

文章编号: 1004-0609(2004)04-0652-08

三栅极离子渗镀技术及其应用^①

容幸福, 徐 重, 苏永安, 秦志钰, 秦 林

(太原理工大学 表面工程研究所, 太原, 030024)

摘 要: 利用三栅极离子渗镀方法在钛基和石墨基上制备出新型阳极材料; 利用 XRD、GDS 等测试手段对这种阳极电极进行了表征; 观察了电极 1 mol/L H₂SO₄ 溶液 60 ℃时的电解寿命; 测定了电极的极化曲线及动力学参数, 并与同类其他电极进行了比较。结果表明: 在钛基上用这种新型方法制备的电极具有一些特殊的性能和可观的应用前景。

关键词: 三栅极离子渗镀; 无氢; 金属碳化物合金层; 阳极材料

中图分类号: TG 156.8

文献标识码: A

Novel processing of tricathode plasma surface alloying and its application

RONG Xing-fu, XU Zhong, SU Yong-an, QIN Zhi-yu, QIN Lin

(Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University
of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Anode materials based on titanium and graphite were prepared with a surface carbide alloying layer by the processing. Characteristic of layers was examined with XRD and GDS, etc. The electrolytic life duration of electrode, stable polarization curves and kinetic parameters were determined in 1 mol/L H₂SO₄ solution at 60 ℃. The results show that the properties of electrodes on titanium are obviously improved and may have a bright applying future.

Key words: tricathode plasma surface alloying processing; hydrogen-free; metal carbide alloying layer; anode materials

双层辉光离子渗金属技术是一种表面冶金高新技术, 利用该技术可在普通材料表面形成具有独特物理化学性能的等离子表面合金层, 例如已在普通碳钢表面成功形成了高速钢、不锈钢和镍基合金^[1, 2]。目前的研究工作正致力于在金属或非金属固体表面无氢式一次性进行非金属元素碳和其强碳化物元素(如钨、钼、钛和铬等)的共渗镀研究。本文给出一些此方面的研究结果, 发明了一种名为三栅极式离子渗镀新方法的设备和工艺, 阐述了三栅极的栅极特征结构及工作原理, 利用该技术和工艺可无氢式一次性在金属或非金属固体基体表面形成

单元素或多元素的渗镀, 并形成具有金属碳化物特性的表面合金层。该技术不仅具有节约贵重合金金属, 节约能源和无污染等优点, 而且可以避免常规渗碳处理中难以克服的吸氢及氢脆问题, 一次性形成表面金属碳化物合金层。该技术已申请中国发明专利^[3]。

本研究的目的在于开发一种新的绿色技术, 以便其能够通过表面改性合金层的形成来制备新型阳极材料和改进传统的阳极材料。众所周知阳极材料是随着电解工业的发展而出现的一种特殊材料。选用阳极最初是贵金属, 后来石墨代替。石墨阳极

① 收稿日期: 2003-07-16; 修订日期: 2003-02-13

作者简介: 容幸福(1956-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 容幸福, 教授; 电话: 0351-6014664; E-mail: rvr9853@sina.com.cn

虽然价廉易得, 但其耐蚀性能差, 使用寿命短, 生产能力比较低, 继而 20 世纪 60 年代一种即价廉又耐用的 DSA 金属阳极便应用而生了。DSA 与石墨相比, 具有耐蚀性好, 工作电压低, 电能消耗少, 工作寿命长等优点, 科研人员开始了以金属阳极代替石墨阳极的研究工作, 并取得了显著的成果^[4]。1909 年发表了石墨基体镀铂的专利, 1913 年发表了钨和钼基体上镀铂和铂族金属的专利, 1950 年荷兰人 Henir beer 首次提出钛作为阳极基体, 并于 1956 年在南非获得 RuTiO_x 涂层钛阳极的专利权。

近年来, 一些材料表面技术被用于制备和改进阳极或钛基材料^[5-9]。材料表面技术具有能赋予材料表面减摩、耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化、抗疲劳、防辐射, 以及光、热、电、声、磁等特殊功能, 技术含量高、产品附加值高、综合收益大、投资见效快以及节约资源、保护环境、降低能耗与成本等特点, 因而在世界范围内迅速形成高新技术产业。等离子表面技术是一种新颖的材料合成与加工方法, 主要有 PVD、PCVD 和离子束沉积等技术, 它们又包括有若干专门的专业技术, 例如 PVD 包括真空蒸镀、真空溅射镀膜、磁控溅射镀膜、射频溅射、离子镀、阴极电弧镀等技术, 并在高新技术领域和工业产业部门得到广泛的应用。例如, 塑料表面金属化, 高层建筑用的幕墙镀膜玻璃, 模具、刀具的超硬镀层, 为电子芯片结构、光电器件镀膜, 信息产业中各种磁带、磁盘、光盘的镀膜及传感器等, 这些技术正在许多应用领域实现产业化并取得巨大的经济效益和社会效益。在这些技术中, 等离子中的携能电子在低温条件下, 与气氛中中型活性组分碰撞而发生分解和离化, 产生较高的反应自由基和离子。这种附带作用使得等离子体和表面在低温条件下也能实现常规高温化学才能进行的反应。三栅极式离子渗镀方法被用于此方面的研究, 在纯钛和石墨基体表面形成了金属碳化物合金层。由于合金层的元素碳或强碳化物金属元素均来自固态材料制成的 S 极和 P 极靶材, 这就保证了这种一次性形成表面碳化物合金层的渗镀技术是无氢式的, 避免了常规的通过使过饱和碳氢化合物产生碳氢化合物分裂所造成的吸氢而引起氢脆的问题。因此, 此项技术非常适合于钛材的表面处理, 因为钛对氢是非常敏感的。用此技术所形成的表面合金层具有一些独特的性质, 可望在阳极材料领域有很好的应用前景。

