

钨钼钇等离子共渗工艺及渗层组织的研究

蔡航伟, 高原, 马志康, 王成磊, 袁琳, 张维, 李冰

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

[摘要] 利用辉光等离子渗金属技术,在低碳钢 Q235 表面进行钨钼钇共渗,研究了极间距、保温温度、气压、保温时间对渗层厚度的影响,进而确定最优工艺参数,并对渗层的金相组织、合金元素分布及物相组成进行分析。结果表明:极间距 25 mm、保温温度 1 000 °C、工作气压 30 Pa、保温时间 3 h 为最优参数,所得渗层的厚度可达 37 μm ;渗层组织为柱状晶,渗层与基体有一明显分界线;钨、钼在渗层中呈梯度分布,钇在渗层中呈不均匀分布并在晶界处发生偏聚。

[关键词] 辉光等离子;钨钼钇共渗;渗层厚度

[中图分类号] TG174.445

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0016-04

Research on W-Mo-Y Plasma Surface Alloying Process and Microstructure of Alloying Layer

CAI Hang-wei, GAO Yuan, MA Zhi-kang, WANG Cheng-lei, YUAN Lin, ZHANG Wei, LI Bing

(School of Materials Science and Technology,

Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

[Abstract] Low carbon steel Q235 was firstly conducted by W-Mo-Y double glow plasma surface alloying process. Then the optimal process parameters were confirmed by means of researching the effects of electrode distance, working pressure, holding time, and holding temperature on the thickness of alloying layer. And Optical morphologies, alloying elements distribution and phase composition were analyzed. The results show as follows: the optimal process parameters of W-Mo-Y surface alloying process are as follows: interelectrode distance 25 mm, working pressure 30 Pa, holding time 3 h, holding temperature 1 000 °C. The thickness of alloying layer can reach 37 μm ; The microstructure of alloying layer is columnar crystal, and there is an obvious boundary between alloying layer and the matrix. And W and Mo in alloying layer are in gradient distribution. Y is not evenly distributed, and segregate at grain boundaries.

[Key words] glow plasma; W-Mo-Y surface alloying; thickness of alloying layer

辉光等离子渗金属技术与其它表面渗金属技术相比,具有渗速快、渗层成分易于控制、渗层与基体结合强度高、节约合金元素、成本低、容易实现多元共渗、无环境污染等优点^[1]。我国是稀土资源大国,文中是将具有战略价值的稀土资源与我国具有自主知识产权的辉光等离子渗金属技术相结合,在廉价的低碳钢 Q235 表面渗入 W, Mo 和 Y,以期形成表面稀土合金层。影响合金层质量的主要因素有极间距、保温温度、气压、保温时间等工艺参数,文中探讨了这些工艺参数对共渗合金层厚度的影响,同时分析了最优工艺参数所得

渗层的组织。

1 实验

1.1 实验材料

试样基材为经过磨削加工的退火态 Q235 钢,显微硬度为 150~200HV0.05,尺寸为 70 mm×20 mm×2 mm。其化学成分(以质量分数计)如下:0.14%~0.22% C,0.30%~0.65% Mn,Si 低于 0.30%,P 低于 0.045%,S 低于 0.050%。

[收稿日期] 2011-01-26; **[修回日期]** 2012-02-10

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50764002);信息材料广西重点实验室主任研究课题(桂科能 0710908-06-Z);广西区自然科学基金重点项目(2010GXNSFD013008)

[作者简介] 蔡航伟(1985—),男,河南漯河人,硕士生,主攻材料表面改性。

[通信作者] 高原(1954—),男,广西贺州人,教授,主要研究方向为表面改性。

采用钨、钼质量比为 1 : 4 的合金板, 尺寸为 110 mm × 50 mm × 5 mm; 纯度为 99% 的钇板, 尺寸为 100 mm × 80 mm × 8 mm。

1.2 实验方法

采用功率为 15 kW 的 LDMC-1 型多功能等离子化学热处理设备进行渗金属处理。阴极电源为脉冲电源, 源极电源为直流电源。选择尺寸为 180 mm × 140 mm × 190 mm 的碳钢长方形盒作为辅助阴极, 将基材、钨钼合金板与钇板置于辅助阴极内。采用 WDL-31 型光电温度计测试渗金属工作温度, 通过调节电压来控制钨、钼、钇的溅射量。随着工作电压的升高, 试样温度升高, 最后在高温条件下保温。共渗完成后, 将试样缓慢冷却至室温。

