

AISI304 钢表面低电压等离子体基离子注入层摩擦磨损性能研究*

田修波^{1,2}, 汤宝寅^{1,2}, Chu Paul K²

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

摘要: 采用高频低电压等离子体浸没离子注入(HLPIII)技术对 AISI304 不锈钢表面进行了氮离子注入处理; 用球-盘摩擦磨损试验机考察了注入处理后钢表面改性层的摩擦磨损性能; 用扫描电子显微镜(SEM)、俄歇电子能谱仪(AES)和 X 射线衍射仪(XRD)考察了改性层的相组成、N 元素的深度分布及磨损机理。研究结果表明: HLPIII 处理能够显著提高样品的摩擦学性能, 且其摩擦学性能对温度有较大的依赖性。400 °C 下处理样品的改质层明显比 300 °C 下处理样品的厚, 表面形成了较厚的膨胀奥氏体, 从而提高了材料的承载能力; 同时试样摩擦状态发生变化, 导致材料摩擦系数减小, 耐磨性提高约 2~10 倍。

关键词: 高频低电压等离子体浸没离子注入; AISI304 钢; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG142.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2000)02-0081-04

等离子体浸没离子注入技术(PIII)^[1]自 1987 年 Conrad 提出后受到了人们的极大重视, 因为它克服了传统束线离子注入的“视线”限制和保持剂量等问题。为了进一步提高改性层的承载能力, 使其适用于苛刻摩擦磨损工况, 高温等离子体/离子注渗技术成为当前的研究热点^[2~5]。该技术利用高能量进行离子注入以获得高的表面氮浓度和同步高温扩散, 从而得到较厚的改质层。最近的研究表明, 在高温 PIII 处理中, 注入离子的剂量可能比注入能量更重要, 只要注入能量超过表面位垒, 在较低的注入电压下更容易获得高的表面硬度和注入离子剂量^[6,7]。基于此, 我们研制出了可实施高频低电压等离子体浸没离子注入(HLPIII)技术的装置^[8], 其中采用低压高频脉冲方式, 其最大优点在于可以在适宜的处理温度下获得足够高的离子剂量率和较薄的离子鞘层。与高压高温 PIII 和离子氮化技术相比, HLPIII 是一种改性均匀和工艺灵活的等离子体基表面改性技术, 这是因为该技术采用了低电压, 而且等离子体的产生几乎不依赖于工作气压和注入电压。

本文作者在球-盘摩擦磨损试验装置上考察 HLPIII 处理的 AISI304 不锈钢表面改性层的摩擦学特性, 并根据俄歇电子能谱(AES)和掠角 X 射线衍

射(GXRD)技术对改性层内的元素分布和相组成的分析结果, 讨论了 HLPIII 处理提高不锈钢表面耐磨性的机制。

1 试验部分

AISI304 钢的初始硬度为 245~255HV, 将其加工成 $\phi 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样, 按标准试验准备程序进行处理, 最后采用 Al₂O₃ 研磨膏进行机械抛光。

在 HLPIII 处理工艺中, 采用多功能 PIII 装置的热灯丝辉光放电等离子体源^[9]。注入脉冲调制器为自行研制的用于 HLPIII 处理工艺的特殊电源, 该电源采用 IGBT 固态模块和变压器升压技术^[10]。分别在溅射清洗及注入处理时建立起氩等离子体和氮等离子体, 实验所采用的典型的等离子体密度为 $1.0 \times 10^9 \sim 5.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 。处理电压为 1 kV, 处理时间 2.5 h, 工件温度分别为 300 °C 和 400 °C, 相应的注入参数分别为 6.0 kHz/40 μs 和 20 kHz/18 μs 。为了保证试验结果具有可比性, 在工件的升温阶段采用氩等离子体进行溅射清洗和加热。

利用球-盘摩擦磨损试验机对 HLPIII 的摩擦学改性效果进行评估, 试盘为处理后的 AISI304 钢盘, 试球为 $\phi 6 \text{ mm}$ 的 Si₃N₄ 球, 摩擦磨损试验在无润滑

* 航天基金资助项目(970951-093); 香港城市大学基金资助项目(7000964)。

1999-09-09 收到初稿, 2000-02-18 收到修改稿/本文通讯联系人田修波。

田修波 男, 30 岁, 讲师, 在职博士生, 主要从事高温等离子体基表面改性设备及工艺研究。

条件下进行, 试盘转速 100 r/min, 载荷为 1 N. 采用分辨率为 10^{-4} μm 的 α -step500 型台阶仪测量样品表面的磨痕宽度, 并用扫描电镜观察分析磨痕形貌.

