

周孝重 陈大凯 主编

等离子体 热处理技术

机械工业出版社

等离子体热处理技术

周孝重 陈大凯 主编

内 容 简 介

本书根据作者多年的实际经验,总结了当前国内外等离子体热处理技术的情况。对等离子体热处理技术的一般理论和实际应用作了介绍。重点阐述等离子渗氮技术的同时,对近年兴起的离子镀、离子渗、离子沉积、离子注入等技术也作了通俗的介绍。从原理、设备、工艺、材料、操作、质量检验以及实际应用都作了简明扼要而又通俗的论述。内容丰富,图文并茂,理论与实践相结合,是从事等离子体热处理技术人员的指南,也可供材料科学、表面科学、热处理技术、机械工程等专业的学生、教师、工程技术人员参考。

等 离 子 体 热 处 理 技 术

周孝重 陈大凯 主编

*

责任编辑:韩会民 版式设计:霍永明

封面设计:姚毅 责任校对:刘思皓

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

通县建新印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092^{1/32}·印张12^{7/8}·字数 285 千字

1990年4月北京第一版·1990年4月北京第一次印刷

印数 0,001-5,430·定价: 8.20 元

*

ISBN 7-111-01861-3/TG·468

前 言

等离子体热处理技术的工业应用,从70年代离子渗氮到目前的离子沉积、离子镀、离子渗、离子注入等表面改性技术已成为国内外普遍重视的热门。它的发展已明显区别于固态、液态、气态的一般热处理技术,而是一种从概念到实质均有所不同的等离子态热处理技术。对提高产品质量、节约原材料、节约能源、降低劳动强度、提高效率、减少环境污染有着重要意义。把表面热处理技术提高到一个崭新的阶段。涉及的边缘科学更多、设备更为复杂,理论知识更加深广,操作和经验要求更高。这是一门综合性的应用技术,涉及到放电物理、真空、化学、电子学、材料科学等多门边缘学科。等离子体热处理技术目前发展很快,已广泛用于机械、冶金、交通、轻工、电子、航天等各个部门,取得了良好的效益。据悉当前国内还没有一本这方面的专著。编写这本书,希望对读者有所裨益。

本书第三、六章由武汉离子化学热处理研究所周孝重高级工程师编写,第二、四、五章由武汉钢铁学院陈大凯副教授编写,第一章由武汉离子化学热处理研究所曾昭元工程师和武汉钢铁学院李平生老师编写,第七章由武汉材料保护研究所关镜泉高级工程师和武汉离子化学热处理研究所涂康编写,第八章由武汉材料保护研究所周福堂高级工程师和武汉钢铁学院陈大凯、田薇副教授编写。此外,武汉离子化学热处理研究所康裕民、王汝超工程师也参加了第三章的编写。本书电器线路设计均由王祖年教授提供。武汉离子化学热处

理研究所陈良根、曾凡福工程师对于编写工作给予了大力协助。

全书由周孝重、陈大凯两位同志担任主编。在此，向提供资料和帮助的单位和同志们致以最衷心的感谢！

限于编者水平，缺点错误难免，诚请读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 真空技术基础知识	(1)
一、真空的基本概念.....	(1)
二、真空泵.....	(12)
三、真空测量.....	(26)
第二章 等离子体物理基础及等离子渗氮原理	(42)
一、等离子体的物理概念及分类.....	(42)
二、等离子体中的反应.....	(48)
三、气体放电的伏安特性曲线.....	(51)
四、辉光放电.....	(54)
五、弧光放电.....	(62)
六、高频放电.....	(67)
七、离子轰击阴极表面的物理、化学效应.....	(70)
八、离子渗氮原理.....	(73)
九、离子渗氮的主要特点.....	(90)
第三章 离子渗氮设备	(94)
一、设备的组成、种类及技术条件.....	(94)
二、电器系统.....	(96)
三、真空炉体.....	(124)
四、供气和抽气系统.....	(130)
五、离子渗氮工艺参数的微处理机控制.....	(136)
六、离子渗氮设备的维护及故障排除.....	(143)
第四章 离子渗氮工艺及操作	(146)
一、离子渗氮工艺参数的选择.....	(146)
二、离子渗氮材料的选择.....	(165)
三、离子渗氮工艺过程及操作.....	(180)

