

文章编号: 1005-0299(1999)03-0026-04

9Cr18 轴承钢氮等离子体浸没离子注入 表面改性工艺及机理的研究

曾照明¹, 汤宝寅¹, 王小峰¹, 王松雁¹, 朱剑豪²

(1. 哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 香港城市大学物理与材料科学系, 中国 香港)

摘要: 采用不同的等离子体浸没离子注入工艺对 9Cr18 轴承钢进行了氮离子注入, 结果发现, 不同条件下的氮离子注入均能显著提高 9Cr18 钢表面的显微硬度和耐磨性, 同时耐腐蚀性也明显改善. 实验分析结果表明, 氮离子注入后试样表面形成了大量的氮化物相, 它们在改善材料表面特性中起到了关键的作用.

关键词: 表面改性; 等离子体浸没离子注入; 9Cr18

中图分类号: TG142.71 **文献标识码:** A

Surface modification process and mechanism of 9Cr18 bearing steel using nitrogen plasma immersion ion implantation

ZENG Zhao-ming¹, Tang Bao-yin¹, Wang Xiao-feng¹, Wang Song-yan¹, Paul K. Chu²

(1. National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Dept. of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: Different nitrogen plasma immersion ion implantation process of 9Cr18 bearing steel are conducted. It is found that nitrogen ion implantation under different conditions can significantly enhance the microhardness, and improve the wear and corrosion properties of 9Cr18 steel. Experimental analysis has shown that the nitride phases formed in surface layer during PIII treatment play an important role in improving the surface properties of 9Cr18 steel.

Key words: surface modification; plasma immersion ion implantation; 9Cr18

轴承在现代工农业生产中应用极为广泛, 轴承一旦早期失效, 将影响到整机和整个工作系统的可靠性, 特别是航天、航空、航海、核工业和其他特种工业, 迫切需要提高轴承的寿命和可靠性. 失效分析表明, 轴承失效主要发生在其工作表面和表面层, 因而应用现代表面改性技术, 强化工作表

面, 提高轴承使用寿命和可靠性将具有重要的意义^[1]. 9Cr18 钢是常用的不锈钢材料, 在航天航空工业中得到了广泛的应用^[2]. 如资源卫星上应用的 9Cr18 钢, 在恶劣的工作条件下, 还要求其必须具有长寿命和高的精度, 此时轴承的表面强化就尤为重要了. 等离子体浸没离子注入 (PIII)

是近年发展起来的一种新型的非视线离子注入表面改性技术,由于其克服了传统束线离子注入的视线限制和保持剂量问题^[3-5],因而能处理形如轴承内外圈这样的具有复杂形状的工件^[6],而且处理后的工件外形尺寸和热处理状态都不受影响,所以能方便地用作轴承处理的最后工序. PIII 技术在轴承表面改性方面具有广阔的应用前景. 本文对 9Cr18 轴承钢进行了氮等离子体浸没离子注入处理,研究了不同的等离子体源和不同剂量的氮离子注入对 9Cr18 钢表面显微硬度、磨损和腐蚀特性的影响,为 9Cr18 轴承的 PIII 表面强化处理奠定了基础.

1 试验材料及方法

试验用 9Cr18 轴承外圈切成 20 mm × 20 mm 的方形样品,其化学成分见表 1 所示,热处理状态

为淬火加高温回火,表面硬度大于 HRC58. 试样经研磨抛光至 $Ra \leq 0.04 \mu\text{m}$,然后在丙酮中进行超声清洗.

表 1 9Cr18 钢的化学成分 w/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0.96	0.8	0.72	0.035	0.03	17.8	79.655

试验是在自制的多功能等离子体浸没离子注入装置上进行的. 采用了两种不同的等离子体源进行氮离子注入,一种是灯丝热电子发射低压气体放电产生的等离子体,另一种是 13.56 MHz 的射频辉光放电产生的等离子体. 两种等离子体源下相应的注入参数如表 2 所示. 试样在注入过程中用油冷却,以保证注入过程在低温下进行. 注入前采用氩等离子体溅射清洗 15 min.

