



奥氏体不锈钢高频高压低温等离子体渗氮

哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室(哈尔滨 150001) 田修波 汤宝寅 王小峰
香港城市大学 Paul K. Chu

【摘要】 利用浸没式高频高压等离子体渗氮(IHHPN)技术对 SS304 奥氏体不锈钢进行了低温渗氮处理。在 300℃×2.5h 处理条件下获得了 0.3μm 厚的高氮层。表面显微硬度较未处理的样品明显提高。XRD 分析表明,改性层内形成了膨胀奥氏体。认为大的有效电流密度是快速离子渗氮的关键。

关键词: 奥氏体不锈钢 高频高压等离子体渗氮

Low Temperature Plasma Nitriding Under High Frequency and High Voltage for Austenitic Stainless Steel

Tian Xiubo, Tang Baoyin, Wang Xiaofeng

(Advanced Welding Production & Technology National Key Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Paul K. Chu(City University of Hong Kong)

【Abstract】 SS304 stainless steel could be effectively nitrided using immersed plasma nitriding technique at high frequency and high voltage conditions. The rich nitrogen layer with a concentration of over 20% was formed under the process of 300℃×2.5h. The surface microhardness was substantially increased compared with the untreated. The XRD result indicated that the extended anstenic phase evolved in the modified layer. It was thought that a higher effective current density is the key to the fast ion nitriding.

Key words: austenitic stainless steel, high frequency and high voltage plasma nitriding

1 前言

由于奥氏体不锈钢的强度、韧性、耐蚀性及经济性等综合优点,在石油、化工、食品以及医药等行业得到广泛应用。但它的低硬度,使其工作寿命大大降低,尤其是在腐蚀、磨损和外载等多种因素同时存在的条件下,相互作用的结果显著加速材料的破坏过程,缩短不锈钢零部件的使用寿命。许多表面改性技术,如离子氮渗、离子渗碳可以有效地提高它的耐磨性,但由于不锈钢表面的氧化膜及铬是强氮化物形成元素,而被普遍认为是难渗氮的材料。为了便于等离子体中受激态的粒子与材料表面发生反应,并使工件被载能离子轰击,不锈钢的离子渗氮多在 450℃ 以上温度进行。这种高温处理的一个负面结果是导致 CrN 相的析出,从而造成材料耐蚀性的下降。所以对于不锈钢的渗氮处理大多采用 400℃ 离子渗氮。此时氮具有较高活性,而铬的活性相当低,从而形成没有 CrN 相析出的深的改性层。但该温度处于临界状态,如果处理时间加长,CrN 相同样会析出。因此本文研究探索在 300℃ 下施行奥氏体不锈钢渗氮的可能性与效果。

2 试验设备及工艺

为了进行 300℃ 的离子渗氮,本文采用浸没式高频高压等离子体渗氮工艺(IHHPN),即渗氮中所需的氮离子是由外部等离子体源产生,工件相当于浸没于等离子体中。IHHPN 工作方式可以使工作气压及电压使用范围变宽,等离子体密度等参数不受渗氮电参数影响,因而工艺变得灵活。这里的渗氮电源采用高频脉冲渗氮电源^[1],其工作电压上限为 5000V,调制频率为 5~35kHz。主机利用多功能等离子体浸没离子注入装置^[2,3]的真空室和泵组系统。真空室内容积

为 910L,可以进行批量的等离子体渗氮处理。本试验采用热灯丝电子枪作为外部等离子体源,真空室内的等离子体密度随灯丝电流的变化而变化,高达 $1.0 \times 10^{-10}/\text{cm}^3$ 。试样采用 SS304 不锈钢,尺寸为 $\phi 25\text{mm} \times 4\text{mm}$,试验工艺规范见表 1 和表 2。其中采用了较长时间的氩溅射清洗,一方面有效地去除不锈钢表面的氧化膜,同时这种溅射对于去除样品表面的污物也很必要。长时间清洗的另一目的是为了在真正的离子渗氮前获得工艺研究中所需的温度,仅靠渗氮过程本身加热工件将会使研究变得复杂。在氩清洗中调节等离子体密度或电源参数使工件温升率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,达到 300℃ 后停止清洗,并抽走真空室内的残余气体,然后换 99.99% 的纯氮,进行注入与渗氮。

表 1 等离子体源工作参数

名称	参数
本底气压/Pa	1.0×10^{-4}
工作气压/Pa	2.0×10^{-2}
灯丝电流/A	50
弧压/V	80
弧流/A	2.0

表 2 离子渗氮工艺规范

名称	氩溅射清洗	高频高压离子渗氮
电压/V	20000	1000
脉宽/μs	30	15~25
频率/Hz	15000	10000
时间/min	25	150.300
温度/℃		300±5