1 三栅极结构的工作原理及实验装置

1.1 三栅极的结构及工作原理

图 1 所示为三栅极特征结构, 在双辉设备中的 S 极(源极)和 W 极(工件极)之间引入另一个具有 plume 效应的 P 极。P 极是由具有不同形式的孔或缝隙(D_3, R_2)的各种形式的空腔(D_2, R_1)构成, 其带有孔或缝隙的这一段距 W 极为 D_4 , 另一面对 S 极距离为 D_1 。对较小的处理面积, P 极上可以有单个的孔或缝隙; 对较大面积的处理则需要一排或数排的孔或缝隙。此结构还可以以机械扫描方式工作, 即 P 极或 W 极可制成机械带动的旋转极。3 个栅极上可根据电压工作模式需要施加不同的支路电压 V_S, V_P 和 V_W , 其电压工作模式可分为 19 种:

当 $V_S \neq 0, V_P \neq 0, V_W \neq 0$ 时:

$V_S > V_P > V_W; V_S > V_W > V_P; V_P > V_S > V_W; V_W > V_S > V_P; V_P > V_W > V_S; V_W > V_P > V_S;$

$V_S = V_P > V_W; V_S = V_P < V_W; V_S = V_W > V_P; V_S = V_W < V_P; V_W = V_P > V_S; V_W = V_P < V_S。$

当 $V_S = 0, V_P \neq 0, V_W \neq 0$ 时:

$V_P > V_W; V_P < V_W; V_P = V_W。$

当 $V_S \neq 0, V_P \neq 0, V_W = 0$ 时:

$V_S > V_P; V_S < V_P; V_S = V_P。$

当 $V_S = 0, V_W = 0$ 时:

$V_P \neq 0。$

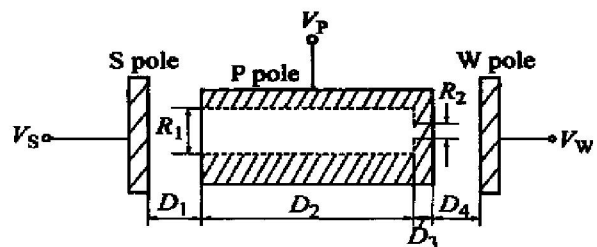


图 1 三栅极特征结构示意图

Fig. 1 Sketch of principle structure for cathodes

在 3 个栅极中, S 极和 W 极可以是导电或非导电的固态金属或非金属材料制成, 而 P 极必须是导电的固态材料制成。此外, 它们一般应同轴线放置, 可以是水平或竖直放置。

当三栅极系统工作时, 在一定的工作参数条件下, 即气压、温度、电压、 D_1 和 D_4 等, 在 S 极的右面上将产生一种新效应。这是由 P 极的空心阴极和其空隙化后在空隙处产生的点状等离子 plume 效

应与 S 极联合作用所致,即在 S 极与 P 极相对应的区域产生极强烈的溅射刻蚀现象,这种新发现的效应为“烧孔效应”。由于 P 极 plume 效应(不是空心阴极 lamp 效应,即不是空心阴极灯效应)的 P 极与 S 极之间相互作用烧孔效应,在 P 极和 W 极之间将产生另一种新效应,即在 P 极的孔或缝隙处产生强烈的等离子喷射现象。此效应被称为“hope(hollow-orifice plume-ejecting)效应”。图 2 和图 3 所示分别为 hope 效应和烧孔效应照片。正是由于这种三栅极所具有的 plume、烧孔和 hope 效应,才使其成功地变成一种新式等离子表面合金化处理方法。由此产生的等离子加速奔向工件极,与其发生离子碰撞,加热使其表面得到清洗,形成活化气氛。更重要的是,因为所需的碳和其它合金元素均来源于固态制成的 P 极和 S 极靶材(如石墨),因此此方法可以无氢式一次性在金属或非金属固态材料表面形成碳化物合金层。例如,等离子中同时来源于石

