

我国离子化学热处理技术的现状与展望

武汉材料保护研究所 (湖北 430030) 潘 邻

一、概述

离子化学热处理是置于低压容器内的工件,在辉光放电的作用下,带电离子轰击工件表面,使其温度升高,实现所需原子渗入进入工件表层的一种化学热处理方法。与常规化学热处理相比,离子化学热处理具有许多突出的特点:渗层质量好、工艺可控性强、工件变形小、处理温度范围宽、易于实现局部防渗;渗速快、生产周期短,可节约时间 15%~50%;热效率高、工作气体耗量少,一般可节能 30% 以上、省气 70%~90%;无烟雾、废气污染,处理后工件和夹具洁净,工作环境好;柔性好,便于生产线组合,实现自动化。正因为如此,离子化学热处理一直是近几十年来热处理技术发展的一个热点,并在不太长的时间内迅速得到了推广应用。

20 世纪 30 年代,德国学者 B.Berghous 首先发现了在辉光放电电场(即等离子区)进行表面硬化的优越性,并采用此工艺进行了渗氮处理,取得了第一个离子渗氮发明专利;40 年代,该技术在军事领域获得应用;50 年代后,经原西德学者的进一步研究,Klöckner-Ionon 公司(原西德)于 1967 年实现工业应用。60 年代末期,我国开始了离子渗氮技术的研究,内容涉及工艺、设备、性能及基础理论等广泛的领域,并实现了试制设备到生产应用设备的过渡,到 1980 年,我国已拥有离子渗氮炉 400 余台,居世界第一。目前,我国离子渗氮炉的保有量已超过 1700 台,并仍以每年 60~80 台的速度递增。总的来讲,在离子化学热处理领域,我国已跻身于国际先进水平行列。

涉及到离子化学热处理研究开发的内容较多,既有基础理论、组织和性能,也有设备开发;在工艺上的内容更多,几乎化学热处理中所需渗入的元素,都可在离子轰击条件下实现。世界上不同的国家根据所处的工业

状况和投资背景,在离子化学热处理的各个方面做了大量的工作。据资料统计,前苏联、中国、美国、英国、德国、日本和法国的研究工作处于领先地位。特别是美国 and 英国在离子渗碳、钛合金离子渗氮研究方面一路领先;前苏联在离子渗硼方面尤为突出;而我国在离子多元共渗、离子渗金属方面处于领先地位。但从总体来看,技术上最为成熟的还是离子渗氮。

二、离子化学热处理技术的现状

1. 离子化学热处理的机理与组织性能研究

离子化学热处理是在低温等离子体中进行的,存在各种高能离子、高能电子以及高能中性原子等粒子,因而决定了离子化学热处理反应的复杂性。关于离子化学热处理的机理,目前公认观点大致有以下几种:

(1) 溅射与沉积理论 这是 1965 年 J.Kölbel 在研究和完善 B.Berghous 的离子轰击模型的基础上提出来的,他认为:离子渗氮时,渗氮层是通过阴极溅射反应而形成的。

(2) 分子离子理论 1973 年, M.Hudis 根据 4340 钢在溅射很弱的情况下,仍然可以得到显著的硬化效果这一事实得出:在离子渗氮时,虽然溅射很明显,但这不是主要的控制因素,对渗氮起决定作用的是氮氢分子离子化的结果,并认为氮离子也能渗氮。

(3) 中性氮原子模型 1974 年, G.Tibbetts 在 N_2-H_2 混合气离子渗氮时,于试样外加一网状栅极,以滤掉轰向试样的正离子,只让不带电荷的中性粒子到达试样。试验表明,有、无栅极的状况下,渗氮效果相同。因此, G.Tibbetts 认为,对离子渗氮起作用的实质上是中性氮原子, NH_2^+ 离子的作用是次要的。

