



金属等离子体浸没离子注入改善 9Cr18 轴承钢表面耐磨性的研究*

曾照明 汤宝寅 王松雁 田修波 王小峰

朱剑豪 张涛

(哈尔滨工业大学焊接生产技术国家重点实验室 哈尔滨 150001) (香港城市大学物理及材料科学系 香港)

Improvement of Tribological Properties of 9Cr18 Steel by Metal Plasma Immersion Ion Implantation

Zeng Zhaoming, Tang Baoyin, Wang Songyan, Tian Xiubo, Wang Xiaofeng

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

Paul K. Chu, Zhang Tao

(Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong)

Abstract The 9Cr18 bearing-steel surface was modified with metal plasma immersion ion implantation (PIII). After titanium, molybdenum and tungsten ions were implanted into the surface consecutively with a modified cathodic arc plasma source, nitrogen ions were implanted by PIII to grow a super-hard, wear-resist surfaces. The tribological properties of the modified 9Cr18 surfaces were then studied. Our results show that PIII may considerably improve the microhardness and wear properties of the steel surfaces. Moreover, the samples implanted with (Ti + N) and (Mo + N) have the best results. As compared with the samples treated only with nitrogen PIII, the metal ions implanted samples, after nitrogen PIII, have much higher wear resistance. We may conclude that metal PIII is an effective technique to improve the tribological properties of 9Cr18 bearing steel. The X-ray photoemission spectroscopy (XPS) results reveal that some nitride phases have been formed in the surface layers. We suggest that these nitride phases play a key role in the improvement of surface properties of 9Cr18 steel.

Keywords Plasma immersion ion implantation, Cathodic arc plasma source, Wear resistance, 9Cr18

摘要 采用新改进的阴极弧金属等离子体源,对9Cr18轴承钢进行了金属等离子体浸没离子注入(PIII)处理。首先将Ti、Mo和W离子分别注入到9Cr18钢的表面,然后再对其进行N等离子体浸没离子注入,从而在9Cr18钢表面形成了一层超硬耐磨的改性层。对PIII处理后的试样进行了显微硬度和磨损特性测试,结果表明,经PIII处理后的试样表面的显微硬度和耐磨性显著提高,而其中经Ti和Mo注入再进行N离子注入的试样效果更为明显。与仅进行N离子注入的试样相比,金属加N离子注入的试样表面耐磨性提高幅度更大,表明金属PIII在改善9Cr18钢表面性能方面具有广阔的应用前景。XPS分析结果表明,PIII处理后试样表面形成了超硬的氮化物相,它们在改善材料表面特性中起到了重要的作用。

关键词 等离子体浸没离子注入 阴极弧等离子体源 耐磨性 9Cr18

9Cr18马氏体不锈钢是常用的轴承材料,由于其良好的耐蚀性而被广泛应用于航空、航天、核工业和其它特种工业。如果轴承一旦早期失效,将影响到整机和整个工作系统的可靠性。失效分析表明,轴承失效主要发生在其工作表面和表面层^[1],因而应用现代表面改性技术,强化工作表面以提高轴承

使用寿命和可靠性具有重要的现实意义。等离子体浸没离子注入(PIII)是近年发展起来的一种新的非视线的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^[2-5],因而能处理如轴承内外圈这样具有复杂形状的工件,而且处理后的工件外形尺寸和热处理状态都不受影

响,所以能很方便地作为轴承生产的最后工序。等离子体浸没离子注入也保持了束线离子注入的优点,如注入元素的浓度不受传统合金固溶度的限制,因而能在材料表面引入多种离子以形成各种特殊的合金及化合物来改善材料表面特性。