2 结果与讨论

2.1 注入试样表面硬度

HLPIII 处理后, 试样表面显微硬度明显提高. 在 0.5 N 载荷下, 经 300 $^{\circ}\text{C}$ 下处理后试样的硬度为 350HV, 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 下处理后试样的硬度为 450HV, 分别提高了 40% 和 80%.

2.2 氮元素分布

图 1 所示为处理后样品表面氮元素浓度沿深度分布的俄歇电子能谱(AES)分析结果. 可见, 注入后的样品表面均存在具有一定厚度的氮改性层, 但不同注入温度下的注入剂量、氮浓度沿深度分布及改

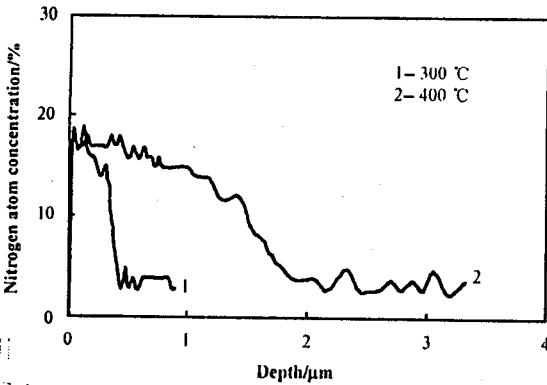


Fig 1 AES depth profile of N in the modified layer
图 1 改性层中氮元素浓度深度分布曲线

性层厚度表现出明显差别. 经较低温度(300 $^{\circ}\text{C}$)下处理后的改性层在材料近表面区出现了高氮浓度的平台, 其中氮的浓度处于 15%~20%之间; 随着深度增大, N 元素的浓度迅速降低. 相反, 经较高温下处理后的改性层的平台氮浓度层较厚, 且随深度增加氮浓度的变化较为平缓. 这种氮浓度分布特性与温度对扩散系数的影响规律相吻合. 在较低温度时, 氮扩散能力差, 因而造成近表面处的氮堆积, 当温度达到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氮的扩散能力明显增强, 注入的氮迅速向样品内部扩散而较少在平台前沿产生堆积, 相应的注入层明显增厚.

2.3 改性层的相结构

图 2 示出了掠角为 5 $^{\circ}$ 时注入及未注入处理的样品的 XRD 分析结果. 可见: 不同样品的相组成具有明显差异, 未处理样品表面仅含有单一奥氏体基体 γ

相; 经 300 $^{\circ}\text{C}$ 注入处理后试样的 $\gamma(1\ 1\ 1)$ 特征峰变宽, 并在附近小角度区出现了新的衍射峰, 表明有新相析出. 我们认为该新相是一种以膨胀奥氏体为主同时含有少量的 $\gamma'-(\text{FeCrNi})_4\text{N}$ 相或 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 相的

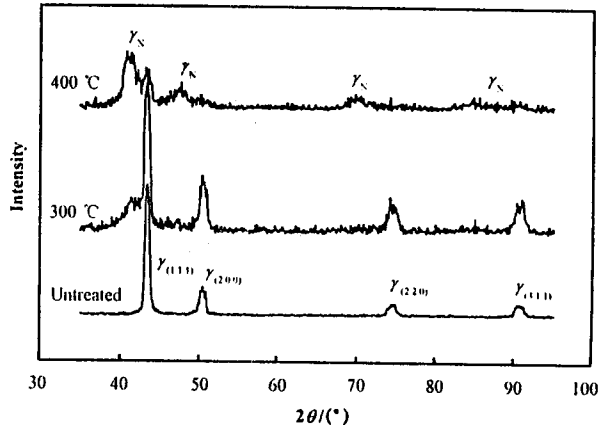


Fig 2 X-ray diffraction pattern of treated and untreated samples

图 2 处理及未处理样品的 X 射线衍射图谱

混合物. 当处理温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 由于氮含量的增大及温度的作用, 原始奥氏体相受到掺杂原子的挤压, 晶格发生较大畸变, 其相应的 XRD 图谱中亦出现了新相的特征谱峰, 原始奥氏体的峰强度变弱, 膨胀奥氏体峰 $\gamma_{\text{N}}(1\ 1\ 1)$ 的强度增大, 并且出现了 $\gamma_{\text{N}}(2\ 0\ 0)$ 、 $\gamma_{\text{N}}(2\ 2\ 0)$ 及 $\gamma_{\text{N}}(3\ 1\ 1)$ 等特征峰.

