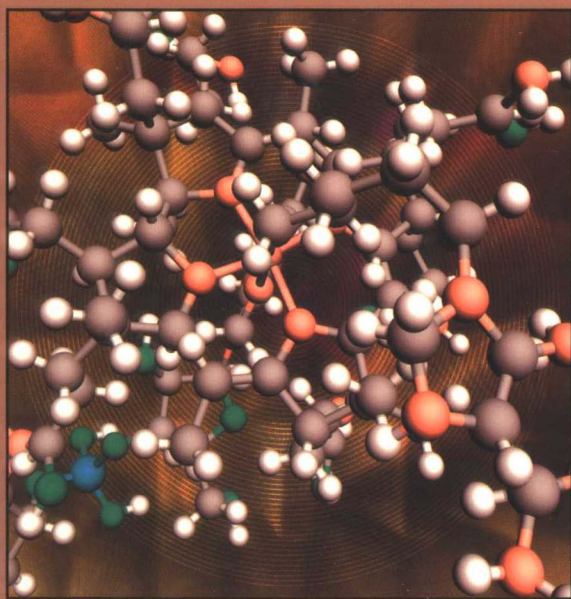


# 稀土表面改性 及其应用

黄拿灿 胡社军 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

图书在版编目(CIP)数据

稀土表面改性及其应用 / 黄拿灿, 胡社军编著. —北京:  
国防工业出版社, 2007. 7

ISBN 978 - 7 - 118 - 05191 - 9

I. 稀... II. ①黄... ②胡... III. 稀土族 - 表面变性  
IV. TG146. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 071621 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 850 × 1168 1/32 印张 13 字数 333 千字

2007 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 48.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422

发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535

发行业务: (010) 68472764

## 作者简介



**黄拿灿** 男,1941年出生。教授。先后在武汉钢铁学院和广东工业大学担任教职。曾担任广东工业大学学术委员会委员、机械工程系主任、研究生教育顾问兼教学督导。现任全国热处理标准化技术委员会顾问;全国热处理学会世创热处理及表面工程技术顾问。长期从事材料学科的教学与研究工作。研究

方向主要在金属材料、热处理及材料表面改性、先进材料制备等方面。近几年,在物理气相沉积领域和等离子体离子束稀土材料改性方面做过较深入的研究。发表科技论文五十余篇,其中,与胡社军教授合作撰写的《稀土化学热处理与稀土材料表面改性》论文,获中国稀土学会《稀土》杂志2000~2004年度优秀科技论文奖。



**胡社军** 男,1956年出生。工学博士、教授、博士研究生导师。1995年至2004年在广东工业大学工作,任副校长。2004年3月后在华南师范大学工作,任副校长。主要从事材料科学与工程领域的教学与研究。具体研究方向为金属材料、纳米功能材料、磁性材料等。主持国家自然科学基金、教育部重点科技项目、教育部骨干教师计划、广东省自然科学基金重点项目等资助的课题。在全国热处理标准化技术委员会、中国材料研究会、广东省材料研究会、广东省金属学会等兼任理事或委员,任《金属热处理》杂志编委。发表科技论文六十余篇。

# 序 一

稀土是我国的丰产元素,储量居世界的首位。自从 20 世纪中叶以来,随着对稀土研究的日益深入,认识到稀土是一族具有特异性能的元素,并在传统产业和高新技术中获得广泛的应用。在材料表面改性中的应用就是其中一个突出的领域。

在材料的研制中,常常遇到材料表面的改性问题,特别是在钢铁和一些有色金属与合金的应用过程中,材料经过表面改性后,可显著提高其抗腐蚀、抗氧化和抗磨损等性能,这对装备制造业、高新技术产业和军事装备的制造、维修、延寿和升级改造都具有重要作用。

同时,材料表面改性的技术只需在表面上使用少量的材料,即可对大量的基底材料进行表面处理,使基底材料的性能获得明显的改进,它是一项节能、降耗的技术,这对建设资源节约型的社会将有重大的推进,具有明显的社会效益和经济效益。

正是由于材料表面改性的重要性,促使国内外对它进行了大量的研究,获得了快速的发展,出现了很多新的方法和新的技术,不断扩展了材料表面改性技术的应用范围。由于先进的表面改性技术的采用,促进了大量军用和民用的先进材料的涌现,并有力地促进再制造工程的推广。

