₁₆(4⁵)的正交试验表,试验水平与因素如表 1 所示。

表 1 试验因素与水平
Table 1 Experimental factors and levels

Level	Electrode distance	Holding temperature	Holding time	Source voltage	Working pressure
	S/mm	T/℃	t/h	U/V	P/Pa
1	15	900	3	780±20	25
2	20	960	4	830±20	30
3	25	1 020	5	880±20	35
4	30	1 080	6	930±20	40

2 结果与分析

2.1 极差分析

用极差分析方法对渗钼正交试验结果进行计算,其结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, $D_{\text{温度}} > D_{\text{时间}} > D_{\text{源极电压}} > D_{\text{气压}} > D_{\text{极间距}}$,这说明了影响渗钼工艺试验的主次因素为温度、时间、源极电压、气压、极间距,以下对这些影响因素进行分析与讨论。

2.1.1 温度对合金渗层厚度的影响

由表 2 可以得出温度对合金渗层厚度影响的变化趋势如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着温度的升高,合金渗层的厚度增加。这是因为,根据 Arrhenius 公式:

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

温度升高,Mo 元素的扩散系数变大^[5],这有利于 Mo 元素向基体内部的扩散,使合金渗层厚度增加;另一方面,温度升高,原子的晶格振动加剧,造成更多的晶格缺陷,提高基体材料内部的空位浓度,吸附于表面的 Mo 原子更易进入这些晶格缺陷中向内扩散,离子轰击的作用也使表面空位或缺陷增加,进而加剧了 Mo 原子的扩散^[6]。结果使合金渗层厚度增加。但是温度过高,导致晶粒粗大,辅助阴极、工装卡具等变形增大,并由于离子轰击溅射的特性,温度均匀性控制较为困难,恐有局部熔化现象^[7]。所以在满足合金渗层厚度的情况下,最优的保温温度选择 1 020 ℃。

表 2 正交试验方案与结果

Table 2 Program and results of the orthogonal test

No.	Electrode distance	Holding temperature	Holding time	Source voltage	Working pressure	Layer thickness
	S/mm	T/℃	t/h	U/V	P/Pa	y/ μm
1	15	900	3	750-800	25	40.49
2	15	960	4	800-850	30	60.97
3	15	1 020	5	850-900	35	78.05
4	15	1 080	6	900-950	40	82.2
5	20	900	4	850-900	40	49.23
6	20	960	3	900-950	35	51.04
7	20	1 020	6	750-800	30	84.97
8	20	1 080	5	800-850	25	89.58
9	25	900	5	900-950	30	48.36
10	25	960	6	850-900	25	60.22
11	25	1 020	3	800-850	40	76.74
12	25	1 080	4	750-800	35	91.22
13	30	900	6	800-850	35	61.54
14	30	960	5	750-800	40	62.47
15	30	1 020	4	900-950	25	68.78
16	30	1 080	3	850-900	30	72.46
K1	261.71	199.62	240.73	279.15	259.07	
K2	274.82	234.70	270.20	288.83	266.76	
K3	276.54	308.54	278.46	259.96	281.85	
K4	265.25	335.46	288.93	250.38	270.64	
K1'	65.43	49.90	60.18	69.79	64.77	$\bar{y}=67.40$
K2'	68.71	58.68	67.55	72.21	66.69	
K3'	69.14	77.14	69.62	64.99	70.46	
K4'	66.31	83.86	72.23	62.59	67.66	
R	3.71	33.96	12.05	9.61	5.70	

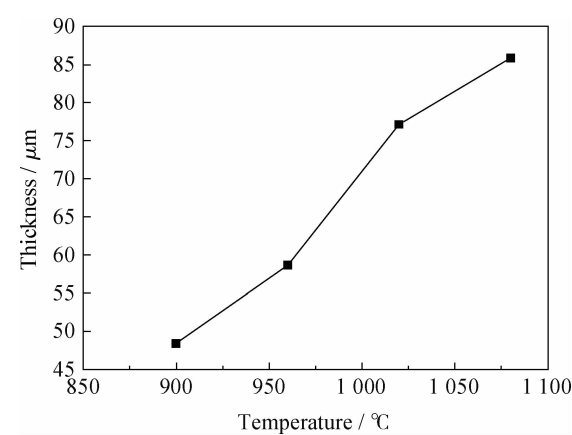


图 1 温度对合金渗层厚度的影响

Fig.1 Effect of the holding temperature on the thickness of alloying layer

2.1.2 时间对合金渗层厚度的影响

由表 2 可以得出时间对合金渗层厚度影响的变化趋势,如图 2 所示。可以看出,随着时间的延长,合金渗层的厚度增加,4 h 后合金渗层的增加率减慢,合金渗层厚度和时间符合式(2)的抛物线规律^[8]:

$$D=k\sqrt{t}$$

(2)