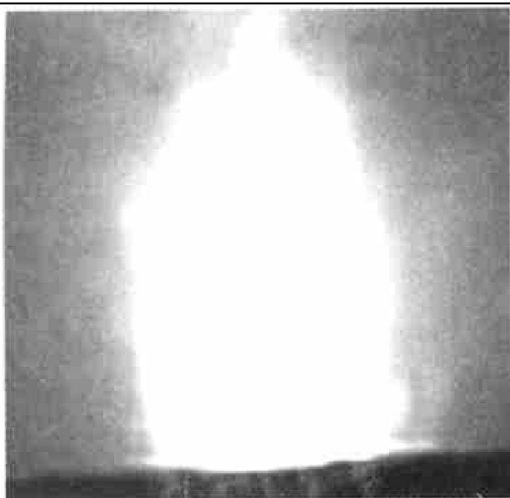


图 2 Hope 效应照片

Fig. 2 Digital photo of hope effect

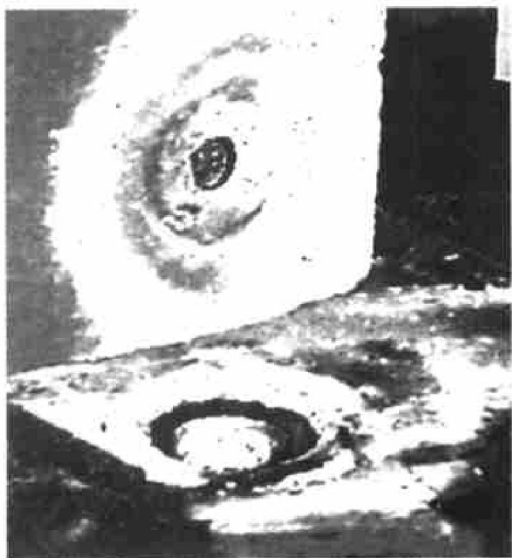


图 3 烧孔效应照片

Fig. 3 Digital photo of burning hole effect

墨的碳和来源于纯金属的钼可以在纯钛和石墨基材表面形成碳化物合金层。

1.2 实验装置

实验装置(图 4)是在双层辉光离子渗金属技术原有设备中的源极和工件极之间,加入一个具有空心阴极 plume 效应的 P 极和相应的直流电源,形成三栅极式栅极结构。其发明设备特征(图 2)是由炉罩、S 极(源极)、P 极(plume 极)、W 极(工件极)、真空系统、工作气体(如氩气)、W 极直流电源、S 极直流电源、P 极直流电源、炉底板组成。该设备配置 3 套高压直流电源,功率 5~10 kW,电压可调范围 0~1 500 V。3 套直流电源的阴极分别接在三栅极中的 S 极、P 极和 W 极上,阳极接在炉罩和炉底板。

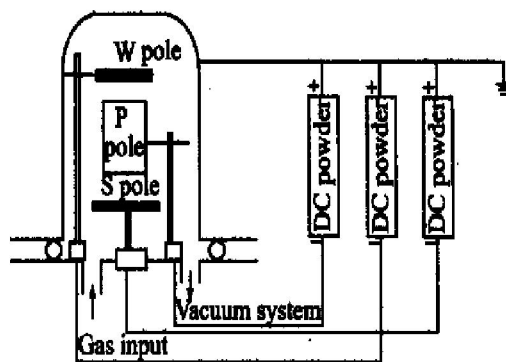


图 4 实验装置示意简图

Fig. 4 Sketch of equipment for experiment

具有 plume 效应的 P 极结构是由矩形空腔和一排小圆孔构成,如图 5 所示。S 极是矩形板状,W 极也是矩形的,P 极带小孔的这一端面对着 W 极,而另一端面对着 S 极,3 个栅极是垂直同轴线放置。

主要辅助仪器设备有真空机械泵,测试温度所用的非接触式 WDL-31 型光电高温计,控制工作气体流量的 D08-3C/ZM 型三路可控流量显示仪,控制真空的 ZDF-III 型数显复合真空计。

2 渗镀实验

选择电极材料必须考虑以下几方面:1)具有良好的导电型;2)具有良好的机械加工性能和较高的力学强度;3)易对基体表面进行改性处理;4)具有高的抗腐蚀性。考虑到三栅极式离子渗镀技术在进行表面改性处理时,可无氢式一次性形成碳化物合金层的突出特点,因此首先选择钛作为实验中的电

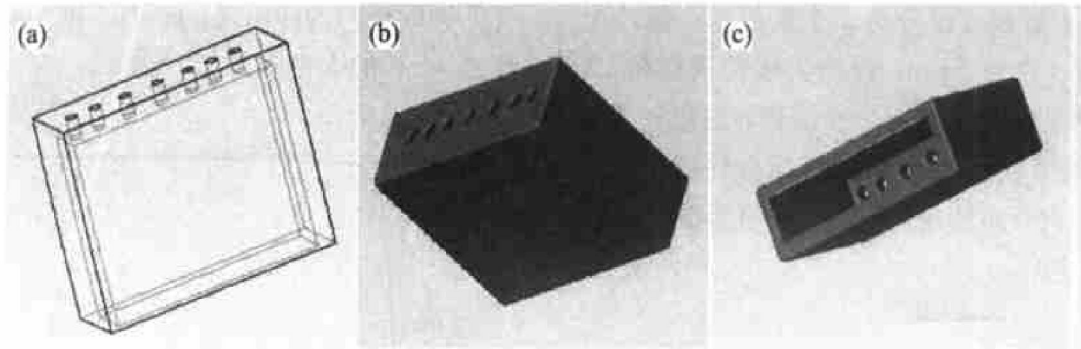


图 5 P 级结构示意图
Fig. 5 Sketch of structure for P electrode

极基体材料。众所周知, 钛材具有高的比强度, 热强性好, 耐蚀及生物相容性好等优点。另外, 还选择传统电极材料石墨, 对其进行电极表面改性实验。

钛电极基体材料选用尺寸为 100 mm×600 mm×3 mm 纯钛(TA2)。首先用砂纸将钛基材样品的待渗镀面打磨, 露出光亮的钛层; 再用细水砂纸打磨至光滑, 超声波清洗待用。石墨样品选用尺寸为 100 mm×600 mm×80 mm 高纯度的石墨, 用细砂纸打磨, 蒸馏水清洗干净待用。