黄拿灿教授和胡社军教授多年来从事稀土材料表面改性和技术方面的研究和发展工作,并把我国丰产的稀土元素用于材料表面的改性中。他们及时地结合自己的研究成果和国内外的的工作,并汇总了快速发展的材料表面改性新技术,编写成《稀土表面改

性及其应用》一书,书中详细地介绍了稀土的化学热处理、离子注入表面改性、激光束表面改性、等离子表面处理、热喷涂层、离子镀、热渗镀、电镀、化学镀和金属表面稀土转化膜等技术及它们的基本原理,并引用了一些应用实例,如渗碳、渗氮、镀铬、镀锌、镀锡、复合镀、电刷镀、等离子镀、等离子喷涂等,把各种新技术应用到稀土材料表面改性中。通过加入稀土和不加稀土的对比实验,大量的应用事例表明,稀土在材料表面改性中起到了关键的作用。这是一本密切结合国情而又很有实用价值的著作,有助于把我国丰富的稀土资源优势转变为技术优势和经济优势。本书的出版将对稀土表面改性及其应用技术的推广,对先进材料的制备发挥重要作用。

中国科学院长春应用化学研究所

稀土化学与物理重点实验室

中山大学化学与化工学院

2006年12月20日

## 序 二

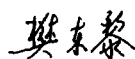
我为《稀土表面改性及其应用》一书的出版发行感到十分高兴。这是国内外第一本全面论述金属材料稀土改性技术的专著。

科学实践证明,稀土元素在金属材料合金化、金属制件和制品表面改性,以提高材料整体和表面性能、机器零件防腐、耐磨、延寿、加速工艺过程、节约能源等方面具有诸多神奇功能。我国是有丰富稀土资源的国家。多年来材料工程学和热处理技术界的专家学者充分利用了这一得天独厚的条件,开展了大量的研发工作,积累了很多应用稀土元素改善材料性能的知识 and 经验,开发出了一系列在材料科学和热处理加工上成功利用稀土的新技术、新材料,诸如添加稀土元素的微合金化钢、渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗的稀土催渗等的国内外瞩目成就,使我国在材料工程上的稀土应用取得了国际领先地位。

黄拿灿教授和胡社军教授多年钻研金属材料稀土表面改性和从事这方面教学、科研开发,在许多国内知名刊物上发表了 50 余篇学术论文、研究报告和科技评述文章,在此领域颇有建树和独到见解,对推广稀土应用作出了突出的贡献。他们在广泛搜集国内外科研开发成果,结合自己经验和心得体会编著的《稀土表面改性及其应用》一书,囊括了金属材料稀土表面改性的基础理论、稀土对化学热处理、离子注入、等离子处理、离子镀、热喷涂、激光表面改性、电镀和化学镀、化学转化膜等多方面的内容,是对我国稀土应用多年科研成果和工业生产实践的系统总结。该书的出版发行必将进一步推动稀土作用理论研究,推广和扩大其工业应用范

围,为金属材料表面改性和表面合金化生产技术实现优质、高效、低消耗、节能和绿色加工提供重要参考和依据。

全国热处理学会荣誉理事长  
原机械部北京机电研究所总工程师



2006年10月28日

## 前 言

当今世界随着制造业和高新技术产业的迅速发展,对摩擦、磨损、腐蚀和光学性能优异的先进材料的需求日益增长。这一需求导致整个材料表面改性技术的迅猛发展。一批先前未曾开发的或者认为是不可能实现的新技术不断涌现出来。

