

N485 封接合金阳极帽高温湿氢氧化性能研究

张卫红¹, 王玲艳², 王晓芳¹

(1. 咸阳师范学院化学系, 陕西 咸阳 712000; 2. 西安优立电子化工有限公司, 陕西 西安 712021)

[摘要] N485 精密合金是目前制作彩色显像管用阳极帽的较佳材料, 其湿氢氧化性能直接决定了阳极帽的使用性能。研究了以该合金为原料的阳极帽的高温湿氢氧化特性, 应用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱(EDS)对不同条件下氧化层的微观形貌及其组成进行了表征分析, 并使用高频模拟封接炉检测了各氧化层的封接性能及耐烧性能。结果表明: 在一定范围内, 随氧化温度的升高和处理时间的延长, 阳极帽表面氧化层厚度增加且 Cr_2O_3 含量升高, 同时其耐烧性及封接浸润性得到相应增强。

[关键词] 阳极帽; 封接合金; 湿氢; 氧化膜; 耐烧性

[中图分类号] TG132.2; TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0006-03

Study on the Performance of Anode Button made of N485 Alloy at High Temperature Wet Hydrogen

ZHANG Wei-hong¹, WANG Ling-yan², WANG Xiao-fang¹

(1. Chemical Department of Xianyan Normal University, Xianyang 712000, China;

2. Xi'an Unique Electronic & Chemical Co., Ltd, Xi'an 710065, China)

[Abstract] N485 precision alloy is the optimal material to make CRT anode button at present. We focus on the oxidation performance of CRT anode button made of N485 sealing alloy at high temperature wet hydrogen. SEM and EDS techniques were used to analyse the microstructure and composition of anode button's oxide film. The sealing and heat-resistant capability of oxidic film were studied with high-frequency sealing simulator. It is shown that the thickness of oxide film and the content of Cr_2O_3 will increase and the capability of sealing and heat-resistance will be improved when oxidizing temperature and time are increased at a certain extent.

[Key words] Anode button; Sealing alloy; Wet hydrogen; Oxide film; Capability of heat-resistance

0 引言

阳极帽是显像管玻壳的重要元器件, 其原材料一般采用铁镍铬精密合金, 为使阳极帽与玻锥实现气密性封接且能长时间适用于高温工作环境, 需要将半成品阳极帽在高温、湿氢气下进行选择性氧化处理, 使其表面形成一层均匀、连续、致密的富铬氧化膜, 该层氧化膜主要由晶粒细小、致密性高的刚玉型 Cr_2O_3 和晶粒粗大但与玻璃浸润性好的 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石氧化物组成^[1], 氧化层中铬的含量对产品的高温氧化行为影响巨大^[2]。最早用于制作阳极帽的材料为 Ni42Cr6Fe 精密合金, 关于其氧化特性的研究已有一些报道^[3-4], 随着冶金技术的发展, 更适合用于制作阳极帽的 N485 精密合金已经逐渐取代了 Ni42Cr6Fe 材料。关于 N485 材料的氧化规律及封接特性, 目前尚未有详细报道。本试验主要研究以 N485 合金为原料的彩色显像管玻壳用阳极帽的湿氢氧化特性、封接性能及耐烧性能。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料采用由 N485 合金带材冲制的 AB580 型、AB900 型阳极帽, 其化学成分见表 1。材料热膨胀系数为 $99 \times 10^{-7} \sim 106 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ($30 \sim 400^\circ\text{C}$)。

表 1 N485 材料化学成分

Table 1 Chemical constitution of N485 alloy

| 元素 | C | Mn | Si | P | Ni | Cr | Al | Fe |
|-----|-------|-------|-----|-------|--------|-------|-------|----|
| 质量分 | 0.1 ~ | 0.1 ~ | | | 46.5 ~ | 5.9 ~ | 0.2 ~ | |
| 数/% | <0.05 | 0.3 | 0.3 | <0.02 | 48.5 | 6.2 | 0.3 | 余量 |

1.2 主要设备及仪器

箱式氧化炉, 西安优立电子化工有限公司; TG328A 分析天平, 上海精科天平厂; JSM-5800 型扫描电子显微镜 (SEM), Japan Jeol Electronic Co., Ltd; Link-ISIS 型 X 射线能谱 (EDS), Oxford Co., Ltd; Gp3.5-ZR2 高频感应模拟封接炉, 上海倍平高周波设备有限公司。

