

文章编号: 1004-0609(2003)05-1302-04

铝膜的低价硫化铝歧化反应制备法^①

吴国元¹, 戴永年²

(1. 云南大学 材料科学与工程系, 昆明 650091; 2. 昆明理工大学 冶金系, 昆明 650093)

摘 要: 对用低价硫化铝的歧化反应进行钢基镀膜作了定性研究。用两种蒸发源($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3$) 和 ($4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3$) 分别进行反应蒸发镀膜, 系统真空度为 5 Pa 左右, 基材温度为 1 100 ℃。研究表明: 以 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3$) 为蒸发源的钢基镀膜层为 $\alpha\text{-Fe}$ 及 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相, 对硝酸酒精溶液具有抗蚀性好的特点, 但其平整性稍差, 扩散层薄; 以 ($4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3$) 为蒸发源的镀膜层为 Fe_3Al 及 AlFe 相, 其镀膜层表面光滑, 平整, 扩散层厚等特点。

关键词: 低价硫化铝; 铝; 镀膜

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

铝是十分理想的镀层材料, 具有许多优异的性能而被广泛应用^[1, 2]。制取铝镀层的方法很多, 其中化学气相沉积(CVD)技术由于具有众多的优越性而成为镀铝最重要的方法之一^[3, 4]。CVD法是一种借助于高温化学反应、由气相生长固体物质的薄膜成长法。但是现有的CVD镀铝法存在着很大的缺点: 铝及铝化合物薄膜的生成反应温度都很高, 其反应源的组成又较复杂。高反应温度将影响基体材料的性能如硬度、材料尺寸等; 而复杂源的组成又增加了设备及操作的难度。因此, CVD技术正向中、低温和高真空方向发展^[5], 并与等离子体技术^[6~8]、激光技术相结合, 出现了多种技术相融合的CVD技术。研究低反应温度及源简单的CVD的新方法具有实际意义。

铝的低价化合物具有高温稳定而低温分解为高价化合物及铝的特点, 这种特点应用于镀膜是一种实现CVD的新方法。从铝的低价化合物的生成及分解条件看, 该方法一方面具有化学气相沉积的特点, 如沉速快、均匀等; 另一方面又具有真空蒸镀的优点如膜光滑等。研究利用铝的低价化合物歧化反应进行镀膜并开发出一种镀铝的全新方法, 必将在铝镀层材料制备中得到应用。

1 实验

采用两种成分的蒸发源: ($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3$) 和 ($4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3$)。镀片基材采用钢片, 厚度

1.5 mm, 钢片经粗细砂纸打磨、稀盐酸浸泡除锈、丙酮浸泡除油等处理备用。

用两种蒸发源分别进行反应蒸发镀膜, 系统真空度为 5 Pa 左右, 温度为 1 100 ℃。

用X射线衍射定性分析镀层成分, 光学显微镜分析镀层断面显微组织。

2 结果和讨论

以($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3$)为蒸发源的镀片, 表面较为粗糙, 颜色较暗; 以($4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3$)为蒸发源的镀片, 表面光亮平整。

2.1 镀层的X射线衍射分析

为了定性了解镀层的相成分, 对镀层进行了X射线衍射分析, 图1及图2所示分别为以($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3$)和($4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3$)为蒸发源时, 镀片的X射线衍射图。

从图1和2可见: 以($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3$)为源的镀层的扩散层主要为Fe和 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 金属间化合物, 且 $\alpha\text{-Fe}$ 的峰值向高角度方向偏移, 显示由于铝的溶解其晶格常数变小; 以($4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3$)为源的镀层扩散层主要为 Fe_3Al 及 AlFe 。从 Al-Fe 二元相图(图3)可知^[9, 10], 镀铝时, 铁铝间将形成金属间化合物。在铝原子饱和状态下, 金属间化合物的形成顺序应当是 $\text{Fe}_3\text{Al} \rightarrow \text{FeAl} \rightarrow \text{FeAl}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl}_3$ 。从X射线衍射图看, 镀层扩散层中可能还

