

等离子表面冶金学

Plasma Surface Metallurgy

徐重等著



科学出版社

www.sciencep.com

等离子表面冶金学

Plasma Surface Metallurgy

徐重等著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书介绍了我国原创的,具有世界领先水平的表面工程技术——双层辉光离子渗金属技术。全书共 14 章,首先介绍了离子氮化技术、双层辉光等离子表面冶金技术、等离子表面冶金的物理基础;其次介绍了钢铁材料、钛及钛合金、金属间化合物等材料的等离子表面冶金和工业应用、产业化;最后介绍了双层辉光等离子表面冶金设备、其他等离子表面冶金与相关技术、等离子表面冶金学的发展趋势及研究课题的思考与建议。

本书适合从事材料表面工程技术的研究人员、技术人员参考,也可供高等院校材料及相关专业研究生、本科生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

等离子表面冶金学=Plasma Surface Metallurgy/徐重等著. —北京:科学出版社,2008

ISBN 978-7-03-021196-5

I. 等… II. 徐… III. 等离子冶金 IV. TF19

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 027017 号

责任编辑:牛宇锋 王志欣 / 责任校对:宋玲玲
责任印制:刘士平 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 7 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2008 年 7 月第一次印刷 印张: 25 1/2

印数:1—3 000 字数: 494 000

定价:70.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序

我第一次认识徐重先生是在美国的费城。那是在 1991 年的 12 月,我接受基金委和 863 专家组的任务,带领一个小组到美国参加 MRS 会议并顺便访问了几个大学。当我们在费城宾夕法尼亚大学活动时,听说有一位中国学者徐重在学校不远办了一个研究室,接受美国政府的课题进行研究。很快,徐重先生就邀请我们几个人到他的实验室进行参观。

徐重先生研究的课题叫“双层辉光等离子渗金属技术”,是他发明的,所以那时也称之为 Xu-Tec,并且已经在美国、英国、加拿大、瑞典、日本等国获得了专利。由于这个研究项目很有应用的前景,得到了美国政府部门的欣赏,所以有关部门为之批准了两个科研资助项目:一个属于“能源发明相关项目”,另一个属于“小企业创新研究项目”。他当时就以此为基础与一位美籍华人博士合作,在费城的科学中心创建了一个实验室。通过这一次参观我得以听说有这样一个新的表面处理技术。

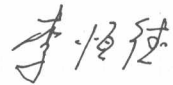
徐重的双层辉光等离子渗金属技术起源于他们早年对离子氮化的工作,但离子渗氮时只能利用氮一类气体离子和非金属离子,而他却抓住了两次意外的实验观察,得到了启迪,不仅观察到了可以得到 W、Ti 等多种金属离子的现象,而且还找到了利用两层辉光放电区分别产生金属离子和渗入金属离子的方法。应该说这在渗金属发展中是多年来实验研究和工艺方法上具有重要意义的创新。30 年以来,徐重和他的许多同事们与学生们一直不停地在这一领域耕耘、试验、探索、前进,他们的工作面和收获也越来越大。这些年他们研究过的底物有钢铁、钛、铜、铝等材料,研究过的源材料有 W、Mo、Cr、Ni、V、Zr、Ti、Al、Pt 等的单元素和多元素溅射靶。可以想到,能够形成的渗金属结构的组合是大量的,其中有应用现实价值和应用潜力的当然也应不少。

在众多的实验之中,他们也选择了几个目标进行产品试制和工业开发甚至设备制造研究,例如双辉渗金属高速钢锯条和双辉渗镍铬耐蚀钢板。他们以 2mm 厚钢板算了一笔账,一吨碳钢为 0.5 万元,一吨 316L 不锈钢高达 6 万元!新型等离子表面冶金 Ni-Cr 合金化钢板预计每吨 1.7 万元,和不锈钢钢板相比较,同样达到耐蚀要求,而价格大大下降。不仅如此,如以表面合金层厚 20 μ m 计,所用镍铬合金的消耗量只是 316L 不锈钢的 7%,这对节约资源应有重大的意义。