表 2 各试样的实验条件

Table 2 Experimental parameters of samples

试样编号	0	1	2	3	4
等离子体产生手段	无	RF 辉光放电	RF 辉光放电	灯丝气体放电	灯丝气体放电
注入能量/kV	—	32	32	32	32
脉冲宽度/ μs	—	30	30	30	30
脉冲重复频率/Hz	—	300	300	300	300
射频功率/W	—	500	500	—	—
放电电压/V	—	—	—	80	80
放电电流/A	—	—	—	0.8	0.8
工作气压/ 10^{-1}Pa	—	0.4	0.4	0.022	0.022
注入时间/min	—	120	300	120	300
注入剂量/ $10^{17} \text{atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$	0	2	5	2	5

对注入前后的试样进行了摩擦性能、显微硬度和腐蚀特性的测试. 摩擦实验在针—盘磨损机上进行,采用 $\Phi 3 \text{ mm}$ 的红宝石针头,正压力为 1N,滑动速度为 $1 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. 显微硬度测试在 HX-1000 显微硬度计上进行,由于 9Cr18 基体硬度较高,太低的载荷测量出的显微硬度误差很大,所以选择的载荷为 25 g. 电化学腐蚀实验在 0.1M 的 NaCl 溶液中进行,扫描速度为 5 mV/min. 分别用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 来确定 PIII 处理后试样表面改性层的化学成分和元素浓度—深度分布.

2 结果和讨论

表 3 给出了各试样表面的显微硬度,从中可见,经 PIII 处理后的试样显微硬度明显提高,最大提高幅度达到 35%;而且用射频等离子体处理的试样显微硬度要高于灯丝放电等离子体处理的试样. 图 1 所示的是经 PIII 处理和未处理试样的摩擦曲线,从中可见,未处理试样表面摩擦系数相对较高(0.7~0.8),而在摩擦试验初期,由于未处理试样表面存在一定数量的水份及其它吸附物,所以也处于较低的摩擦系数,但很快就迅速上升.

相反,对于 PIII 处理的试样,初始很长一段摩擦时期均处于较低的摩擦系数(0.1~0.3),这是因为表面形成了具有较低摩擦系数的改性层. 随摩擦圈数的增加,最后改性层被磨透,从而使摩擦系数上升到基体的水平. 磨透的圈数越高,表明 PIII 处理生成的改性层耐磨性越好. 相应试样的磨透圈数列于表 3 中. 从中可见,经 PIII 处理的试样,其磨透圈数大大提高,而且随注入剂量的增加,磨透圈数增大,表明耐磨性提高. 与显微硬度的趋势相反,用灯丝放电等离子体处理的试样磨透圈数要高于用射频等离子体处理的试样,其原因是因为灯丝放电 PIII 处理过程中灯丝的加热烘烤作用使试样基体温度高于射频 PIII 处理时基体的温度,这是氮离子扩散造成的. 这一点可以从下面的 AES 分析结果中看出. 表 3 还列出了各试样在摩擦 3000 圈后所测得的磨痕宽度,其中试样 4 磨痕宽度最小,耐磨性最好,这同磨透圈数所获得的结果是一致的.

表 3 各试样的显微硬度、磨透圈数和磨痕宽度
Table 3 Microhardness, cut-through cycle number and wear track width of samples

试样编号	显微硬度	磨透圈数	磨痕宽度/mm
0	560	—	0.360
1	720	1 100	0.150
2	770	1 900	0.087
3	687	1 500	0.115
4	713	2 300	0.050

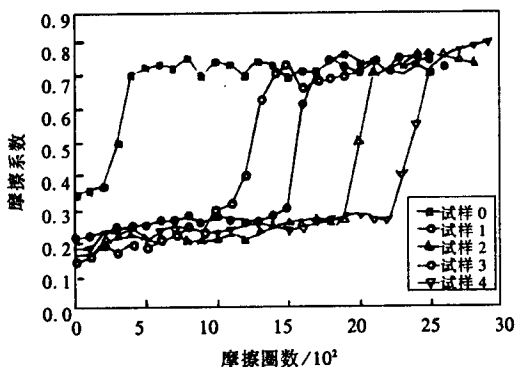


图 1 各试样的摩擦曲线
Fig.1 Friction curves of samples

图 2(a), (b) 分别是 AES 测出的试样 1 和试样 3 的表面元素浓度—深度分布曲线,从中可见,用射频等离子体处理的试样 1,其氮离子注入深度较浅,但峰值浓度较高(约 20%);而用灯丝放