但如何进一步提高改性效能,降低工艺过程处理温度,缩短工艺时间,节约能耗,始终是材料工作者潜心研究的问题。由于稀土元素电子结构特殊,化学活性极强,在冶金过程中,加入稀土元素,对改善金属和合金的冶金质量和组织性能有良好的效果。因此,有关稀土在金属和合金中改性作用问题的研究历久不衰,取得了大量的研究成果,并在工程应用中获得了显著的社会和经济效益。20世纪60年代以来,研究人员开始把稀土元素引入钢的化学热处理中。20世纪80年代以后,我国对稀土化学热处理的研究出现热潮,取得许多成果,并在生产中获得成功的应用。在此同时,人们又把稀土引入其他表面改性工艺中。如稀土在表面处理中(诸如电镀工艺中的镀铬、镀锌、镀锡等普通电镀和复合镀、电刷镀等特种镀覆工艺以及铝合金稀土转化膜和阳极氧化技术等),就已开始获得大面积的应用。近10多年,在现代材料表面改性技术领域(如离子注入表面改性、等离子体镀膜技术、等离子喷涂、激光表面改性、等离子表面处理、电子束表面改性等),稀土的应用基础研究又取得了一批令人瞩目的成果,并开始迈入商业化应用领域。这对先进材料的制备或高新技术和现代武器装备的研发、延寿、维修以及近年兴起的再制造工程的推广有积极意义。迄今,这方面的研究和推广应用工作还在不断进行中。



中国是稀土资源大国,这种资源是地球赐给我们的一笔宝贵财富,据说可以比拟中东的石油。如何变资源优势为技术优势、产业优势和经济优势,是我国材料科技工作者的一项迫切而光荣的任务。此外,稀土催渗(催镀)作用明显(可缩短工艺周期15%~30%),已为技术界所公认;材料热处理和表面工程加工工序耗能很大,节能大有潜力可挖。稀土表面改性技术的推广及应用符合绿色制造和建设节约型社会的理念。材料的研发也要结合国情,稀土材料是结合中国国情,有中国特色的典范,而稀土材料表面改性正是先进稀土材料家族中艳丽的奇葩。

写作本书是为了及时总结稀土材料表面改性的研究成果,大力推介其成功的应用范例,使读者对稀土材料表面改性的基本原理及其在表面工程技术中应用的新发展有所了解。本书搜集和引用了国内外科技工作者在这方面的大量研究成果和资料,其中也包括编著者的工作成果,它从一个侧面反映了中国在材料和表面工程领域的一些研究和开发进展情况。兹向被引用资料的相关学者表示衷心的感谢。因为受篇幅所限和时间仓促,还有许多优秀成果和有价值的实例未能收集,日后如有机会出增订版将乐于做进一步的增补。另外,由于编著者学识有限,书中难免存在一些不当之处,对此请读者给予批评指正。

借此机会,对本书撰写和出版过程中给予我们鼎力相助和鼓励的中国科学院长春应用化学研究所苏锵院士、北京航空材料研究院颜鸣皋院士、华南师范大学刘颂豪院士、全国热处理学会荣誉理事长樊东黎教授和北京航空材料研究院副总工程师王广生教授致以衷心的感谢。

黄拿灿

胡社军

2006年10月于广州

# 目 录

第一章 导论 .....	1
1.1 稀土材料表面改性的概念和内涵 .....	1
1.1.1 稀土表面改性 with 表面工程 .....	1
1.1.2 稀土材料表面改性的基本概念 .....	2
1.1.3 分类 .....	3
1.1.4 稀土元素在材料表面改性中的作用 .....	3
1.1.5 稀土元素在材料表面改性应用中应注意的问题 .....	4
1.2 关于稀土元素 .....	5
1.2.1 稀土元素的电子层结构 .....	6
1.2.2 稀土元素的性质 .....	7
1.2.3 稀土合金相图 .....	11
1.3 稀土在冶金过程中及在钢中的作用 .....	13
1.3.1 稀土在钢中的存在形式及其分布 .....	13
1.3.2 稀土在冶金过程中的物理化学行为 .....	16
1.3.3 钢中稀土的物理冶金问题 .....	18
参考文献 .....	24
第二章 稀土化学热处理 .....	26
2.1 稀土渗碳及其应用 .....	27
2.1.1 渗碳的工艺特点 .....	27
2.1.2 稀土气体渗碳的工艺设计 .....	28
2.1.3 稀土对渗碳的催渗效果 .....	32
2.1.4 稀土对渗层碳浓度和渗层组织性能的影响 .....	36
2.1.5 稀土低温高浓度气体渗碳工艺原理 .....	39