2.4 摩擦磨损性能

图 3 示出了注入处理与未处理试样同 Si_3N_4 陶

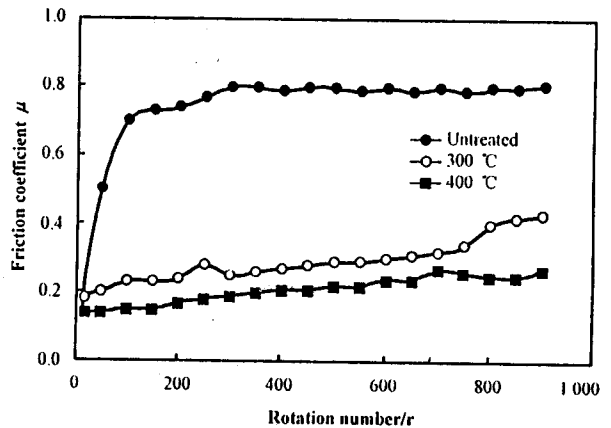


Fig 3 Variations in the friction coefficients with rotation number

图 3 样品的摩擦系数随转动次数关系的关系曲线

瓷球对摩时摩擦系数随转数的变化情况. 可见: 同未注入处理的试样相比, 处理后样品的摩擦系数均明

显降低,约为未处理的 1/3~1/2. 在处理温度 300 ℃ 时,摩擦系数介于 0.20~0.45 之间;相应的摩擦系数曲线未出现陡变“磨透”现象,但试验后磨痕测量时发现注入层已磨穿,这说明氮注入改性的效果可达硬化层以下,这可能是因摩擦过程中机械和热效应促进氮向基体内的迁移所致. 对于经较高的温度(400 ℃)注入处理后的试样,由于表面硬度较大,改性层较厚,经给定转数摩擦后,氮浓度较高的注入

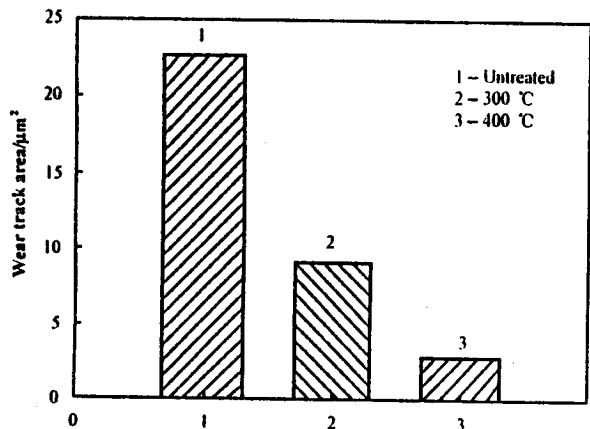
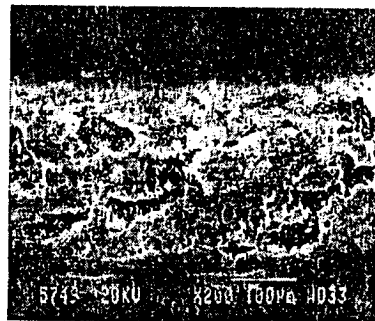


Fig 4 Wear track area of untreated and treated samples

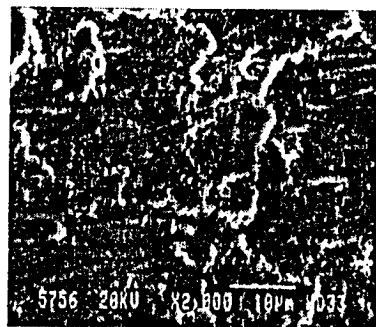
图 4 未经注入处理及经不同温度下注入处理后试样的磨痕面积

层未被磨穿,因而在整个试验过程中摩擦系数一直较低,保持在 0.15~0.25 之间. 据此可以推测,处理后的试样由于表面溶入过饱和的氮,提高了表面显微硬度并形成了膨胀奥氏体相,因而表现出较好的耐磨性. 此外从图 4 还可以看出,离子注入处理温度是改善耐磨性的决定因素. 与未注入试样相比,300 ℃ 下处理后样品的耐磨性提高了约 2~3 倍,而 400 ℃ 下处理样品的耐磨性提高约 10 倍.

利用扫描电镜观察分析磨痕形貌,其中一组典型试样(未注入、300 ℃ 和 400 ℃)的磨痕形貌照片如图 5 所示. 可见,未处理试样磨痕表面呈严重的擦伤、撕裂、粘着和塑性流动特征[图 5(a 和 b)],因此摩擦系数较大,磨损量也最大. 对于 HLP3 处理后的样品,因表面硬度提高和新相的形成,磨痕宽度明显变窄. 虽然 300 ℃ 处理的样品也呈现出一定的擦伤现象,但表面粘着和塑性流动明显减轻[图 5(c)],因而相应的摩擦系数显著减小,磨损量降低. 对于经高温(400 ℃)注入处理的样品,磨痕变得更浅更窄,用肉眼几乎看不到划痕,在扫描电镜下(放大 500 倍)可观察到微弱的来自偶件材料的粘着转移;



