

双层辉光离子渗金属技术的效果及应用*

高原¹, 徐重²

(1. 桂林电子工业学院, 广西 桂林 541004; 2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 综述了双层辉光等离子单元渗技术、多元渗技术、复合渗技术的研究成果及主要应用实例。结果表明, 双层辉光等离子渗金属技术能成倍提高零件表面的耐磨性或耐蚀性、抗氧化性, 从而延长零件乃至整机的使用寿命, 对节能、节材、保护环境以及降低机具运行成本发挥着重要作用。

关键词: 双层辉光离子渗金属技术; 耐磨; 耐腐蚀; 抗氧化

中图分类号: TG156

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)04-0001-07

Effect and Application of Double Glow Discharge Surface Alloying Process

GAO Yuan¹, XU Zhong²

(1. Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi 541004; 2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: This paper introduced the research and application of double glow plasma discharge technologies, including single-element discharge, multi-element discharge and complex discharge. The results showed that the double glow plasma discharge technology can improve greatly the wear-resistance, corrosion-resistance and anti-oxidation of components and prolong their service life, this technology can play an important role in energy and materials-saving, environment-protection, as well as cost-reducing.

Key words: double glow discharge surface alloying process; wear resistance; corrosion resistance; anti-oxidation

0 引言

表面改性技术中, 等离子表面合金化技术的发展越来越受到人们的重视。双层辉光离子渗金属技术^[1]是等离子表面合金化技术中的一个重要分支, 该技术是我国原始创新的表面改性技术, 近年来发展很快, 受到国内外有关学者的极大关注, 其研究成果及应用实效, 充分展示了双层辉光离子渗金属技术对节能、节材、保护环境的意义。

1 双层辉光离子渗金属技术的现状

1.1 等离子单元渗技术

1.1.1 离子渗铬

等离子渗铬相对于电镀层和热喷涂层来说, 渗铬层有许多优点: 它比一般电镀层厚、无孔、与基体结合牢固, 比热喷涂层光洁、致密, 更重要的是它可以在形状复杂的工件上得到均匀的渗层, 而这点恰恰是电镀层和热喷涂层难以达到的。

池成忠等人^[2,3]在T8钢和T10钢表面直接进行

渗铬和沉积碳化铬处理。利用基体含碳量高, 铬是碳化物形成元素的特点, 形成表面较致密的碳化铬沉积层, 和次表面的渗层。渗镀层厚度达到20 μm以上, 表面硬度1 000 HV_{0.2}。该工艺将渗铬和镀铬结合在一起, 首先形成渗铬层, 接着降低试样(T8钢和T10钢)电压, 减少铬原子的向内扩散量, 使得源极供给的铬原子量大于向内扩散量。其前后试样电压相差约100~200 V。其它工艺参数基本不变。

高原^[4]等人在Q235钢和45钢表面进行渗铬及随后渗碳处理, 形成高铬高碳合金层, 渗层厚度达400 μm, 表面含Cr量达40%以上, 渗层成分分布平缓, 由表及里均匀下降。经渗碳后合金层中的碳化物细小、弥散、均匀, 且不含粗大共晶莱氏体组织, 表面碳化物重量百分比达40%以上, 高于一般高速钢退火组织碳化物含量。表面硬度达1 000 HV_{0.2}。与GCr15淬火钢相比, 耐磨性提高8.6倍。

张平则等人^[5]利用双层辉光离子渗金属技术, 在Ti-6Al-4V的表面渗入Cr元素, 形成Ti-Cr阻燃合金层。并且系统地研究了温度、保温时间、源极电压、工件电压、极间距等工艺参数对渗层显微组织、成分及厚度的影响。在870 °C渗铬2 h, 渗层厚

收稿日期: 2006-04-11; 修回日期: 2006-06-30

基金项目: *国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合项目(50374050)

山西省自然科学基金项目(20031050)

作者简介: 高原(1954-), 男(汉), 广西贺州人, 教授, 博士。

度可达到60 μm 。显微组织为基体组织加少量弥散分布的 Cr_2Ti 金属间化合物。初步阻燃试验表明, 渗Cr合金层能够起到了较好的阻燃效果。

1.1.2 离子渗铝

古风英等人^[6]在4Cr9Si2汽车排气门表面进行离子渗铝和渗钼的研究。渗层厚度达到200 μm 以上, 经过淬火和离子氮化处理, 表面生成致密的氮化钼和氮化铬组织, 硬度达到1 000 $\text{HV}_{0.2}$ 。经台架耐磨性能试验, 提高寿命3倍以上。

段良辉等人^[7]用辉光放电离子轰击加热坩埚中的纯铝, 并使其熔化, 铝蒸气大量挥发形成渗铝的气体源。用另一阴极加热Ti-6Al-4V试样, 使得钛合金表面形成含铝合金层, 渗层厚度达13 μm 。表面硬度比未经渗铝处理有了较大程度的提高, 渗层主要由 Ti_3Al 和 $\alpha\text{-Ti}$ 组成, 表面铝的含量达18%。

