

等离子表面冶金技术的现状与发展

徐重

(太原理工大学表面工程研究所, 太原 030024)

[摘要] 双层辉光离子渗金属技术已成功地在普通碳钢表面形成高速钢, 其中包括时效硬化高速钢、不锈钢以及镍基合金等; 该技术已成功应用于手用锯条和机用锯条, 使其齿部形成高速钢, 锯条不仅具有高速钢的切削性能, 而且柔韧不断; 钛合金表面经离子渗钼等工艺处理后, Ti6Al4V的耐磨性得到大幅度提高; 经离子渗钨等工艺处理后, TiAl金属间化合物的抗高温氧化性能明显改善。

在双层辉光离子渗金属技术的基础上, 又发展了加弧辉光离子渗金属, 双辉钎焊技术, 双阴极辉光放电超硬薄膜合成技术, 以及陶瓷表面金属化和异性材料焊接技术等。

[关键词] 等离子体; 等离子表面冶金; 双层辉光离子渗金属

[中图分类号] TG174 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2002)02-0036-06

1 等离子表面冶金技术

表面冶金表面工程范畴, 是使材料表面成分发生改变的一种表面处理方法。其主要特点是, 材料表面所形成的合金层成分随表面深度的变化而呈梯度变化。

等离子表面冶金是利用气体放电所产生的低温等离子体而形成的表面冶金方法。

1920年, 德国人 Franz Skaupy 首先提出了在惰性气体中采用气体放电加热工件的概念。

1930年, 德国人 Bernard Berghaus 发明了离子氮化。离子氮化的出现开辟了离子轰击化学热处理的新领域。经过70多年的发展, 离子氮化的优点已被人们普遍认识和接受, 并在工业生产得到了越来越广泛的应用。在离子氮化的基础上, 相继发展了离子渗碳, 离子碳氮共渗, 离子渗硫等离子轰击化学热处理新工艺。

1980年, 笔者研究成功双层辉光离子渗金属技术, 使只适用于少量非金属元素的离子氮化技术扩展到大量固体合金元素, 从而形成等离子表面冶

金技术。

1987年, 笔者采用双层辉光离子渗金属技术在钢铁材料表面形成高速钢, 并在手用锯条获得成功应用。

在双层辉光离子渗金属的基础上, 我们又相继发展了多弧离子渗金属技术, 加弧辉光离子渗金属技术及双层辉光膏剂渗金属技术等。

2 双层辉光离子渗金属技术

2.1 基本原理

双层辉光离子渗金属技术是在离子氮化技术基础上发展起来的等离子表面冶金技术^[1]。其主要原理是利用双层辉光放电现象, 在离子氮化装置中增加一个由欲渗合金元素构成的源极。该源极和阳极之间设有直流电源并使其间产生辉光放电。利用辉光放电所形成的氩离子, 轰击源极材料, 从而使合金元素被溅射出来, 经沉积和扩散而使工件表面形成具有特殊物理化学性能的合金层。其原理图如图1所示。