按照表 1 所示进行 3 种类型的渗镀实验: 1 号样品为石墨基体, 进行钼和碳元素渗镀; 2 号样品为纯钛(TA2), 进行渗碳; 3 号样品为纯钛(TA2), 进行钼和碳元素渗镀。渗镀时所需的渗镀元素均源于由纯钼或石墨制成的固态极靶材。1 号和 3 号样品 S 极由纯钼板状制成, P 极由固态石墨制成。2 号样品 S 极和 P 极均由固态石墨制成。

表 1 电极渗镀样品及类型

Table 1 Samples and alloying element		
Samples No.	Substrate	Alloying element
1	Graphite	C, Mo
2	TA2	C
3	TA2	Mo, C

在样品渗镀时, 将制好的 S 极、P 极及预处理好的试样(W 极)在炉内安置好, 调整好尺寸。装炉完毕后, 先将炉内抽真空到背景真空达到 $5.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ Pa, 然后充入工作气体(氩气), 到工作气压 5.0~60.0 Pa, 对 S 极、P 极和 W 极施加偏压 300~600 V, 进行离子预轰击清洗 15~30 min, 并使它们的表面活化升温, 然后调整各工艺参数, 使工件进一步升温到给定渗镀温度值, 稳定各工艺参数; 按给定时间保温后, 去掉极电压, 充

入适量的氩气, 待工件冷却到 200 ℃以下出炉, 进行渗镀样品的检测分析。

渗镀试样的实验条件为: W 极电压为 200~490 V, 电流 0.1~3.0 A, 温度 850~1 050 ℃; S 极和 P 极电压 350~600 V, 电流 1.8~18.2 A, 温度 800~1 000 ℃; W 极距 S 极间距为 13 mm; 炉内气氛氩流量为 10~50 cm³/min; 炉内气压为 9.0~38.0 Pa; 渗镀时间均为 4 h。

3 结果与讨论

采用 Axiovert 25CA (Zeiss) 光学图像分析仪观察改性层的表面形貌及微观组织; 利用 GDA750 辉光放电表面成分分析仪测定表面合金层渗镀元素(特别是碳成分)的分布情况; 采用 NEOPHOT21 大型卧式显微镜检测金相; KYKY1000B 型扫描电镜及其附件 TN5400 测定试样镀层化学成分分布及组织结构; 利用日本产 D/max 2500 型 X 射线衍射仪(Cu K_α 靶, 40 kV)分析试样; 利用 WS-97 型声发射划痕仪进行划痕实验, 其操作过程由计算机控制, 标准金刚石压头圆锥角度 120(°), 顶头半径为 200±5 μm。加载速度为 100 N/min, 终点载荷 100 N, 划痕速度为 4 mm/min, 划痕长度为 4 mm; 利用 Leco M-400-H1 型硬度测量仪检测硬度(标准努氏压头, 载荷 0.49 N; 加载时间 10 s, 保载时间 20 s)。检测试样电极性能的设备有: WYJ-505 型晶体管稳压器; 箱式电阻炉; TG328A 型电光分析天平; PINE RD3-恒电位仪; 3060 型 X-Y 记录仪。

3.1 渗镀层金相组织特征

2 号和 3 号样品离子渗镀后渗镀合金层金相微观组织如图 6 所示。1 号样品因基体是石墨, 太软而不能制成金相试样。从图可知, 渗镀层由多个内

层组成,即扩散层和化合物层,从图 6(a)中可看出,2号样品表面合金层分为2个次层带,靠外为碳化物层带,约为5 μm ;接着为碳扩散层带。3号样品表面合金层分为若干个次层带,最靠外为5 μm 左右的镀层,往里为15 μm 碳化物层带,其次为20 μm 齿状分布的碳化钛,再往里为碳扩散层带。