3 结果分析

利用 HX-1000 显微硬度仪对 IHHPN 处理后的样品表面硬度进行测试分析,结果如图 1 所示。可见经高频低温处理后的样品硬度明显提高,硬度随载荷的变化趋势表征了渗氮

田修波:硕士,讲师,主要从事等离子体表面改性技术工作,曾获航天部二等奖一项。电话:0451-6413951,本项目受到航天基金资助。收稿日期:1999年2月9日

硬化的由表及里地进行,5h处理的样品硬度提高的幅度更大,而且在500g砝码载荷下的硬度仍明显高于未处理试样。说明尽管温度较低,远低于常规离子渗氮的温度,但材料表面引入的氮还是进行了长距离的扩散,使材料很深的部位得到硬化。这可以在2.5h处理后的样品的AES测试结果上得到体现,见图2所示,其中溅射速率为30nm/min。为便于比较图中没有给出Ni元素的分布,可见氮元素在近表面有较高的浓度,原子浓度高达20%。较高的氮浓度一直保持到0.3 μ m,直到测量结束处仍有氮的分布。近表区的这种高浓度与SS304不锈钢中铬的原子含量极为相近,甚至在0.2 μ m以内超过铬的浓度。在较高温度,如400 $^{\circ}$ C获得氮浓度与此也类似,氮和铬原子比接近于1。表面氧和碳的浓度也较高,同时发现氧元素和碳元素也获得了较大距离扩散,甚至发现碳的局部聚集现象。对处理后的样品进行了XRD测量,发现改性层中没有CrN相的析出,但发现膨胀奥氏体的存在,见图3。而E. I. Meletis等人研究得到的改性层却主要是 ϵ -Fe₃N和(Fe,Cr)₂N相,这可能是由于不同的电压、气压及渗氮气体等原因造成的^[4]。膨胀奥氏体是一种过饱和相,正是这种不稳定的相,对于提高奥氏体不锈钢的耐磨性而不降低其耐蚀性起着决定作用,一旦膨胀奥氏体分解,其中的氮与铬形成CrN相,材料耐蚀性将会大大下降。

4 讨论

奥氏体不锈钢经过高频高压低温等离子体渗氮处理后,材料表面明显得到硬化。高氮层可达0.3 μ m,硬化层也达到很深的程度。同时由于在300 $^{\circ}$ C的较低温度下,铬的活性相当低,改性层中没有CrN相析出,因而可有效地保证材料的耐蚀性。可见IHHPN工艺对不锈钢的综合改性是有效的。

在利用增强辉光放电及采用外部微波等离子体源条件下也获得了类似的改性效果^[4-6],前者利用热灯丝发射电子增强辉光放电,使不锈钢及铝的高氮层达0.1 μ m(工作电压2000V、处理时间10h)。后者利用低频脉冲电源处理获得了1.5 μ m的硬化层(工作电压2000V、处理时间4h)。本研究IHHPN的特点在于采用了更高的频率、中等的工作电压及更低的工作气压,从而使得对不锈钢的低温渗氮处理获得成功。

关于离子渗氮的物理模型已研究几十年,若干机理被提出。但无论那种机理,离子对工件表面的轰击作用都是基础。本研究采用的工艺参数为高的真空度、低的处理温度,使得溅射吸附、界面反应以及向内的扩散效应均变弱,因而认为有效的离子轰击是离子渗氮较气体渗氮快的主要原因。Vaner等人^[7]的研究表明,在离子渗氮中,扩散系数与电流密度成正比。这种电流密度应是有效的电流密度,要获得大的扩散系数应同时满足“有效”和“密度”两个条件。“有效”的概念包括离子的能量至少要超过一定的量值。同离子镀等工艺一样,离子渗氮也存在一个能量阈值,约为100eV~150eV,注入的能量要超过这一能垒,渗氮才能进行^[7]。一定的能量、较大的电流密度才能有更多的缺陷及扩散源离子,否则单独的一个条件仍然无法获得快速渗氮处理工艺。如在E. I. Meletis等人的研究中发现,保持2.65mA/cm²的电流密度不变条件下, $P < 6.65$ Pa(50mtorr)的工作气压获得的氮含量明显高于 $P > 13.3$ Pa(100mtorr)的工艺结果。同样处理电压由800V增加到2000V,表面的氮含量也相应增加^[5]。实际上气压的降低以及电压的升高均使有效电流密度增加,从而保证足够的电流密度和充分的缺陷密度,获得更高的表面氮浓度。

表3可见,常规离子渗氮所用气压最高,应用的电压最低,由于与中性粒子的碰撞,到达工件表面的离子仅带有1/10的能量;增强辉光离子渗氮由于采用较低的工作气压,离子可以获得80%的能量;而IHHPN工艺的氮离子在被加速行进中几乎不与中性粒子发生碰撞,可获得近100%的能量。由于能量低于能垒无法进行渗氮仅对工件起加热作用的离子数几乎为零,因此注入的离子更加“有效”。同时由于IHHPN采用了比增强辉光离子渗氮,及采用外部微波等离子体源更低的工作电压,在保证同样渗氮功率,即同样工件温度的条件下,可以获得更大的电流密度。因此从IHHPN采用的低气