真空容器内设置阳极、阴极(工件)和源极。

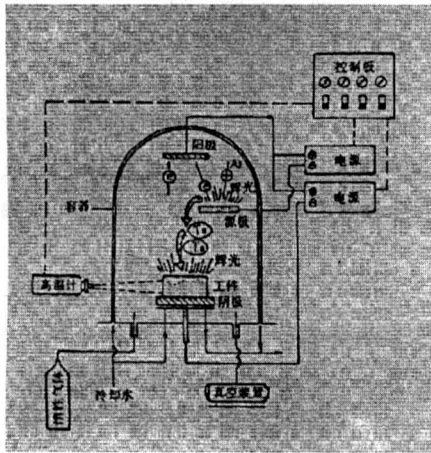


图 1 双层辉光离子渗金属基本原理图

Fig.1 Schematic diagram of the double glow plasma surface metallurgy technology

阳极和阴极以及阳极和源极之间各设一个直流可调电源。当真空室抽真空并充以惰性气体达到一定工作气压后，接通两个直流电源，使阳极和阴极以及阳极和源极之间分别产生辉光放电，此即所谓“双层辉光放电现象”。离子轰击使源极溅射出合金元素并奔向工件，而工件经离子轰击而被加热到高温。合金元素借助于沉积和扩散而渗入表面，形成含有欲渗金属元素的表面合金层。合金层中的合金元素含量及合金渗层厚度可以通过调整工作气压、源极电位、阴极电位以及温度与保温时间等工艺参数加以控制。通过离子渗金属处理，可以使基体表面形成和基体结合牢固而化学成分与性能不同的表面合金层。

双层辉光离子渗金属技术中的辉光放电包括以下三种放电模式：

2.1.1 独立放电模式 当工件和源极之间距离较大或工作气压较高时，工件和源极的辉光不相重叠。其主要特征是工件和源极的放电参数相互独立而不相互干扰。

2.1.2 空心阴极放电模式 当工件和源极之间距离较小或工作气压较低时，两者负辉区相互重叠而使放电电流倍增。其主要特征是工件和源极的放电参数相互影响而不能完全独立变化。当工件和源极电位不相等而产生的空心阴极放电，我们称之为不等电位空心阴极放电现象。

2.1.3 脉冲放电模式 脉冲电源主要用于工件。也可以既用于工件也用于源极。脉冲放电可抑制弧

光放电，提高合金渗层质量。

2.2 工艺研究

2.2.1 单元素渗的研究 双层辉光离子渗金属技术首先是利用钨丝和钼丝作为源极材料进行离子渗钨和离子渗钼而取得成功。此后进行试验研究的单元素还有 Ni, Cr, Al, Ti, Zr, Pt, Ta 等^[2]。

2.2.2 双元素共渗的研究 考虑到今后的应用前景，我们重点研究了以下两组元素。

1) Ni-Cr 共渗的研究。Ni-Cr 共渗可使低碳钢表面获得优良的抗腐蚀性能。正交试验表明，双层辉光离子镍铬共渗的最佳工艺参数为：气压 40 Pa，源极电压 900 V，阴极电压 400 V，极间距 15 mm。

2) W-Mo 共渗的研究。双层辉光离子钨钼共渗可以提高工件表面硬度、耐磨性及红硬性。低碳钢表面钨钼共渗后再进行渗碳等处理，便可形成具有优良切削性能的高速钢。近来我们又初步研究成功在钢铁材料表面进行 W-Mo-C 共渗，直接形成高速钢。

2.2.3 多元素共渗的研究 双层辉光离子渗金属技术被美国能源部入选为“能源相关发明项目”。该项目用 Inconel 625 合金作为源极材料使低碳钢表面形成类似于该合金的镍基合金。

采用 Co55Cr25Ni5Mo15 粉末冶金板作为源极材料，在纯铁及低碳钢表面形成沉淀硬化不锈钢 Co24Cr13Ni4Mo4。

采用 Co45W35Mo20 粉末冶金板作为源极材料，在低碳钢表面形成时效硬化高速钢 Co23W11Mo7。

2.2.4 复合渗的研究 复合渗是指离子渗金属后再进行渗碳或氮化等化学热处理的一种复合渗处理。其主要目的是为了提高表面硬度和耐磨性。例如我们进行过离子渗钨钼后再渗碳，离子渗钼之后再氮化等。

2.2.5 复合热处理的研究 复合热处理是指双层辉光离子渗金属后再进行淬火，回火等，例如离子渗钨钼和渗碳后再进行淬火回火处理。

2.3 应用研究

除用手锯条外，在大面积低碳钢钢板，化工用阀门，汽油机排气阀，高尔夫球杆杆头以及机用锯条等方面的应用也取得较好的效果。例如采用镍基合金作为源极材料对 1 m 长，0.5 m 宽的 A3 钢板表面进行处理，其表面形成镍基合金。此外，我们