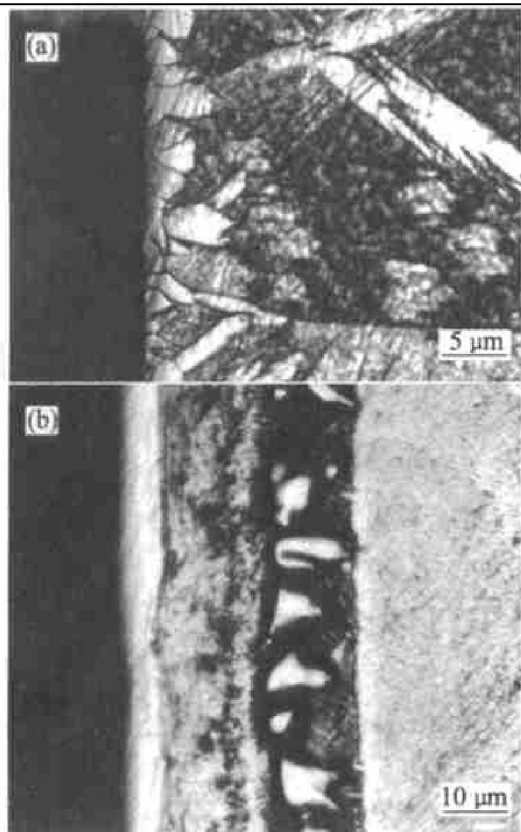


图 6 渗镀层的微观组织

Fig. 6 Microstructures of alloying layers

3.2 渗镀层 GDS 成分分布

利用 GDA750 测定 2 号和 3 号样品合金层的成分分布,其结果分别如图 7, 8 所示。由图可看出,2 号样品表面碳化物层约为 5 μm ,碳扩散层达 100 μm 以上。3 号样品表面镀层为 5 μm 左右,碳化物层为 15 μm ,碳化钛层为 20 μm 。从图 6 可知,3 号样品因为其碳与钼的原子浓度比为 2:1,因此表面镀层可能是 M_2C 型碳化物。

3.3 渗镀层 XRD 分析

图 9 所示为 1、2、3 号样品三栅极离子渗镀后 15 μm 渗镀层 X 射线衍射谱。图 9(a) 为 1 号样品的 XRD 测试结果,从特征峰可知,出现了 TiC 峰,表明表面形成了碳化物层。图 9(b) 为 2 号样品的 X 射线衍射谱, TiC 峰的出现表明在表面的合金层为碳化物层。图 9(c) 是 3 号样品的 X 射线衍射谱,这

是将镀层打磨后露出化合物层进行 XRD 测定的,有 2 种碳化物的峰出现,即 TiC 和 MoC ; TiC 的强度比 MoC 的大得多。

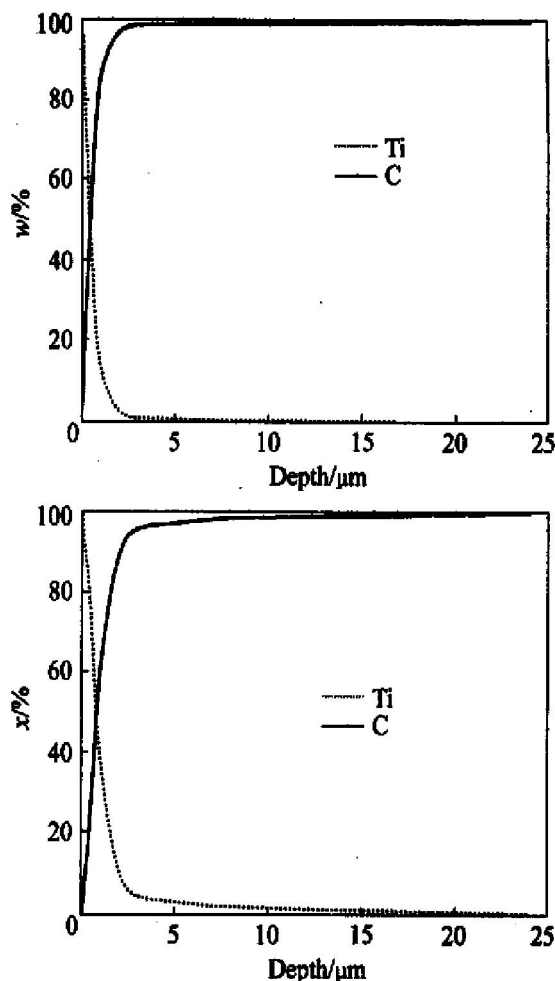


图 7 2 号样品合金层中的元素分布

Fig. 7 Element distribution of alloying layer on sample 2

3.4 硬度检测

试样合金层的显微硬度分布如图 10 所示。(a) 图是 2 号样品显微硬度分布,从曲线可看出合金层的梯度变化特性。表面最高硬度可达 HV 800。(b) 图是 3 号样品显微硬度分布,其最大的显微硬度值可达 HV 1300。

3.5 划痕实验

图 11 所示为 2 号和 3 号样品的表面合金层的划痕曲线。图中横坐标为压头连续加载荷 L (N),纵坐标为声发射信号强度 K 。2 号样品表面合金层在 $L = 100$ N 的范围内均为脆性破裂信号,无脱落发生,这说明合金层的结合力很强(图 11(a))。3 号样品表面合金层在 $L = 66$ N 的位置出现声发射信号突然增大,此载荷数对应表面合金层的临界载荷 L_{c^*} ,说明其结合力还是很强的(图 11(b))。