① 收稿日期: 2002-05-08; 修订日期: 2003-03-17

作者简介: 吴国元(1966-), 博士, 副教授。

通讯联系人: 吴国元, 电话: 0871-6747734; E-mail: way66@163.net

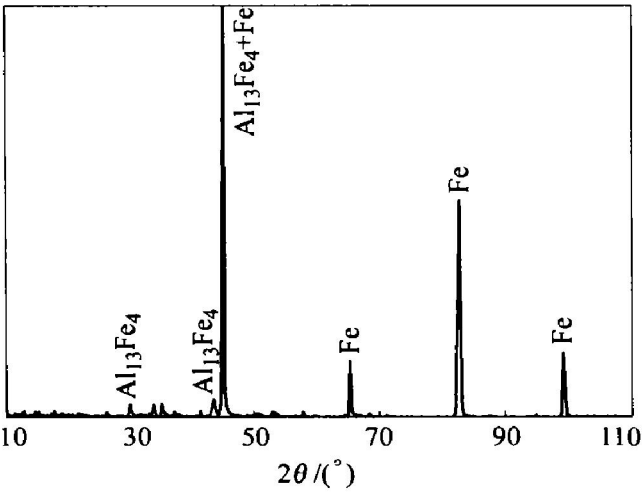


图 1 (2Al₂O₃+ 6C+ Al₂S₃)为蒸发源的
镀层的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectrum of film prepared
using (2Al₂O₃+ 6C+ Al₂S₃) as reaction mixture

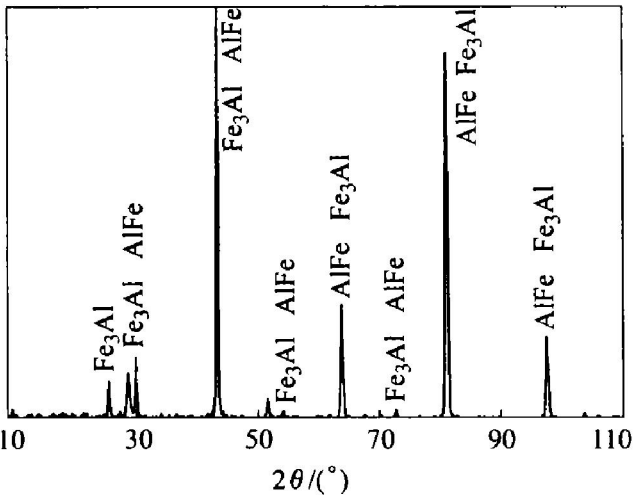


图 2 (4Al+ Al₂S₃)为蒸发源的
镀层的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD spectrum of film prepared
using (4Al+ Al₂S₃) as reaction mixture

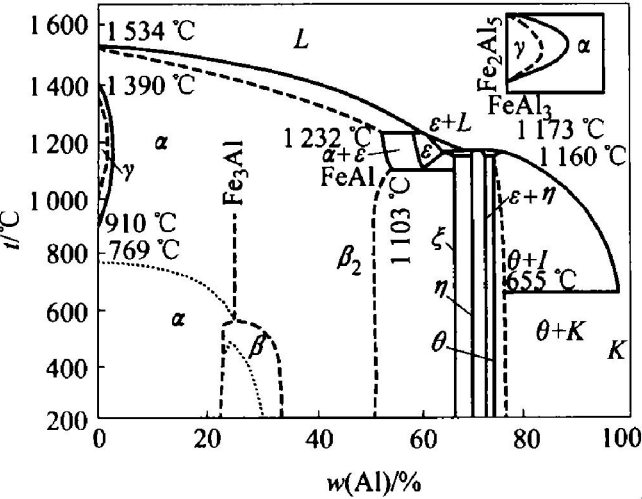
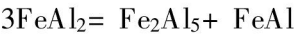


图 3 Fe-Al 二元系状态图

Fig. 3 Binary equilibrium phase diagram of Fe-Al

有 Al₁₃Fe₄。FeAl₂ 为亚稳态, 当提高温度时, 它将按下列反应式分解:



在镀铝过程中, 已经形成的 Fe-Al 化合物会继续扩散, 并发生 Fe-Al 化合物与铝的相互作用。表 1 所列是各种 Fe-Al 化合物与铝发生的反应。

表 1 各种 Fe-Al 化合物与铝发生的反应

Table 1 Chemical reactions of Fe-Al compounds with Al	
Compound	Reaction
Fe ₃ Al	1/2Fe ₃ Al+ Al= 3/2FeAl
FeAl	FeAl+ Al= FeAl ₂
FeAl ₂	2FeAl ₂ + Al= FeAl ₂
Fe ₂ Al ₅	FeAl ₂ + Al= 2FeAl ₃

从 Fe-Al 二元合金相图及上面的分析可知: 当 Al 含量小于 13.8% 时, 合金中的 Fe 以 α-Fe 状态存在; Al 含量达到 13.8% 后即形成 Fe₃Al 化合物; 已形成的 Fe₃Al 化合物和 Al 相互作用形成 FeAl 化合物, 由于其蒸发速度较慢, 进一步反应受限制。Al₁₃Fe₄ 的存在可能是由于 CVD 过程刚开始容易形成的 FeAl₃ 和 Al 反应的结果。