1.3 试验条件

将阳极帽置于箱式氧化炉中, 在 $1160 \sim 1220^\circ\text{C}$, 不同炉温

[收稿日期] 2008-03-17

[作者简介] 张卫红 (1972-), 男, 陕西临潼人, 讲师, 硕士, 主要从事电真空元器件表面处理技术的研究工作。

及 60 ~ 180min 不同时间下进行氧化, H_2 露点 $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$, H_2 流量 $(4.0 \pm 0.2)\text{m}^3/\text{h}$, 压力 0.03 ~ 0.05MPa。

1.4 性能测试

1) 氧化增量测定 用分析天平测定氧化前后产品质量变化情况, 用氧化增量表征氧化膜的厚度。

2) 氧化膜形貌及成分分析 用 SEM 和 EDS 分别分析氧化膜形貌及其化学组成。

3) 阳极帽密封性能及耐烧性测试 用高频炉模拟阳极帽与玻璃封接并做敲击剥离试验, 检验阳极帽氧化膜封接性能, 做烧损试验检测阳极帽的耐烧性。

2 结果与讨论

2.1 氧化增重与氧化时间和温度的关系

在 1.3 条规定的试验条件下, 考察氧化增量 Δm 随氧化时间、氧化温度的变化关系, 结果见图 1。

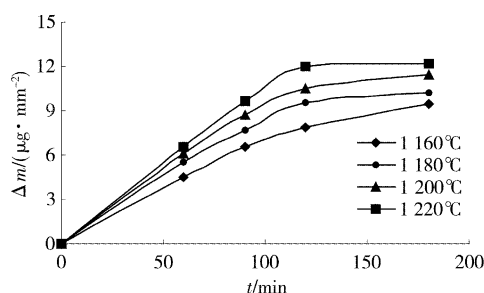


图 1 氧化温度、时间对氧化增量的影响

Figure 1 Effect of oxidizing temperature and duration on oxide film gain in weight

由图 1 可见, 随着氧化时间的延长及氧化温度的提高, 氧化增量呈上升趋势, 但增加幅度逐渐趋缓。分析认为, 在氧化初期, 合金表面的铬、铁、锰等金属原子与氧化炉混合气氛中的微量氧反应, 刚玉型 Cr_2O_3 和尖晶石氧化物 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 同时成核长大, 前者在晶界处成核长大, 后者在晶内处成核长大, 温度越高, 成核速度就越快, 氧化膜生成迅速, 表现为氧化增量几乎呈直线增加; 但随着阳极帽表面氧化膜的生成, 尤其是氧化膜底层致密的 Cr_2O_3 层的生成, 有效阻挡了金属原子向合金外表面的扩散以及湿氢气氛中的氧对合金内表面的渗透氧化, 氧化速度下降, 氧化膜厚度增加缓慢。

2.2 氧化膜形貌分析

在 1.3 所示的试验条件下, 考察氧化条件对氧化膜微观结构的影响。分别取 1 160°C (60min)、1 180°C (90min) 和 1 220°C (180min) 处理的样品作 SEM 分析, 结果见图 2、图 3、图 4。

由图 2 ~ 图 4 可见: 1 160°C (60min) 处理样品的氧化层中粗大晶粒所占比例较大, 氧化膜厚度及致密性欠佳; 1 180°C (90min) 处理样品的氧化层中小晶粒所占比例较大, 氧化膜较致密但厚度较小; 而 1 220°C (180min) 处理样品的大小晶粒比例适中, 氧化膜均匀且空间致密性最好。在高温湿氢气氛下, N485 合金阳极帽表面发生的是选择性氧化, 根据文献[4], Cr 原子在 1 200°C 时的扩散系数是 Mn、Fe、Ni 等金属原子的 10 ~ 20 倍, 且温度越高, 这种差异就越大, 因此, 氧化处理温度高的