还开展了可处理 5000 支手用锯条和大块钢板的双层辉光离子渗金属工业用炉及微机控制系统的研究。

2.4 基础理论研究

近年来,我们开展了离子轰击条件下的扩散机制^[3],辉光放电工艺参数和等离子参数对合金渗层的影响,双层辉光放电条件下等离子体的特性,多元离子共渗过程及合金渗层成分可控性等基础研究。

3 双层辉光离子渗金属手用锯条

双层辉光离子渗金属手用锯条是采用低碳钢或

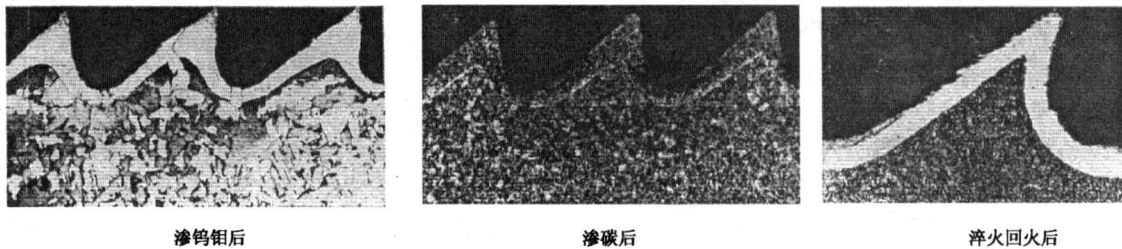


图 2 双辉手用锯条齿部渗层显微组织

Fig.2 Steel surface microstructure after the Xu-Tec treatment

子表面工程新技术,具有创新性、先进性和实用性。该项技术在世界处于先进水平。用该项技术生产的手用锯条其锯切性能已经达到国外高速钢手用锯条的水平”。在“八六三”计划和山西省计委的支持下,为了进一步提升双辉手用锯条的质量,我们采用离子渗碳取代气体渗碳,用真空加热淬火及回火取代盐浴淬火及回火。现已建成一条具有现代高技术特征的中试生产线。

在手用锯条及机用锯条的基础上将进一步研究和开发圆盘锯和带锯以及割草机刀片等,以形成新一代等离子表面冶金高速钢锯切工具。

4 钛及钛合金的表面合金化

钛及钛合金具有体积质量小,比强度高,抗蚀性好,可焊等优点,已成为航空、航天、火箭、导弹以及舰艇等工业部门的重要材料。但是钛合金的耐磨性不如钢和镍基合金。钛合金在盐酸、硫酸、磷酸、甲酸以及草酸等介质中的抗腐蚀性不好。以 TiAl 化合物为基的高温钛合金具有很好的高温强度和抗氧化性能,但在 800℃ 以上的抗氧化性明显不足。

低合金钢制成的锯条毛坯,通过双层辉光离子钨钼共渗和渗碳处理,使其齿部形成高速钢,再经淬火及回火后形成的一种新型锯条^[4]。该新型锯条强韧不断,且切削性能已达到英国国家有关双金属高速钢和高速钢手用锯条的切削性能标准。该锯条经渗金属、渗碳及淬火、回火后的显微组织如图 2 所示。

在“八六三”计划的支持下,已建成一条年产 80 万支双层辉光离子渗金属手用锯条示范生产线。该生产线于 1996 年 2 月通过国家科委和“八六三”专家委员会所主持的国家级验收。验收结论指出:“双层辉光离子渗金属技术是我国发明的一项等离

由于许多重要的合金元素如 W, Mo, V, Nb, Zr, Ta, Hf 等都和钛无限互溶,从而为双层辉光离子渗金属技术在钛合金表面合金化应用提供了广阔的发展空间。

