

## 双辉等离子表面冶金技术的新进展

徐重<sup>1,3</sup>, 张高会<sup>1,2</sup>, 张平则<sup>3</sup>, 张艳梅<sup>1</sup>, 池成忠<sup>1</sup>, 袁庆龙<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学表面工程研究所, 太原 030024; 2. 太原理工大学应用物理系, 太原 030024;  
3. 南京航空航天大学, 南京 210016)

**[摘要]** 总结了近年来双层辉光离子渗金属技术的发展, 介绍了以双辉工艺在钛及钛合金表面形成阻燃合金, 采用无氢渗碳在钛及钛合金表面形成高硬抗磨层, 在纯铁、碳钢等基材表面形成时效硬化高速钢, 在纯铜表面形成 Ti-Cu 耐磨合金等表面冶金新技术。

**[关键词]** 表面冶金; 双层辉光离子渗金属; 阻燃钛合金; 无氢渗碳; 时效硬化高速钢

**[中图分类号]** TG174 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)06-0073-06

双层辉光离子渗金属技术(简称双辉技术)自问世以来, 以其工艺技术先进、节约能源和资源、无污染、成分可控、可处理材料范围广等一系列优点, 受到国内外学术界的关注。该技术已成功应用于手用锯条、机用锯条、钢板、化工阀门等。近年来又在胶体磨、轴承、轧辊等产品上得到应用。如廊坊通用机械厂为我国酒精燃料基地制造的  $\phi 450$  胶体磨, 经双辉技术处理后的使用寿命由原来的 8 d 提高到 50 d 以上。在此基础上, 又发展了加弧辉光离子渗镀技术、双辉钎焊技术、辉光放电超硬薄膜合成技术及陶瓷表面合金化和异性材料焊接技术等一系列技术<sup>[1]</sup>。目前包括北京科技大学、沈阳金属所在内, 已经有近 20 家高校、企事业单位在研究和利用双辉技术。

现代科学技术的飞速发展, 对材料性能的要求进一步提高, 各种高硬度、高强度、高耐蚀、高耐磨材料相继问世, 特别是纳米材料的出现, 对现代表面工程提出了新的要求, 提供了新的发展空间。先进的表面工程是随着社会的进步与科技的发展逐步产生和发展的, 其特点有优质、高效、低耗、环保、安全等几个方面, 是 21 世纪工业发展的关键技术之一<sup>[2]</sup>。近两年多以来, 双层辉光离子渗金属技术, 针对生产实践和国防工业中的一些关键问

题, 开展了有关的深入研究并取得了许多研究成果。

### 1 钛及钛合金表面阻燃合金研究

钛合金以其比强度高、耐蚀性强等显著特性, 广泛应用于航空航天材料, 钛合金的使用量已经成为衡量一个国家航空航天业发展水平的标准之一。但钛合金在一定的环境温度、压力和气流速度下会发生燃烧, 而且燃烧蔓延的速度很快, 俗称“钛火”, 历史上曾经因为钛火造成重大损失。为了防止发动机钛燃烧事故的发生, 减轻飞机重量, 满足高推比航空发动机的需要, 钛合金燃烧问题的研究和阻燃钛合金的研制已引起许多国家的重视, 设计生产了各种系列的阻燃钛合金<sup>[3]</sup>。由于在钛合金中加入大量铌、铬、钒、铜等合金元素, 会使比强度下降, 造成冶炼困难, 工艺性能差, 成本高, 整体阻燃钛合金的塑性与韧性较原始钛合金有较大的改变, 而航空航天使用的钛合金对整体材料的韧性和塑性有相当高的要求。针对钛合金存在的易燃及现有阻燃钛合金比强度低的问题, 以及燃烧总是由表面开始的特点, 特提出了研制表面阻燃钛合金的新思路。应用双层辉光离子渗金属技术, 已成功地在 TC4、TC11 钛合金表面形成了 Ti-Cu, Ti-