2.1.6	稀土渗碳的工业应用实例分析 .....	42
2.2	稀土碳氮共渗及其应用 .....	47
2.2.1	碳氮共渗的技术特点 .....	47
2.2.2	含稀土碳氮共渗剂的配制 .....	49
2.2.3	稀土碳氮共渗的几项试验结果 .....	50
2.2.4	稀土碳氮共渗技术的应用 .....	57
2.3	稀土渗氮与氮碳共渗 .....	60
2.3.1	渗氮与氮碳共渗的技术特点及渗剂的选择 .....	60
2.3.2	稀土渗氮 .....	62
2.3.3	稀土氮碳共渗 .....	68
2.3.4	稀土渗氮与氮碳共渗的应用实例 .....	72
2.4	低温稀土多元共渗 .....	75
2.4.1	稀土硫氮碳共渗 .....	75
2.4.2	稀土氮碳硼多元共渗 .....	78
2.4.3	低温稀土多元共渗的应用 .....	83
2.5	稀土在化学热处理中的作用机理 .....	84
2.5.1	稀土元素渗入钢表层的机理 .....	84
2.5.2	稀土元素对渗层组织和性能的影响机理 .....	87
	参考文献 .....	88
<b>第三章</b>	<b>稀土离子注入材料表面改性</b> .....	<b>91</b>
3.1	离子注入的基本原理和技术特点 .....	91
3.1.1	离子注入的基本原理 .....	91
3.1.2	离子注入的技术特点 .....	93
3.1.3	用于表面改性的离子注入机 .....	94
3.1.4	离子注入的工艺参数 .....	96
3.1.5	离子注入改性机理 .....	96
3.2	稀土离子注入材料表面强化 .....	96
3.2.1	提高材料表面硬度和耐磨性 .....	96
3.2.2	离子注入的疲劳特性 .....	100
3.2.3	光整作用对材料表面形貌(粗糙度)的改善 .....	101

3.2.4	离子注入强化机理 .....	102
3.3	稀土离子注入金属表面的抗高温氧化特性 .....	106
3.3.1	稀土离子注入改善材料的抗高温氧化性 实例 .....	107
3.3.2	稀土注入抗氧化机理 .....	114
3.4	稀土离子注入在抗腐蚀失效方面的应用 .....	117
3.5	展望 .....	119
	参考文献 .....	121
<b>第四章</b>	<b>稀土在等离子表面处理技术中的应用 .....</b>	<b>124</b>
4.1	等离子表面处理技术基础 .....	124
4.1.1	等离子处理技术的优点 .....	124
4.1.2	等离子处理基本原理 .....	124
4.1.3	离子轰击工件表面引致的物理、化学效应 .....	126
4.1.4	等离子渗氮的组织与性能 .....	126
4.2	稀土等离子渗氮技术 .....	127
4.2.1	稀土的加入方法 .....	127
4.2.2	稀土在等离子渗氮中的催渗作用 .....	128
4.2.3	稀土对等离子渗氮层性能的影响 .....	130
4.2.4	稀土等离子渗氮层的组织结构 .....	133
4.3	稀土等离子氮碳共渗与稀土等离子多元共渗 .....	135
4.3.1	稀土等离子氮碳共渗 .....	136
4.3.2	稀土等离子多元共渗 .....	138
4.4	稀土在等离子表面处理中的催渗机理 .....	140
4.5	应用实例 .....	144
	参考文献 .....	146
<b>第五章</b>	<b>稀土改性的离子镀技术 .....</b>	<b>148</b>
5.1	离子镀原理与工艺设计 .....	148
5.1.1	概述 .....	148
5.1.2	电弧离子镀的基本原理 .....	149
5.1.3	电弧离子镀膜机 .....	151