1.1.3 离子渗钨

赵天林等人^[8]在钢铁材料表面进行离子渗钨、渗碳及淬火回火处理。碳化钨含量高的富集层厚度350 μm , 渗碳层深度可达1.2 mm, 经过淬火渗碳层起到良好支撑表面强化层的作用。对3种工业产品进行实车对比试验, 强化后的零件与未强化的零件相对耐磨性对比分别提高3.6、3.9、6.25倍。

张弘等人^[9]研究了T8钢在不同温度条件下, 进行离子渗钨形成渗镀层的表面组织。试样经渗镀处理后主要由3部分组成, 最表面的白亮层为沉积层, 中间为扩散层, 然后是基体组织。沉积层和扩散层之间的明显分界为试样原表面界线、扩散层和基体之间的界线为相分界线, 它是由于试样各部分固态相变不一致留下的。试样表面沉积层钨含量达到100%。进入扩散层向内由表及里钨的浓度缓慢降低, 在扩散层与基体之间界面处, 浓度迅速下降。试验证明, 试验过程中, 钨从试样表面往里扩散的同时, 试样中的铁也向沉积层中扩散, 在结合面形成成份及硬度良好过渡区, 这对于增加基体和沉积层的结合起到了很大的促进作用。经耐蚀性对比试验, 碳钢表面沉积钨后, 在强酸性介质中的耐蚀性能大大提高, 不仅优于碳钢, 而且好于18-8不锈钢。随着渗镀温度升高, 表面致密度提高, 耐蚀性提高, 但是硬度降低, 耐磨性能降低。

1.1.4 离子渗钼

李仲君^[10]等人利用等离子渗金属技术, 在45钢表面制备渗钼合金层, 渗入温度1 050 $^{\circ}\text{C}$, 时间

为3 h, 渗层达数十微米。大幅度地提高表面能耐腐蚀性能。

李秀燕等^[11]在Ti6Al4V合金表面渗Mo, 形成含钼合金强化层。用球-盘磨损试验机对试样的摩擦性能进行了研究。结果表明: Ti6Al4V合金表面渗Mo可以形成均匀的表面改性合金层, 合金层由沉积层和扩散层构成; 合金层的硬度和弹性模量分别为10.86 GPa和278.84 GPa, 比Ti6Al4V有较大提高; 渗Mo后的试样在干摩擦小滑动距离下表现出一定的减摩作用, 耐磨性明显增强; 在油润滑条件下, 渗Mo改性层具有优异的减摩和耐磨性能。

1.1.5 离子渗钛

刘燕萍等人^[12]在Q235钢表面进行等电位的离子渗钛。将源极与工件处于同一电位, 工艺为: 工作气压30 Pa, 工件电压380 V; 渗钛温度1 000 $^{\circ}\text{C}$; 渗钛时间3 h。渗层为典型的柱状晶, 组织为Ti在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的固溶体和少量的TiC等混合相, 渗层厚度达20 μm 。消除了实际生产中源极布置困难, 工件和源极之间绝缘等问题。

陈飞等人^[13]采用加弧辉光离子渗金属技术, 在石墨板上形成均匀的渗钛层。耐腐蚀试验表明: 在0.5 mol/l的 H_2SO_4 溶液中的电化学腐蚀测试, 渗钛石墨电极比未渗钛石墨电极的耐蚀性有很大提高, 与钛板的抗腐蚀性能相当。

张跃飞等^[14]采用加弧辉光离子渗镀技术, 实现了在纯铜表面形成均匀渗镀钛层。渗镀层总厚度约为100 μm 。渗层中的钛含量由外向内逐渐下降, 表面含钛量高达98%。渗钛层相组成以 $\alpha\text{-Ti}$ 和含钛的 α 固溶体为主, 渗层中含有少量的金属间化合物 Cu_4Ti , 随着含钛量的增加, 金属间化合物 Cu_4Ti 含量逐渐增加。表面硬度随着含钛量的增加而增加。在0.5 mol/l的 H_2SO_4 溶液中的电化学测试结果表明: 渗镀钛的纯铜与钛的腐蚀性能相当, 远远高于纯铜的耐蚀性。

张跃飞等^[15]采用双层辉光离子渗金属技术, 在纯铜表面形成含钛的合金渗层。在MM-200型摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验。对磨材料为GCr15淬火及回火处理的滚轮(56 HRC~62 HRC)。试验表明: 渗金属试样的磨损性能明显改善; 未渗金属的纯铜试样磨损表面呈撕裂特征, 而离子渗钛试样仅发生轻微擦伤。在300 N载荷下, 纯铜试样的磨损质量损失是离子渗钛试样的5倍多; 在500 N

载荷下, 纯铜试样的磨损质量损失则约为离子渗钛试样的 11 倍; 在 750 N 载荷下, 仅 40 min, 其相应的磨损质量损失仍相当于离子渗钛试样的 17 倍。