Mo, Ti-Cr, Ti-Cr-Mo 系列阻燃合金<sup>[4,5]</sup>。初步试验结果表明, 它们均具有一定的阻燃效果。

### 1.1 Ti-Cu 表面阻燃钛合金

使用钛合金 TC4 作为基材, 以纯铜为源极, 氩气作为工作气体, 在经过 870℃ 及 3.5 h 渗 Cu 处理后的金相组织如图 1 所示。基体为  $\alpha + \beta$  组织, 渗层为  $\alpha + \beta +$  弥散分布的白色析出物, 白色析出物为  $Ti_2Cu$  金属间化合物; 试样表面的成分质量分数分布如图 2 所示, 在近 150  $\mu m$  处铜含量依然很高。一方面, 渗层中弥散分布的  $Ti_2Cu$  金属间化合物会起到强化作用, 另一方面, 高浓度的 Cu 含量会产生一定阻燃作用。

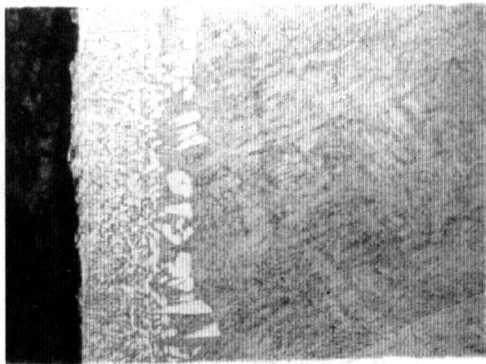


图 1 TC4 渗 Cu 后渗层截面显微组织 (100 ×)

Fig.1 Microstructure of alloyed layer

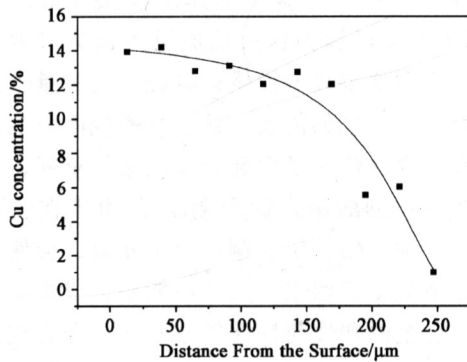


图 2 Cu 含量分布曲线

Fig.2 Cu distribution curve

阻燃试验采用液滴法进行。将熔化并燃烧的 TC4 液滴滴到 TC4 试样表面, 试样很快与液滴一起燃烧, 而滴到经渗 Cu 处理的试样表面, 直到液滴烧尽, 试样均没有燃烧的痕迹。其阻燃机理需要进行深入的探讨。

### 1.2 Ti-Cr 表面阻燃合金

使用 TC4 为阴极, 纯 Cr 板为源极, 氩气为工作气体, 利用洞穴式双辉渗金属方法, 在 900℃ 下保温 3 h 对 TC4 进行渗 Cr。图 3、图 4 分别给出了渗 Cr 处理后的显微组织及铬含量 (质量分数) 曲线。X 射线衍射显示表层内含有  $Cr_2Ti$  相。据资料介绍, 一定 Cr 元素含量可以达到阻燃的目的。