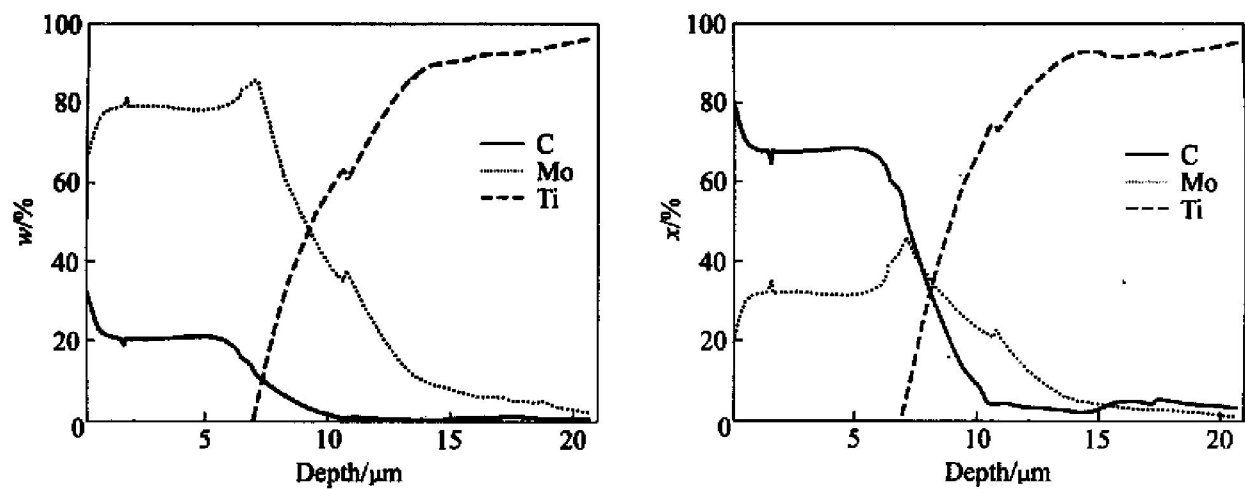


图 8 3 号样品合金层中的元素分布

Fig. 8 Element distribution of alloying layer on sample 3

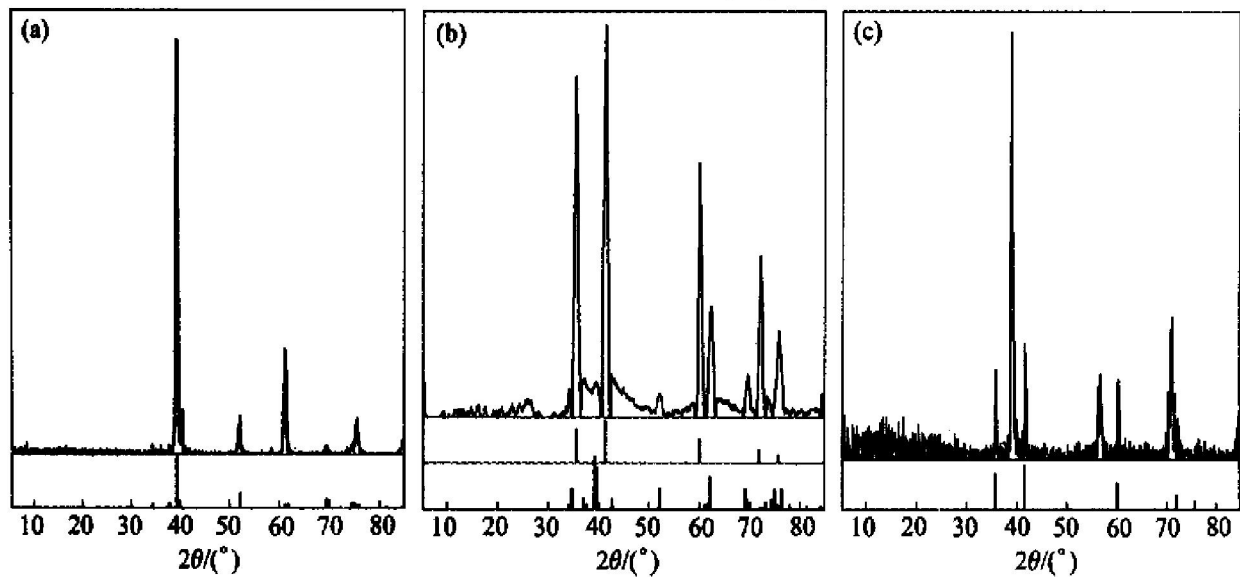


图 9 1、2 和 3 样品离子渗镀后渗镀层 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of samples