四、常见故障及排除	(192)
第五章 离子渗氮层的组织、性能及检验	(201)
一、渗氮层的组织	(201)
二、渗氮层的氮浓度	(213)
三、渗氮层的厚度	(217)
四、渗氮层的性能	(220)
五、离子渗氮层的质量检验	(245)
第六章 离子渗氮的应用	(253)
一、挤压机螺杆	(259)
二、缸套的离子渗氮	(261)
三、曲轴	(265)
四、齿轮	(272)
五、精密丝杠	(285)
六、镗杆和主轴	(289)
七、深孔渗氮	(290)
八、钛和钛合金零件	(294)
九、工模具	(295)
十、其它	(303)
第七章 等离子化学热处理的其它应用	(306)
一、低温等离子多元共渗	(306)
二、等离子渗碳及碳氮共渗	(318)
三、离子渗金属	(333)
第八章 等离子体气相沉积及离子注入技术简介	(350)
一、等离子体物理气相沉积 (PVD)	(350)
二、等离子体增强化学气相沉积 (PCVD)	(373)
三、离子束轰击技术在材料科学中的应用	(388)

第一章 真空技术基础知识

一、真空的基本概念

真空的定义 真空技术中“真空”术语的含义，指的是压强比大气压低的气体所充满的特定空间。在真空状态下，由于气体比大气压状态下的气体稀薄，故气体分子之间或气体分子与其它质点（如电子、离子）之间的碰撞就不那么频繁，分子在一定时间内碰撞于表面（如器壁）上的次数亦相对减少。分子空间碰撞次数减少这一特点是使真空技术得以十分广泛应用的主要原因。

分子密度 单位体积所含有的气体分子数叫分子密度，是表示气体稀薄程度即真空度的最直接的物理量，常用单位为个/cm³。例如，20°C的空气在大气压(1.013×10⁵Pa)分子密度约为3×10¹⁹个/cm³，而在10⁻⁴Pa下分子密度就只有3.2×10¹⁰个/cm³了，下降了约10亿倍。我们称分子密度为真空度的微观表达形式。分子密度与真空度成反比。

压强 单位面积真空容器壁上所受到的压力叫压强，由于历史原因，它是目前国际上通用的表示真空度的物理量。在真空技术中最常用的压强单位是Torr，定义“1Torr是1atm (1013250dyn/cm²) 的1/760”，因1atm为760mmHg，故Torr可以与mmHg相通用。压强还有许多其它的单位，表1-1是各种压强单位的换算表。其中，国际标准化组织(ISO)

规定的基本压强单位为 N/m^2 ，称为“帕”，记作Pa，1Pa在SI单位制中是 $7.5 \times 10^{-3} \text{Torr}$ 。图1-1是Pa-Torr换算图。目前，包括我国在内的一些国家正在逐步用Pa取代Torr作为真空压强的标准基本单位。我们称压强为真空度的宏观表达形式。压强与真空度成反比。

根据气体分子运动论，压强 P 可以用分子密度 n (个/ cm^3)和绝对温度 T 表示为：

$$P = nkT(c \cdot g \cdot s) \quad (1-1)$$

式中 k ——波尔兹曼常数 [$k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{J/K}$]

又根据气体温度与分子能量的关系式：

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad (1-2)$$

式中 m ——分子质量；

$\bar{v}^2$ ——分子速度平方的平均值。

将式(1-2)代入式(1-1)，得

$$P = \frac{1}{3} nm \bar{v}^2 \quad (1-3)$$

式(1-1)、式(1-2)和式(1-3)表明，当温度恒定(分子能量恒定)时，压强与分子密度的大小成正比，分子密度越大，压强越高，真空度越低，反之分子密度越小，压强越低，真空度越高。我们可以把压强看成是分子密度和分子能量(温度)的函数，把压强的大小理解为大量气体分子碰撞于单位面积器壁而产生的动量变化率的总和。我们称式(1-3)为真空度的微观形式与宏观形式的关系式。