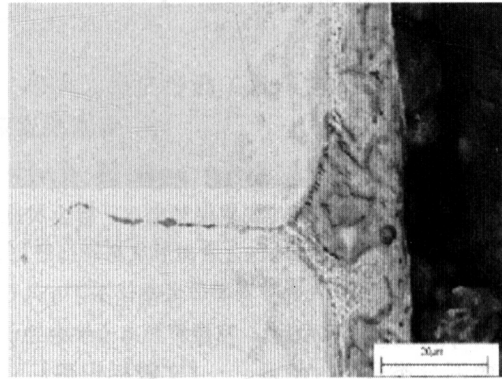


图 3 TC4 渗 Cr 后显微组织

Fig.3 Micrograph of chromizing alloyed layer

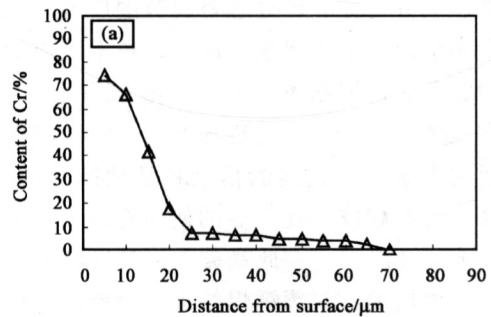


图 4 Cr 含量曲线

Fig.4 Cr concentration curve

## 2 钛及钛合金表面无氢渗碳

纯钛及钛合金的耐磨性差, 特别是 TC4 钛合金对微动磨损敏感的缺点极大地限制了它的广泛使用。为了提高它们的耐磨性, 人们已经采用了多种表面处理方法, 比如 PVD, CVD、离子注入、氮化、渗碳等, 但这些方法均有一定的局限性。如离子注入设备昂贵, 操作复杂, 处理面积有限, 特别是直射性问题等; 渗碳已经应用于很多领域, 并被广泛认可, 但由于钛合金对氢非常敏感, 易产生氢脆, 而渗碳气体中多含氢元素, 容易诱使钛合金产生氢脆型裂纹、脱皮等失效形式。

利用双辉技术以氩气为工作气体，固体石墨作源极，对钛及钛合金成功地施行了无氢渗碳。此外，采用一定比例的氩气与氮气作为工作气体，以石墨提供碳元素，成功地进行了无氢碳氮共渗。

**2.1 钛合金 TC4 表面无氢渗碳**

检测结果显示，处理后材料表面硬度提高了近 5 倍。图 5—7 分别是 TC4 钛合金在 980 ℃，3 h，28 Pa 工艺条件下处理后表面渗层组织、成分分布、硬度曲线。TC4 钛合金经双层辉光离子无氢渗碳处理后在表层生成了由四方晶系的 TiC、石墨 C 等组成的合金层，TiC 相的形成及固溶强化作用使渗层硬度显著提高，摩擦磨损性能明显改善。摩擦系数由原来的 4.5 左右降低到了 0.2 左右。

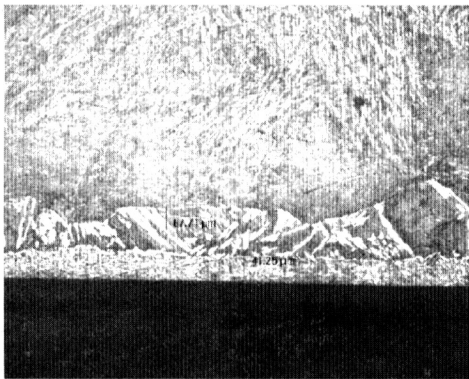


图 5 TC4 渗碳显微组织 (100 ×)

Fig.5 Micrograph of carburized layer of titanium

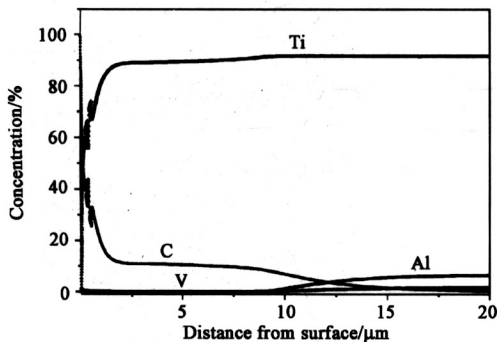


图 6 渗层成分曲线

Fig.6 The curve of elements concentration of TC4 after carburized

**2.2 纯钛表面无氢渗碳**

图 8—10 分别是工业纯钛在 30 Pa，980 ℃，保温 2.4 h 的条件下双辉无氢渗碳以后的显微组织、成分分布及硬度曲线。由图可见，表层形成了界线分明的渗层，其碳元素由表及里梯度下降，渗

层内形成了 TiC 相，其硬度也是梯度下降。经球盘磨损实验证明，其耐磨性显著提高。

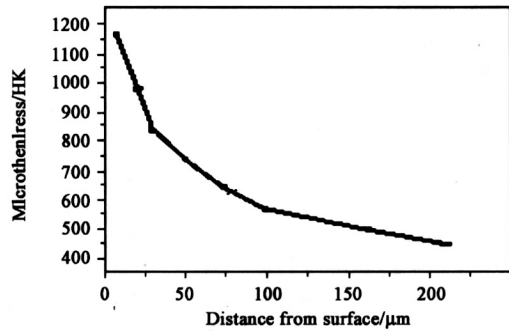


图 7 硬度曲线

Fig.7 The curve of hardness

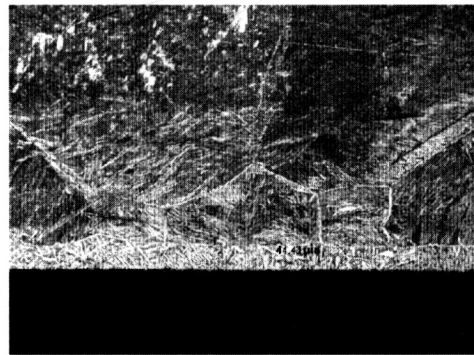


图 8 纯钛渗碳显微组织 (100 ×)