阴极弧(或称真空弧)等离子体源是在真空中产生于两个金属电极间的低电压高电流的等离子体放电^[6,7]。它是将金属离子引入材料表面的有效手段,但由于阴极弧金属等离子体中含有较多的“宏观大粒子”,在用作金属离子注入时,需将其中的大粒子过滤掉,以得到较纯净的金属等离子体。现在最常用的方法是采用弯曲的磁导管,通过磁场将等离子体引出,而大粒子则不受磁场作用而打在弯管管壁上被过滤掉。但等离子体在弯管中运动也会造成较大的损失,以致造成等离子体源工作效率低下。最近通过加磁导管偏压等方法对现有的金属等离子体源进行了有效的改进,使金属等离子体引出效率大大提高,为9Cr18钢的金属等离子体浸没离子注入处理提供了可靠的保证。

1 阴极弧金属等离子体源的改进

在改进的PIII装置上安装有四个对称分布的金属等离子体源^[8,9],金属等离子体通过45°的磁过滤导管过滤后引入到真空室中,实现金属等离子体浸没离子注入及沉积。为了增加磁过滤器的等离子体传输效率,在磁导管中插入一块约90°圆弧的偏压板,如图1所示。为了测试偏压板上所加电压对等离子体传输效率的影响,以便获得最好的偏压值,用真空中的一块收集板收集金属离子,通过测量收集电流的大小来反映到达真空室内的离子多少。试验中保持阴极弧参数固定而磁场在0.012~0.056 T之间变化。

图2给出了试验的结果。从中可见,偏压板电压在+10~+20 V之间时获得了最好的结果。与没有偏压的情况相比,偏压在+15 V时磁导管的传输效率提高了大约4倍。从而使得真空中金属等离子体密度大大增加,有效地提高了阴极弧金属等离子体源的工作效率。

为了进一步提高金属源的工作效率,还在真空室的金属等离子体的入口处加了一个根部线圈。通过根部磁场的约束作用,减小金属等离子体在真空室入口处的发散,从而提高到达工件上的金属等离子体密度。除此以外,还通过提高弧流和减小磁导

管长度等措施有效地提高了金属等离子体源的工作效率和金属等离子体的密度。

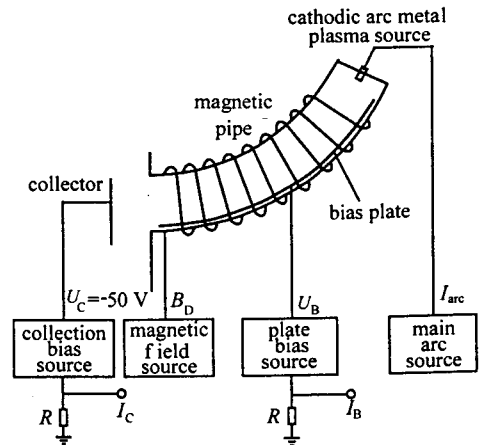


图1 阴极弧金属等离子体源改进试验示意图

Fig. 1 Schematics showing the modification of metal cathodic arc plasma source

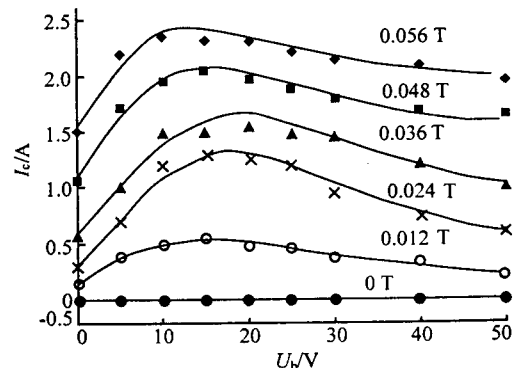


图2 不同磁场强度下,收集电流与磁导管偏压的关系

Fig. 2 Collection current as a function of duct bias voltage, with the guiding magnetic field as the variable