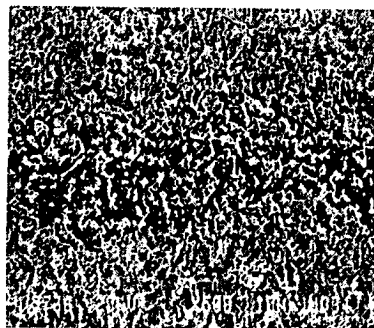
(a) Untreated sample



(b) Enlarged wear track in (a)



(c) Sample treated at 300 °C for 2.5 h



(d) Sample treated at 400 °C for 2.5 h(X500)

Fig 5 SEM morphologies of wear tracks of treated and untreated samples

图 5 栓-盘摩擦磨损试验后样品磨痕形貌 SEM 照片

因而相应的摩擦系数最低且变化不大,磨损率最小.

3 结论

a. AISI304 不锈钢表面经过高频低电压等离

子体浸没离子注入处理后,表面形成了高氮浓度层和膨胀奥氏体,提高了表面层硬度,降低了表面粘着和塑性流动倾向,因而使摩擦系数减小,耐磨性显著提高。

b. 注入温度是改善耐磨性的决定因素。注入温度越高,相应的表面离子总量越多,因而改性层越厚。与300℃下相比,经400℃处理后样品表面的高浓度氮层的厚度增大2~3倍,耐磨性提高约2倍,而与未注入处理试样相比耐磨性提高近10倍。

参考文献:

[1] Conrad J R, Radtke J L, Dodd R A, *et al.* Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials [J]. *J Appl Phys*, 1987, 62, 4 591~4 596

[2] Collins G A, Hutchings R, Tendys J. Plasma Immersion Ion Implantation of Steels[J]. *Mat Sci Eng*, 1991, A139, 171~178

[3] Samandi M, Shedden B A, Bell T, *et al.* Significance of Nitrogen Mass Transfer Mechanism on the Nitriding Behavior of Austenitic Stainless Steel[J]. *J Vac Sci Technol*, 1994, B12 (2), 935~939

[4] 雷明凯,李有宏,张仲麟,等. 等离子体离子渗氮 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢磨损特性的试验研究[J]. *摩擦学学报*, 1997, 17 (3), 206~213

[5] 朱旻昊,白彬,陈元儒,等. 扩散处理对氮离子注入纯铁摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 1999, 19 (1), 83~86

[6] Leigh S, Samandi M, Collins G A, *et al.* The Influence of Ion Energy on the Nitriding Behavior of Austenitic Stainless Steel [J]. *Surf Coat Technol*, 1996, 85, 37~43

[7] Collins G A, Hutchings R, Short K T, *et al.* Ion-assisted Surface Modification by Plasma Immersion Ion Implantation [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 103-104, 212~217

[8] Tian X B, Wang X F, Wang S Y, *et al.* Surface Modification of Metals Using High-Frequency, Low-Voltage Plasma Immersion Ion Implantation (HLPPIII) [C]. *Proceedings of Surface Engineering, Science and Technology 1, Minerals, Metals, and Materials Society (TMS) Annual Meeting, San Diego, Kumar A, Chung Y W, Moore J J, et al (Eds)*, 1999, 177~181

[9] 王松雁,汤宝寅,孙剑飞,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[J]. *物理*, 1997, 6, 362~366

[10] Tian X B, Wang X F, Tang B Y, *et al.* Special Modulator for High Frequency, Low Voltage Plasma Immersion Ion Implantation[J]. *Rev Sci Instrum*, 1999, 70(3), 1 824~1 828

Tribological Behavior of the Modified Layers of AISI304 Stainless Steel Implanted with Low-voltage Plasma-source Ion Implantation

TIAN Xiu-bo^{1,2}, TANG Bao-yin^{1,2}, CHU PAUL K²

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production & Technology,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: AISI304 stainless steel samples were treated with nitrogen ions by high-frequency low-voltage plasma immersion ion implantation (HLPPIII) technique. The friction and wear behaviors of the modified layers on the steel surface were examined on a pin-on-disc test rig. The phase composition, depth profile of N, and the wear mechanisms of the modified layers were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Auger electron spectroscopy (AES), and scanning electron microscopy (SEM). As the results, HLPPIII treatment substantially improves the friction and wear behaviors of AISI304 steel and such an improvement is greatly dependent on the treatment temperature. The modified layer on the steel surface treated at 400℃ is considerably thicker than that at 300℃. The thicker modified layer containing expanded anstentite phase in near-surface area accounts for the increase in the load-bearing capacity of the materials and leads to change in the friction modes. Hence the friction coefficient is considerably decreased and the wear-resistance increased by a factor of 2-10 for the sample treated at 400℃.

Key words: high-frequency low-voltage plasma immersion ion implantation; AISI304 steel; tribological properties