Fig.8 Micrograph of carburized layer of titanium

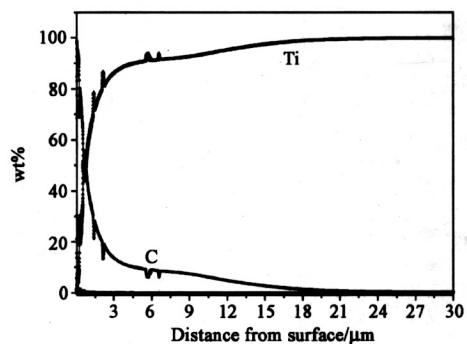


图 9 渗层成分曲线

Fig.9 Curve of elements concentration

**3 表面时效硬化高速钢**

Co-W-Mo-Fe 时效硬化高速钢具有硬度高、红硬性好、导热性好等一系列优点，是钛合金、镍基合金、奥氏体钢、难熔合金等难切削材料

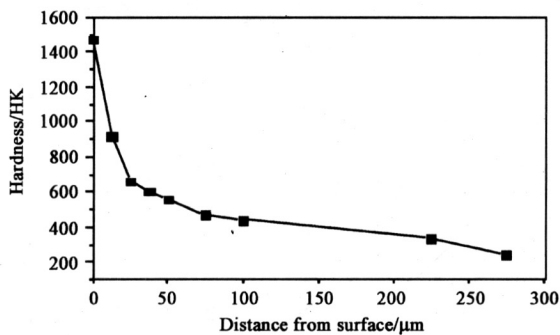


图10 纯钛渗碳后硬度曲线

Fig.10 Hardness of titanium after carburized

精加工的一种最为理想的刀具材料。但该合金由于含有大量的 Co, W, Mo 等贵重合金元素, 价格十分昂贵, 限制了它的广泛应用; 采用双层辉光离子渗金属技术, 在工业纯铁及 20 号、45 号、T8 号等不同含碳量材料表面渗入 Co, W, Mo 等合金元素, 可形成时效硬化高速钢, 从而大大降低了成本, 在工模具方面有重要的应用前景。

### 3.1 工业纯铁表面 Co-W-Mo 共渗

图 11, 12 是工业纯铁在 1 100 °C, 保温 2 h 条件下表面 Co-W-Mo 共渗后的显微组织和成分分布曲线。表层形成了分界线明显的多层结构, W, Mo, Co 由表及里呈梯度下降的趋势。表层形成了具有时效硬化高速钢成分的合金层, 表面硬度达到了 1 400 HV。



图11 纯铁表面处理后显微组织

Fig.11 The micrograph of pure iron treated

### 3.2 碳钢表面 Co-W-Mo 共渗

对 20 号钢、45 号钢和 T8 钢进行表面 Co, W, Mo 共渗, 结果表明, 在不同的工艺参数下, 可以形成碳化物、珠光体、固溶体三种不同形态的

合金层组织。图 13, 14 分别是 45 号钢 Co, W, Mo 共渗处理以后的显微组织及成分质量分数分布曲线, 表面硬度达到了 1 200~1 400 HV<sub>0.025</sub>, 合金层内形成了多种价态的碳化物, 碳化物的形成是其硬度提高的主要原因。