D 为合金渗层厚度, μm ; k 为常数; t 为时间, h。这是因为,初期源极被溅射出的大量钼原子吸附和沉淀在试样表面,形成较高表面浓度,形成较强的化学驱动力;同时,氩离子轰击试样表面,使试样表面铁原子被溅射离位,形成大量的

空位,产生表面缺陷,破坏了试样表面平衡,促进活性钼原子的表面吸附形成较高浓度^[9]。因此在渗钼初期,合金渗层厚度增长的较快,随着渗钼时间的延长,合金层浓度梯度逐渐减小,通过合金层的扩散距离增加,向内扩散的速度减慢,合金渗层厚度增加速度降低。因此,从合金渗层的效率分析,选择 4 h 为最佳保温时间。

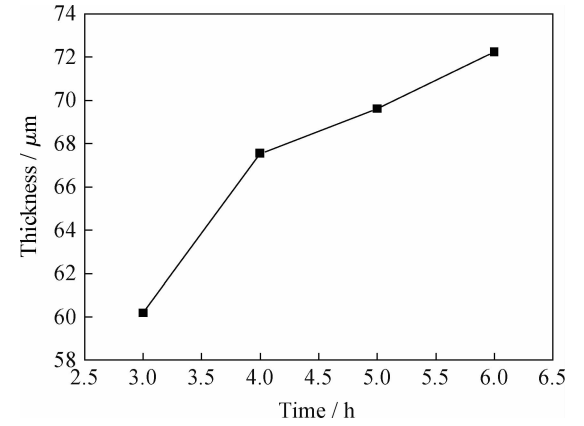


图 2 时间对合金渗层厚度的影响
Fig. 2 Effect of the holding time on the thickness of alloying layer

2.1.3 源极电压对合金渗层厚度的影响

图 3 为由表 2 得出的源极电压对合金渗层影响的变化趋势,当源极电压大于 850 V 时,合金渗层厚度出现了下降的情况。通过对正交试验的 5、6、9 和 10 号试样的分析发现,源极电压大于 850 V 时,试样表面出现了较厚的沉积层并有部分脱落。这是因为,当源极电压大于 850 V 时,氩离子轰击的能量较高,源极表面的电流密度也

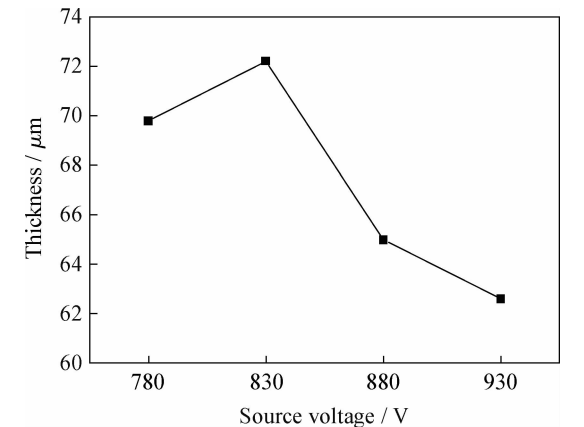


图 3 源极电压对合金渗层的影响
Fig. 3 Effect of the source voltage on the thickness of alloying layer

随着电压的增加而增加,氩离子的溅射数量增多,结果造成钼原子的溅射量增大,钼原子的供给量大于向内部扩散的量,沉积在试样表面,形成了沉积层^[10],阻碍了钼原子向试样内部的扩散。因此,最佳源极电压为 800~850 V。

2.1.4 气压对合金渗层厚度的影响

图 4 为由表 2 得出的气压对合金渗层厚度影响的变化趋势。随着气压的升高,合金渗层的厚度先增加后减少,当气压为 35 Pa 时,合金渗层的厚度达到最大值。这是因为,随着气压的升高,氩离子轰击源极表面的密度增加,钼原子的溅射量增大,合金渗层逐渐增厚,但气压过高时,原子之间的碰撞几率增加,平均自由程减小,轰击离子的能量降低,且背散射增大^[11]。氩离子轰击试样表面的密度增加,还造成吸附表面的活性钼原子脱附倾向增大,导致试样表面的活性钼原子浓度降低,合金渗层厚度减小。文中条件下,35 Pa 的气压为最优。