(4) 活性氮原子碰撞离析理论 这是我国学者在 20 世纪 80 年代提出的,他们认为,活性氮原子在离子渗氮过程中起决定作用。

从上述几种离子化学热处理机理不难看出,各种结论都是在相对独立的条件下得到的,过于强调某一种粒子的作用,弱化了其他粒子的贡献。离子渗氮显然不同于气体渗氮,等离子场组成复杂,各种粒子交互作用,共同完成了离子渗氮过程。在一般状况下(而不是某种特定的试验条件),哪一种粒子的贡献更大,仍然是值得深入研究的。

对离子化学热处理后所获得的各种渗层组织与性能的研究,我国的科技工作者一直没有停止这方面的工作。由于处理过程在低压无氧化的气氛中进行,较之于常规化学热处理,其渗层质量更好,综合力学性能更高,特别是离子渗氮层组织结构可控的特点,在实际生产中得到广泛应用。如通过调整炉气成分可获得耐蚀性较好的单一 ϵ 相结构或韧性较高的单一 γ' 相结构的化合物层;为减小高速钢渗氮处理后脆性增加的问题,可改变工艺参数,以获得无化合物层的渗层结构等。近几年,许多单位又在复合处理方面下了较大功夫,尤其是对离子渗硫(及其复合处理)层的组织和性能进行了大量研究,使得该项技术得以长期发展。

2. 离子化学热处理工艺

(1)离子渗氮及氮碳共渗 离子渗氮是离子化学热处理中研究最多、技术最成熟、应用最广泛的工艺。通过调节电压、电流、炉气压力和成分、保温温度和保温时间等工艺参数,可对多种材料实现渗氮处理,并得到纯扩散层、单相(ϵ 或 γ')或多相化合物层等特殊渗层。离子氮碳共渗技术是在盐浴和气体氮碳共渗基础上发展起来的,由于C元素的加入,有助于 ϵ 相的形成,促进N的渗入,有效地提高了渗氮速度。以 ϵ 相为主的化合物层,具有耐蚀、耐磨、抗咬合和抗疲劳性能较高的特点,特别适于碳素钢、铸铁等材料的处理。

此外,对不锈钢、钛合金、铝合金和粉末冶金等材料进行表面强化处理,离子渗氮工艺具有较大优势,并已得到不同程度的应用。

近年来,离子渗氮技术在以下三个方面取得了较大的进展。

第一,催渗技术:我国是稀土资源大国,以添加稀土元素为主的稀土催渗离子渗氮工艺得到了较为深入的研究,处于国际领先水平,并获得工业应用。尽管稀土元素的催渗机制目前仍无定论,但催渗效果是十分明显的,一般渗速可提高15%~30%,且在渗层中能检测到

稀土元素的存在;另一类方法是在不添加催渗元素的基础上,通过调节工艺参数来实现,如通过周期性的渗氮和时效处理,在渗层中形成多种有利于氮原子扩散的通道,强化内扩散过程,或是借助热循环控制界面与内扩散时化学位的变化而加速渗氮。这些方法不仅能缩短渗氮周期,而且还能获得较厚的离子渗氮层。

第二,深层离子渗氮:通过采用多种催渗技术以及“强渗—扩渗—补渗”等工艺方法,实现深层离子渗氮,渗层深度可达0.8~1.2mm。由于渗氮层的抗疲劳等性能优于渗碳层,且变形很小,因此,可部分取代中浅层的渗碳处理。该项技术已在齿轮等产品上得到应用。

第三,离子多元共渗技术:为满足各种零件不同工况的要求,采用离子多元共渗技术可获得多种特殊性能,在这方面,我国的研究及应用状况一直处于较高水平。如改善耐蚀性能的离子氧氮(碳)共渗;提高表面硬度的加钛离子渗氮及含硼离子多元共渗等。特别值得一提的是离子硫氮共渗和离子硫氮碳共渗。FeS为鳞片结构,质软疏松,摩擦力较小,易于储油和变形,可滑移并填充金属表面凹处,具有较高的减摩和抗咬合能力;次表层为高硬度的 γ' 、 ϵ 相化合物层,耐磨损和抗擦伤性能好,二者的有效配合可提高多种磨损条件下的抗磨伤性能,尤其是在高温或润滑不足的服役条件下,效果更为显著。据介绍,复合处理的抗擦伤性能,约是未处理或单一处理的3倍左右。由于近年来不少单位对普通离子渗氮炉进行改造、摒弃腐蚀性较强的渗硫介质,使含硫介质的离子多元共渗技术得到很大发展。