从硬度的变化及成分显示, 经双辉技术处理可以在低碳钢表面形成具有时效硬化高速钢性能的合金层。

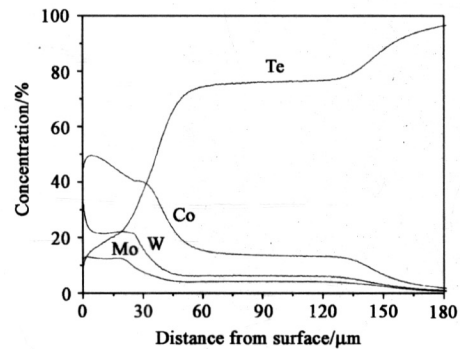


图12 纯铁处理后表面成分曲线

Fig.12 Elements concentration of alloyed layer

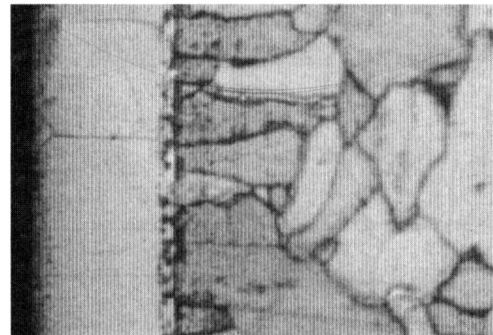


图13 45号钢处理后显微组织 (200×)

Fig.13 Micrograph of 45 steel treated

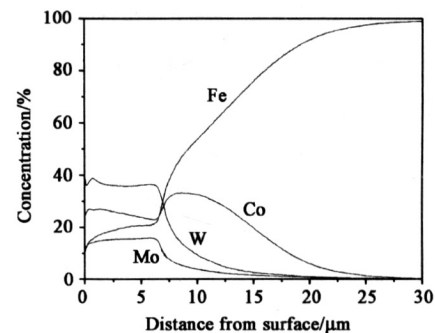


图14 45钢处理后表面成分曲线

Fig.14 Elements concentration curve of 45 steel

## 4 铜表面 Cu-Ti 耐磨合金

铜及铜合金存在硬度低、耐磨性差及抗氧化性差的缺点。采用双层辉光离子渗金属技术对纯铜进行表面渗钛处理,可提高它的耐磨性和耐蚀性。经 900 °C, 3 h 和 950 °C, 3 h 渗钛处理,在纯铜表面形成了厚度 60~80 μm 的合金层, XRD 显示,渗层包含 Cu<sub>4</sub>Ti 相,表面硬度及耐磨性大幅度提高。氧化实验表明,表面高浓度的 Ti 含量,氧化后形成均匀致密的二氧化钛膜,阻止了氧的进一步扩散,抗氧化性明显改善,耐蚀性也有所提高。

## 5 高铬耐磨合金

为了使模具表面达到具有高硬度、耐磨、耐热、耐蚀等优良性能,表面强化是提高模具使用寿命的最有效方法之一。

为了提高碳钢表面耐磨性,避免传统渗铬工艺中的环境污染,采用双辉等离子表面渗铬新方法,对中高碳钢(45, 55, T8, T10 钢)表面进行中温双辉等离子渗铬表面合金化。图 15, 16 分别是 45 号钢渗 Cr 后的显微组织及成分质量分数分布曲线。45 号及 55 号钢试样的渗铬合金层显微硬度随厚度而变化,距表面距离 15~21 μm 显微硬度达 HV1200~1300,耐磨擦性也有显著提高。

