

双层辉光离子渗金属技术特点

高 原¹,徐晋勇¹,高 清¹,安晋平¹,徐 重²

(1. 桂林电子工业学院信息材料科学与工程系,桂林 541004; 2. 太原理工大学表面工程研究所,太原 030024)

[摘要] 分析了双层辉光技术的特点,指出该技术在材料表面合金化方面,是一项适合于高熔点金属表面合金化和采用高熔点金属对铁基或某些熔点较高的有色金属材料进行表面合金化的工艺技术。

[关键词] 双层辉光离子渗金属技术;高熔点金属;空心阴极效应;阴极溅射;扩散

[中图分类号] TG156 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2008)02-0026-05

1 前言

材料表面合金化技术^[1]主要包括化学热处理,如采用固体、液体或气体进行的渗碳、渗氮、渗硫、渗金属等以及等离子化学热处理,如等离子渗碳、等离子渗氮、双层辉光离子渗金属等。等离子化学热处理是最近几十年才发展起来的一门新兴技术^[2]。双层辉光离子渗金属技术^[3]属于等离子化学热处理的范畴,是我国学者发明的自主创新的等离子表面改性技术。该技术是在离子氮化的基础上发展起来的,将只适合于进行非金属元素渗入的表面技术扩展为包括可进行非金属及金属元素单元或多元共渗的领域技术,拓宽了等离子表面合金化技术的应用范围。文章详细介绍了双层辉光离子渗金属技术的基本原理、放电模式、渗金属机理和主要研究工作。通过对该技术的特点分析,认为该技术在材料表面合金化方面,是一项适合于高熔点金属表面合金化和采用高熔点金属对铁基或某些熔点较高的有色金属进行表面合金化的工艺技术。

2 双层辉光离子渗金属技术原理

目前化学热处理中,材料表面合金化技术主要采用的工艺方法有固体、液体和气体法,它们均存在着一些问题^[4]。对于尺寸较大的工件,采用固体渗金属的方法容易受到设备限制,工件表面易粘结,质

量差。渗金属粉末渗剂利用率低,造成较大的资源浪费。渗剂成分配比不易掌握,渗层成分控制困难;液体渗金属有较严重的环境污染,电力资源浪费大,大工件处理受设备限制;气体渗金属,须制备含有欲渗金属元素的卤化物气体的反应罐,增加设备成本,且含金属元素的卤化物气体对设备和环境有较大污染。长期以来,表面合金化中提供欲渗金属元素活性原子、环境污染、渗入速度慢以及渗金属层成分可控性等问题,成为制约上述几种工艺技术发展的主要原因。

在固体、液体、气体渗金属的机理中,提供欲渗金属活性原子的方法基本相同,都是采用比欲渗合金元素更加活泼的元素,从含有欲渗合金元素的化合物中将其置换出来。这些方法属于化学反应,有些对环境产生污染,有些方法比较复杂。因此如何解决渗金属时欲渗金属活性原子的供给,一直是材料表面合金化工作者研究的一个重要课题。

20世纪80年代,由我国学者发明的具有自主知识产权的双层辉光离子渗金属,能够提供来源方便、可靠、无污染、活性强的欲渗合金元素,将仅能进行非金属元素渗入的离子氮化技术,拓宽成为能进行所有金属元素、非金属元素渗入的等离子渗金属技术,开创了等离子表面冶金的新领域^[5]。

双层辉光离子渗金属的基本原理,是在真空容器内设置阳极、阴极(放置被渗工件)和源极(欲渗金

[收稿日期] 2005-10-14

[基金项目] 国家自然科学基金上海宝钢集团公司资助项目(50374050);国家自然科学基金(50764002);广西自然科学基金桂科自(0728207);广西研究生创新项目(2006105950805M13)