这本书是徐重先生和他的同事们与学生们共同为他们从 20 世纪 70 年代起研究离子氮化以来,走上双辉离子渗金属表面冶金的工作所进行的一次总结,包含了几十年的研究内容和成果,绝大多数工作都是自己的,涉及内容相当广泛。在目前

众多类似著作中可谓一本完整性、自创性都很强的著作。它的出版和广泛发行,如能令人得到广泛的接触和了解,引人兴趣,介入和参与,当然会对双辉离子渗金属的推进与发展大有裨益,也会有助于它为表面工程在经济上和学科上作出更多的贡献。

中国工程院院士 李恒德
清华大学教授



2008年4月7日

前 言

等离子表面冶金学(Plasma Surface Metallurgy)是在真空条件下,利用辉光放电或弧光放电所产生的低温等离子体,实现材料表面合金化的一门新兴学科。该学科起源于1930年德国的Berghaus发明的离子氮化技术。但是,在长达五十多年的漫长岁月里,离子氮化技术只能应用于非金属元素,如氮、碳、硫、硼等。

为了将离子氮化的基本原理应用于固态金属元素,实现更广泛的表面合金化,作者经过多年的研究和实践,于1980年发明了双层辉光离子渗金属技术。该技术已成功地将大量固态金属元素,如镍、铬、钨、钼、钛、铝、铌、锆、钽等,以及多种金属元素的组合渗入钢铁材料、钛及钛合金、铜及铜合金、金属间化合物以及陶瓷材料表面,制备出多种多样高硬、耐磨、抗蚀等特殊性能的合金层。例如在碳钢表面形成高速钢、镍基合金等,在钛及钛合金表面形成耐磨、阻燃合金等。双层辉光离子渗金属技术,在离子氮化的基础上开拓了等离子表面冶金的新领域。

双层辉光离子渗金属技术已成功地应用于钢板、手用锯条和机用锯条、化工阀门、胶体磨等工业产品;已研制成功可处理一万支手用锯条和大型钢板的双层辉光离子渗金属工业用炉;已建成一条可年产八十万支等离子表面冶金高速钢手用锯条的示范生产线。

经过近三十年的发展,双层辉光离子渗金属技术已在基础、应用基础、产品开发、设备研制以及示范生产线等方面取得一系列研究成果。但由于地域、人才、资金、设备和水平的局限,该技术无论在工艺研究、表面合金制备、产品开发以及深层次的基础理论研究方面,都受到很大的限制,存在很大的发展空间。

本书虽然是对双层辉光离子渗金属技术研究成果的总结和概括,但还未能包括所有已经取得的研究成果。在许多章节里,也只是通过几个实例来展示这项技术的潜力和发展趋势。

等离子表面冶金学涉及材料、金属物理、真空、低温等离子体、表面物理及表面化学等多门学科。尤其是低温等离子体的空间反应和表面反应机理,等离子体的稳定性,以及源极材料、微观等离子体参数、宏观工艺参数和表面合金之间的相互关系,至今还不十分清晰。在离子轰击条件下的扩散机制,渗入合金元素和基体元素之间的相互作用等,也都是有待深入研究的课题。此外,双辉等离子表面冶金技术所形成的合金层的成分呈梯度分布,其表面合金层中的组织结构与合金相也相当复杂。因此,为了使双辉等离子表面冶金学走向系统、成熟和完善,尚有很长的路需要走,无论在理论和实践方面都有非常广阔的空间,有待于人们去开拓。