1.1.6 离子渗铌

王振霞等^[16]在钛 (TA2) 及钛合金 (TC4) 表面进行等离子渗 Nb 改性研究, 分析了合金化条件对渗层 Nb 含量及厚度的影响。当 1 000 合金化时, 在 20~80 Pa 的放电气压试验表明, 对渗层表面 Nb 含量有显著作用的气压为 65 Pa, 此时可以得到最佳质量的渗层。该研究还对典型条件下渗层的组织形貌及成分分布特征进行了观察与分析, 测试了渗层的显微硬度并用划痕法评价了渗层结合强度。结果表明, 渗层表面 Nb 含量可达 70 % 左右, 向内逐渐降低, 呈梯度分布特征。渗层与基体结合良好, 表面硬度显著提高。

1.1.7 离子渗钽

高原和窦瑞氛等人^[17,18]利用双层辉光离子渗金属技术和网状阴极法分别在碳钢表面进行渗钽和合成氮化钽薄膜的研究。所形成的薄膜主要由面心立方 TaN 和密排六方 TaN 两相组成。薄膜元素 Ta、N、C 等沿深度方向分布均匀。膜与基体形成良好的冶金结合层, 极大地提高了膜基的结合强度。

1.1.8 离子渗铜

张平则等^[19]利用双层辉光离子渗金属技术, 在 Ti6Al4V 表面渗入 Cu 元素, 使其表面形成 Ti-Cu 阻燃合金层。870 渗铜 3.5 h, 渗层厚度可达到 200 μ m 以上。阻燃合金层的成分呈梯度分布, 显微组织为基体组织加弥散分布的 Ti_2Cu 金属间化合物。

1.2 等离子多元渗技术现状

张小平等^[20]针对无缝管穿孔顶头的失效形式, 采用渗金属和离子氮化的复合处理工艺。首先在 20CrNiSi 穿孔顶头材料表面渗入 Cr、Mo、Al、Ni 等合金元素, 然后进行离子氮化的处理。渗金属层厚度达 240 μ m, 表面 Cr 的含量达 14 %, Ni、Al 的含量为 3 %~5 %, Mo 的含量在 10 % 左右, 接近高温合金的成分。表面经氮化处理后, 硬化层组织为含 Cr、Al、Mo 的合金氮化物层, 表面最高硬度达 700 HV_{0.2} 以上, 具有较好的耐磨性和红硬性。

高原和徐晋勇等^[21,22]在 20 钢表面进行等离子 Mo-Cr 共渗及等离子超饱和渗碳复合处理, 合金层接近钼系低合金高速钢成分。表面 Mo 含量达到 12 % 左右, Cr 含量达到 4 % 左右。等离子渗碳合金层表

面含碳量达到 2.0 % 以上, 超过了平衡碳的计算值。经 X-射线衍射分析, 碳化物主要类型为 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 、 M_6C 型, 尺寸在 5 μ m 左右, 没有粗大共晶莱氏体。试样经随后淬火+深冷处理 (-196) + 低温回火, 高速钢层为马氏体基体上均匀分布的细小弥散的碳化物组织, 经深冷处理的试样表面硬度达到 1 600 HV_{0.2}。在 WTM-1E 球盘式摩擦磨损试验机, 进行摩擦磨损试验。结果表明: 经等离子复合处理的试样与渗碳淬火及低温回火的试样对比, 摩擦因数减小, 仅为 0.07~0.08。

高原^[23]等人对食品粉碎机中的胶体磨进行表面强化处理, 该零件是由不锈钢制造。首先进行等离子 W-Mo 共渗, 然后进行表面等离子超饱和渗碳, 并直接进行 0.6 MPa 的高压气体淬火、真空低温回火复合处理。不锈钢表面合金层 W、Mo 重量百分比分别达到 20 % 和 10 % 以上。经等离子超饱和渗碳后, 表面碳浓度达到 2.4 %~2.6 %。高压气体淬火和低温回火后的表面硬度达到 64 HRC。合金层组织为马氏体基体上分布着细小、均匀的碳化物。淬火后的基体硬度为 53 HRC~55 HRC。基体高的强韧性和适当的硬度配合, 表面高的硬度和耐磨的组织, 使胶体磨由过去使用寿命 6~10 天, 提高到 50 天以上。

袁庆龙等^[24]在纯铜表面制备 Cu-Ni 合金层。纯 Cu 渗 Ni 后渗 Ni 层与 Cu 基体之间没有明显的渗层界线, 均匀过渡, 结合良好。渗 Ni 层表面镍含量达到 80 % 以上, 成分由表至里有较好的平缓过渡, 逐渐由以 Ni 为溶剂的固溶体转变为以 Cu 为溶剂的固溶体。研究还测定了纯铜渗 Ni 层在不同频率条件下的表面交流阻抗值。测定结果表明渗 Ni 层的表面交流阻抗值基本不变。