[作者简介] 高 原(1954—),男,广西贺州市人,桂林电子科技大学教授,从事金属材料表面改性研究工作

属)。阳极和阴极及阳极和源极之间各设一个直流(或脉冲)可调高压电源。当真空室抽真空到极限并充以惰性气体达到工作气压后,接通两个直流高压电源,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”。在稳定的异常辉光放电条件下^[6],气体离子和金属离子受到电场的作用而加速,对阴极和源极表面产生轰击。较高电压的源极表面,离子轰击的能量也较大。使源极表面发生溅射,被溅射出的欲渗合金粒子(离子、原子、电子或粒子团),在电场和磁场的作用下向工件表面运动。被渗工件的阴极电压较低,离子轰击的能量也较小。轰击离子一边加热工件,一边产生工件表面的溅射,工件表面因溅射产生空位等缺陷。来自源极的欲渗合金元素吸附、沉积到活性较大的工件表面,并在高温下扩散渗入工件内部,形成含有欲渗金属元素的表面合金扩散层^[7]。合金层表面合金元素含量、扩散层厚度、浓度梯度等参量,可以通过调整工作气压、源极电位、阴极电位、温度和保温时间等工艺参数加以控制^[8]。

双层辉光离子渗金属技术是使材料表面成分发生改变的一种表面处理方法。该技术在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分布。一般是以与基体形成固溶体的形式形成合金扩散层,结合力很好,不易剥落。该技术可以提高材料表面耐磨性、耐腐蚀性、抗高温氧化性和抗黏着能力等。其技术特征是:利用低真空条件下的气体放电所产生的低温等离子体,在普通的价格低廉的金属材料及其他导电材料表面形成具有特殊物理、化学及机械性能的合金扩散层或沉积层+扩散层。例如在钢铁材料表面形成以W-Mo-Cr-V-C, W-Mo-C, W-Mo-Co-C, W-Mo-Nb-C等的各种表面高速钢层、表面高合金高碳耐磨层;还可以形成高Cr, Cr-Ni, Cr-Ni-Si, Cr-Ni-Al, Cr-Ni-Mo-N, Cr-Ni-Mo-Nb等的各种抗高温氧化合金层、耐腐蚀不锈钢层;以及形成表面各种超合金层如:Ni基合金, Co基合金, Ti基合金等^[9]。

3 双层辉光离子渗金属的放电模式

双层辉光放电的模式有两种。一种是独立放电模式,产生于工件与源极之间间距较大或工作气压较高时;另一种是空心阴极放电模式,主要产生于工件和源极间距较小或工作气压较低时。由于工件和源极间的电位不同,双层辉光放电也被称为不等电位空心阴极放电^[10]。产生不等电位时有两个特点:

一是放电一经产生,阴极和源极电流均有突然变大的现象;二是阴极与源极电流都随某一阴极电压上升而大幅度上升。

4 双层辉光离子渗金属技术的特点

双层辉光离子渗金属技术有三个重要特点:第一,利用阴极溅射;第二,高温;第三,结合空心阴极效应。

双层辉光离子渗金属时,利用阴极溅射提供欲渗合金元素,将欲渗金属制成各种固体形状,如丝状、板状、针状等等。利用辉光放电产生的低温等离子体和阴极溅射现象,提供欲渗金属活性原子。该特点不仅解决了渗金属时连续不断供给新鲜、活性强的金属原子问题,而且没有环境污染,方便可靠,设备简单,可控性强,尤其适用于高熔点金属的表面合金化和较高熔点金属材料表面采用高熔点金属合金化。