4.1 Ti6Al4V 表面合金化

为了提高 Ti6Al4V 的耐磨性,我们采用离子渗钼、离子钼氮共渗及离子渗钼后氮化。

离子渗钼后显微组织如图 3,截面成分分布如图 4 所示。

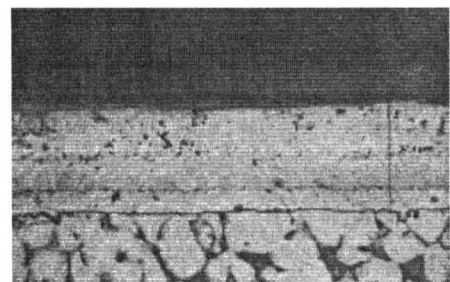


图 3 Ti6Al4V 渗 Mo 后显微组织

Fig.1 Surface microstructure after the Xu-Tec alloying with Mo of Ti6Al4V

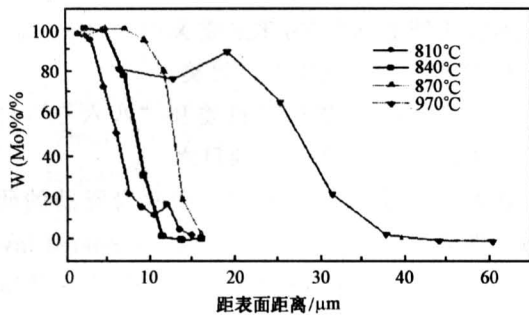


图 4 不同温度下 Ti6Al4V 渗 Mo 后成分分布
Fig.4 Mo distribution in alloying layer on Ti6Al4V

磨损实验表明，以上三种处理工艺使 Ti6Al4V 的耐磨性分别提高 100, 300 及 1000 倍以上（表 1 为试样比磨损率 k ）。

表 1 试样的相对比磨损率

Table 1 Ratio wear rate of samples

试样	k
Ti6Al4V 渗 Mo 后氮化	1
Ti6Al4V Mo-N 共渗	2.7
Ti6Al4V 渗 Mo	10.4
Ti6Al4V 未处理	1081

4.2 TiAl 金属间化合物表面合金化

4.2.1 TiAl 金属间化合物的 Ni-Cr-Mo-Nb 共渗 对 TiAl 金属间化合物进行 Ni-Cr-Mo-Nb 共渗后，其抗氧化性能有明显提高。图 5 为渗层微观组织形貌，图 6 为渗层成分分布，图 7 为 1 223 K 氧化 396 × 10³ s 后的试样表面形貌 (a) 和截面形貌 (b)。



图 5 TiAl 金属间化合物渗层微观组织
Fig.5 Surface microstructure after the

Xu-Tec alloying with Ni-Cr-Mo-Nb on TiAl

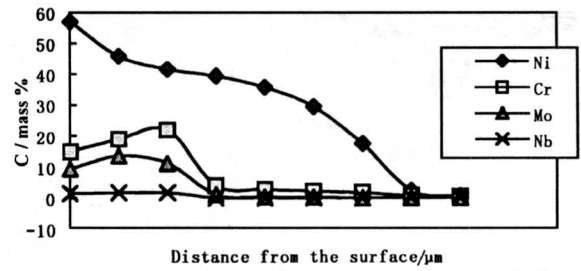


图 6 TiAl 金属间化合物渗层成分分布
Fig.6 Alloying elements distribution in surface alloy on TiAl

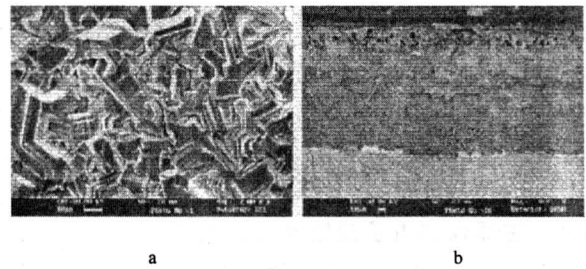


图 7 TiAl-NiCrMoNb 表面形貌 (a) 和截面形貌 (b)

Fig.7 Surface Structure and section structure of TiAl after alloying with Ni-Cr-Mo-Nb

4.2.2 TiAl 金属间化合物渗 Nb 对 TiAl 金属间化合物进行离子渗 Nb 后，其抗氧化性能有了大幅度提高。图 8 为渗层微观组织，图 9 为 1 223 K 氧化 360 × 10³ s 后 TiAl (a) 和 TiAl-Nb (b) 氧化层截面形貌。