李忠厚等^[25,26]在工业纯铁表面形成高钴 Fe、Co、W、Mo 型表面时效硬化合金。研究表明, 这种表面合金具有时效硬化迅速、硬化能力强和抗回火软化能力强的特点。合金经 1 240 固溶处理后于 540 时效 5 min, 硬度就从固溶态的 500 HV_{0.2} 左右上升到 750 HV_{0.2}; 时效 40 min, 硬度上升到 1 200 HV_{0.2} 左右; 在 700 回火 2 h, 表层硬度仍保持 720 HV_{0.2} 以上。此外, 表面 Fe、Co、W、Mo 型时效硬化合金的室温硬度和红硬性大大高于冶金超硬高速钢, 也高于冶金时效高速钢。研究者还研究了在 25Cr2Mo2V 基材表面渗入合金元素钴、钨、

钼,形成表面时效硬化高速钢层,分析了时效后表面硬化层的相组成和进行了硬化层的摩擦磨损性能试验。X-射线衍射分析结果表明,时效硬化析出相有金属间化合物,也有碳化物,是金属间化合物和碳化物的混合强化作用。磨损试验结果表明,表面时效硬化高速钢在不同载荷下,磨损量随载荷的加大而增大。进入稳定磨损期在 750 N 载荷下的磨损率为 0.0003 g/km,1 250 N 下磨损率也仅为 0.0004 g/km,对比试样 M2 高速钢在 750 N 载荷下在相同的磨损条件下的磨损量为 0.00612 g/km。表面时效硬化高速钢与 GCr15 配副在润滑条件下的摩擦因数介于 0.01~0.025。

张艳梅等^[27]在工业纯铁和 20 钢表面进行 Co、W、Mo 多元共渗,形成 Fe、Co、W、Mo 型渗镀复合层。对渗镀层进行了金相组织观察、成分及硬度测量,重点研究了镀层的相组成及镀层与基体间的结合强度。结果表明:纯铁和 20 钢表面镀层以金属钨、钼为基体,其上分布大量 μ 相,并有少量 Laves 相;镀层硬度高达 1 000~1 400 HV_{0.2},固溶和时效处理对沉积层硬度提高影响不大;纯铁表面镀层在渗金属、固溶、时效状态下,持续加载 100 N 未发生镀层剥落现象;20 钢表面镀层经固溶处理后,所加载荷在 100 N 内未发生剥落现象,说明渗镀层结合力较好。

郑传林等^[28]利用双层辉光等离子渗金属技术,在 TiAl 金属间化合物表面形成 NiCrMoNb 合金化层,该层是由多层结构组成。主要有 Ni₃(Ti, Al), Ni₂TiAl, Ni(Ti, Al) 及 Ti₂(Al, Ni) 相。对 TiAl 金属间化合物静止空气中高温氧化抗力试验结果表明,未经处理的 TiAl 表面为 TiO₂ 为主的氧化层,其抗氧化性能较差,而 TiAl-NiCrMoNb 合金层由于形成了致密、晶粒细小的富 Al₂O₃ 层而使抗氧化性能大大提高。合金层与基体之间存在互扩散, Ni、Cr、Mo、Nb 在界面处富集。

张旭等^[29]在 20 钢、工业纯铁、18-8 不锈钢 3 种材料表面进行表面合金化。结果表明:在 3 种材料表面获得成分类似于镍基合金 Inconel625 的表面合金渗层。并对渗层成分控制、组织结构和耐蚀性进行研究。研究表明, Ni-Cr-Mo-Nb 多元共渗的渗层表面的扩散系数为 10^{-8} m²/s 数量级,高于普通渗金属方法的扩散系数 10^{-10} ~ 10^{-9} m²/s 数量级。在渗金属过程中,由于工件表面受到离子的轰击,造成

渗层表面空位浓度显著提高,并在渗层表面向内形成浓度梯度,大量的空位存在,大大降低了合金元素的扩散激活能,使合金元素的扩散速度明显提高。合金元素表面扩散系数的增大,使合金元素在表面层扩散速度增大,浓度梯度降低,有利于在渗层表面快速形成较厚的、变化平缓的表面合金层,提高表面耐腐蚀和耐磨损性能。

徐江等^[30]研究了在 20 钢和不锈钢基材上,进行 Ni、Cr、Mo、Cu 多元共渗,合金渗层表面合金元素总含量达 90 % 以上,其成分与 Hastelloy C-2000 合金相类似。渗金属 3 h 后,合金渗层平均厚度达 35 μ m,这有利于保证渗层在腐蚀环境中,耐腐蚀性能不至于下降太快。在 20 钢和不锈钢基材表面合金渗层中,合金元素沿深度方向逐渐降低,合金元素成分从表面到基材连续变化,从镍基合金过渡到基体成分。在整个渗层中没有成分的突变点,表面合金渗层与基材为物理冶金结合,这种良好的结合状态为其抗腐蚀剥落提供了一定的基础。研究者还进行了耐腐蚀性能试验。采用电化学方法对两种基材表面形成的渗层在 5 %HCl 中的腐蚀性能进行了测定。结果表明:在两种基材上都能得到类似于源极 Hastelloy C-2000 合金的表面合金渗层,在不锈钢表面上形成的渗层的耐蚀性能接近 Hastelloy C-2000 合金并且优于 Alloy59 合金,在 20 钢表面上形成的渗层耐蚀性能优于不锈钢 Cr18Ni9。