作者对双辉等离子表面冶金技术的未来抱有坚定的信念,深信这项技术必将屹立于世界技术之林,为我国经济建设和国防事业作出应有的贡献。

在双层辉光离子渗金属技术的发展过程中,太原理工大学表面工程研究所的全体科研人员为该技术作出了重要贡献。深深感谢潘俊德、古凤英、范本惠、郑维能、王振民、韩晋宏等为创办研究所和研究工作所作的重要贡献;感谢美籍华人刘乐东博士为申请美国专利,申报美国研究项目和在美国建立实验室所作的贡献与帮助。此外,作者还想借此机会感谢母校——北京四中,是她使作者开始懂得以哲学指导人生,树立正确的人生观和乐观向上的精神。感谢恩师程高楣教授,是他在作者大学毕业时人生道路的转折关头,给予作者机会能够从事作者所喜爱的高等教育和研究事业。感谢太原理工大学刘梅老校长对作者的关怀和栽培。感谢太原理工大学历任校长杨桂通和谢克昌的大力支持。感谢原山西省省委书记胡富国和原山西省计划委员会主任张奎的重视和支持。感谢原科技部汪宗荣副司长及北京钢铁研究总院王焱教授的鼎力帮助。感谢 863 计划新材料专家委员会对双层辉光离子渗金属技术的重视与支持。感谢一切曾经支持和帮助过作者的人们。

多年来,中国工程院院士、清华大学教授、著名材料科学家和前辈李恒德先生,一直都给予作者亲切的指导和鼓励,并在百忙中为本书写序。在此,作者深表谢意。

江苏省宝应县是作者的家乡和出生地,非常感谢南京航空航天大学邀请作者作为特聘教授回到故乡,使双层辉光离子渗金属技术有了更大的发展空间。深切感谢胡海岩校长、梁得旺和聂宏两位副校长、原人事处长许存喜、陶杰和肖军教授的热情支持和帮助。

全书的总体思路和章节安排由徐重提出和确定。各章节的撰写人分别为:第 1 章,徐重;第 2 章,张艳梅;第 3 章,张艳梅和徐重;第 4 章,张平则和徐重;第 5 章,高原和刘小萍;第 6 章,高原、张艳梅、王从曾;第 7 章,徐江;第 8 章,贺志勇和李争显;第 9 章,刘小萍和梁文萍;第 10 章及第 13 章,缪强;第 11 章,高原和徐重;第 12 章,高原;第 14 章,徐重。张艳梅、缪强协助整理和修改书稿。全书由徐重统一审查,统一修改和最后定稿。

由于知识和水平有限,书中难免有疏漏和不足之处,敬请有关专家学者不吝指教,提出宝贵意见和建议。

徐 重

2007 年 10 月 1 日于南京

双辉等离子表面冶金技术在国内外评价及获奖情况

国内评价选摘

- 1992年获国家技术发明二等奖。
- 1994年被国家科委及863计划确定为“重大关键技术项目”。全国在新材料领域中仅两项。
- 1996年2月15日,重大关键技术项目由李恒德院士主持国家验收。验收意见中指出:“双层辉光离子渗金属技术是我国发明的一项等离子表面工程新技术,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。该项技术生产的手用锯条,其锯切性能已经达到国外双金属高速钢手用锯条水平……。在国际市场上具有与双金属锯条竞争的能力。”
- 2001年8月,由陈国良院士主持对太原理工大学材料加工工程博士点进行211建设验收,其验收意见中指出:“该课题取得了一系列具有自主知识产权的创造性成果,使我国在等离子表面合金化技术领域处于世界领先水平。”
- 1999年被教育部选人“建国50年来高等学校重大科技成果”。
- 1999年获世界华人发明博览会金奖。
- 国家科委将该技术列为我国在1979~1988年期间重大科技成果,并收入《中华人民共和国重大科技成果选集》。
- 中国机械工程学会热处理专业学会成立二十五周年学术报告中指出:“双层辉光离子渗金属工艺试验成功,……确立了我国在这一领域的世界领先地位。”报告中还指出:“双层辉光离子渗金属为我国首创,实际应用也在世界前列的技术。”
- 2004年10月在上海举行的第十四届国际热处理及表面工程联合会议上,潘健生院士在大会报告中,综述了该技术的发展,对该技术给予很高的评价。

国外评价选摘

- 取得美国、英国、加拿大、澳大利亚、日本及瑞典等多国专利权(美国专利:4520268及4731539)。该技术在美国被称为Xu-Loy或Xu-Tec Process,是我国学者自1949年以来所取得的第一个美国专利。
- 美国威斯康星大学创新服务中心对Xu-Loy进行了33项指标的全面评价,其结论为:“Xu-Loy所得分为52分,这是相当高的。实际上本中心自1980年以来共评价了1600项发明项目,其中获50分或50分以上的不到2%。”