(a) —Sample 1; (b) —Sample 2; (c) —Sample 3

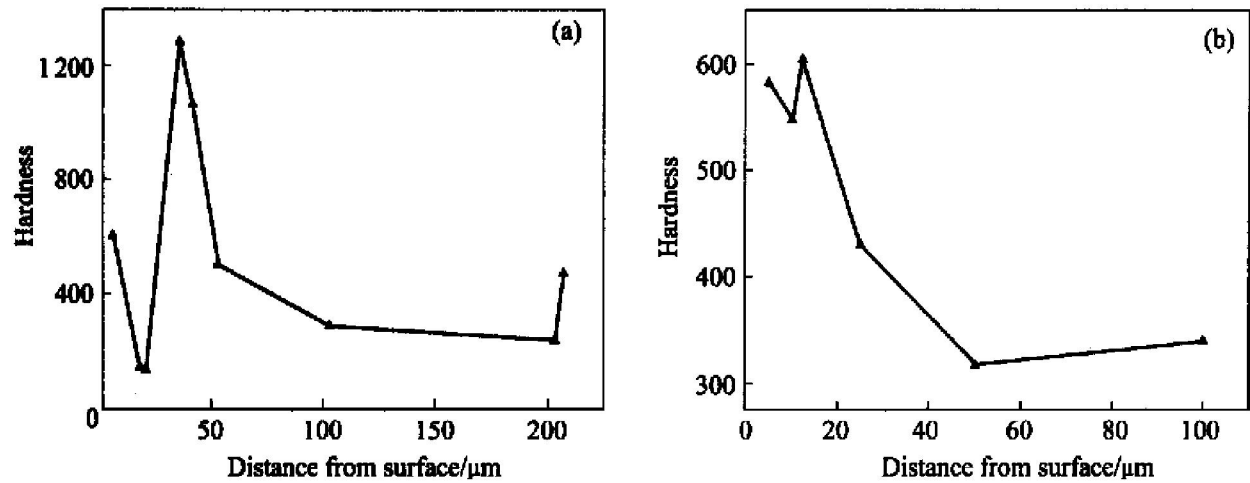


图 10 合金层硬度分布

Fig. 10 Hardness distributions of alloying layers

(a) —Sample 2; (b) —Sample 3

3.6 电极寿命实验

采用阳极寿命快速检测法, 即在高电流密度下加速寿命实验, 浓度为 1 mol/L 的 H_2SO_4 电解液, 温度为 60°C , 电流密度(J)为 3 A/cm^2 , 初期槽压在 10 V 以内, 但槽压升至 10 V 以上, 电流下降, 表明电极失效, 其测试结果如表 2 所示。从表中可知, 1 号样品的寿命最长, 3 号样品最短。

3.7 电化学性能

图 12 所示分别为 1、2 和 3 号样品离子渗镀后

表 2 电极样品的寿命

Table 2 Electrode duration

Samples No.	Electrode duration/h
1	3.0
2	0.9
3	0.6

渗镀层稳态极化测试数据及拟合结果。表 3 给出了各样品在 1 mol/L H_2SO_4 体系的析氧动力学参数。从表中可知, 3 号样品的 V_a 值大, 以此作析氧反应是阳极时, 槽电压高, 耗电量大。1 号样品的 V_a 值较小, 过电势小, 耗电小, 而 J 值大, 电化学反应速率大。故在硫酸中石墨渗镀钼的电化学性能较好, 是较好的阳极材料。

表 3 各电极在 1 mol/L H_2SO_4 体系的析氧动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of oxygen separation from each sample in system of H_2SO_4 with 1 mol/L

Samples No.	V_a/V	V_b/V	$J/(\text{mA}\cdot\text{cm}^2)$
1	0.045 6	0.928 9	8.10×10^{-1}
2	0.227 4	0.862 3	5.45×10^{-1}
3	0.722 0	1.851 3	4.07×10^{-1}

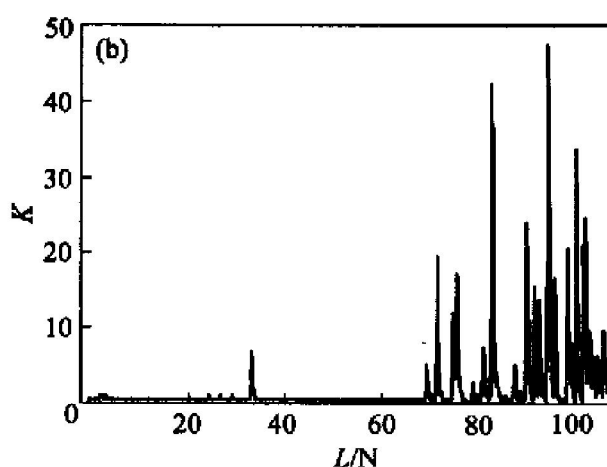
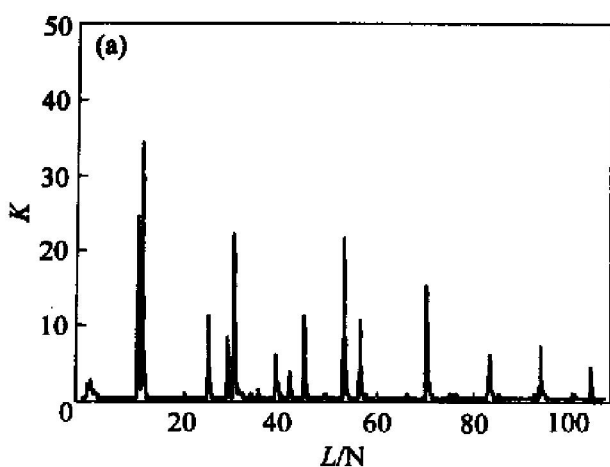