2 试验材料及方法

试验采用9Cr18钢轴承外圈切成的方形样品,其化学成分为:Fe - 79.655%, Si - 0.800%, Mn - 0.720%, P - 0.035%, S - 0.030%, C - 0.960%, Cr - 17.800%(质量分数)。样品经研磨抛光至 $R_a \leq 0.04 \mu\text{m}$,然后在丙酮中超声清洗。PIII实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^[8,9],该装置具有射频(RF)辉光放电、热灯丝点燃真空气体放电和阴极弧金属等离子体等多种等离子体产生手段,因此可以连续进行金属和N等离子体浸没离子注入处理而不破坏真空。实验采用改进后的阴极弧金属等离子体源,首先对9Cr18轴承钢试样分别进行Ti(试样3,4),Mo(试样5,6)和W(试样7,8)三

种金属离子注入,处理参数分别为:阴极弧峰值电流 300 A;阴极弧脉冲宽度 230 μs ;注入电压 25 kV;注入脉冲宽度 280 μs ;脉冲重复频率 33 Hz;本底压力 3×10^{-3} Pa;注入时间 80 min。图 3 给出了金属 PIII 过程中测得的阴极弧流(图 3(a))、注入电压和注入电流(图 3(b))波形。注入电压脉冲宽度大于阴极弧脉冲宽度以及同步关系保证了纯金属离子注入而没有明显的金属膜沉积。经过对试样 3~8 金属 PIII 处理后,进行了 N 等离子体浸没离子注入。为了比较,试样 1 和试样 2 只进行 N 等离子体浸没离子注入,试样 0 为未处理样品。N 等离子体浸没离子注入试验条件为:注入电压 35 kV;脉冲宽度 30 μs ;脉冲重复频率 300 Hz;放电电压 80 V;放电电流 1 A;气压 2×10^{-2} Pa;注入时间:试样 1,3,5,7 为 2 h,试样 2,4,6,8 为 4 h。

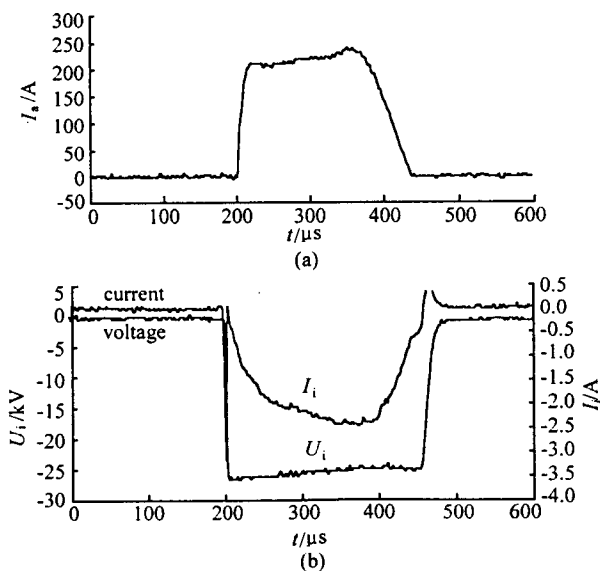


图3 金属 PIII 中的弧电流 I_a 、注入电压 U_i 和注入电流 I_i 脉冲波形

Fig.3 Oscilloscope traces of arc current, implantation voltage and implantation current pulse

对 PIII 处理试样和未处理试样进行了摩擦性能和显微硬度测试。摩擦实验是在球-盘磨损机上进行的。采用 $\phi 6$ mm 的 SiN 球与试样组成摩擦副,正压力为 25 g,转速为 160 r/min。显微硬度测试在 MXT- $\alpha 7$ 数字显微硬度计上进行,载荷为 25 g。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的浓度-深度分布。

3 实验结果及分析

图 4 给出了各试样表面的显微硬度。从中可以看出经 PIII 处理后的试样(1~8)显微硬度明显提高。其中采用金属加 N 离子注入处理工艺的试样(3~8),其显微硬度明显高于只用 N 离子注入的试样(1,2),而采用 Mo 加 N 注入处理的试样显微硬度提高最大,提高幅度达到 79%,可见金属离子的注入使 9Cr18 钢表面生成了更硬的表面层。