(2)离子渗碳及碳氮共渗 相对离子渗氮,离子渗碳(碳氮共渗)技术的应用规模要小得多,其发展速度也远没有早年专家们预测的那样乐观。20世纪80年代末,德国、法国、美国等国离子渗碳技术用于汽车工业,取得了良好的效果。我国在“六五”及“七五”期间,投入了不少资金用于离子渗碳设备的开发,许多单位进行了大量的工艺研究,但遗憾的是,离子渗碳技术在我国至今未能实现工业化应用,近年来,相关的研究报告也逐渐减少,究其原因,主要还是离子渗碳技术的特点造成的。离子渗碳具有渗速快、渗层均匀、表面光洁以及无内氧化等特点,这是有目共睹的,但相对于技术非常成熟的气体渗碳以及真空渗碳,离子渗碳的设备复杂、造价高和生产量小的弱点很明显;高温渗碳加热及随后的淬火,必然带来工件变形,最终还得靠磨削加工来保证

零件的精度,这又使得离子渗碳优异的表面层无法保留下来;单室渗碳炉工艺操作繁琐(需重新加热淬火),双室炉带油的料架易污染加热室,这些存在的问题,都使得离子渗碳技术的应用受到限制。特别是近几年通过开发低压真空渗碳和乙炔真空渗碳技术,较好地解决了真空渗碳过程中的炭黑沉积问题,又对离子渗碳技术的推广带来新的冲击。

从目前的状况看,离子渗碳的应用应向以下几个方面发展:①用于深层渗碳件($\delta > 2.5\text{mm}$)的处理,利用离子渗碳周期较短、晶粒不易长大的特点,进行 1000°C 以上渗碳,并可利用双室炉的特点,进行循环冷却一加热,以细化长大的晶粒,实现深层渗碳周期的大幅降低。②利用离子态碳活性高的特点,进行中温离子渗碳(碳氮共渗),减小工件变形处理,实现无(少)后续机加工,以保证优良的渗层性能。③开发新炉型,进行离子渗碳后气淬,减小工件变形和料架等污染。

总之,在现有工艺和设备基础上进一步的开发,使离子渗氮技术优势得以发挥,其应用前景仍然是广阔的。

(3)离子渗金属及非金属 双层辉光离子渗金属技术是我国学者于1981年发明的,现已取得了近10个国家的专利,它是目前离子渗金属的主要方法。其原理是将欲渗金属做成源极,在阳极和阴极以及阳极与源极之间各设可调压直流电源,在低压(一般为氩气)条件下调整上述电源,呈现双层辉光。欲渗元素在离子轰击作用下被溅射出来,高速飞向阴极(工件),致使工件升温、金属粒子在工件表面吸附并向内扩散,实现离子渗金属。采用该技术,已成功地渗入W、Mo、Cr、Ni、V、Zr、Ta、Al、Ti和Pt等元素,或是多种元素的共渗,渗层中合金元素的含量可达90%以上。离子渗金属后,可有效地提高材料的耐磨性和耐蚀性,降低零部件的原材料消耗。该技术已成功用于机用和手工锯条、汽油机排气阀、碳钢板、化工机械零部件等。但双层辉光离子渗金属技术较复杂,应用面还不广。

另一种离子渗金属的方法是膏剂法,即将欲渗元素置于膏剂中,涂覆于工件表面,在辉光离子的作用下,实现工件的升温 and 金属元素向基体的扩散。但受技术限制,该法难以实现工业化生产。除此之外,还有人进行了多弧离子渗金属、加弧离子渗金属、气相辉光离子渗金属的尝试。