当真空容器内为混合气体时，我们称混合气体的压强为“总压强”，称各组成气体的压强为“分压强”，著名的道

尔顿定律概括了气体总压强与分压强之间的关系，即混合气体的总压强 P ，等于构成该混合气体的分压强之和，如式(1-4)

$$P = \sum n_i kT = \sum P_i \quad (1-4)$$

式中 n_i ——第 i 种组成气体的分子密度；

P_i ——第 i 种组成气体的分压强。

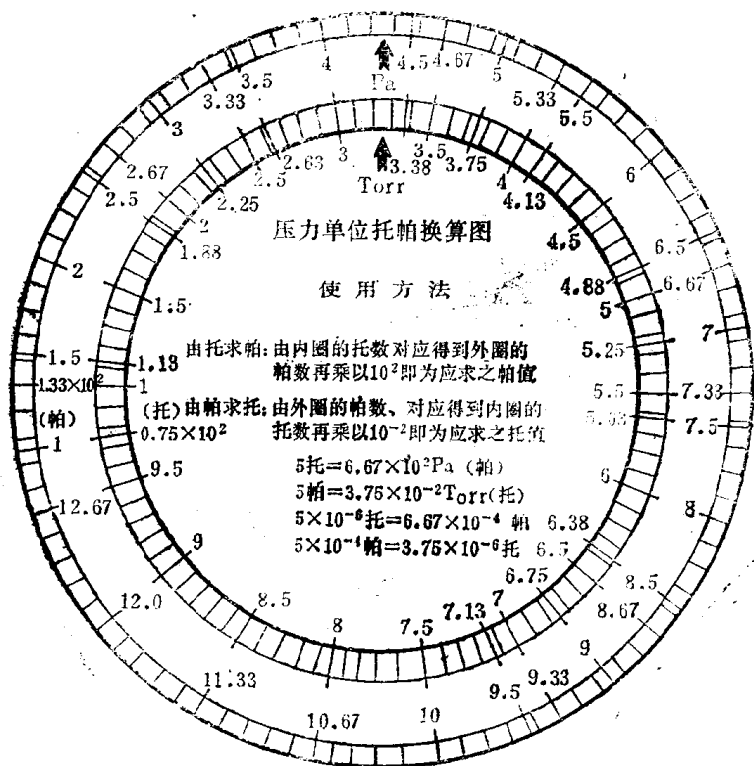


图1-1 Pa-Torr换算图

蒸气压 众所周知，物质有固体、液体和气体三种存在状态。当物质处在它的临界温度以上时，它总是处在气态，无论怎样压缩都不能使其液化，我们称这样的气态物质为

表1-1 各种压强单位换算表

	帕 (Pa)	托 (Torr)	微米 汞柱 (μmHg)	微巴 (μba)	毫巴 (mba)	大气压 (atm)	磅/英寸 ² (lb/in ²)
1Pa (1N/m^2)	1	7.50062×10^{-3}	7.50062	10	10^{-3}	9.86923×10^{-6}	1.450×10^{-4}
1Torr (1mmHg)	133.322	1	10^3	1333.22	1.33322	1.31579×10^{-3}	1.934×10^{-3}
$1\mu\text{mHg}$	0.133322	10^{-3}	1	1.33322	1.33322×10^{-3}	1.31579×10^{-6}	1.934×10^{-5}
$1\mu\text{ba}$ (1dyn/cm^2)	10^{-1}	7.50062×10^{-4}	7.50062×10^{-1}	1	10^{-3}	9.86923×10^{-7}	1.450×10^{-5}
1mba	10^3	7.50062×10^{-1}	7.50062×10^3	10^3	1	9.86923×10^{-4}	1.450×10^{-3}
1atm	101325	760	760×10^3	1013.25×10^3	1013.25	1	14.696
1lb/m ²	6895	51.715	51.715×10^3	6.895×10^4	68.95	6.805×10^{-3}	1