高温是双层辉光渗金属技术的第二个特点。双层辉光离子渗金属时,无论阴极或源极,均处在离子轰击的高温状态。离子轰击阴极或源极的表面时,离子平均能量约为50 eV^[11],离子将大部分动能转化为热能,小部分产生阴极溅射。因为溅射量与溅射电压的高低有关。当溅射电压高于600 V时,溅射量剧烈增加^[12]。一般源极电压达到900 V以上,具有较高能量轰击源极的离子,其溅射量大一些。阴极电压一般小于600 V,在350~500 V之间,具有能量较低的轰击阴极的离子,溅射量小一些,主要是将运动动能转化为加热工件的热能。阴极溅射会使源极和阴极表层原子脱离表面,原子的离位,破坏了表面平衡,产生表面缺陷^[13]。这些表面缺陷增加了附近其他原子的吸附和沉淀速度,即活性增加。源极溅射出的原子很快在阴极表面形成高浓度的原子沉淀层,高温又加速了沉淀原子向内扩散的速度。通过一定时间的保温,在表面形成一定深度的合金化层。可见阴极溅射产生高温,增加了吸附;高温促进了溅射,加速了扩散。实验表明,双层辉光离子渗金属时,源极小于800 °C,溅射量很小。进行较低温度(小于800 °C)的工艺时,一般是将源极温度升高(大于800 °C)。增加溅射可采用增加阴极与源极之间的距离或降低阴极电压和电流密度的方法,但是往往效果较差,渗层较薄,并且一般形成沉积层+较薄的扩散层^[14]。

高温加热还使得金属晶格点阵结点上的原子振

动加快,振幅加大,有利于离子轰击时的金属原子溅射离位。高温加热电子运动的能量也加大,克服逸出功飞离表面的能量减小。一般入射离子的平均能量在 50 eV 左右,而将一个金属原子溅射离位所需的平均能量约为 25 eV。理论上入射离子可以将两个原子溅射出金属表面,但是考虑到入射角度、背散射情况和联机碰撞反应等影响因素,一般入射离子的溅射率小于 $1^{[15]}$ 。

利用等电位和不等电位空心阴极效应,增加了源极溅射,提高了欲渗金属原子的供给速度和供应量,弥补了直流辉光放电时离化率较低、溅射量少、供给不足的问题。所谓空心阴极效应就是辉光放电的两个阴极板之间的距离约等于两个极板的阴极位降区宽度时,所产生的辉光放电电流突然增大,发光强度提高,离化率增加的现象 $^{[16]}$ 。

双层辉光离子渗金属时,工件与工件之间、工件与辅助阴极之间、源极与源极之间,由于处于电位相等的一个极,所以产生的是等电位空心阴极效应。工件与源极之间,辅助阴极与源极之间,因为处于不相等电位的两个极,产生的是不等电位空心阴极效应 $^{[17]}$ 。

在源极和阴极表面,窄小的阴极位降区中陡降的高电位和电场分布,增加了原子化学反应和物理反应的能量和速度,使得活性原子的能量呈数百或数千倍的增加 $^{[18]}$ 。作用于整个放电空间的电场和磁场,加速了带电粒子间的运动能量和反应过程,使在一般化学热处理中的分解、吸附、扩散的各个步骤的速度大大加快,促进了整个渗金属过程的进行。研究表明,离子渗硅时扩散激活能仅为气体渗硅的 38%。离子渗硅时的扩散系数值两倍于气体渗硅 $^{[19]}$ 。

一般来说,双层辉光离子渗金属利用的空心阴极效应,不是最强状态。如果将两极间距离接近两极的阴极位降区宽度,可能会造成较强的热电子发射,离化率大幅度提高,轰击阴极的正离子数量猛增,阴极位降区的温度升高,可能超过金属的熔点,产生熔化现象,且此时也极易导致工件和源极的温度失控。所以一般双层辉光离子渗金属时,两阴极之间的距离大大地大于两个阴极位降区宽度之和,仅是两个阴极负辉区之间的部分重合。根据实验测定,在双层辉光离子渗金属的工作参数范围内,源极和阴极的阴极位降区宽度大约在 0.1 毫米至几毫米的范围。双层辉光渗金属时的源极与阴极之间的距

离一般在 20~30 mm 之间,所以显现出的空心阴极效应不是最强状态。电流和电压的关系符合辉光放电伏一安特性曲线中的异常辉光放电区工作部分,阴极电流和电压基本成正比直线关系,而不是最强空心阴极效应时的低电压大电流状态。