离子渗硼技术研究较早,过去大多数用 B_2H_6 和 BCl_3 作为渗硼介质,但因渗剂的强腐蚀性或易爆等原因,无法推广。近年来,采用较多的方法是膏剂法,它渗速快、安全、便于操作。采用此法,还可实现Si等其他元素的渗入。

3. 离子化学热处理设备

(1)真空炉体 现有的离子化学热处理设备的真空炉体主要有两大类:一是水冷双层炉壁,可分为钟罩式、立式和井式等多种规格,内置1~2层隔热屏(低碳钢、不锈钢或铝合金制造),功率 $10\sim 500\text{kW}$,有效加热区直径 $300\sim 1700\text{mm}$ 、高 $400\sim 4000\text{mm}$ 。这种炉型结构简单、造价低、组合方便,但能耗较大、温度均匀性较差,无法控制工件处理后的冷却速度,该炉型主要用于离子渗氮处理,少数炉体经改造后(添加隔热屏和电阻加热)用于离子渗碳;另一类炉型是带油淬装置的双室离子渗碳炉,它的炉温均匀性好、操作方便、工艺调节范围宽,但结构复杂、造价高、装炉量有限($\leq 300\text{kg}$),很少用于离子渗氮加工。

近年来,随着真空热处理设备制造技术的发展和产品需求的提高,设备制造厂家又相继开发了带对流系统的热壁真空炉体和带高压气淬装置的离子渗碳炉。前者是在冷壁炉的基础上增加炭毡或硅酸铝纤维保温层、热辐射加热装置及循环风扇,提高了加热区的温度均匀性和工件混装能力,降低能耗,工艺调节范围大大提高,工件的升温及冷却速度均能较好控制,特别适于离子氮碳共渗等处理后需快冷的工件;后者多为单室结构,离子渗碳结束后通过高压液体淬火(国内生产的设备最高气冷压强已达6bar),消除了油淬对炉膛带来的污染,工件光洁、形变量小,设备结构和操作过程得以简化。

(2)离子化学热处理电源 现在,实际应用较多的仍然是直流电源,电压 $0\sim 1000\text{V}$ 连续可调,灭弧系统主要采用限流电阻加上LC振荡灭弧,少数采用电子开关,但由于直流电源的固有特性,明显存在一些不足:如灭弧较慢,易烧蚀工件;由于空心阴极效应,引起狭缝和小孔过热,无功损耗较大;工艺参数不易调节;对电网干扰较大。鉴于上述原因,国外从20世纪80年代开始脉冲电源的研究,我国科研工作者也从80年代末开始了这方面的研究工作。可以说,脉冲电源的开发和应用,是近十几年来离子化学热处理技术发展的最大亮点。

我国80年代初开发的等离子表面处理用脉冲电源

采用可关断晶闸管 (GTO), 频率达 1kHz, 灭弧时间小于 60 μ s; 90 年代中期以后开发的脉冲电源基本上都采用绝缘栅晶体管 (IGBT), 性能有了进一步提高。目前, 脉冲电源的最大峰值电流已达 300A, 输出电压 0 ~ 1500V, 脉冲频率 10 ~ 20kHz, 导通比 0.15 ~ 0.8 连续可调, 灭弧时间 < 10 μ s。脉冲电源的应用为离子化学热处理技术注入了新的活力。

除上述之外, 还有不少人在直流源离子化学热处理和脉冲源离子化学热处理的基础上进行了大胆探索, 丰富了离子化学热处理的技术手段。例如: 利用介质阻挡放电原理, 进行常压非平衡等离子渗氮; 在低压等离子弧源中进行离子渗氮, 可使温度降低 100℃ 以上; 在高频高压条件下进行的低温等离子渗氮; 以及工件置于阳极的负离子渗硫、微波等离子源离子渗氮、等离子场中无辉光渗碳等, 这些工作都是非常有益的, 其中一些技术方法在进一步完善之后, 一定会获得实际工业应用。