对所有样品都进行了 2000 圈的摩擦测试。在摩擦过程中测量摩擦系数,并在摩擦实验后采用光学显微镜测试磨痕宽度。

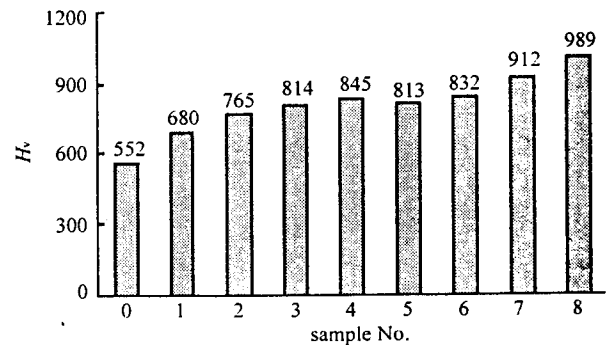


图4 经过不同处理的 9Cr18 试样的显微硬度

Fig.4 Microhardness of the 9Cr18 samples with different treatment

图 5 给出了各试样的摩擦曲线。由图 5 可见,未处理试样表面摩擦系数 μ 相对较高,而在摩擦实验初期,由于未处理试样表面存在一定数量的水分及其他吸附物,所以也处于较低摩擦系数,但很快就迅速上升。相反,对于经 PIII 处理的试样(1~8)在初始很长一段时间都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,有 3 个试样(1,2,5)的摩擦系数最后达到了基体的水平(0.6~0.8),这是因为表面改性层被磨透,使摩擦系数上升。而试样 3,4,6,7,8 却一直保持很低的摩擦系数,表明这 5 个试样在 2000 转的摩擦磨损后,改性层仍未被磨透,即表面改性层具有很高的耐磨性。由此可见,采用金属加 N 离子注入的试样其耐磨性提高很多。

图 6 给出各试样的磨痕宽度,由图可见,采用 Mo 加 N 离子注入的试样(试样 8)耐磨性最好。

图 7 给出了试样 7 的俄歇电子能谱分析测量出的表面元素的浓度-深度分布,其中 Mo 和 N 均呈现高斯分布,说明真正实现了纯金属离子注入,而没有金属薄膜沉积出现。计算出的 Mo 和 N 的保持剂量分别为 3.1×10^{17} ions/cm² 和 1.12×10^{17} ions/cm²。

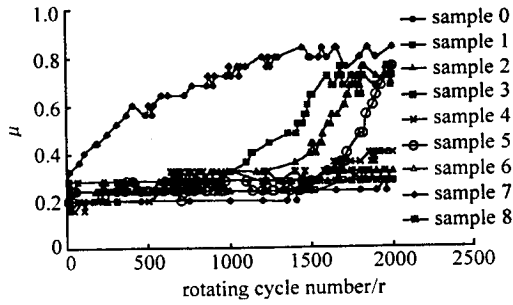


图5 各试样的摩擦曲线

Fig.5 The friction curves of the samples

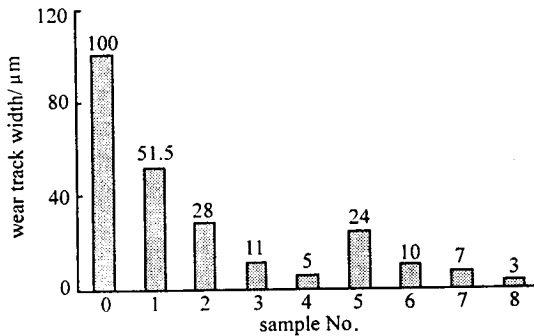


图6 所有试样的磨痕宽度

Fig.6 Wear track width of all samples

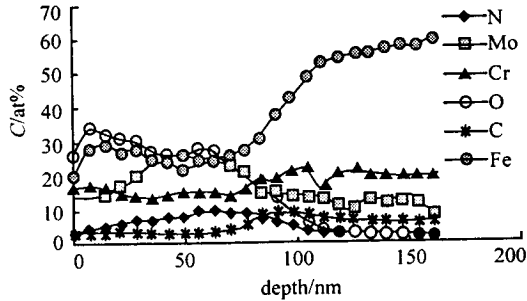


图7 AES测得的试样7的元素浓度-深度分布

Fig.7 The elemental distribution of sample 7 measured by AES 结合磨损的结果看,可以发现,金属和N原子在9Cr18钢表面同时存在,形成了一层硬的改性层,它是表面耐磨性提高的主要原因。