“永久气体”，简称气体；当物质处在它的临界温度以下时，物质的气体状态在一定的压强下，随时可以转化为液态，我们称临界温度以下的气态物质为蒸气。为方便起见，临界温度常以室温（15~25°C）为准，凡临界温度高于室温的气体为蒸气，而低于室温的为气体。例如氮的临界温度为-147.1°C，我们称之为氮气；而水的临界温度为374°C，我们称之为水蒸气。当蒸气与液体或固体处于平衡状态时，其蒸气压强称为饱和蒸气压。对一定物质，饱和蒸气压的大小只取决于温度，通常是蒸气在它所处温度下的最高蒸气压。此时如果将装有饱和蒸气的容器体积缩小，蒸气压不可能再提高，而是一部分蒸气转化为液态；如果将饱和蒸气的温度降低，蒸气压也不会降低，而是一部分蒸气转化为液态。即它们不再遵守理想气体的气态方程了。图1-2为一些物质的饱和蒸气压曲线。

分子速度 在式(1-2)和式(1-3)中介绍过气体分子的均方根速度，提到分子速度，读者可以很容易地想到，在真空容器内，某一瞬时的气体分子的速度不可能都相等，而是有高有低的。麦克斯韦于1859年从纯几率论的考虑导出了气体分子速度的分布规律，之后又经过波尔兹曼从对碰撞过程的细致考虑而加以完善，这就是有名的麦克斯韦速度分布率：假定在温度 T 时，处于热平衡状态的气体分子集团的分子总数为 N ，处于热运动速度 $V \rightarrow V + dV$ 之间的分子数为 dN ，则有