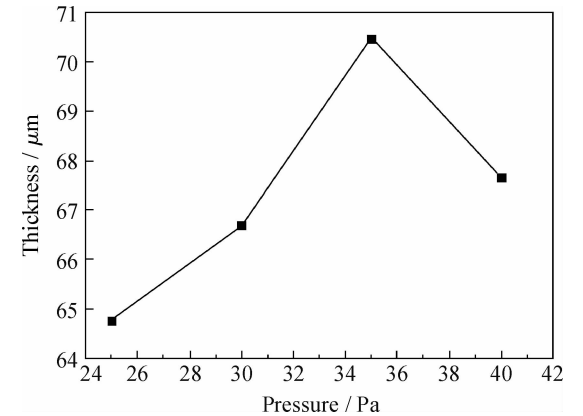


图 4 气压对合金渗层厚度的影响
Fig. 4 Effect of the pressure on the thickness of alloying layer

2.1.5 极间距对合金渗层厚度的影响

图 5 为极间距对合金渗层厚度影响的变化趋势,当极间距为 15、20 和 25 mm 时,合金渗层厚度增加率减慢,当极间距为 30 mm 时,合金渗层厚度出现了下降的趋势,因此,25 mm 为文中条件下的最佳极间距。极间距较小时,试样与试样之间、试样与辅助阴极之间产生的等电位空心阴极效应和试样与源极之间、辅助阴极与源极之间产生的不等电位空心阴极效应较强,源极钼原子溅射量较大,在试样表面产生沉积层,沉积层的形成阻碍了活性钼原子向基体内部的扩散,不

利于扩散层的形成^[12-13];当极间距过大时,源极溅射出的活性钼原子到达试样表面的距离过大,使其碰撞的几率增加,活性丧失,不利于合金渗层的形成。

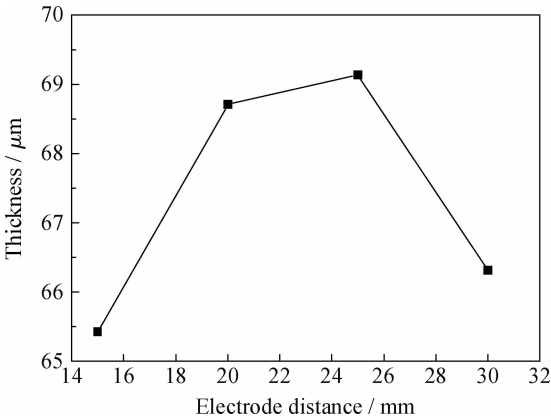


图 5 极间距对合金渗层厚度的影响
Fig. 5 Effect of the electrode distance on the thickness of alloying layer

综上分析,文中渗钼的最优工艺参数为:源极电压为 800~850 V,保温温度为 1 020 ℃,保温时间为 4 h,工作气压为 35 Pa,极间距为 25 mm。

2.2 合金渗层的组织结构和伏安特性

2.2.1 合金渗层的显微组织

图 6 为优化渗钼工艺后合金渗层的金相组织,由图可知,合金渗层组织为柱状晶,渗层与基体之间有一条明显的分界线,这说明了在渗钼过程中发生了反应扩散现象。由 Fe-Mo 相图可知,钼和铁能形成 α -Fe 和 γ -Fe 两种固溶体,而 Mo 是扩大 α 相区和缩小 γ 相区的合金元素,在 1 020 ℃ 渗钼初期,首先形成 Mo 在 γ -Fe 中的固溶体,随着渗钼的进行,当 Mo 元素的含量超过其在 γ -Fe 中的固溶度时,在试样表面将发生反应扩散相变,形成 Mo 在 α -Fe 中的晶核并逐步向内垂直长大,由于晶体结构的差异,渗层与基体之间出现了一条分界线,这条分界线平行于试样表面,并随着渗钼时间的延长而向内推移^[14-15]。在渗钼后的冷却过程中,合金渗层中的 α -Fe 固溶体不在发生相变,而分界线前沿的 γ -Fe 固溶体沿原有的 α -Fe 固溶体的结晶位向发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的相变,冷却后分界线不复存在,但是由于分界线两侧 Mo 的浓度差造成抗蚀的差异,经过 4% 的硝酸酒精侵蚀后,这条分界线便被明显的衬托出来。