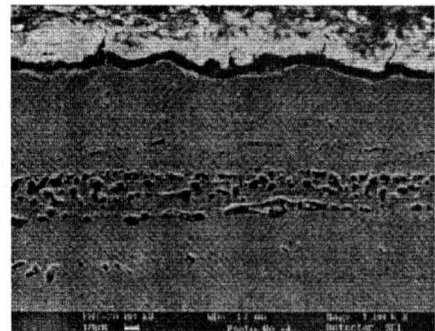


图 8 TiAl 金属间化合物渗 Nb 后金相组织
Fig.8 Microstructure of TiAl intermetallic after alloying with Nb

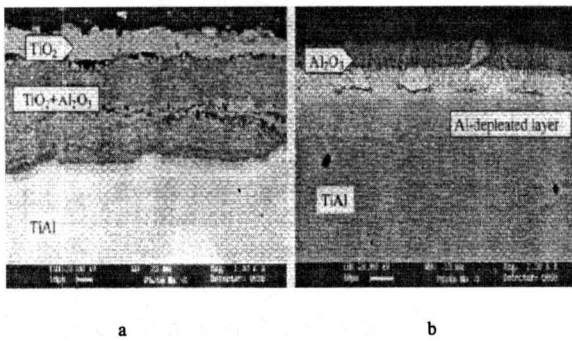


图9 1 223 K 氧化 360 ks 后 TiAl (a) 和 TiAl-Nb (b) 氧化层截面形貌

Fig.9 Section structure of TiAl (a) and TiAl-Nb after oxidation at 1 223 K

5 双层辉光离子渗金属技术讨论

5.1 主要优缺点及局限性

双层辉光离子渗金属技术有以下一些优点：

节约合金元素，降低成本，无污染，工作条件好；

节约能源，一般可节约 30% 左右；

合金层成分基本可控，这是许多传统渗金属方法所难以做到的，合金渗层表面的合金元素总量可在百分之几到 90% 以上的范围内变动；

可以采用高熔点合金元素如钨、钼等作为渗入元素；

可进行大面积处理，现已实现 3 m² 表面积的处理。

但是，双层辉光离子渗金属技术和其他高温热处理工艺一样，都存在影响基体组织性能和工件变形的问題。

5.2 延伸与扩展

在双层辉光离子渗金属技术的基础上，现已出现以下新技术：

多弧离子渗金属技术，加弧辉光离子渗金属技术，双层辉光膏剂渗金属技术，双辉钎焊技术，陶瓷材料表面金属化及异材焊接技术，双阴极辉光放电合成硬质薄膜技术，空心阴极放电烧结高熔点材料技术，空心阴极放电制备纳米粉技术。

双层辉光离子渗金属技术已引起国内外学术界和工业界的关注和重视。1985 年获美、英、加、澳、瑞典、日等多国专利权^[5]；是中国大陆自

1949 年以来在美国所取得的第一个美国专利权。该技术在美国被称为 Xu-Tec 或 Xu-Loy Process。

1992 年，获国家发明二等奖。

“八五”期间，被国家科委和“八六三”计划确定为 15 项重大关键技术项目之一。

1991 年在美国取得两项美国政府资助的研究项目，即能源相关发明项目 (energy-related invention program) 和小企业创新研究项目 (small business innovation research program)。

近来，美国 Boeing, Caterpillar 及 Allied Signal 等著名公司已决定共同支持我们和美国密苏里大学共同为双层辉光离子渗金属技术向美国科学基金委员会 (NSF) 申报成立“表面合金化工程研究中心”。