5.1.4	电弧离子镀的工艺设计	152
5.2	硬质涂层力学性能的特征与检测	154
5.2.1	涂层结合力	154
5.2.2	用裂纹密度参数评价涂层的断裂韧性	157
5.3	稀土元素对离子镀涂层的改性作用	158
5.3.1	稀土离子镀涂层的力学性质	158
5.3.2	稀土离子镀涂层的高温抗氧化性	162
5.3.3	稀土元素对电弧离子镀涂层的颗粒和致密度的改善	168
5.4	用吸入式稀土添加法合成稀土离子镀涂层	174
5.4.1	稀土引入方法的创新	174
5.4.2	稀土对涂层的改性效果	175
5.5	稀土离子渗氮—离子镀复合涂层的连续式合成	177
5.5.1	技术特点及工艺方法	177
5.5.2	稀土复合涂层的组织与性能	178
5.6	稀土离子镀涂层的结构	183
5.6.1	关于 TiN 涂层结构	183
5.6.2	Ti—Cr—N 系的涂层结构	185
5.6.3	Ti—Al—N 系的涂层结构	186
5.7	稀土元素对离子镀涂层的改性机理	188
5.7.1	稀土改善涂层膜/基结合力的机理	188
5.7.2	稀土改善涂层高温抗氧化性的作用机理	189
5.7.3	稀土改善涂层颗粒状况的原因	190
5.8	稀土改性涂层技术的发展与应用前景	190
5.8.1	稀土离子束辅助沉积	191
5.8.2	稀土渗氮/PVD 复合涂层	196
5.8.3	稀土改性离子镀涂层的应用	197
	参考文献	201
第六章	稀土元素对热喷涂涂层的改性	204

6.1	热喷涂技术概论 .....	204
6.1.1	技术特点 .....	204
6.1.2	热喷涂分类 .....	205
6.1.3	热喷涂材料 .....	207
6.1.4	热喷涂涂层的设计 .....	207
6.1.5	稀土在热喷涂中的应用研究情况 .....	208
6.2	稀土对热喷涂耐磨涂层的改性 .....	209
6.2.1	稀土对铁基合金热喷涂层耐磨性的改善作用 .....	209
6.2.2	稀土对提高镍基合金热喷涂层耐磨性的效果 .....	213
6.2.3	稀土对热喷涂耐磨涂层的改性机理 .....	216
6.3	稀土对热喷涂层抗氧化性能的影响 .....	218
6.4	稀土对热喷涂层耐蚀性能的影响 .....	221
6.4.1	稀土对铝及其合金涂层腐蚀性能的改善作用 .....	221
6.4.2	稀土对镍基合金涂层耐腐蚀性能的影响 .....	223
6.4.3	稀土对铁基合金涂层耐腐蚀性能的影响 .....	225
6.4.4	稀土对氧化铝陶瓷涂层耐腐蚀性能的影响 .....	227
6.5	稀土改性的热障涂层及其应用 .....	229
6.5.1	稀土 Y 对氧化锆晶型的稳定作用 .....	230
6.5.2	稀土 Y 提高涂层的抗热震性 .....	231
6.5.3	稀土 Y 改善热障涂层的高温抗氧化性 .....	232
6.5.4	稀土热障涂层的热腐蚀失效问题 .....	233
6.5.5	稀土热障涂层技术的应用 .....	234
	参考文献 .....	234
<b>第七章</b>	<b>激光束稀土表面改性 .....</b>	<b>236</b>
7.1	概述 .....	236
7.1.1	激光束表面改性的技术特点 .....	236
7.1.2	激光器 .....	237

7.1.3	激光表面合金化 .....	238
7.1.4	激光表面熔覆 .....	238
7.2	激光稀土合金化 .....	239
7.2.1	稀土元素对激光合金化层耐磨性的影响 .....	239
7.2.2	稀土元素对激光合金化层抗腐蚀性能的影响 .....	242
7.3	稀土对激光熔覆层的改性 .....	244
7.3.1	稀土对铁基合金激光熔覆层的改性 .....	244
7.3.2	稀土对钴基合金激光熔覆层的改性 .....	248
7.3.3	稀土对镍基合金激光熔覆层的改性 .....	251
7.3.4	稀土对激光熔覆生物陶瓷涂层的影响 .....	254
7.3.5	激光制备陶瓷热障涂层 .....	256
7.3.6	稀土在激光表面改性中的作用 .....	258
	参考文献 .....	259
<b>第八章</b>	<b>稀土在热渗镀技术中的应用 .....</b>	<b>262</b>
8.1	概述 .....	262
8.2	稀土渗硼 .....	263
8.2.1	渗硼方法及其技术特点 .....	263
8.2.2	关于稀土渗硼剂的设计 .....	265
8.2.3	稀土对渗硼的催渗作用 .....	267
8.2.4	稀土对渗硼层性能的影响 .....	269
8.2.5	稀土渗硼(硼稀土共渗)的应用 .....	274
8.3	稀土在含硼多元渗中的作用 .....	276
8.3.1	稀土对多元渗的催渗作用 .....	276
8.3.2	稀土对多元渗层组织结构的影响 .....	276
8.3.3	稀土多元共渗层的性能 .....	278
8.3.4	含稀土和硼的多元共渗应用前景 .....	280
8.4	稀土在渗铬中的应用 .....	281
8.4.1	含稀土渗铬剂的配制 .....	282
8.4.2	稀土的催渗作用 .....	283