直流辉光放电时的离化率比较低,一般在 10^{-2} 数量级。双层辉光离子渗金属时,结合了空心阴极效应,将离化率提高,但是最强的状态也不会超过 10^0 数量级 $^{[20]}$ 。双层辉光技术源极溅射阴极和源极必须处于高温和高溅射电压状态,冷靶和低电压很难溅射出活性的金属原子。阴极溅射和高温还促进了渗金属的扩散过程,渗金属的过程是渗入的金属原子与基体铁原子置换扩散的过程,该过程必须克服扩散激活能这个势垒,扩散驱动力是由高浓度向低浓度扩散的化学势。这个扩散过程速度的快慢与温度有很大的关系,温度越高,扩散越快 $^{[21]}$ 。所以离子轰击所产生的高温,正好促进了渗入原子的扩散。这一点使得在渗金属的时候可以不用外加热源,即可将试样升温加热到较高温度,完全利用离子轰击的能量,将工件或试样加热到高温,同时实施和完成扩散过程。从渗金属的过程和机理分析,双层辉光离子渗金属技术非常适合于高熔点金属表面进行合金化或以金属材料为基体在其表面实施高熔点金属合金化。

5 双层辉光技术的主要研究工作

5.1 基础研究和应用基础研究

双层辉光离子渗金属技术从 1980 年实验室研究成功,至今已经 20 多年。在这 20 多年中,做了大量基础研究、应用研究和工业化推广工作,使得双层辉光离子渗金属技术在今天的发展进入到了一个崭新的阶段。具体如下:

1) 在普通低碳钢和低合金钢、铸铁及有色金属的钛及钛合金、铜及铜合金表面进行单元渗、二元渗和多元渗的工艺试验研究,并获得成功。

单元渗: W, Mo, Cr, V, Ti, Al, Ta, Zr, Ni, Nb 等;

二元渗及复合渗: W-Mo, Cr-Ni, Cr-Mo, Cr-W, Ti-N(C), Mo-N(C), Al-N(C) 等;

多元共渗及复合渗: W-Mo-Cr-Al, W-Mo-Cr-V, W-Mo-Cr-Ti, W-Mo-C(N), Cr-Mo(C) 等。

2) 等离子渗金属炉温度场均匀性的研究 $^{[22]}$ 。

3) 双层辉光等离子体诊断及测定 $^{[23]}$ 。

4) 计算机控制在等离子表面合金化技术上的

应用。

5)双层辉光离子渗金属层的微观组织和微观力学性能研究^[24]。

6)双层辉光离子渗金属层的耐腐蚀性能、耐磨性能和高温抗氧化性能的研究。

5.2 技术推广

利用双层辉光离子渗金属技术研制成功的离子渗金属手用锯条^[25]和机用锯条^[26],与当今世界先进的双金属、高速钢机用锯条寿命相当;在胶体磨转子和定子上应用离子W-Mo共渗技术,使用寿命提高5倍以上^[27];山西洪洞化工厂用表面不锈钢法兰来代替整体不锈钢取得了满意效果^[28];在汽车排气门上应用离子渗钼+离子氮化技术,提高寿命3~5倍^[29];在改善钛及钛合金表面耐磨性方面,提高寿命数百甚至上千倍^[30];钛及钛合金表面形成阻燃合金层已经取得突破性进展^[31];提高钛及钛合金表面抗高温氧化性数倍以上^[32];应用在铜合金上能够大幅度改善表面抗黏着性和耐磨性^[33];表面沉淀硬化不锈钢^[34]、表面时效硬化高速钢^[35]、表面低合金高速钢^[36]、表面不锈钢板、表面镍基合金板^[37]、高尔夫球及球杆、拔丝滚轮、高温轴承座以及一些抗腐蚀、抗氧化件^[38]等产品和零件上的研究和开发应用推广,预示着该技术具有广阔的应用前景。渗金属大型工业化设备的研制成功和连续五代产品的技术改进^[39],为双层辉光离子渗金属技术的推广奠定了良好的基础。