1.3 等离子渗非金属元素的研究

任虎平等^[31]将离子渗硫技术应用于上海第一钢铁厂的摇杆式冷床,该零件高温作业,经常处于干摩擦状态,使用的铜瓦,一般寿命只有 3 个月。经对铜瓦进行离子渗硫,寿命提高 4~6 倍。此外,在铜合金滑块表面渗硫,并对滑块进行全面检查,其尺寸和硬度没有变化,但是摩擦因数减小。使用结果表明:噪声降低,铜滑块的寿命大大提高。这些试验结果说明,铜及铜合金和钢铁一样能够渗硫,效果相同,都能提高工件的寿命。

钛的密度小,强度高,耐热性好和耐腐蚀性强。在宇航、石油和原子能等领域的应用越来越广泛。但是,钛存在耐磨性差,易发热胶着,易高温氧化等缺陷,限制了钛应用范围的进一步扩大。因此,弥补钛的这些缺陷并赋予其新的性能的各种表面处理技术的研究,引起了人们极大的兴趣。近几年来,采用双层辉光离子渗金属技术在钛表面制备合

金层的研究进展迅速,取得了一系列重要成果。

李争显^[32]等在纯钛表面制备表面合金层,开发了在钛表面实施无氢渗碳,形成Ti-C层;渗铝形成Ti-Zr合金等。Ti-C合金层已经用于某工程的钛齿轮表面,解决了钛齿轮不耐磨的问题。Ti-Zr合金拟用于500℃空气中的抗氧化环境中。

容幸福和徐重等^[33,34]在双层辉光离子渗金属技术的基础上研制了钛材表面无氢一次性形成金属碳化物的三栅极离子渗镀新方法。渗镀时石墨中的欲渗金属元素以及所产生的碳离子从空隙处直接奔向工件待处理表面,在金属材料表面形成由碳及欲渗合金元素组成的镀层、或扩散层或渗镀层。该渗镀层是由金属碳化物组成的合金层。利用该方法在纯钛(TA2)基材表面进行了一次性无氢式渗碳和C、Mo共渗的试验。结果表明,在钛基表面形成了具有金属碳化物及碳扩散层的渗镀合金层,渗镀成分呈现明显的梯度分布,厚度在20 μm以上,最高硬度可达13 000 MPa。

刘新^[35]利用离子渗硫提高燃油喷射系统零部件的耐磨性能,解决目前油泵油嘴偶件尤其是柱塞偶件时常出现过度磨损、咬死的问题,并对液体渗硫、固体渗硫、气体渗硫、低温等离子渗硫等表面改性技术进行对比,对风磨芯轴、锥度测量头做了低温等离子渗硫的初步试验,经过处理后的风磨芯轴寿命提高了10倍,锥度测量头的寿命提高了2倍以上;对离子渗硫技术的作用机理进行了分析。

郑传林等^[36]为了提高钛及钛合金表面硬度和耐磨性,采用辉光放电等离子渗氧技术对钛进行表面处理,结果表明:渗氧层厚度与氧分压、温度、和时间呈明显的对应关系,特别是在空心阴极辉光放电条件下,离子轰击会加强氧的离子化,促进渗氧,有助于低价态的氧化物形成,在表层所形成的TiO其硬度达到或接近TiN的硬度水平。渗氧层显微硬度与O/Ti比有关,在TiO_{1+x}中,随x增大,硬度下降。TiO的硬度值最高,具有NaCl结构的TiO与NaCl结构的TiN具有相当的硬度水平,约为20 GPa。

1.4 复合渗技术发展

史雅琴等^[37]为了进一步提高低合金钢表面硬度、改善其耐磨性能,利用等离子渗氮和物理气相沉积TiN硬质膜相结合技术,在SCM415低合金钢表面形成渗镀复合处理强化层。表面硬度可达2 000 HV_{0.2},并且有良好的硬度梯度分布。利用金相、X

射线衍射以及原子力显微镜研究复合处理层的微观组织和相结构,结果表明:TiN硬质膜与离子渗氮形成的化合物之间有非常好的界面结合,在干摩擦条件下磨损性能较低合金钢渗碳淬火、离子渗氮样品有显著改善。

高原和刘燕萍等人^[38-40]研究了一种在Q235钢表面,利用等离子反应溅射直接合成合金氮化钛渗镀层的新工艺方法。在1 020℃复合形成渗镀层时,层深可达15 μm左右,渗镀TiN层的表面硬度随渗镀温度的提高而增加,渗镀TiN层随渗镀温度的升高而增厚。表面Ti含量达65%,N含量达18%,Ti和N原子按一定的重量百分比呈梯度分布;该渗镀层在钢基体上均匀分布细小氮化钛颗粒的渗层和表面氮化钛沉积层。沉积层与基体为物理冶金结合,不会产生剥落。渗镀层表面硬度在1 600~3 400 HV_{0.2}之间。表面氮化钛层的(200)晶面的衍射峰最强,具有明显的择优取向。用划痕仪进行结合强度检测,声发射曲线未见突起的信号峰值,结合强度良好。复合渗镀氮化钛试样在10%硫酸、5%盐酸、35%氯化钠水溶液和硫化氢富液中进行腐蚀试验,耐腐蚀性能分别比改性前提高了84、11.67、1.15、21.15倍。