电 PIII 处理的试样 3,氮注入深度较大,但峰值浓度较低,这就是热扩散作用造成的. 由于射频 PIII 处理的试样表面具有更高的氮离子浓度,因而对应着较高的表面显微硬度值. 而灯丝放电 PIII 处理的试样由于具有更大的注入深度,因而改性层的磨透被推迟,从而获得更好的耐磨性. 可见,改性层中氮原子的分布直接影响着 9Cr18 材料表面的特性.

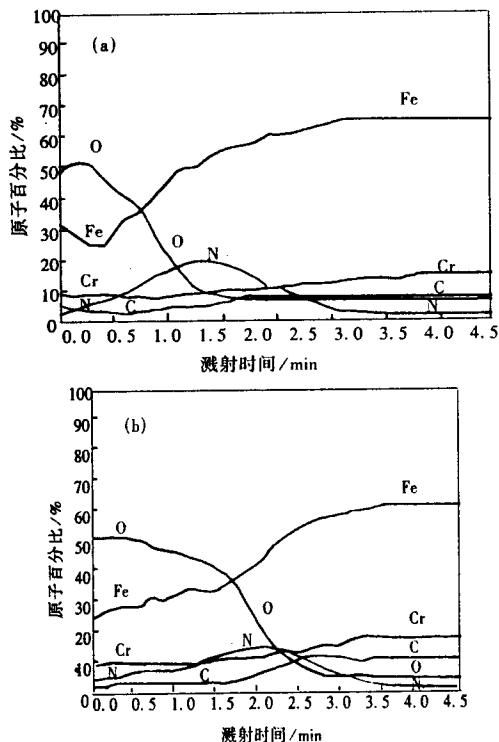


图 2 AES 测量的试样的元素浓度—深度分布
(a) 试样 1 (b) 试样 3

Fig.2 Elemental distribution of samples measured by AES
(a) Sample 1 (b) Sample 3

图 3 表示的是 XPS 测量出的试样 1 的氮的能谱分布,测试了不同深度对应的 XPS 谱图,溅射速度为每分钟 4 nm. 由此可见,试样在不同深度的 XPS 谱图均对应着三个峰位,它们分别是 BE (eV)403.5、399.5 和 396.4. 其中 396.4 eV 为 CrN 对应的峰位,399.5 eV 为 α' 相(即 $Fe_{16}N_2$)的对应峰位,而 403.5 eV 却对应着金属氧氮化合物 (Me_3NO). 从不同深度的谱图可见,试样的表面由于氮原子数量很少,且氧的含量较高,所以表面的氮主要以金属氧氮化合物的形式存在,而只形成少量的 CrN 相. 当溅射 4 min 后,主峰已变成 399.5 eV,这是由于氮原子数量增加,而氧原子含

量减小,使金属氮化合物减少,氮原子多以 α' 相的形式存在,但生成的 CrN 相也显著增加.当溅射 10 min 后,就基本只剩 CrN 相的峰位了,此时氧含量已很少,而氮含量很大,从而析出大量的 CrN 相.这种超硬的氮化物沉淀相弥散分布在改性层中,是表面显微硬度和耐磨性提高的主要原因.