5.3 技术延伸和拓宽

在双层辉光离子渗金属技术的基础上,发展和开拓了许多新的等离子表面改性技术。加弧辉光离子渗镀金属技术及设备^[40]、金属制品表面涂覆离子渗金属技术^[41]、脉冲电源在渗金属中的应用技术^[42]、空心阴极制备钼氧化物纳米材料^[43]、金属与非金属元素的等离子共渗技术^[44]、射频一直流多层辉光离子渗镀设备及工艺^[45]、双层辉光离子渗碳技术及设备^[46]、双阴极一高频加强辉光放电离子渗镀工艺及设备^[47]、辉光放电钎焊技术、双阴极辉光放电合成金刚石薄膜技术等数十项新的表面处理技术均获得国家发明专利,以双层辉光离子渗金属技术为源头的我国独立创新的等离子表面处理技术领域已经形成。

6 结语

1)双层辉光离子渗金属技术能够连续不断地提

供具有活性的、没有污染的、高浓度的高熔点金属粒子。

2)将源极溅射提供欲渗合金属元素的过程和工件吸附、扩散的过程结合在一起同时在高温下完成,工艺简便,设备简单。

3)可以通过调节工艺参数在一定程度上达到表面成分可控。

4)真空处理表面质量状态好,变形小。

5)不受工件尺寸的限制,可大面积生产。

6)源极溅射合金元素可控,工件吸收合金元素有限,欲渗金属合金元素的利用率高,消耗少,可节约资源。

7)渗入速度快,节省能源。

因此,双层辉光离子渗金属技术是一项非常适合于高熔点金属表面进行合金化或以金属材料为基体在其表面实施高熔点金属合金化的新型热处理技术。

参考文献

- [1] 徐重,王从曾,苏永安.离子渗钼手用钢锯条的应用研究[J].金属热处理,1988,3:51~57
- [2] 崔福斋,郑传林.等离子表面工程新进展[J].中国表面工程,2003,4:7
- [3] Xu Zhong. Method and apparatus for introducing normally solid materials into substrate surfaces[P]. US Patent.452202685.1985
- [4] 张炼.渗铬技术及其应用[J].金属热处理学报(增刊),1999,4:142
- [5] 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):36~41
- [6] 潘邻.化学热处理应用技术[M].北京:机械工业出版社,2004
- [7] 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,1991,6:22~27
- [8] 高原,徐重.20CrV钢表面合金化组织的SEM分析[J].电子显微学报,1999,7:48
- [9] 高原,徐重.等离子表面低合金高速钢碳化物的研究[J].材料热处理学报,2003,11:45
- [10] 王从曾,徐重,苏永安.不等电位空心阴极放电特性的研究[J].太原工业大学学报,1990,4:21
- [11] 周孝重.等离子体热处理技术[M].北京:机械工业出版社,1990
- [12] 汪泓宏,田民波.离子束表面强化[M].北京:机械工业出版社,1992
- [13] 高原,徐重.离子渗金属阴极表面空位浓度分布及对扩散的影响[J].真空,1993,12:53
- [14] 池成忠,徐重.T8钢低温等离子渗铬[J].太原理工大学学报,2003,5:286
- [15] 周开亿.空心阴极放电及其应用[M].北京:真空科学与技术,