$$dN = Nf(V)dV \quad (1-5)$$

式中 $f(V)$ ——为麦克斯韦分布函数，是速度 V 的连续函数。

$f(V)$ 可表示为：

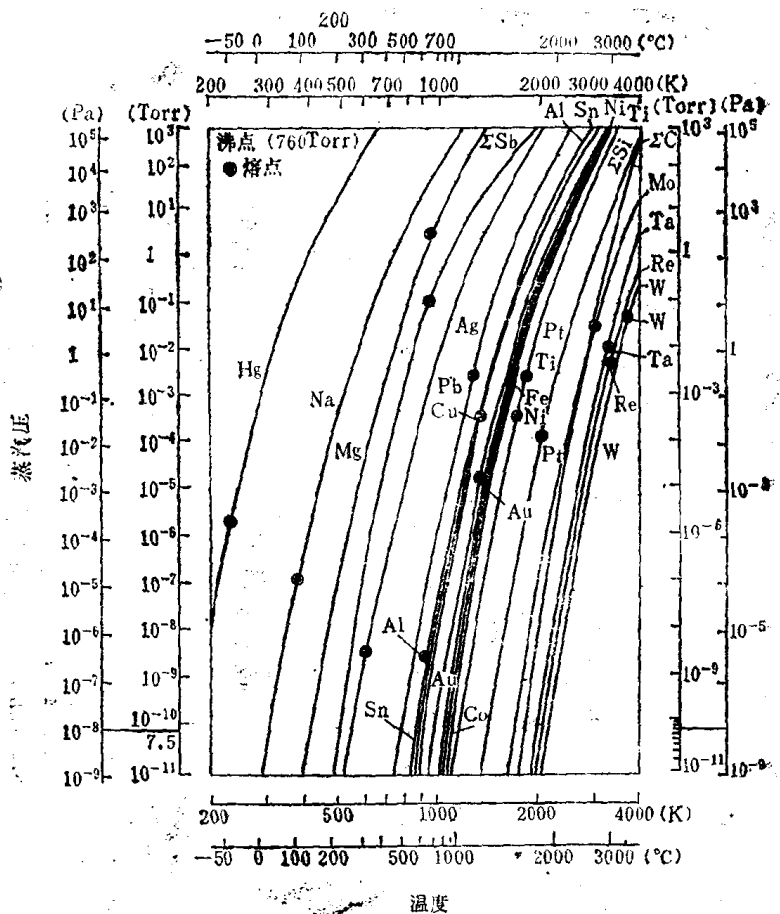


图1-2 一些物质的饱和蒸气压曲线

$$f(V) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \quad (1-6)$$

将式 (1-6) 代入式 (1-5)，得：

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \quad (1-7)$$

气体分子的麦克斯韦分布曲线示于图1-3，可见气体分子的速度涉及到相当宽广的范围，有些分子甚至具有几倍于平均速度的速度，这些活跃的气体分子往往对某些真空物理现象的发生起着决定性的作用。麦克斯韦分布曲线的形状与分子质量和温度有关。分子质量越小，速度大的气体分子数越多；温度越高，则曲线沿着速度高的方向移动(见图1-4)。

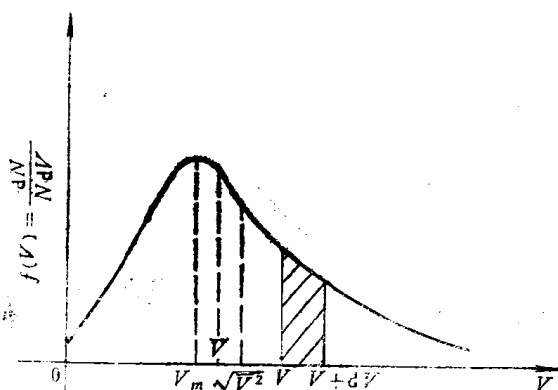


图1-3 某一温度下的麦克斯韦速度分布函数

下面介绍三种具有代表性的气体分子速度(见图1-3)：

①最可几速度 V_m 。麦克斯韦速度分布曲线上极大值所对应的速度， V_m 表示为：

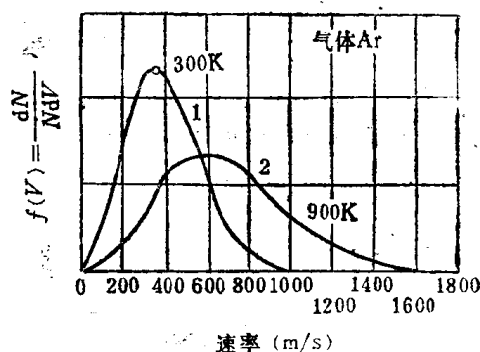


图1-4 氩分子在不同温度下的速度分布

$$V_m = \sqrt{2kT/m} \approx 1.29 \times 10^4 \sqrt{T/m} \quad (1-8)$$

② 平均速度 $\bar{v}$ 。 $\bar{v}$ 表示为：

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.13 V_m = 1.455 \times 10^4 \sqrt{T/m} \quad (1-9)$$

一些气体分子的平均速度示于表1-2。

表1-2 一些气体分子的平均速度 (15°C)

气 体	H ₂	He	H ₂ O	N ₂	O ₂	Ar	CO	CO ₂	Hg
($\bar{v}$ cm/s)	1693	1208	565	454	425	380	454	362	170

③ 均方根速度 $\sqrt{\bar{v}^2}$ 。 $\sqrt{\bar{v}^2}$ 表示为：

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.23 V_m = 1.58 \times 10^4 \sqrt{T/m} \quad (1-10)$$

可见气体分子的均方根速度 ($\sqrt{\bar{v}^2}$) > 平均速度 ($\bar{v}$) > 最可几速度 (V_m)。

平均自由程 由表1-2可知，即使在常温下，各种气体分子的速度也都有每秒几百米，那么为什么气体分子却不能以这么高的速度传播出去呢？克劳修斯于1889年发现气体分子在传播过程中走的不是一条直线，而是十分频繁地与周围的气体分子相碰撞，形成一个由许多段折线组成的传播路程（示于图1-5），因而不能立即传播到很远的地方。克劳修斯称分子连续两次碰撞之间所走的