三、离子化学热处理技术展望

以离子渗氮工艺实现工业化应用为标志, 离子化学热处理技术已走过近 40 多年的历程, 得到了广泛的应用, 成为热处理工艺中不可或缺的一个组成部分。但毕竟该项技术应用的历史还不长, 不少内容还需要完善, 还有许多东西也将随着相关技术的进步而发展, 也只有这样, 才能推动离子化学热处理技术的不断前进。现就该技术的发展动向做一些预测:

(1) 离子化学热处理基础问题研究 30 多年来, 虽然离子化学热处理工艺得到了广泛的应用, 但相对于气体渗碳和渗氮, 它还是一门新兴的技术, 有许多问题仍未完全清楚。近些年, 离子化学热处理的基础研究工作有减弱的趋势, 这将会影响它的进一步发展, 因此必须加强这方面的工作, 包括进行离子化学热处理机理、离子态氮势和碳势、被渗元素的传输和扩散模型等问题的研究。

(2) 脉冲电源扩大应用 采用脉冲电源进行离子化学热处理具有灭弧容易、空心阴极效应小、无功损耗低、便于工艺参数独立控制等特点, 特别是对一些形状特殊的零件, 或是需经特别工艺处理, 脉冲电源的优势更为明显。因此, 估计 3 ~ 5 年后, 新生产的离子化学热处理炉所配电源中, 脉冲电源将会占到 90% 以上。

(3) 计算机技术在离子化学热处理中广泛应用 目前, 个别离子化学热处理炉配置了计算机, 但基本上只

起到顺序控制的作用。计算机在离子化学热处理领域的应用, 不仅应做到电压、电流、能量密度、处理温度、气体流量、炉气成分和压力等工艺参数的全面控制, 而且还应做到根据材质、零件形状和服役条件等因素, 进行计算机工艺参数及装炉方式设计、形变量及性能预测。当然, 这必须做大量的工作, 尤其是一些特殊的传感元件的配套, 还需要相关产业的支持; 数据库的建立, 也需要热处理同仁们的共同努力。

(4) 热壁型炉体和双重加热的应用 采用热壁型炉体、增加辐射加热系统有利于提高加热温度、改善炉温均匀性, 减少溅射和升温时间, 特别是将提供等离子体为主的离子电源与提供热源的加热系统分开控制, 有利于减少弧光放电的出现, 更广泛地调节和控制工艺参数。

(5) 带对流装置的炉体应用 离子化学热处理炉中加入气体对流系统, 可大大缩短工件冷却时间, 提高生产效率, 适用于一些特殊工艺的需要。另外, 对炉体结构进行专门设计, 达到高压气淬的能力, 这对推动离子渗碳技术的推广将会起到极大的作用。

(6) 加速离子化学热处理工艺过程的研究 这方面的工作包括原料气的预处理、添加元素的催渗技术、利用势能变化而带来的催渗作用, 以及开发新的等离子源。

(7) 有色金属离子化学热处理 利用离子化学热处理高效、表面自清洁的特点, 对一些难以实现表面改性的有色金属进行处理, 这些材料包括钛、铝、钼、钽、钒及其合金等。

(8) 复合处理的扩大应用 离子化学热处理渗层质量高、综合力学性能好, 但毕竟强化层厚度有限、梯度陡、性能单一, 很难满足日益提高的各种零部件的服役条件要求, 只有采用复合处理技术才能解决这一矛盾。因此, 复合处理技术得到了高度重视, 如离子渗氮 + 气相沉积 (PVD、PCVD), 离子渗氮 + 表面淬火 (感应淬火、激光表面淬火等), 低温电镀 + 离子轰击强化, 以及各种多元共渗和复合渗等。

四、结语

离子化学热处理在渗层质量、效率、节能和环保等方面的优势, 已被大家所接受, 目前正处在一个成熟、平稳的发展时期。随着设备功能、控制手段、工艺技术的进一步完善和丰富, 离子化学热处理技术还将会得到更大的发展。热

(20051010)