- 入选美国小企业创新研究项目。
- 1990 年被美国能源部选拔为美国“能源相关发明项目”，获研究经费 10 万美元。该项目每年只选拔 25 项左右，而申请项目达 1000 多项。
- 美国 3M、Boeing、Catterpillar、西南研究院、密苏里大学，德国 Krupp 公司等都曾邀请徐重教授讲学。
- 美国麻省理工学院等主编的《材料及工艺报告》头版头条报道了 Xu-Loy，标题为“新颖的表面合金化技术”。该文指出：“这项发明技术是中国公民 40 年以来取得的第一项美国专利”。
- 美国金属学会主编的《金属进展》杂志以“第四届国际材料热处理大会的精髓”为标题发表文章中介绍了 Ion Surface Alloying(即双辉技术)。
- 世界发行量最大的美国著名杂志《商业周刊》以“中国在金属方面的突破”为标题报道了这项技术。文中指出：“中国科学家已发展了一种新的表面合金化方法，……这项技术可应用于航天、汽车、化学、海洋及国防工业。”
- 美国《研究和发展》、《工业加热》等杂志，美国《州报》、《信使报》以及一些地方电台、电视台等都以较大篇幅报道了这一技术。

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 材料及其表面	1
1.2 材料表面科学与工程及其分类	1
1.3 离子氮化	5
1.4 双层辉光离子渗金属的形成与发展	5
1.5 其他离子渗金属及相关技术	8
参考文献	8
第 2 章 离子氮化	10
2.1 引言	10
2.2 氮化层的组织结构	13
2.3 离子氮化设备	14
2.4 优点与局限	15
2.5 工业应用	17
2.6 其他等离子化学热处理技术	18
参考文献	21
第 3 章 双层辉光等离子表面冶金技术	22
3.1 第一次实验研究装置及其结果	22
3.2 双层辉光离子渗金属技术的基本原理	24
3.3 双层辉光放电的电位配置及放电模式	27
3.4 阴极(工件)和源极结构以及它们之间的空间配置	27
3.5 主要工艺参数及其作用	29
3.6 源极成分设计	35
3.7 合金层的组织结构特征	38
3.8 主要实验结果	39
参考文献	40
第 4 章 等离子表面冶金的物理基础	42
4.1 辉光放电及其放电特性	42
4.2 低温等离子体	55

4.3	离子轰击溅射	61
4.4	辉光放电中的粒子传输及其相互作用	74
4.5	离子轰击条件下的扩散	79
	参考文献	98
第5章	钢铁材料的等离子表面冶金	99
5.1	等离子单元素表面冶金	99
5.2	等离子多元素表面冶金	106
5.3	等离子复合处理工艺	109
5.4	等离子表面冶金铬钼耐磨合金	110
5.5	等离子表面冶金沉淀硬化不锈钢	115
	参考文献	122
第6章	等离子表面冶金高速钢与时效硬化高速钢	124
6.1	高速钢简介	124
6.2	等离子表面冶金钨钼高速钢	127
6.3	等离子表面冶金钨钼钛高速钢	130
6.4	等离子表面冶金钨钼碳共渗高速钢	142
6.5	等离子表面冶金钼铬低合金高速钢	145
6.6	等离子表面冶金时效硬化高速钢	153
	参考文献	162
第7章	等离子表面冶金镍基耐蚀合金	164
7.1	镍基耐蚀合金简介	164
7.2	等离子表面冶金 Ni-Cr-Mo-Nb 合金	166
7.3	等离子表面冶金 Ni-Cr-Mo-Cu 合金	184
7.4	等离子表面冶金复合镀渗合金	194
7.5	本章小结	204
	参考文献	204
第8章	钛及钛合金的等离子表面冶金	206
8.1	钛及钛合金	206
8.2	等离子表面冶金耐磨钛合金	212
8.3	等离子表面冶金阻燃钛合金	221
8.4	等离子表面冶金钛钽耐蚀合金	245
8.5	等离子表面冶金钛铌及钛钼氮耐蚀钛合金	266
8.6	等离子表面无氢渗碳	273
	参考文献	282