图 7 为渗钼试样的表面形貌,从图中可以看出渗钼试样表面致密、连续、颗粒大小均匀。

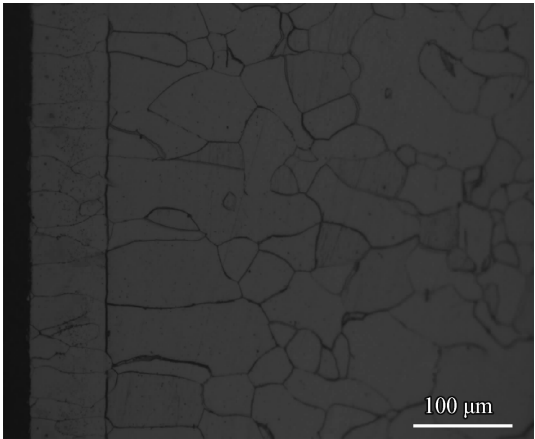


图 6 合金渗层的金相组织
Fig. 6 Microstructure of the alloying layer

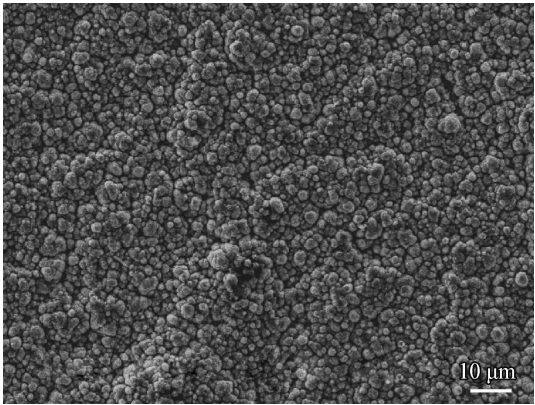


图 7 渗钼后合金层的表面形貌
Fig. 7 Surface morphology of the Mo-alloyed layer

2.2.2 合金渗层的元素分布及物相结构

图 8、图 9 和图 10 分别为合金渗层的截面形貌、Mo 元素浓度分布曲线和 XRD 衍射图谱,图 9 与图 8 相对应。从图 9 可以看出,Mo 元素在合金渗层中呈梯度分布,随着距表面距离的增加,Mo 元素的含量下降,距表面距离为 15 μm 时,Mo 元素的含量为 13.61%;距表面距离为 75 μm 时,Mo 元素的含量下降到 3.05%。从 XRD 衍射图谱中可知,合金渗层的物相为 Fe(Mo) 固溶体和 Mo 相。

2.2.3 合金渗层的硬度

图 11 和图 12 为渗钼试样的截面压痕形貌和渗层的硬度分布曲线。渗钼后试样的表面硬度为 248.5 $\text{HV}_{0.05}$,随着距表面距离的增加,钼元素的含量逐渐减小,硬度呈现下降的趋势。这是因为钼原子半径大于铁原子,钼元素的渗入起到了固溶强化的作用,造成晶格畸变严重,晶格畸变增