表3 几种渗氮工艺对比

种类	工作气压/torr	工作电压/V	L/ λ	离子轰击工件的能量
常规离子渗氮	1.0~10	300~800	10~15	10%
增强辉光离子渗氮	<0.10	2000	<1	80%
IHHPN	$\sim 10^{-4}$	1000	<<1	~100%

注:L为阴极降压区(或鞘层)厚度; λ 为电荷交换碰撞平均自由程;L/ λ 为表征电荷交换碰撞的能量损失。1torr=133.3Pa

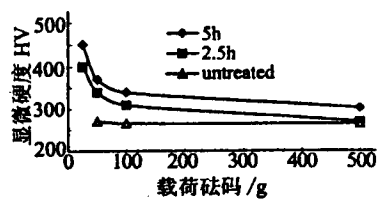


图1 SS304不锈钢经IHHPN处理后的硬度变化

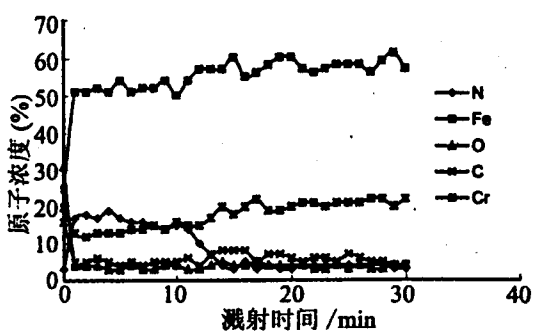


图2 2.5hIHHPN处理后SS304不锈钢近表面元素分布

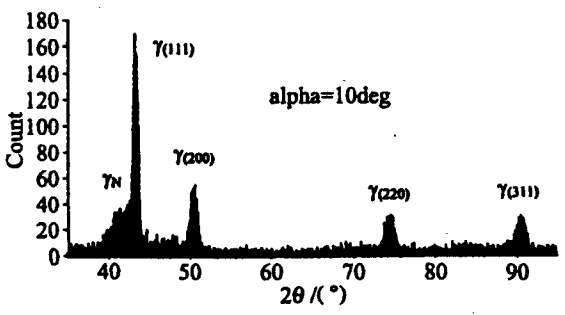


图3 IHHPN处理后SS304不锈钢的XRD分析

压及中等的工作电压角度看,获得较大的“有效”电流密度是必然的,从而造成较多的空位和氮元素补充,使更快的空位-离子置换扩散机制成为可能^[7]。因此可以在较短的时间内、较低的工作温度下获得很深的高氮层及更深的硬化层。

研究表明,电流密度增加或工作电压的增加均对渗氮起增强的效果。在保证同样功率密度下,如何匹配注入能量和注入电流密度将是快速离子渗氮所要考虑的问题,进一步的研究正在进行中。

5 结论

利用低气压高频高压等离子体处理工艺对奥氏体不锈钢在 300℃ 下的低温渗氮获得了成功。处理后的样品硬度明显提高,随处理时间增加,表面硬化层的厚度增加。2.5h 处理的样品表面氮浓度约为 20%,高浓度的富氮层厚度可达 0.3 μm 。这种效果来源于低气压及中等电压的工作条件,该条件下离子对表面的轰击和加热几乎全部来自高能离子,从而使渗氮的有效电流密度增加,获得近表层更多的空位、缺陷,进而形成可能的快速的空位-离子的置换扩散氮传输机制。

参考文献

- 1 Tian Xiubo et al. Special modulator for high frequency, low voltage plasma immersion ion implantation. *Rev. Sci. Instrum.*, 1999(3):1~5
- 2 汤宝寅等. 用于材料表面改性的多功能等离子体浸没离子注入装置. *物理*, 1997(6):362~366
- 3 Paul K Chu et al. Principles and characteristics of a new generation plasma immersion ion implanter. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997(4)
- 4 Meletis E I et al. Low pressure ion nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with an intensified glow discharge. *J Vac. Sci. Technol.*, 1993, A11:25~33
- 5 Meletis E I et al. Formation of aluminum nitride by intensified plasma ion nitriding. *J Vac. Sci. Technol.*, 1991, A9:2279~2284
- 6 Lei M K et al. Microstructure and corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel. *J Vac. Sci. Technol.*, 1997, A15:421~426
- 7 Brokman Vaner et al. Study of the mechanisms of ion nitriding by the application of a magnetic field. *J Appl. Phys.*, 1981, 52:468~471
- 8 Leyland A et al. Enhanced plasma nitriding at low pressures: a comparative study of d. c. and r. f. techniques. *Surf. Coat. Technol.*, 1991, 41:295~304