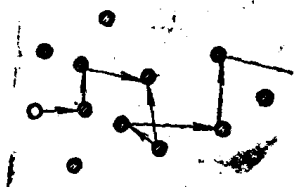


图1-5 分子的折线运动

直线距离为自由程。由于分子间的碰撞属于随机过程，自由程差异很大，而对我们有用的是平均自由程 λ 。平均自由程指的是一个分子运动过程中自由程的平均值或某一时

刻某一压强下所有气体分子的平均自由程的平均值。根据动力学理论, λ 可表示为:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} P \pi d^2} \quad (1-11)$$

式中 d ——分子直径。

对室温下的空气, λ 可表示为:

$$\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}}{P} (\text{cm}) \quad (1-12)$$

式中 P ——压强, 单位为 Torr。

此外, 电子对气体分子碰撞的平均自由程 λ_e 为该气体分子平均自由程的 $4\sqrt{2}$ 倍; 离子对气体分子碰撞的平均自由程为该气体分子平均自由程的 $\sqrt{2}$ 倍。

一些气体的分子、离子及电子的平均自由程示于表1-3, 气体动力学理论也描述了自由程的分布率:

$$N = N_0 \exp(-x/\lambda) \quad (1-13)$$

式中 N_0 ——已知体积内气体的分子数;

N ——未遭受碰撞的分子数;

λ ——气体分子平均自由程;

x ——气体分子自由程。

式 (1-13) 表明, 未遭碰撞的分子数 N 随自由程 x 的增大而按指数减少。经计算, 约占总数 60% 的气体分子的自由程小于平均自由程 λ ; 约占总数 37% 的气体分子的自由程介于 λ 与 5λ 之间; 只有 0.6% 的气体分子的自由程大于 5λ 。

式 (1-13) 同样适用于电子和离子对气体分子的碰撞, 只是式中的 λ 要修正为 λ_e 和 λ_i , x 要修正为 x_e 和 x_i 。

真空区域的划分 综上所述, 真空即分子密度小于大气

表1-3 一些气体的分子、离子及电子的平均自由程

气 体	H ₂	He	Ne	空气	O ₂	Ar	CO ₂	Kr	Xe	Hg
$\lambda(10^{-8}$ cm)	9.31	14.72	10.45	5.09	5.40	5.3	3.34	4.06	2.98	3.8
$\lambda_i(10^{-8}$ cm)	10.32	20.9	14.8	7.22	7.67	7.52	4.75	5.76	4.22	5.4
$\lambda_e(10^{-8}$ cm)	53	84	59.2	28.8	30.2	30.2	18.9	23	16.8	21.6

注：以上数据均是25°C、1Torr下的数据； λ_i 、 λ_e 系计算值。

压下气体分子密度的特定空间；影响真空物理过程的基本参量有分子质量、分子密度、分子速度和分子平均自由程；而这些参量大体上与真空度的宏观形式压强之间存在着一定关系，据此将真空分成以下几个区域：

低真空 (L·V)	$10^5 \sim 10^2 \text{ Pa}$
中真空 (M·V)	$10^3 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$
高真空 (H·V)	$10^{-1} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$
甚高真空 (V·H·V)	$10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$
超高真空 (U·H·V)	$10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ Pa}$
极高真空 (E·H·V)	$> 10^{-10} \text{ Pa}$

对于室温下的空气，其真空区域的划分及其特性示于图1-6。

就物理现象来说，低真空的分子运动以相互碰撞为主，气体流动以粘滞流为主，分子平均自由程远小于容器和管道尺寸；高、中真空的分子运动包括分子之间的碰撞和分子与器壁之间的碰撞，气体流动包括粘滞流和分子流；甚高真空的分子运动以分子与器壁之间的碰撞为主，气体流动以分子流为主，分子平均自由程远大于容器和管道尺寸。超高真空