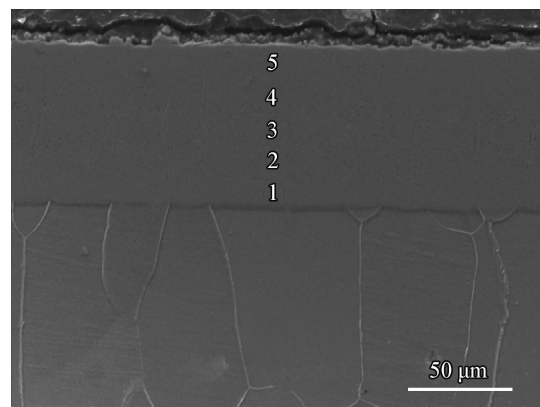


图 8 合金渗层的截面形貌

Fig. 8 Cross section morphology of the alloying layer

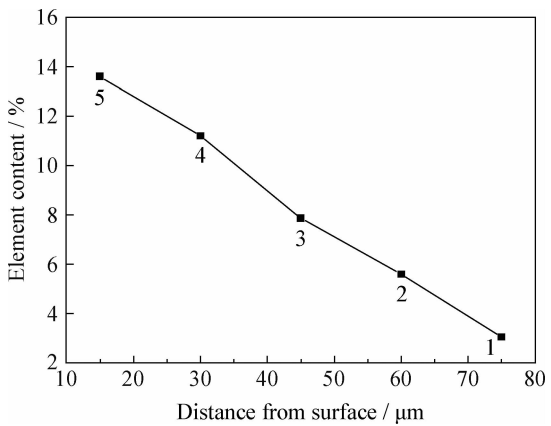


图 9 合金渗层的 Mo 元素浓度分布

Fig. 9 Concentration distribution of the Mo elements

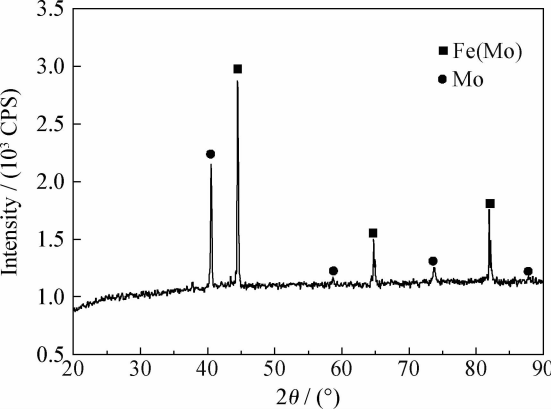


图 10 合金渗层的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD pattern of the alloying layer

样内部基体硬度为 155.3 HV_{0.05}，这是因为在分界线附近的基体由于在渗钼的冷却过程中，其晶粒的长大速度大于内部基体晶粒的长大速度导致其晶粒大于内部的基体晶粒，晶粒越大硬度越低，因此分界线附近的基体硬度比内部基体更低。

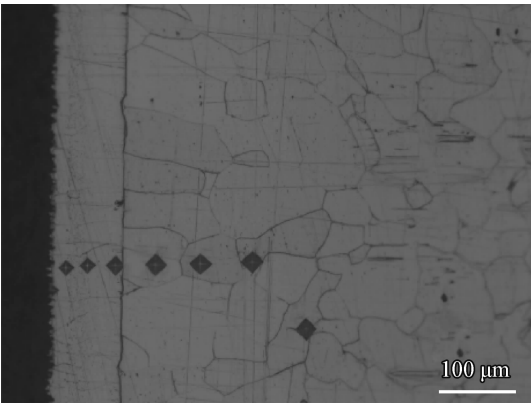


图 11 渗层的压痕形貌

Fig. 11 Indentation morphology of the alloying layer

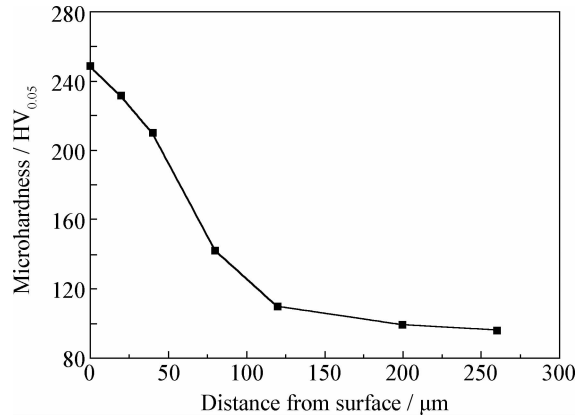


图 12 渗层的硬度分布曲线

Fig. 12 Hardness distribution curve of the Mo-alloyed layer

2.2.4 合金渗层的伏安特性曲线

把相同尺寸的渗 Mo 试样和基体试样放入真空热蒸镀仪内，在其表面蒸镀上距离为 10 mm 的两个银电极小点，用吉时利 2 400 伏安特性分析仪多次测量这两个银电极小点间的 $U-I$ 曲线。

图 13 为工业纯铁电极与渗 Mo 试样的表面常温伏安特性曲线。从图中可以看出，工业纯铁电极材料表面进行渗钼后，其伏安特性曲线的斜率变大，工业纯铁表面两银电极间的电阻为 2.6 Ω，渗 Mo 试样为 1.55 Ω，这说明了其导电性能有所提高，这是因为在渗钼试样表面有一层很薄的钼沉

大了位错运动的阻力，使晶体滑移难以进行，导致试样的硬度提高，但随着钼元素含量的下降，造成固溶强化和晶格畸变效果减弱，因此硬度下降。距离表面 260 μm 处，硬度为 96.5 HV_{0.05}，而渗钼试