在源极电压 -800 ~ -1 000 V, 阴极电压 -600 ~ -700 V, 占空比 0.2 ~ 0.8, 工作气压 30 Pa, 保温温度 1 000 °C, 保温时间 3 h 的条件下, 选择极间距为 15, 20, 25, 30 mm 进行钨钼钇共渗, 根据极间距对渗层厚度的影响来确定最优极间距。之后, 在其它工艺参数不变的情况下, 采用最优极间距, 选择保温时间为 2, 3, 4, 5 h 进行钨钼钇共渗, 根据保温时间对渗层厚度的影响来确定最优保温时间。同理, 分别选择工作气压 20, 30, 40, 50 Pa, 保温温度 900, 950, 1 000, 1 050 °C, 进行单因素实验, 以确定最优工作气压与保温温度。

采用优化的工艺条件进行共渗, 用 Bruker-axs-D8 型 X 射线衍射仪分析渗层的相结构, 用 CMM-30 型光学显微镜和日本 JEOL/JSM-5610LV 扫描电镜及其附带的能谱仪对渗层进行形貌观测与成分分析, 用目镜上附带有刻度尺的 CMM-30 型光学显微镜测量试样表面到反应扩散线的距离, 即为渗层厚度。

2 共渗工艺参数的确定

2.1 极间距

源极与试样之间的距离称为极间距。辉光等离子渗金属时, 等电位空心阴极效应与不等电位空心阴极效应使得源极与工件间的放电强度提高, 源极对工件的合金元素供给量增大, 进而影响渗层的厚度。源极溅射出来的合金原子向试样表面运动的过程, 可以看作是一个迁移过程^[2], 在这个过程中, 极间距的大小影响合金元素向空间散射的强弱^[3], 进而影响渗层的形成。

图 1 为渗层厚度与极间距的关系。渗层的厚度先随极间距的增大而增加, 当极间距为 25 mm 时, 渗层的厚度达到最大值(37 μm), 之后随着极间距的增大,

渗层厚度逐渐减小。分析可知: 当极间距过小时, 不等电位空心阴极效应较强, 导致源极溅射能力增强, 欲渗的合金元素也较多, 欲渗合金元素的供给量大于向内扩散的扩散量, 会阻碍合金元素继续渗入, 导致表面出现沉积层, 沉积层的形成又阻断了活性原子与试样表面的接触, 使得活性原子在表面的浓度降低, 向内扩散的速度大大降低, 不利于形成渗层; 当极间距太大时, 由于合金元素由源极到试样的迁移空间大, 在迁移过程中, 活性原子间复合的几率增大, 导致其活性丧失, 且增大了迁移过程中的散射率, 也不利于渗层的形成^[4]。由实验结果可见, 最佳极间距为 25 mm。

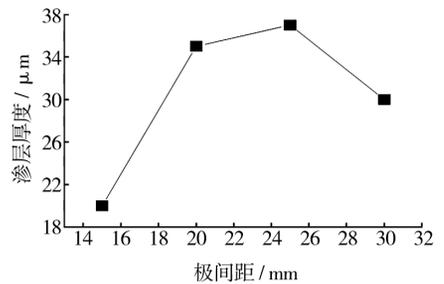


图 1 极间距对渗层厚度的影响
Fig. 1 Effects of the electrode distance on the thickness of alloying layer

2.2 保温时间

图 2 为渗层厚度与保温时间的关系。当保温温度一定时, 渗层厚度随着保温时间的延长而增加, 但超过 3 h 后, 渗层厚度的增速减慢。有研究表明, 渗层厚度 δ 与保温时间 t 之间具有抛物线规律 ($\delta = Kt^{1/2}$, K 为常数)^[5]。这是因为钨钼钇共渗前期, 试样表面由于离子轰击而产生密度较高的缺陷, 钨、钼、钇活性原子能够迅速被吸附在试样表面而形成高的浓度梯度, 渗层厚度由于高的原子渗入速度而增加很快; 但随着共渗的进行, 共渗层渗入元素逐渐增多, 使得浓度梯度逐渐减小, 钨钼钇元素的扩散速度随之减小, 抑制了渗层的生长速度, 从而导致渗层厚度的增速减慢。因此选择合适的保温时间, 不仅可以保证渗层具有适宜的厚度,

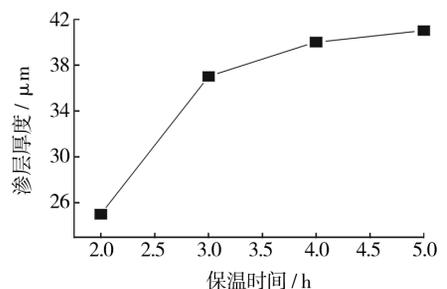


图 2 保温时间对渗层厚度的影响
Fig. 2 Effects of the holding time on the thickness of alloying layer

还可以提高渗入效率。实验中的最佳保温时间为 3 h。

2.3 工作气压

工作气压的主要作用是维持正常的辉光放电,并提供一定量的轰击离子,它直接影响着辉光放电电压和电流密度。气压对源极溅射量、活性原子的空间运输、活性原子在基体表面的吸附与扩散等有综合影响^[6]。