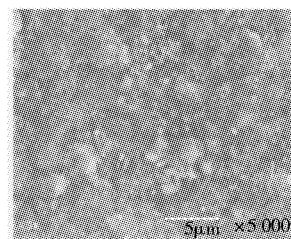


图 2 1 160°C (60min)
处理样品 SEM 图
Figure 2 SEM of anode
button treated at 1 160 °C

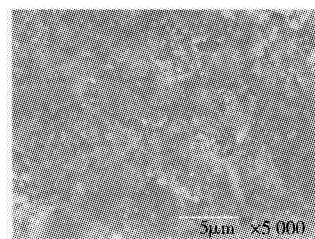


图 3 1 180°C (90min)
处理样品 SEM 图
Figure 3 SEM of anode
button treated at 1 180 °C

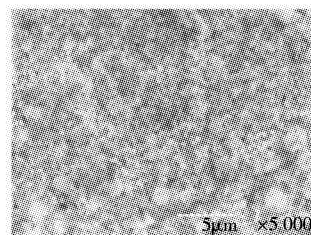


图 4 1 220°C (180min) 处理样品 SEM 图

Figure 4 SEM of anode button treated at 1 220 °C

阳极帽氧化膜中致密的小晶粒 Cr_2O_3 含量就高; 但随着氧化时间的延长, 由于表面层 Cr 的贫化, 氧化膜转以尖晶石氧化物 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 生长为主, 最后形成表层以粗大晶粒 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 为主, 底部以较小晶粒 Cr_2O_3 为主, 中部由大晶粒 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 围绕小晶粒 Cr_2O_3 的稳态氧化膜。只要控制好氧化温度和氧化时间, 就可以得到大、小晶粒比例适中的氧化层。

2.3 氧化膜化学组成分析

对不同温度、不同时间处理的样品作 EDS 成分分析, 得到氧化膜中各种元素的含量, 通过 X 射线能谱仪自带软件分析拟合, 计算出各样品氧化膜中 Cr_2O_3 的质量分数, 结果见表 2。

表 2 阳极帽样品氧化膜中 Cr_2O_3 含量测试结果

Table 2 Mass percent of Cr_2O_3 in oxide film of different anode button models

| 编号 | 氧化温度 / °C | 氧化时间 / min | Cr_2O_3 质量分数 / % | 编号 | 氧化温度 / °C | 氧化时间 / min | Cr_2O_3 质量分数 / % |
|----|-----------|------------|----------------------------------|----|-----------|------------|----------------------------------|
| 1 | 1 160 | 60 | 61.57 | 5 | 1 200 | 90 | 79.83 |
| 2 | 1 160 | 180 | 63.91 | 6 | 1 200 | 180 | 81.68 |
| 3 | 1 180 | 90 | 72.40 | 7 | 1 220 | 90 | 84.53 |
| 4 | 1 180 | 180 | 76.34 | 8 | 1 220 | 180 | 86.05 |

由表 2 可以看出, 随氧化温度升高及氧化时间延长, 阳极帽表面氧化膜中 Cr_2O_3 的质量分数随之增加, 且氧化温度对 Cr_2O_3 含量的影响较大。原因是 Cr 原子的扩散对高温具有特殊的敏感性, 随着氧化温度的提高, 尤其是在氧化初期, 氧化膜中 Cr_2O_3 的生长占优势, 而尖晶石型氧化物生长缓慢, 一定范围内, 延长氧化时间亦可增加氧化层中 Cr_2O_3 的含量。但氧化进行到一定程度后, 由于合金表层 Cr 的持续贫化, 扩散到膜与基体界面的 Cr 浓度越来越小, 同时随着膜的增厚, 膜与合金界面的氧分压也越来越低, 因此 Cr_2O_3 的生长速度越来越慢, 氧化膜生长转以尖晶石生长为主, 此时再升高温度或延长对提高

氧化层中的 Cr_2O_3 含量意义不大。

2.4 氧化膜封接性能与耐烧性能分析

用高频炉模拟封接机将试验样品在大气中快速升温至 $1\,250^\circ\text{C}$, 并保温 10s, 检测阳极帽的耐烧性。加玻环模拟阳极帽与玻璃封接并做敲击剥离试验, 考察阳极帽氧化膜与玻璃的浸润性能。试验结果如表 3 所示。

表 3 耐烧性及封接性能测试结果

Table 3 The capability of sealing and heat-resistance of different anode button models

| 编号 | 氧化温度/ $^\circ\text{C}$ | 氧化时间/min | 耐烧性 | 封接浸润性 |
|----|------------------------|----------|-------------|--------------|
| 1 | 1 160 | 60 | 膜色变红, 内盘烧损。 | 差, 氧化膜片状脱落。 |
| 2 | 1 160 | 120 | 膜色变红, 内盘烧损。 | 差, 氧化膜片状脱落。 |
| 3 | 1 180 | 90 | 膜色灰白, 内盘发红。 | 一般, 氧化膜线状脱落。 |
| 4 | 1 180 | 180 | 膜色灰白, 未烧损。 | 一般, 氧化膜线状脱落。 |
| 5 | 1 200 | 90 | 膜色蓝, 未烧损。 | 较好, 氧化膜未脱落。 |
| 6 | 1 200 | 180 | 膜色蓝, 未烧损。 | 较好, 氧化膜未脱落。 |
| 7 | 1 220 | 90 | 膜色蓝黑, 未烧损。 | 好, 界面玻璃粘结牢固。 |
| 8 | 1 220 | 180 | 膜色黑亮, 未烧损。 | 好, 界面玻璃粘结牢固。 |