高原等^[41,42]利用等离子表面合金化技术,在碳钢表面进行W、Mo、C共渗,形成低合金高速钢。共渗合金层中W当量超过10%,含碳量超过平衡碳计算值,碳饱和度达1.6以上,约是一般冶金高速钢碳饱和度的两倍。共渗合金层中的碳化物主要是由合金元素W、Mo和C形成的M₆C型碳化物及少量的M₂C型碳化物。M₆C型碳化物中碳原子与合金元素之间的原子比为1.6~3.2:1,平均为2:1。与一般冶金低合金高速钢中的合金元素与碳原子比相比较,范围窄,且偏低。

秦林等^[43]采用钼-氮离子共渗与离子渗钼后再氮化2种工艺,在钛合金Ti6Al4V表面形成均匀致密的钼氮合金渗层。试验结果表明,2种工艺形成的表面合金层表面硬度大幅度提高,其中渗钼后氮化的硬度HK_{0.1}为16 810 MPa,钼-氮共渗HK_{0.1}为18 040 MPa。渗钼后氮化合金层主要为MoN相,而钼-氮共渗合金层主要为Mo₂N相。干摩擦条件下,球盘磨损试验表明,渗钼后氮化工艺更好地改进了钛合金Ti6Al4V耐磨性,降低比磨损率3个数量级。

徐江等^[44]在 20 钢表面电刷镀快速 Ni 层作为过渡层, 然后进行 Ni-Cr-Mo-Cu 多元共渗, 对形成的复合镀层在 5 % HCl 溶液中进行电化学腐蚀性能测试。利用 XRD 扫描电镜以及 EDX 对渗层的组织结构和合金元素及碳元素在渗层中的分布进行了分析。结果表明: 预先刷镀快速 Ni 镀层再进行双层辉光多元渗 Ni-Cr-Mo-Cu 的复合渗镀层的耐蚀性能明显优于双辉多元渗 Ni-Cr-Mo-Cu 以及单独电刷镀 Ni 镀层的耐蚀性能。分析认为, 由于双辉多元共渗中的温度效应, 使刷镀的 Ni 镀层与 20 钢基材之间互扩散, 有效地降低渗镀层中的碳含量, 从而使多元共渗 Ni-Cr-Mo-Cu 与刷镀的 Ni 镀层双层复合渗镀层具有较好的耐蚀性能。

2 等离子表面合金化技术的工业应用

2.1 钨钼共渗在胶体磨上的应用

离子 W-Mo 共渗技术在胶体磨转子和定子上的应用, 使用寿命提高 5 倍以上, 为不锈钢提高耐磨性提供了一条新的思路。在 3Cr13 不锈钢表面进行等离子 W-Mo 共渗和超饱和离子渗碳, 表面合金元素总含量达到 30 % 以上, 含碳量达到 2.5 % 以上。经淬火和回火处理表面硬度达到 62 HRC~64 HRC, 碳化物重量百分比达到 40 % 以上, 代替 9Cr18 不锈钢耐磨材料, 大幅度的提高了耐磨性。

2.2 渗金属用手锯条

在锯切不锈钢材料时, 按英国 BS1919-1983 的标准, 切削速度可达 10 m/min 以上, 被锯切不锈钢材料的加工硬化作用和摩擦发热, 使不锈钢温度达到或接近一般高碳钢锯条的回火温度, 进而使高碳钢锯条齿部的硬度急剧下降到 55 HRC 以下, 不能继续锯切而失效。所以锯切不锈钢必须用高速钢锯条。

徐重等人^[45]研制成功了一种等离子表面高速钢用手锯条。其工艺方法是用低碳钢或低碳合金钢作为基材, 在齿部渗入合金元素 W、Mo、C 使齿部达到或接近高速钢的成分, 经随后的高温淬火和回火, 硬度为 60 HRC~61 HRC, 具有高速钢的切削性能。背部低碳钢或低碳合金钢高温回火后, 硬度可达 50 HRC 左右, 有很好的强韧性和弹性, 切削性能与当今世界先进的双金属、高速钢寿命相当。达到了英国 BS1919-1983 的国际标准。该产品具有柔韧不断, 锋利耐磨, 价格低廉的特点。

2.3 渗金属机用锯条

高原等人^[46]采用低碳合金钢作为机用锯条基材, 在锯条齿部渗入合金元素 W、Mo、Cr、V 形成表面高合金层, 经渗碳、高温淬火和高温回火处理后, 齿部具有高速钢锯切性能, 背部具有高的强韧性, 成本仅为一般高速钢机用锯条的 1/3~1/2。