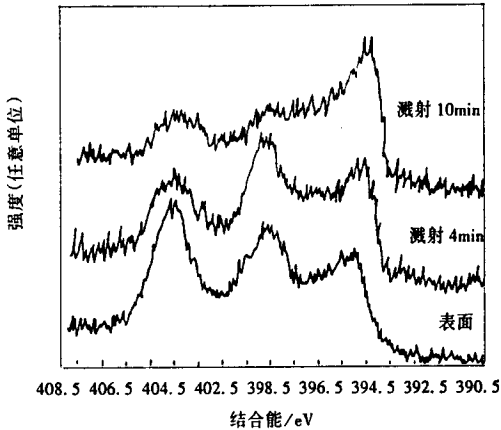


图3 试样1的氮元素 XPS 能谱

Fig.3 Nitrogen XPS spectrum of sample 1

图4是各试样在 0.1 M NaCl 溶液中测得的阳极极化曲线.为了表达得更清楚,我们采用了半对数曲线(即横坐标为腐蚀电流密度的常用对数值).根据塔费尔外推法可以容易地获得相应的腐蚀电位和腐蚀电流.各试样的腐蚀电位和腐蚀电流如图4所示.从中可以看出,注入后试样的

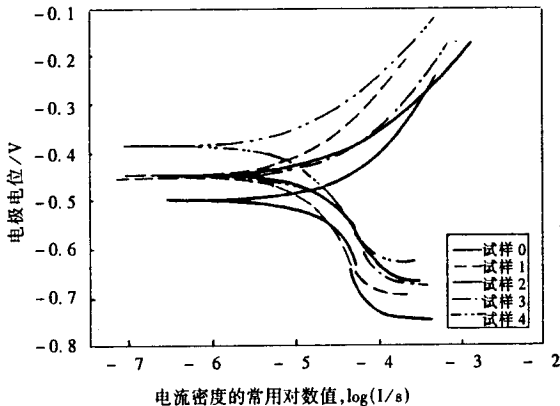


图4 各试样在 0.1M NaCl 溶液中的阳极极化曲线

Fig.4 Anode polarization curves of each sample in 0.1M NaCl solution

腐蚀电位明显提高,这表明注入后试样表面耐腐蚀的热力学稳定性提高,腐蚀倾向减小了;同时,注入后试样的腐蚀电流大大降低,这说明其腐蚀

速度减慢,耐腐蚀能力提高;但注入的剂量和等离子体产生手段对腐蚀的测试结果影响不大.可见氮注入层在改善 9Cr18 钢表面腐蚀特性中起到了重要的作用,而与注入层如何形成的工艺过程关系不大.从 XPS 分析的结果看,改性层中形成了大量的 CrN 等沉淀相,这些氮化物都具有较高的阳极电位,失去电子的能力远远小于基体,因此氮化物在表层中存在是提高材料表面腐蚀特性的主要原因.

3 结论

用氮等离子体浸没离子注入处理 9Cr18 轴承钢,可以显著提高其表面的显微硬度和耐磨性,降低表面摩擦系数,同时耐腐蚀能力也明显提高.其表面特性改善的主要原因是表面形成了超硬的氮化物强化相,而且只要有足够的氮离子注入到 9Cr18 材料表面,就能改善其表面特性,因而采用不同的等离子体浸没离子注入工艺均能获得显著的效果.可见,氮等离子体浸没离子注入在改善 9Cr18 轴承钢的耐磨性和耐蚀性方面是十分有效的,它在延长 9Cr18 轴承使用寿命方面将具有重要的应用价值.

参考文献:

- [1] 靳九成,赵传国等.磨削变质层及表面改性[M].长沙:湖南大学出版社,1993.1-20
- [2] 王宜荣,陈锦.离子注入在航空航天技术中的应用前景[J].航空制造工程,1993,(5):16-18
- [3] 汤宝寅.等离子体源离子注入(I)—原理和技术[J].物理,1994,(23):41-45
- [4] Conrad J R, Radtke J L, Dodd R A, et al. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials[J]. Appl. Phys., 1987, (62): 4591-4594
- [5] Collins G A, Hutchings R, Tendys J. Advanced surface treatments by plasma ion implantation[J]. Surface and Coating Technology. 1994,(68): 285-289
- [6] Wang S Y, Chu P K, Tang B Y. Improvement of the corrosion property of Cr4Mo4V bearing steel using plasma ion immersion ion implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods B, 1997, (127): 1000-1003

(责任编辑:吕雪梅)