2.2 光学显微分析

用 4% 硝酸酒精溶液浸蚀镀铝层截面, 即能使镀铝层与基片组织显现出来。图 4 所示是以 (2Al₂O₃+ 6C+ Al₂S₃) 为蒸发源的镀层截面的金相组织。由图 4 可以看出, 靠近表面的一薄层, 几乎不受腐蚀。这是由于形成了 Fe-Al 化合物的缘故, 从 X 射线衍射分析知道, 该化合物是 Al₁₃Fe₄ 和包铝 α-Fe。为了便于观察, 用 HF 溶液腐蚀以 (2Al₂O₃+ 6C+ Al₂S₃) 为蒸发源的镀层截面, 图 5

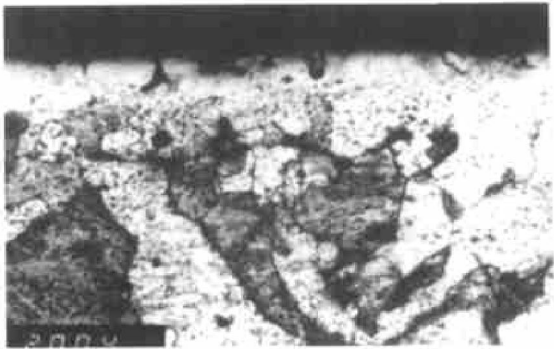


图 4 (2Al₂O₃) + 6C+ Al₂S₃ 为蒸发源的镀层截面的形貌

Fig. 4 Cross-sectional microstructure of
film prepared using(2Al₂O₃+ 6C+
Al₂S₃) as reaction mixtrure

所示为腐蚀后的镀层截面形貌。从图 5 可知, 镀铝表面扩散层中 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒之间被氢氟酸严重腐蚀, 这是大量铝向基体内部扩散的结果。

图 6 所示是以 $(4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ 为蒸发源, 镀层截面用 4% 硝酸酒精溶液腐蚀后的显微组织。从图 6(a) 可见钢片经镀铝后得到的镀铝层明显地分为 2 层,

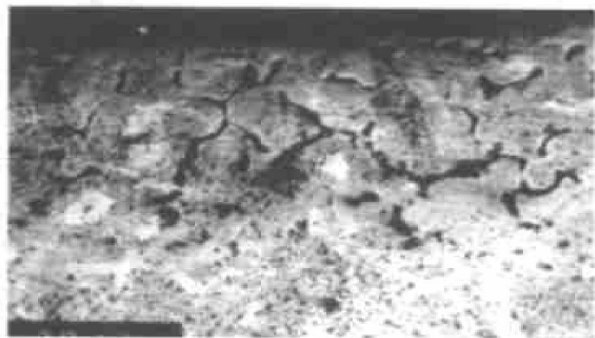


图 5 $(2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ 为蒸发源的镀层截面
HF 腐蚀后的形貌

Fig. 5 Cross-sectional microstructure of
film prepared using $(2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} +$
 $\text{Al}_2\text{S}_3)$ as reaction mixture
after corrosion of HF

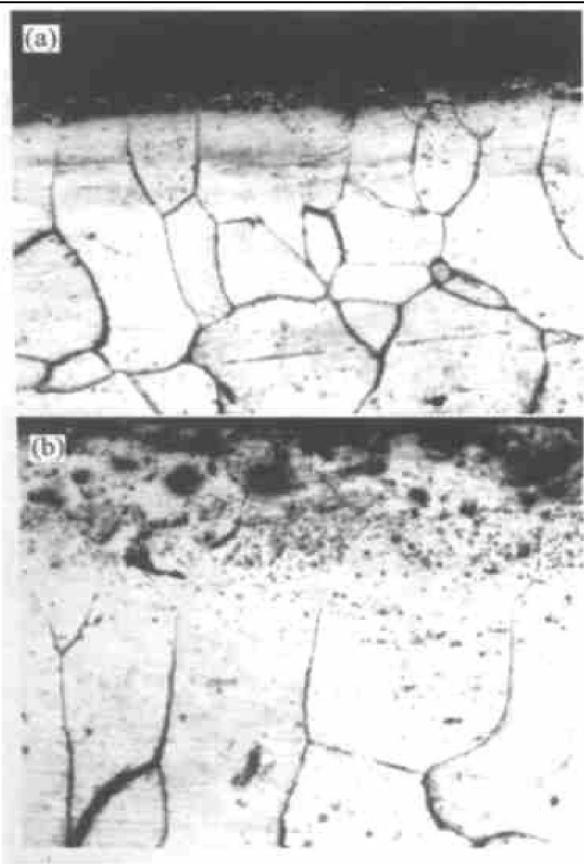


图 6 $(4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ 为蒸发源的镀层截面的形貌

Fig. 6 Cross-sectional microstructures of
films prepared using $(4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3)$
as reaction mixture