第 9 章 金属间化合物等离子表面冶金	286
9.1 TiAl 基金属间化合物	287
9.2 TiAl 金属间化合物的表面处理	290
9.3 TiAl 等离子表面冶金	292
9.4 Ti_2AlNb 金属间化合物	305
9.5 Ti_2AlNb 等离子表面冶金	307
参考文献	312
第 10 章 其他材料的等离子表面冶金	316
10.1 纯铜的等离子表面冶金	316
10.2 金属材料表面的陶瓷化	323
10.3 陶瓷及碳基复合材料表面的金属化	329
10.4 钢铁表面形成 Fe-Al 金属间化合物合金层	331
参考文献	335
第 11 章 工业应用及其产业化	337
11.1 双层辉光等离子表面冶金高速钢手用锯条	337
11.2 等离子表面冶金高速钢机用锯条	342
11.3 双层辉光等离子表面冶金技术在胶体磨上的应用	344
11.4 等离子表面冶金镍铬合金耐蚀钢板	350
11.5 双层辉光等离子表面冶金技术在其他工业产品上的应用	352
11.6 等离子表面冶金高速钢手用锯条的产业化	354
参考文献	355
第 12 章 双层辉光等离子表面冶金设备	357
12.1 双层辉光等离子表面冶金实验室设备	357
12.2 双层辉光等离子表面冶金工业用炉	358
参考文献	367
第 13 章 其他等离子表面冶金和双辉相关技术	368
13.1 加弧辉光离子渗镀技术	368
13.2 膏剂辉光离子渗金属技术	376
13.3 多弧离子渗金属技术	377
13.4 双层辉光钎焊技术	378
13.5 双层辉光烧结技术	379
13.6 双层辉光制备纳米粉技术	380
13.7 双层辉光合成金刚石薄膜技术	381
13.8 双阴极-高频辉光等离子表面冶金技术	382

13.9 三阴极等离子表面冶金技术·····	382
参考文献·····	383
第14章 等离子表面冶金学的发展趋势及研究课题的思考与建议 ·····	385
后记·····	392

Table of Contents

Foreword

Preface

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Material and Its Surface	1
1.2 Surface Engineering and Its Classification	1
1.3 Plasma Nitriding	5
1.4 Formation and Development of Double Glow Plasma Surface Metallurgy	5
1.5 Other Plasma Surface Metallurgy Techniques	8
References	8
Chapter 2 Plasma Nitriding	10
2.1 Introduction	10
2.2 Microstructure of Nitriding Surface	13
2.3 Apparatus	14
2.4 Advantages and Restrictions	15
2.5 Industrial Applications	17
2.6 Other Plasma Thermo-chemical Treatments	18
References	21
Chapter 3 Double Glow Plasma Surface Metallurgy Technology	22
3.1 First Experiment and Its Result	22
3.2 Basic Principle	24
3.3 Double Glow Discharge Modes and Potential Arrangement	27
3.4 Structures of Cathode and Source Electrodes and Their Arrangement	27
3.5 Main Parameters and Their Functions	29
3.6 Design of Source Material Composition	35
3.7 Microstructure Character of Surface Alloys	38
3.8 General Experimental Results	39
References	40
Chapter 4 Physics of Plasma Surface Metallurgy	42