8.4.3	稀土渗铬层的组织结构	284
8.4.4	稀土渗铬层的性能	286
8.5	热浸镀稀土铝合金技术	290
8.5.1	热浸镀稀土铝合金的工艺要点	290
8.5.2	稀土对热浸镀铝合金层组织的影响	291
8.5.3	稀土对热浸镀铝合金层生长动力学的影响	293
8.5.4	热浸镀稀土铝合金的耐蚀性	296
8.5.5	热浸镀稀土铝合金的抗氧化性	299
8.5.6	热浸镀稀土铝合金技术的应用前景	301
8.6	稀土在热浸镀锌中的应用	303
8.6.1	热浸镀锌的工艺方法	303
8.6.2	稀土热浸镀锌的发展概况	305
8.6.3	稀土对热浸镀锌合金成形性的影响	305
8.6.4	稀土对热浸镀锌层结合力和加工成型性的影响	307
8.6.5	稀土对热浸镀锌层耐蚀性的影响	308
8.6.6	稀土热浸镀锌的工业应用	310
	参考文献	312
<b>第九章 稀土在电镀和化学镀中的应用</b>		<b>316</b>
9.1	概述	316
9.1.1	电镀的基本原理及特点	316
9.1.2	化学镀的基本原理及特点	318
9.1.3	稀土离子在待镀工件上还原沉积的可能性	319
9.2	稀土在镀铬中的应用	321
9.2.1	镀铬的技术特点及发展概况	321
9.2.2	稀土添加剂在镀铬中的作用	322
9.2.3	稀土添加剂的使用效果	327
9.2.4	稀土镀铬液的配制与维护	330
9.2.5	稀土镀铬技术需改进的问题	330
9.2.6	稀土在其它电镀技术中的应用	331



9.3 稀土在电刷镀中的应用 .....	332
9.3.1 电刷镀的原理和技术特点 .....	332
9.3.2 稀土添加剂对提高电刷镀层沉积速率的 作用 .....	334
9.3.3 稀土添加剂对提高电刷镀层物理力学性能的 作用 .....	338
9.3.4 稀土改善电刷镀层的耐蚀性能 .....	341
9.3.5 电刷镀稀土改性技术的应用前景及亟待解决的 问题 .....	344
9.4 稀土在化学镀镍中的应用 .....	345
9.4.1 化学镀镍技术的发展 .....	345
9.4.2 稀土添加剂对化学镀镍液稳定性和沉积速度的 影响 .....	346
9.4.3 稀土对化学镀镍层性能的影响 .....	348
9.4.4 稀土改性的化学镀镍硼合金 .....	352
9.4.5 稀土对化学镀镍合金层成分和结构的影响 .....	356
9.4.6 稀土在其它化学镀技术中的应用 .....	357
参考文献 .....	359
<b>第十章 金属表面稀土转化膜 .....</b>	<b>362</b>
10.1 概述 .....	362
10.2 铝合金稀土转化膜 .....	363
10.2.1 铝合金稀土转化膜的发展历程 .....	363
10.2.2 铝合金稀土转化膜成膜工艺及性能 .....	364
10.2.3 铝合金稀土转化膜的组成和结构 .....	370
10.3 镁合金稀土转化膜 .....	371
10.3.1 镁合金稀土转化膜的研发情况 .....	372
10.3.2 镁合金稀土转化膜的制备及性能 .....	373
10.4 锌及锌镀层的表面稀土转化膜 .....	377
10.4.1 锌及锌镀层稀土转化膜的研发情况 .....	377
10.4.2 锌及锌镀层稀土转化膜的成膜处理及使用	