图8给出了XPS测量出的试样3的N 1s能谱,溅射速度为4 nm/min,图中获得了三个不同深度下的能谱(表面,20 nm,60 nm)。在试样的表面,只在400 eV左右出现一个峰,这个峰位对应的是 α' 含N马氏体。这是因为表面的含N量较低,还没有氮化物相析出,大部分N原子以固溶形式存在。在溅射5 min后,即在20 nm深度处出现了两个峰,400 eV左右的峰变小,而在396.5 eV左右出现一个较大的峰,而且已变成了主峰。这个峰位正好是氮化物对应的能谱范围,与 Cr_2N , CrN和TiN的结合能接近。

说明在这个深度已经有大量的氮化物沉淀相生成。当溅射15 min后,即在60 nm处,几乎所有的N原子都以氮化物的形式存在了,因为这时基本只剩下一个峰了。这些具有较高硬度的氮化物弥散分布在改性层中,是9Cr18钢表面显微硬度和耐磨性提高的主要原因。

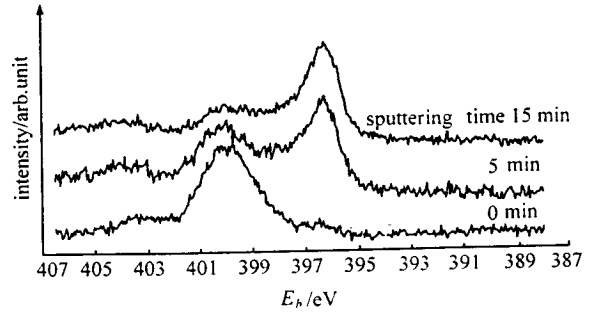


图8 试样3不同深度的XPS N 1s能谱

Fig.8 XPS N 1s spectra of sample 3 at different depths

4 结论

用等离子体浸没离子注入方法处理9Cr18轴承钢,显著提高了材料表面的显微硬度和耐磨性,摩擦系数明显降低。试验结果表明,采用金属离子注入后再进行N PIII处理的9Cr18试样,其摩擦性能提高程度比只用N PIII处理的试样更大,获得的改性效果更好。表明了金属PIII在材料表面改性方面将具有重要的应用价值。同时也表明了阴极弧金属等离子体源的改进是十分有效的。XPS分析结果表明,在注入层中形成了大量的氮化物强化相,它们在改善9Cr18钢的磨损特性中起到了关键的作用。

参考文献

- 1 靳九成,赵传国.磨削变质层及表面改性.长沙:湖南大学出版社,1993:1~20
- 2 汤宝寅.物理,1994,23:41~45
- 3 Conrad J R, Radtke J L, Dodd R A *et al.* Tran J Appl Phys, 1987,62:4591~4594
- 4 Collins G A, Hutchings R, Tendys J *et al.* Surf Coat Technol, 1994,68:285~289
- 5 Wang S Y, Chu P K, Tang B Y *et al.* Nuclear Instruments and Methods B,1997,127:1000~1003
- 6 Brown I G. Rev Sci Instrum,1994,65:3061
- 7 Anders S, Anders A *et al.* Surf Coat Technol,1996,85:75
- 8 Chu P K, Tang B Y, Cheng Y C *et al.* Rev Sci Instrum,1997,68:1866~1874
- 9 王松雁,汤宝寅,孙剑飞等.物理,1997,26:362~365