4.1	Glow Discharge and Its Characters	42
4.2	Low Temperature Plasma	55
4.3	Ion Sputtering	61
4.4	Movement and Transferring of Particles in Glow Discharge Space	74
4.5	Diffusion Mechanism under Ion Bombardment	79
	References	98
Chapter 5	Plasma Surface Metallurgy of Steel and Iron	99
5.1	Plasma Surface Alloying with Single Alloying Element	99
5.2	Plasma Surface Alloying with Multiple Alloying Elements	106
5.3	Plasma Complex Treatment	109
5.4	Plasma Surface Metallurgy Cr-Mo Wear Resistant Alloy	110
5.5	Plasma Surface Metallurgy Preeipitation Hardening Stainless Steel	115
	References	122
Chapter 6	Plasma Surface Metallurgy High Speed Steel and Age Hardening	
	High Speed Steels	124
6.1	High Speed Steel	124
6.2	Plasma Surface Metallurgy W-Mo High Speed Steel	127
6.3	Plasma Surface Metallurgy W-Mo-Ti High Speed Steel	130
6.4	Plasma Surface Metallurgy W-Mo-C High Speed Steel	142
6.5	Plasma Surface Metallurgy Mo - Cr Low Alloy High Speed Steel	145
6.6	Plasma Surface Metallurgy Age Hardening High Speed Steel ..	153
	References	162
Chapter 7	Plasma Surface Metallurgy Nickel-base Alloys	164
7.1	Nickel-base Alloys	164
7.2	Plasma Surface Metallurgy Ni-Cr-Mo-Nb Alloy	166
7.3	Plasma Surface Metallurgy Ni-Cr-Mo-Cu Alloy	184
7.4	Other Plasma Surface Metallurgy Alloys	194
7.5	Summary	204
	References	204
Chapter 8	Plasma Surface Metallurgy of Titanium and Its Alloys	206
8.1	Tianium and Its Alloys	206
8.2	Plasma Surface Metallurgy Wear Resistant Alloys	212

8.3	Plasma Surface Metallurgy Burn Resistant Alloys	221
8.4	Plasma Surface Metallurgy Ti-Pd Corrosion Resistant Alloys ...	245
8.5	Plasma Surface Metallurgy Ti - Nb and Ti - Mo - N Corrosion Resistant Alloys	266
8.6	Plasma Surface Hydrogen-free Carburizing	273
	References	282
Chapter 9	Plasma Metallurgy of Metallic Compounds	286
9.1	TiAl-base Metallic Compounds	287
9.2	Surface Treatment of TiAl	290
9.3	Plasma Surface Metallurgy of TiAl	292
9.4	Ti ₂ AlNb- Metallic Compounds	305
9.5	Plasma Surface Metallurgy of Ti ₂ AlNb	307
	References	312
Chapter 10	Plasma Surface Metallurgy of Other Materials	316
10.1	Plasma Surface Metallurgy of Pure Copper	316
10.2	Surface Ceramic of Metal Materials	323
10.3	Surface Metallising of Ceramic and Carbon Material	329
10.4	Plasma Surface Metallurgy FeAl-Metallic Compound	331
	References	335
Chapter 11	Industrial Applications and Industrialization	337
11.1	Double Glow Plasma Surface Metallurgy High Speed Steel Hand Hack Saw Blade	337
11.2	Double Glow Plasma Surface Metallurgy High Speed Steel Machine Saw Blade	342
11.3	Application of Double Glow Plasma Surface Metallurgy in Mill Grinder	344
11.4	Double Glow Plasma Surface Metallurgy Nickel - base Alloy Plate	350
11.5	Other Applications of Double Glow Plasma Surface Metallurgy	352
11.6	Industrialization of Double Glow Plasma Surface Metallurgy High Speed Steel Hand Hack Saw Blade	354
	Reference	355
Chapter 12	Apparatus of Double Glow Plasma Surface Metallurgy	357
12.1	Lab Apparatus	357

12.2	Industry Apparatus	358
	Reference	367
Chapter13	Other Plasma Surface Metallurgy Techniques and Relative Technologies	368
13.1	Arc Added-glow Plasma Surface Alloying	368
13.2	Plasma Surface Alloying with Paste Painting	376
13.3	Multi-arc Plasma Surface Alloying	377
13.4	Double Glow Soldering	378
13.5	Double Glow Sintering	379
13.6	Double Glow Sputtering to Produce Nano-powder	380
13.7	Double Glow Synthesizing of Diamond Film	381
13.8	Tri-cathode Glow High Frequency Glow Plasma Surface Alloying	382
13.9	Tri-cathodes Glow Plasma Surface Alloying	382
	References	383
Chapter 14	Development Tendency of Plasma Surface Metallurgy and Suggestions about Research Programs	385
Postscript	392