从表 3 可以看出, 在一定范围内, 延长氧化时间、升高氧化处理温度有助于提高阳极帽的耐烧性及封接浸润性。原因在于: 封接时, 氧化层表面的尖晶石型氧化物 (Fe, Mn) Cr_2O_4 主要起与玻璃浸润的作用, 而氧化膜底层的刚玉型 Cr_2O_3 则起气密保护及与合金基体紧密连接的作用。氧化温度低、时间短, 氧化膜薄且 Cr_2O_3 含量少, 膜的耐烧性和与合金基体的附着性均差,

在封接时会出现氧化膜烧损和脱落的现象; 随着氧化温度的升高及时间的延长, 氧化膜厚度增大且 Cr_2O_3 含量升高, 膜的耐烧性及浸润性均随之增强, 由试验结果看, 氧化温度高于 $1\,200^\circ\text{C}$ 、时间长于 90min 所处理的阳极帽即可满足实际工业生产的需求。

3 结 论

1) 随氧化温度的升高和时间的增加, 氧化增量及表面氧化膜中的 Cr_2O_3 含量增高。

2) 表面氧化层的 Cr_2O_3 含量与氧化膜的微观结构及耐烧、封接性能密切相关, 在一定范围内升高温度、延长可改善阳极帽的耐烧性及封接浸润性。

3) 阳极帽氧化膜的耐烧及封接浸润性对显示器玻锥生产的良品率和生产效率至关重要, 研究氧化膜的 Cr_2O_3 含量与氧化膜的耐烧及封接性能的关系具有较大的应用价值。

[参 考 文 献]

- [1] 安白, 马莒生, 唐祥云, 等. Fe-Ni-Cr 玻封合金氧化膜及其封接性能[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1996, 36(4): 60-64
- [2] 李学锋. 铬含量对镍基合金涂层高温氧化行为的影响机理[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 37-39
- [3] 安白, 马莒生, 唐祥云. Ni42Cr6Fe 合金在高温湿氢中的氧化膜组织结构及生长过程研究[J]. 金属学报, 1995, 31(4): 173-178
- [4] 朱丁业. 阳极帽合金表面氧化层研究[J]. 宝钢技术, 2005, 38(5): 26-29

印制电路板电镀

毛柏楠 编著

本书主要针对图形电镀法和 SMOBC 法制作印制电路板的工艺, 全面讲述了印制电路板制造过程中电镀铜、化学镀铜、镀金、镀锡铅合金等工艺规范和质量控制要点。

可供表面技术及电镀企业的工程技术人员和一线工人阅读, 也可供从事表面技术研究的科研人员参考。(书号: 978-7-122-02040-6, 15 元)



防腐蚀涂装工程手册

金晓鸿 主编

本手册由 19 位多年从事防腐蚀涂料和涂装各方面工作的专家编写。根据防腐蚀涂料的涂装工程的设计和应用特点, 首先简要介绍了涂装工程的设计、管理等方面内容; 并对防腐蚀涂料的选择、设计和设备等涂装前期工作进行了系统描述; 手册重点对船舶、海洋工程、大型钢结构和电力工程等各工业领域的涂装工程进行了详细介绍。最后结合各方面的最新标准介绍了防腐蚀涂层的性能检测和质量控制。

手册在注重实用性的基础上, 同时注重综合性和新颖性, 旨在为广大防腐蚀涂装工程的设计、施工、监理和检测的专业技术人员提供一本实用、便捷的工具书。

(书号: 978-7-122-02686-6, 48 元)



电镀检测与试验问答

刘仁志 编著

本书是关于电镀检测与试验的简明、实用的科技图书。电镀技术的研究和开发、电镀工艺的平稳高效运行都离不开电镀检测和试验这个环节, 但是电镀检测和试验涉及的知识和技术内容比较广。书中从检测与试验的基本概念、基本方法到操作技巧、应用实例都进行了通俗易懂的解说, 希望能够解决读者在实际工作中遇到的问题。

本书是电镀工艺人员、电镀分析人员以及电镀工艺开发人员的良师益友。

(书号: 978-7-122-02647-7, 22 元)



化学工业出版社 网上书店: www.cip.com.cn

地址: 北京市东城区青年湖南街 13 号 (100011)

购书咨询: 010-64518888, 64518800

如要出版新著, 请与编辑(段志兵)联系。

电话: 010-64519271

E-mail: dzbb@cip.com.cn