图 3 为渗层厚度与气压的关系。当工作气压增加至 30 Pa 时,渗层的厚度达到 37 μm 的最大值;继续增大工作气压,渗层厚度减小。这是由于气压过低时,轰击源极的离子数量较少,溅射量低,欲渗原子的供给量不足,难以形成渗层。气压过高时,气体原子相互之间碰撞的几率增加,平均自由程减小,活性原子失去活性,且背散射增加^[7];同时,气压过高会造成试样表面原先吸附的活性原子由于高轰击密度而脱附,渗层同样难以形成。实验中,工作气压以 30 Pa 左右为宜。

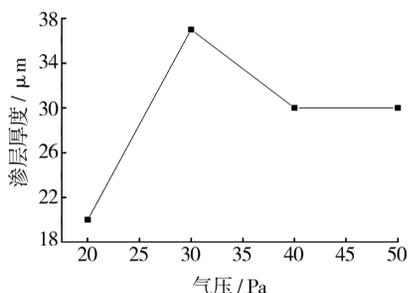


图 3 气压对渗层厚度的影响

Fig. 3 Effects of the pressure on the thickness of alloying layer

2.4 保温温度

保温温度对渗层成分及厚度的影响,表现在合金元素的固溶度与扩散速度方面,图 4 为渗层厚度与保温温度的关系。渗层厚度随着保温温度的升高而增加,这是因为温度高,固溶度增加,合金元素扩散系数增大的缘故^[8]。但是当保温温度达到 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,钇板出现少量打弧现象,渗层变薄,影响了工艺执行的稳定性。这是因为达到 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 时,钇源极板上有少量表面氧化物挥发,产生局部大蒸汽压(Y_2O_3 的电子逸出功为 4.166×10^{-19} J,蒸汽压较低^[9]),电离率急剧增高,电压减少,电流急剧增大,试样表面钨、钼、钇元素的扩散速度由于源极与试样表面活性的降低而减慢,因此共渗层厚度降低。此外,产生的 Y_2O_3 沉积到钨钼源极板上,会形成局部半导体阴极发射区,由于局部弧光放电造成的恶性循环,导致工艺参数更加难以控制。再者,保温温度过高,还会使晶粒粗大,并且工装卡具、试样的变形量也增大。因此实验中,保温温度以 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 左右为宜。

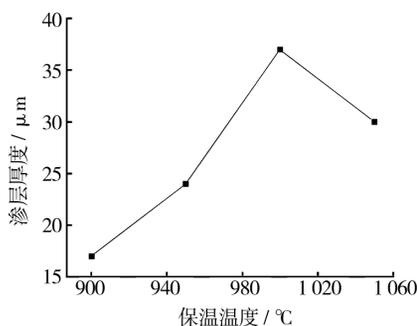


图 4 保温温度对渗层厚度的影响

Fig. 4 Effects of the holding temperature on the thickness of alloying layer

3 共渗层的组织分析

如图 5 所示,渗层与基体之间有一条明显的界面,渗层为柱状晶组织。这是因为钨、钼、钇合金元素缩小了 γ 区,在高温下渗金属时,合金元素钨、钼、钇首先在 $\gamma\text{-Fe}$ 中形成铁的固溶体,表面钨、钼、钇的含量随着共渗的进行而增加,当超过在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度时,反应扩散相变将在 $\gamma\text{-Fe}$ 表面发生,钨、钼、钇在 $\alpha\text{-Fe}$ 中固溶体的晶核则随之产生。合金元素在表面的浓度随着共渗的进行而增大,钨、钼、钇在 $\alpha\text{-Fe}$ 中固溶体的晶核不断地长大,并以柱状向内延伸,其前沿为钨、钼、钇在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的固溶体层,但相对较薄,向内为奥氏体基体组织。由于晶体结构的差异, $\alpha\text{-Fe}$ 与 $\gamma\text{-Fe}$ 间形成分界面,随着共渗的进行,此分界面不断向内平行推移^[10]。当冷却至温度低于相变点时,表面渗层的相虽然不发生变化,但在渗层与基体交界处,钨、钼、钇在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的固溶体和奥氏体基体将会发生相变,变为体心立方结构的 $\alpha\text{-Fe}$ 。因此,渗层与基体之间的分界线实际上就是渗金属时高温下的相界面。

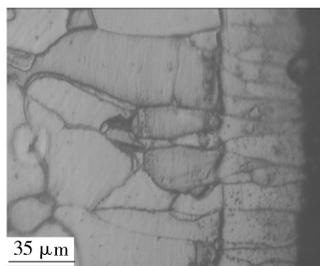


图 5 钨钼钇共渗层金相组织

Fig. 5 Metallographic structure of W-Mo-Y surface alloying

由图 6 可以看出,共渗试样距表面 5 μm 处,钨、钼、钇的质量分数分别为 1.80%, 5.24%, 1.84%,而且钨、钼的含量由表及里逐渐减少,钇呈不均匀分布。钇原子半径(0.180 1 nm)比铁原子半径(0.126 0 nm)大 40%,钇原子溶入铁基体后,会引起较大的点阵畸