6 结 语

(1) 在离子氮化技术的基础上，双层辉光离子渗金属技术实现了合金化元素由少量非金属元素向大量固态合金元素的扩展，从而形成等离子表面冶金领域。

(2) 双层辉光离子渗金属技术在钢铁材料表面已形成多种多样的合金层，是一种有效的表面合金化方法。

(3) 双层辉光离子渗金属技术可使钢铁材料表面形成高速钢，为区别于化学冶金高速钢和粉末冶金高速钢，我们称之为等离子表面冶金高速钢。

(4) 钛合金表面合金化的研究刚刚起步，已经形成 Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Ni, Ti-Cr 及 Ti-NiCr-MoNb 等表面合金层；许多有重要理论及实用价值的研究急需进行。

(5) 双层辉光离子渗金属技术是制造表面梯度材料的新方法，有望实现制备金属-陶瓷梯度材料的目标。

(6) 等离子表面冶金技术涉及材料科学，表面科学，真空技术，气体放电，低温等离子体，热传输，机械设计以及电器和微机控制等多学科，是一项技术密集型的跨学科技术。许多基础研究如低温等离子体的基本物理过程、反应机理及其稳定性等都是尚未解决的难题，有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] 徐重, 王振民, 古风英, 等. 双层辉光离子渗金属技术[J]. 金属热处理学报, 1982, (1): 71~83

- [2] Z Xu, F Y Gu, J D Pang, et al. Plasma surface alloying [J]. *Surface Engineering*, 1986, 2(2): 103~106
- [3] Chengji Li, Zhong Xu. Diffusion mechanism of ion bombardment[J]. *Surface Engineering*, 1987, 4(3)
- [4] Zhong Xu, Yongan Su, Chongzeng, et al. Xu-Tec hacksaw blades versus bimetal hacksaw blades[J]. *Journal of Advanced Materials*, 1999, 31(1): 3~6
- [5] Zhong Xu. Method and apparatus for introducing normally solid materials into substrate surface [P], US Pat. 4 520, 268, 1985; 4 731 539, 1988; Canada Pat. 1 212 486, 1986; Australia Pat. 580 734, 1989; Gt. Britain Pat. 2 150 602, 1984; Sweden Pat. 8500364-8, 1989

Development of Plasma Surface Metallurgy Technology

Xu Zhong

(*Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

[Abstract] The plasma surface metallurgy technology is a method of the surface metallurgy by using low temperature plasma produced by glow or arc discharge. The double glow surface alloying process, which developed based on the plasma nitriding, is a kind of the plasma surface metallurgy technology. This process, also called as Xu-Tec/Xu-Loy process, can produce various alloys, such as nickel base alloys and high speed steels, on the surface of common carbon steels. The process has been used to develop a hacksaw blade for hand or power application. It performs as well as standard bimetal blades. Recently the double glow surface alloying process has been applied to titanium and its alloys. A wear and high temperature oxidation resistant alloy has been formed on the surfaces of Ti6Al4V and TiAl.

[Key words] plasma; plasma surface metallurgy technology; double glow surface alloying process

(上接第 27 页)

参考文献

- [1] 陈尚文. 从日本发展超临界机组的经验再谈我国发展超临界机组问题 [J]. *热力发电*, 1991, (1): 1~6
- [2] 中国电力百科全书(第二版) 北京: 中国电力出版社, 2001
- [3] 郑泽民, 危师让, 杨寿敏. 对我国发展大容量超临界火电机组的一些看法 [J]. *热力发电*, 1995, (5): 23~30
- [4] 赵中平. 超临界和超超临界火电机组用新材料 [J]. *机械工程材料*, 2000, 24(6): 1~4
- [5] 叶大钧, 李宇红, 徐旭常. 高效超临界压力燃煤发电与低费用烟气净化技术 [J]. *中国电力*, 2000, 33(3): 4~9

Updating the Fossil-fired Power Infrastructure via Supercritical Thermal Power Units

Song Zhiping

(*North China Electric Power University, Beijing 100085, China*)

[Abstract] Numerous efforts have been made worldwide to reach high levels of efficiency by using super- and ultra supercritical steam conditions for thermal power generation. This paper points out that China should follow this way of development for updating the fossil-fired power infrastructure.

[Key words] thermal power infrastructure; supercritical steam conditions; ultra-supercritical power unit; sustainable development