2.4 渗金属在耐磨材料上应用

在 4Cr9Si2 排气门表面渗入合金元素 Mo, Al, 随后进行淬火和离子氮化代替回火处理, 表面形成硬度高, 弥散, 细小, 耐磨的氮化物。马氏体基体上分布着的大量的硬质点起到了非常好的耐磨作用。该技术在汽车排气门上应用, 提高寿命 3~5 倍。

2.5 渗金属在耐腐蚀方面的应用

在 45 钢法兰表面进行铬-镍共渗, 形成表面铬-镍合金层, 代替 18-8 不锈钢。在山西洪洞化工厂进行生产试验考核, 取得满意效果^[47]。

2.6 渗金属在有色金属上的应用

徐重等^[48,49]采用无氢渗碳在钛及钛合金表面形成高硬抗磨层; 在纯铜表面形成 Ti-Cu 耐磨合金; 在钛及钛合金表面渗铬和铜形成表面阻燃合金; 钛合金表面经离子渗钼等工艺处理后, 耐磨性能提高数百倍; 经离子渗铌等工艺处理后, TiAl 金属间化合物的抗高温氧化性能明显改善, 平均提高 100 %。

3 结 语

双层辉光离子渗金属技术是我国学者发明的具有独立知识产权的表面合金化技术, 虽然从发明到现在仅有 20 多年的时间, 但是在表面技术领域却引起了许多学者的重视, 相信该技术将会在今后的不断研究和完善中, 为我国的经济建设起到重要的作用。

参考文献:

- [1] Xu Zhong. Method and apparatus for introducing normally solid materials into substrate surfaces [P]. US Patent. 452202685, 1985.
- [2] 池成忠, 贺志勇, 高原, 等. 表面渗铬 T8 钢中碳迁移的热力学分析 [J]. 中国表面工程, 2004, 17(4): 38-41.
- [3] 池成忠, 袁庆龙, 高原, 等. T10 钢双辉等离子渗

- 铬改性层的形成条件研究 [J]. 2005(3):20-24.
- [4] 高原, 芦金斌, 徐重. 表面高铬高碳合金层的研究 [J]. 化工机械, 2003(3):142-144.
- [5] 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(5): 17-21.
- [6] 古风英, 王从增, 高原, 等. 双层辉光离子渗铝在排气门上的应用研究 [J]. 金属热处理, 1990(7):27-31.
- [7] 段良辉, 刘亚萍, 潘俊德, 等. 钛合金表面双层辉光离子渗铝的研究 [J]. 热加工工艺, 2005(6):40-41.
- [8] 赵天林, 赵钢. 高能离子注渗WC 的实用效果及耐磨性分析 [J]. 中国表面工程, 2003,16(5):36-38.
- [9] 张弘, 苏永安, 古风英, 等. 钨在不同温度下形成的辉光离子渗镀层的特性 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000(2): 59-62.
- [10] 李仲君, 李燕琴, 何育红. 强光离子渗金属 [J]. 电子工艺技术, 1999(7):136-138.
- [11] 李秀燕, 范爱兰, 唐宾, 等. Ti6Al4V 表面双层辉光离子渗 Mo 及其摩擦学性能的研究 [J]. 摩擦学学报, 2003(2): 108-112.
- [12] 刘燕萍, 徐晋勇, 隗晓云, 等. 等离子辉光TiN复合渗镀层结构与性能的研究 [J]. 材料热处理学报, 2005(6):56-59.
- [13] 陈飞, 田林海, 张跃飞, 等. 加弧辉光渗Ti在石墨电极上的应用 [J]. 机械工程材料, 2002(6):23-25.
- [14] 张跃飞, 陈飞, 苏永安, 等. 纯铜离子渗镀钛层的耐腐蚀性 [J]. 中国有色金属学报, 2001(11):281-284.
- [15] 张跃飞, 袁庆龙, 陈飞, 等. 纯铜表面双层辉光离子渗钛合金层的摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2003(4):292-295.
- [16] 王振霞, 王文波, 贺志勇, 等. 钛(TA2)及钛合金(TC4)表面等离子渗Nb研究 [J]. 热加工工艺, 2005(9):27-28.
- [17] 高原, 黄旭, 徐重. 双层辉光离子渗钽的研究 [J]. 热加工工艺, 1983(6):54-58.
- [18] 窦瑞芬, 田林海, 潘俊德, 等. 用网状阴极法在碳钢表面沉积氮化钽薄膜 [J]. 材料保护, 2002(5):27-29.
- [19] 张平则, 徐重, 张高会, 等. 双辉等离子表面冶金TiCu 阻燃合金的制备工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2005(1): 110-115.
- [20] 张小平, 胡建华, 常振罗, 等. 无缝管穿孔顶头表面合金化的新技术 [J]. 太原重型机械学院学报, 2000(3):187-190.
- [21] 高原, 徐晋勇, 刘燕萍, 等. 等离子Mo-Cr共渗表面高速钢层的研究 [J]. 中国表面工程, 2004,17(6): 15-18.
- [22] 徐晋勇, 刘燕萍, 王建中, 等. CrMo等离子表面冶金高速钢及其性能研究 [J]. 热加工工艺, 2005(2): 27-29.
- [23] 高原, 徐晋勇, 刘燕萍, 等. 不锈钢表面等离子复合处理提高耐磨性的研究 [J]. 金属热处理, 2005(7):50-53.
- [24] 袁庆龙, 苏永安, 徐重. 纯铜双层辉光离子渗镍研究 [J]. 真空与技术学报, 2004(1):40-42.
- [25] 李忠厚, 张艳梅, 任乃娟, 等. 25Cr2Mo2V 基表面硬化层摩擦磨损性能的研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2004(11): 19-23.
- [26] 李忠厚, 刘小萍, 高原, 等. FeCoWMo 型表面时效硬化合金的表面时效硬化特性() [J]. 中国有色金属学报, 2000(2):50-54.
- [27] 张艳梅, 李忠厚, 赵晋香, 等. Fe-W-Mo-Co 多元渗镀复合层研究 [J]. 材料科学与工艺, 2004(12):650-654.
- [28] 郑传林, 徐重, 谢锡善, 等. NiCrMoNb合金化层对TiAl 金属间化合物抗氧化性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003(1):32-26.
- [29] 张旭, 杨忠民, 董建新, 等. 双层辉光离子渗镍基合金 Inconel625 [J]. 特殊钢 1999(2):21-24.
- [30] 徐江, 谢锡善, 徐重. 利用双层辉光等离子技术进行镍基耐蚀合金表面合金化的研究 [J]. 材料热处理学报, 2002(1): 27-30.
- [31] 任虎平, 杨贵荣, 宋文明, 等. 铜及铜合金表面改性技术的研究进展 [J]. 铸造, 2005(3):213-216.
- [32] 李争显, 周廉, 徐重. 等离子钛表面冶金技术 [J]. 研发与应用, 2004(2):26-29.
- [33] 容幸福, 徐重, 苏永安, 等. 钛材表面无氢式一次性形成金属碳化物新方法 [J]. 中国有色金属学报, 2005(4): 211-214.
- [34] 容幸福, 徐重, 苏永安, 等. 三栅极离子渗镀技术及其应用 [J]. 中国有色金属学报, 2004(4):652-659.
- [35] 刘新. 应用表面改性技术提高油泵油嘴产品耐磨性初探 [J]. 现代车用动力, 2004(8):49-53.
- [36] 郑传林, 徐重, 谢锡善, 等. 钛等离子渗氧的研究 [J]. (下转第12页)
- (上接第7页)
- 北京科技大学学报, 2002(2):44-46.
- [37] 史雅琴, 高玉周, 刘莎. 低合金钢渗镀复合处理层