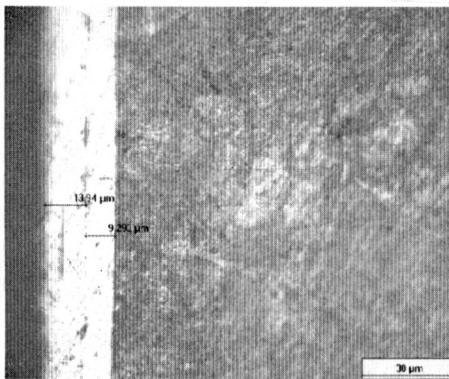


图 15 45 号钢渗铬显微组织

Fig. 15 Micrograph of 45 steel after treatment

## 6 结语

1) 双辉技术可以在金属材料表面形成各种各样具有特殊物理化学性能的合金,是一项表面冶金技术。

2) 双辉技术可以克服整体材料冶金所面临的一些困难问题。如表面阻燃钛合金不仅可以保持比

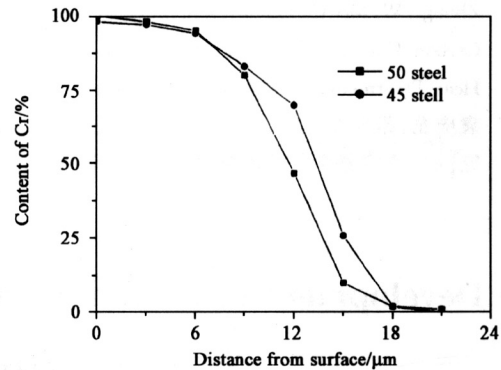


图 16 45 号钢渗铬后表面成分曲线

Fig. 16 Cr concentration curve of 45 steel treated

强度高的优点,而且可以克服整体阻燃钛合金熔炼困难、工艺性能差、成本高的缺点;同时表面时效硬化高速钢可大量节约贵重元素,降低成本等。

3) 双辉技术具有节约合金元素、节约能源、无公害及表面合金成分可控等优点,表面成分及性能随厚度呈梯度变化,与基体有良好的冶金结合。

4) 表面阻燃钛合金、钛合金无氢渗碳、表面时效硬化高速钢、表面高铬耐磨合金以及铜表面耐磨合金等都有十分重要的应用前景。

### 参考文献

- [1] 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展[J]. 中国工程科学. 2002, 2(4): 36
- [2] 徐滨士, 梁秀兵. 先进表面工程及其再制造中的应用[M]. 现代表面工程技术. 太原: 山西科学技术出版社. 2002, 7: 3~10
- [3] 赵永庆, 赵香苗, 朱康英, 等. 阻燃钛合金[J]. 稀有金属材料. 1996; 25(5): 1~6
- [4] 张平则, 李忠厚, 贺志勇, 等. Ti-6Al-4V 表面双层辉光离子渗 Cr 研究[J]. 兵器材料科学与工程. 2005, 28(1): 17~20
- [5] 张平则, 徐重, 张高会, 等. Ti-Cu 表面阻燃钛合金研究[J]. 稀有金属材料与工程. 2005, 34(1): 162~165
- [6] 张高会, 潘俊德, 徐重, 等. 钛合金双层辉光离子无氢渗碳的摩擦磨损行为[J]. 摩擦学报, 2004, 24(2): 111~114
- [7] Zhang G H, He Z Y, Pan J D, et al. Mechanical and tribological properties of Ti6Al4V hardened by double glow plasma hydrogen-free carbonitriding[J]. Materials Science Forum, . 2005, 475~479, 3951~3954
- [8] Zhang Yanmei, Li Zhonghou, Liu Yanping, Xu



- Zhong. W, Mo, Co Co-diffusion on Steel with Different Carbon Content [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 688~691
- [9] 袁庆龙, 苏永安, 徐重. 纯铜双层辉光离子渗镍研究[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(1): 40~42
- [10] 袁庆龙, 池成忠, 苏永安, 等. Surface alloying of Cu with Ti by double glow discharge process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(3): 516~519

## New Development of Double Glow Plasma Surface Metallurgy Technology

Xu Zhong<sup>1,3</sup>, Zhang Gaohui<sup>1,2</sup>, Zhang Pingze<sup>3</sup>,  
Zhang Yanmei<sup>1</sup>, Chi Chengzhong<sup>1</sup>, Yuan Qinlong<sup>1</sup>

- (1. *Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*  
2. *Physics Department, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*  
3. *Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*)

**[Abstract]** This paper summarises some new development of the double glow plasma surface metallurgy technology in the last few years: Ti-Cu and Ti-Cr burn-resistant alloys have been produced on the surfaces of titanium and titanium alloy Ti6Al4V. Co-W-Mo-Fe age-hardened high speed steel and high Cr alloy have been formed on the surface of carbon steels. Ti-Cu wear-resistant alloy was also produced on the surface of pure copper. By using this process and solid graphite as carbon source, hydrogen-free carburising has been achieved in order to avoid hydrogen embrittlement of titanium. The experimental results indicate that the double glow plasma surface metallurgy is an advanced and powerful method for surface alloying.

**[Key words]** surface metallurgy; double glow plasma surface alloying; burn resistant titanium alloy; hydrogen-free carburizing; age-hardening high speed steel