变,产生相对较大的激活能,而晶界处较疏松的原子排列及较多的空穴缺陷,使得钇当其含量超过在铁中的固溶度(质量分数 0.02%~0.06%)时,将在缺陷与晶界处偏聚,以降低系统自由能,这在热力学上是自发过程,所以,钇容易在晶界处偏聚。

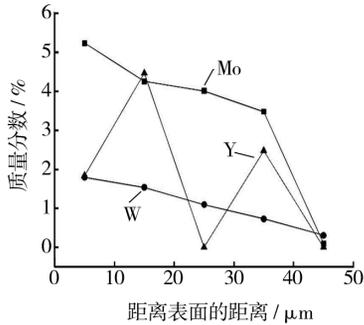


图 6 合金元素的含量分布

Fig. 6 The concentration distribution of alloying elements

渗层的物相检测结果如图 7 所示,可见其主要由 Fe(W, Mo, Y), Fe₃Mo, Fe₁₇Y₂, W, Y 等相组成。

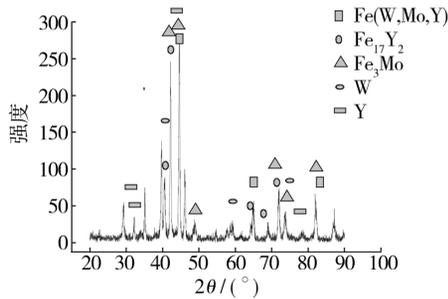


图 7 渗层 X 射线衍射图

Fig. 7 XRD pattern of alloying layer

4 结论

1) 当极间距为 25 mm、保温温度为 1 000 °C、工作气压为 30 Pa、保温时间为 3 h 时,所获的渗层最厚,为 37 μm,此为本实验的最佳工艺参数。

2) 钨钼钇共渗层组织为柱状晶,钨、钼在渗层中呈梯度分布,钇在渗层中呈不均匀分布且在晶界处发生偏聚。

3) 渗层的物相主要为 Fe(W, Mo, Y), Fe₃Mo, Fe₁₇Y₂, W, Y 等。

[参 考 文 献]

[1] 徐重. 等离子冶金技术的现状与发展[J]. 中国工程科学, 2002, 4(2): 37-38.

[2] 高原, 徐重. 空心阴极放电及在辉光离子渗金属中的应用[J]. 热加工工艺, 1991(6): 20-23.

[3] GAO Yuan, XU Jin-yong, GAO Qing. Analysis on Characteristics of Double Glow Discharge Plasma Surface Alloying Process[J]. Hot Working Techn, 2000(6): 56-59.

[4] LI Zhong-hou, LIU Xiao-ping, ZHAO Jin-xiang, et al. Age-hardening of Surface Aged Hardening Alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(6): 788-790.

[5] 徐重. 等离子表面冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 29-35.

[6] XU Jin-yong, LIU Yan-ping, WANG Jian-zhong. Inverstigation of Mo-Cr Alloying Layer on Q235 Steel Prepared by Double Glow Discharge Technology and Different Heat Treatment[J]. Trans Master Heat Treatment, 2006, 27(1): 104-107.

[7] 李成明, 徐重. 等离子渗金属中等离子体参数与工艺参数的相关性[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 311-314.

[8] 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.

[9] 黄拿灿, 胡社军. 稀土表面改性及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 315-329.

[10] 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): 12-15.

(上接第 11 页)

金相及电子探针分析结果显示,该缓蚀剂在酸性高锰酸钾去污液中不产生点蚀、晶间腐蚀等非均匀腐蚀现象。

[参 考 文 献]

[1] 魏巍, 龚敏, 张鹏. 1Cr18Ni9Ti 钢在酸性高锰酸钾去污体系中的腐蚀行为研究[J]. 核技术, 2010, 33(4): 316-320.

[2] 潘继岗, 李辉勤, 孙冬柏, 等. 0Cr17 不锈钢酸洗缓蚀剂

的研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(7): 284-286.

[3] MOSTAFA H, WAHDAN M H. The Synergistic Inhibition Effect and Thermodynamic Properties of 2-mercapto-benzimidazol and Some Selected Caution as a Mixed Inhibitor for Pickling of Mild Steel in Acid Solution [J]. Materials Chemistry and Physics, 1997(49): 135-140.

[4] 王佳, 邹爱美, 李杰兰, 等. 盐酸介质中锌缓蚀剂的研制[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 35-37.

[5] 龚敏, 余祖孝, 陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 105-108.