外层为具有细粒状晶粒, 靠近基体的扩散层颜色较淡, 镀层与基体间的界面比较光滑; 从图 6(b) 可见, 镀层的扩散层更厚, 这是由于其蒸镀时间较长的缘故。从 X 射线衍射分析结果可知, 外层边界的较细晶粒为 Fe_3Al 及 AlFe 两相。

3 结论

1) 对用低价硫化铝的歧化反应进行钢基镀膜作了定性研究, 用两种蒸发源 $(2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ 和 $(4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ 在系统真空度约 5 Pa, 温度为 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 分别进行反应蒸发镀膜。以 $(2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ 为蒸发源的钢基镀膜层为 $\alpha\text{-Fe}$ 及 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相, 表面光亮, 对硝酸酒精溶液具有抗蚀性, 但平整性稍差, 扩散层薄; 以 $(4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ 为源的镀膜层为 Fe_3Al 及 AlFe 两相, 表面光滑、平整, 扩散层厚。

2) 应用低价硫化铝的歧化反应进行了钢基镀膜, 但由于铝的低价卤化物具有和低价硫化铝相同的特性, 所以铝的低价化合物镀铝法其蒸发源的选择是多样的。更重要的是, 很多高熔点金属如钨、钼、钛等也具有生成低价化合物的能力, 因此对这些金属的低价化合物在镀膜上的研究也有一定意义。

REFERENCES

- [1] 戴永年, 赵 忠. 真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
DAI Yong-nian, ZHAO Zhong. Vacuum Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1988.
- [2] 杜 敏, 魏绪钧. 铝在烷基苯电解质中的电沉积[J]. 材料保护, 1996, 29(1): 1-5.
DU Min, WEI Xu-jun. Electric deposition of aluminum in alkyl benzene[J]. Material Protection, 1996, 29(1): 1-5.
- [3] 田民波. 真空表面技术(V) 化学气相沉积[J]. 表面技术, 1989, 18(3): 33-37.
TIAN Min-bo. Vacuum surface technique (V): chemical vaporization deposition [J]. Surface Techniques, 1989, 18(3): 33-37.
- [4] 麻蔚立男. 真空镀膜基础[M]. 沈阳: 沈阳市机械工程学会, 1981.
Asamaku T. Vacuum Filming Basis [M]. Shenyang: Shenyang Mechanical Engineering Society, 1981.
- [5] 张 菁. 化学气相沉积技术发展势[J]. 表面技术,

- 1996, 25(2): 1-3.
- ZHANG Qing. Development trend of CVD[J]. Surface Techniques, 1996, 25(2): 1-3
- [6] Rendt R A. New flexible reactor design for R&D. PECVD deposition systems[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 59(1-3): 148-151.
- [7] Kulisch W. Remote plasma—enhanced chemical vapor deposition with metal organic source gases principles and applications [J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 59(1-3): 193-201.
- [8] Trie K. Synthesis of thin coatings by plasma—assisted chemical vapor deposition using metal—organic compounds as preeursors[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 59(1-3): 202-206.
- [9] 吴国元. 低价硫化铝法自氧化铝炼铝及其应用的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1999.
- WU Guo-yuan. Study on Extracting Al from Al_2O_3 by Method of Sub-sulphide of Al and Applications of the Method in Film and Concentration of Precious Metals from Waste Catalyst[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1999.
- [10] 虞冠敏. 真空热浸镀铝的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1999.
- YU Guan-min. Study on Filming Aluminum with Method of Heat-dipping in Vacuum [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1998.

Filming on steel using sub-sulphide of Al

WU Guo-yuan¹, DAI Yong-nian²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The filming on steel using the disproportionation reaction of sub-sulphide of Al was studied. The chemical vaporization depositions were realized using ($2Al_2O_3 + 6C + Al_2S_3$) or ($4Al + Al_2S_3$) as reaction mixture at 1100 °C and the pressure of 5 Pa. It is indicated that the coat formed by evaporation of ($2Al_2O_3 + 6C + Al_2S_3$) consists of α -Fe and $Al_{13}Fe_4$, possesses thin diffusion layer and dark rough surface, and is resistant to solution of nitric acid with alcohol; But the coat formed by evaporation of ($4Al + Al_2S_3$) consists of Fe_3Al and $AlFe$, and possesses thick diffusion layer and bright smooth surface.

Key words: sub-sulphide; aluminum; film

(编辑 晏绍明)