- 的摩擦学性能 [J]. 大连海事大学学报, 2004(2): 86-89.
- [38] 高原, 徐晋勇, 刘燕萍, 等. 碳钢表面氮化钛陶瓷化研究 [J]. 材料热处理学报, 2005(6):61-64.
- [39] 刘燕萍, 徐晋勇, 隗小云, 等. 等离子体辉光溅射反应复合渗镀合成TiN的研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2005(4): 271-274
- [40] 刘燕萍, 徐晋勇, 高原, 等. 辉光等离子体形成TiN/Ti复合渗镀层的研究 [J]. 材料导报, 2005(2):112-114.
- [41] 高原, 张夏平, 纪纲, 等. 等离子表面复合渗合金层碳化物相的研究 [J]. 材料热处理学报, 2004(6): 78-82.
- [42] 高原, 刘小萍, 贺志勇, 等. 双辉离子渗钨钼层渗碳组织的电镜分析 [J]. 中国有色金属学报, 2000(2): 55-58.
- [43] 秦林, 唐宾, 刘道新, 等. 钛合金 Ti6Al4V 表面 Mo-N 改性层的摩擦性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005(9):1465-1468.
- [44] 徐江, 谢锡善, 徐重. 双辉多元共参与电刷镀复合表面耐蚀渗镀层的研究 [J]. 金属学报, 2002(10): 1074-1078.
- [45] 徐重, 王从曾, 苏永安, 等. 表面冶金高速钢手用锯条 [J]. 工具技术, 2003(11):42-44.
- [46] 高原, 贺志勇, 赵晋香, 等. 表面冶金高速钢机用锯条的研制 [J]. 工具技术, 2003(4):17-20.
- [47] 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.
- [48] 徐重, 张高会, 张平则, 等. 双辉等离子表面冶金技术的新进展 [J]. 中国表面工程科学, 2005,18(6): 73-78.
- [49] 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):37-42.

作者地址: 广西桂林市金鸡路1号 541004

桂林电子工业学院信息材料科学与工程系

电话: 13457659702, (0773) 5832025

E-mail: gaoyuan50@126.com;gaoyuan@gliet.edu.cn