积层(前面的 XRD 图谱也说明如此),而钼的导电性能高于工业纯铁。

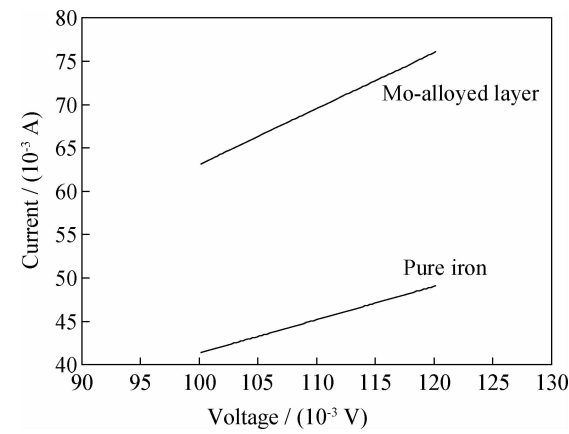


图 13 渗 Mo 试样与基体的伏安特性曲线
Fig. 13 Volt-ampere characteristic curves of the matrix and Mo-alloyed layer sample

3 结 论

- (1) 工业纯铁电极材料表面渗钼工艺优化参数为:源极电压 800~850 V,保温温度 1 020 ℃,保温时间 4 h,工作气压 35 Pa,极间距 25 mm,可获得满足试验要求的 80 μm 的合金渗层。
- (2) 合金渗层组织为柱状晶,Mo 元素在合金渗层中呈梯度分布,合金渗层的物相为 Fe (Mo)固溶体和 Mo 相,合金渗层的硬度呈下降趋势,渗钼后试样的表面硬度为 248.5 HV_{0.05}。
- (3) 工业纯铁电极材料表面渗钼后,其伏安特性曲线斜率减小,导电性能提高。

参考文献

[1] 张招贤. 涂层钛电极的研究和应用 [J]. 稀有金属快报, 2004, 23(4): 1-7.

[2] 刘业翔. 功能电极材料及其应用 [M]. 长沙:中南大学出版社, 1996.

[3] 王发展,李大成,孙院军,等. 钼材料及其加工 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2008.

[4] 高原,徐重. 双层辉光离子渗金属技术的效果及应用 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(4): 1-6.

[5] Lieberman Michael A, Lichtenberg Allan J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (Second Edition) [M]. Canada: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2006: 100-105.

[6] 张艳梅,徐重,李忠厚,等. 工业纯铁表面离子 W、Mo、Co 多元共渗扩散行为 [J]. 材料热处理学报, 2006, 27 (1): 112-115.

[7] 蔡航伟,高原,马志康,等. 钨钼钕等离子共渗工艺及渗层组织的研究 [J]. 表面技术, 2012, 41(2): 16-19.

[8] 徐重. 等离子表面冶金学 [M]. 北京:科学出版社, 2008.

[9] 王冰莹,袁霄梅,王文慧. 双层辉光等离子表面共渗 Cr-Ni-Mo-Co 工艺研究 [J]. 表面技术, 2012, 41(2): 83-85.

[10] 李成明,赵晋香,田林海,等. 离子钨钼共渗的表现过程 [J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(1): 55-58.

[11] 张维,高原,袁琳,等. W-Mo-Dy 三元共渗合金层的研究 [J]. 材料热处理学报, 2011, 32(S1): 140-143.

[12] 高原,徐晋勇,高清,等. 双层辉光等离子渗金属技术特点 [J]. 中国工程科学, 2008, 10(2): 26-28.

[13] 蔡航伟,高原,马志康,等. 0Cr18Ni9Ti 不锈钢表面等离子渗钼合金层的研究 [J]. 真空科学与技术, 2013, 33 (11): 1133-8.

[14] 李忠厚,张艳梅,张平则,等. 基材碳含量对离子渗 W、Mo、Co 的影响 [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(6): 91-95.

[15] 王成磊,高原,卜根涛. 双层辉光等离子渗金属技术制备 TiN 渗层及其耐 NaOH 溶液腐蚀性能 [J]. 机械工程材料, 2011, 35(2): 74-75.

作者地址: 中国广西桂林金鸡路 1 号 541004
桂林电子科技大学材料科学与工程学院
Tel: (0773) 2293 559
E-mail: gaoyuanguilin@126.com

(责任编辑: 常青)