图 11 划痕试验曲线

Fig. 11 Nick curves of samples

(a) —Sample 2; (b) —Sample 3

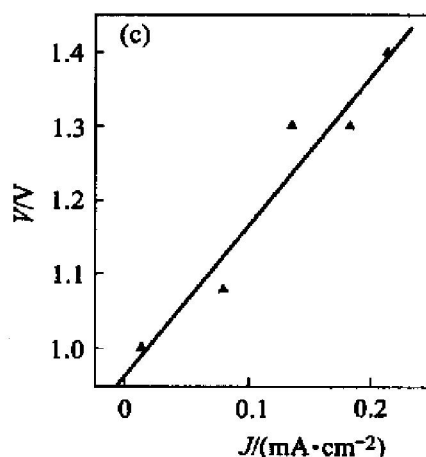
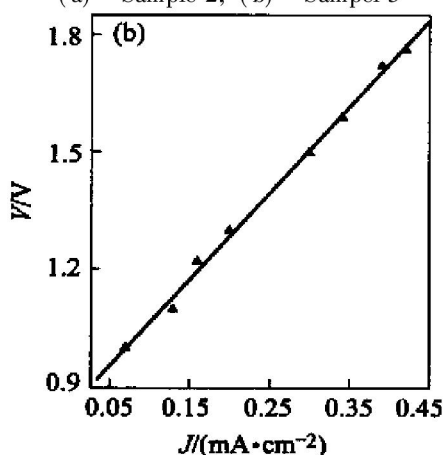
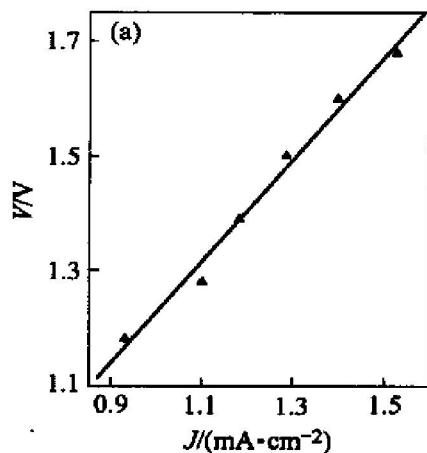


图 12 渗镀层稳态极化测试数据及拟合曲线

Fig. 12 Data of stable polarization of layers and relevant fitting curves

(a) —Sample 1; (b) —Sample 2; (c) —Sample 3

4 结论

1) 利用三栅极离子渗镀技术成功地在纯钛和石墨基体上无氢一次性制备出具有表面合金层的阳极材料。均有碳化物形成, 表面性能独特, 呈现梯度材料之特性。

2) 石墨碳钼共渗镀电极寿命较长, 电催化性能较好; 钛上渗碳和碳钼共渗镀的电化学性能也较好, 但其电极寿命较短。

REFERENCES

- [1] XU Zhong, WANG Zhen-ming, GU Fen-ying, et al. Double glow discharge metallizing [J]. Transaction of Metal Heat Treatment, 1982, 3: 20 - 26.
- [2] 徐 重. 等离子表面冶金技术现状及发展[J]. 中国科学工程, 2002, 4(2): 36 - 41.
XU Zhong. Present condition and development of plasma surface metallurgy technology[J]. Engineering Science of China, 2002, 4(2): 36 - 41.
- [3] 容幸福. 三栅极离子渗镀装置及工艺 [P]. CN1388269A, 2002.
- [4] Dalchiele E A, Cattarin s. Electrodeposition studies in the $MnO_2 + PbO_2$ system: formed of $Pb_3Mn_7O_{15}$ [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30: 117 - 120.
- [5] 梁镇海, 孙彦平. $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3/PbO_2$ 电极的性能研究[J]. 电化学, 1995, 1(14): 456 - 463.
LIANG Zhen-hai, SUN Yan-ping. Study on properties of electrode of $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3/PbO_2$ [J]. Electrochemistry, 1995, 1(14): 456 - 463.
- [6] 郑旦亮, 唐 电, 郑乃贞, 等. TA2 钛板的复合氧化及耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 65 - 70.
ZHENG Dan-liang, TANG Dian, ZHENG Nai-zhen, et al. Complex oxidizing and corrosion resistance of TA2 titanium plate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 65 - 70.
- [7] 张建斌, 马 勤, 周 琦, 等. 表面强化对工业纯钛显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1037 - 1040.
ZHANG Jian-bin, MA Qin, ZHOU Qi, et al. Effect of surface plastic deformation on microstructure of commercial purity titanium [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 1037 - 1040.
- [8] 张跃飞, 陈 飞, 苏永安, 等. 纯铜离子渗镀钛层[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(增刊 2): 281 - 284.
ZHANG Yue-fei, CHEN Fei, SU Yong-an, et al. Corrosion resistance of copper by plasma penetration titanium [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): 281 - 284.
- [9] 陈范才, 曾建皇, 周海晖, 等. 离子注入对钛电极析氢活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 315 - 318.
CHEN Fan-cai, ZENG Jian-huang, ZHOU Hai-hui, et al. Effect of ion implantation on hydrogen evolution activity of titanium electrode [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 315 - 318.

(编辑 李向群)