- [16] 张树林.空心阴极电子枪基本参数的确定[J].东工技术,1984,3;282
- [17] 高原,徐重.双层辉光离子渗金属渗入机理的研究[J].真空,1993,2;23
- [18] 曾跃新.离子化学热处理及其发展[J].中国表面工程,2000,1;15
- [19] 李成明,徐重.离子渗金属的技术现状[J].太原理工大学学报,1997,1;1
- [20] 高原,徐重.双层辉光离子渗金属物理基础的研究[J].热加工工艺,1992,5;17
- [21] 侯增寿.金属学原理[M].上海:上海科学技术出版社,1988
- [22] 李忠厚,刘小萍,苏永安.多元回归法确定W、Mo扩散系数[J].机械工程材料,1995,2;26~28
- [23] 李成明,徐重.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,2003,4;312
- [24] 高原.A3钢渗铬渗碳碳化物的SEM分析[J].电子显微学报,2002,7;16
- [25] 徐重,王从曾,苏永安.锯切工具离子渗金属技术[P].中国专利,87104358.04.1987
- [26] 高原,徐重.表面冶金高速钢机用锯条的研制[J].工具技术,2003,37(4);17~19
- [27] 高原,徐重.不锈钢表面复合处理提高耐磨性能的研究[J].金属热处理,2005,7;50
- [28] 范本惠,郑位能.A3钢板等离子镍铬共渗[J].金属热处理,1988,13(9);37~40
- [29] 古凤英,王从曾,高原.双层辉光离子渗金属技术在汽油机排气门上的应用研究[J].金属热处理,1989,7;27~30
- [30] 徐重.等离子表面冶金技术的现状和发展[J].稀有金属材料与工程,2001,11;527
- [31] 郑传林,崔福斋,徐重.钛铝金属间化合物高温抗氧化研究进展[J].材料导报,2002,11;14
- [32] 张高会,张平则.钛合金及其表面处理的现状与展望[J].世界科技研究与发展,2003,8;63
- [33] 张跃飞,苏永安.纯铜双层辉光离子渗钛高温氧化性能的研究[J].中国腐蚀与防护学报,2004,6;140
- [34] 刘小萍,李忠厚.表面沉淀硬化不锈钢的研究[P].中国专利:ZL98119062.6.1998
- [35] 李忠厚,刘小平.Fe-W-Mo-Co时效硬合金的表面冶金工艺[J].中国有色金属学报,1999,9(4);790
- [36] 高原,徐晋勇.等离子Mo-Cr共渗表面高速钢层的研究[J].中国表面工程,2004,12;28
- [37] 范本惠,潘俊德,徐重.双层辉光离子铬镍共渗的研究[J].太原工业大学学报,1988,4;15
- [38] 贺志勇,赵金香,徐重.铸铁表面双层辉光离子渗金属的研究[J].兵工学报,1995,3;67~72
- [39] 王从曾,徐重.离子渗金属采用钢锯条工业化生产设备及工艺研究[J].热加工工艺,1994(2);29~31
- [40] 潘俊德,范本惠,李成明,等.加弧辉光离子表面合金化[J].金属学报,1993,2;991
- [41] 高原,徐重.金属材料表面涂覆离子渗金属工艺[P].中国专利:89103743.8.1989
- [42] 徐重,张宏.脉冲在双层辉光离子渗金属中的应用[P].中国专利:ZL99101671.8.1999
- [43] 高原,徐重.空心阴极制备钼氧化物纳米材料[P].中国专利:ZL02110183.3.2002
- [44] 高原,徐重.金属与非金属元素的等离子共渗[P].中国专利:ZL01141329.8.2001
- [45] 高原,徐重.射频一直流多层辉光离子渗镀设备及工艺[P].中国专利:ZL02110182.5.2002
- [46] 高原,徐重.双层辉光离子渗碳技术及设备[P].中国专利:ZL02110184.1.2002
- [47] 高原,徐重.双阴极一高频加强辉光放电离子渗镀工艺及设备[P].中国专利:ZL01108400.6.2001

Research on Characteristic of Double Glow Discharge Plasma Surface Alloying Process

Gao Yuan¹, Xu Jinyong¹, Gao Qing¹, An Jinping¹, Xu Zhong²

(1. Department of Information Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] The principle, discharge mode, alloying process and research works of double glow discharge plasma surface alloying process are introduced particularly in the paper. The advantage of the technology is analysed from theory. The technology is fit for high melting point metal surface alloying and surface alloying in surface of high melting point metal and some coloured metal.

[Key words] double glow discharge plasma surface alloying process; high melting point metal; hollow cathode effect; cathode spatter; diffuse