

空间用 9Cr18 钢 PIII 复合离子注入表面改性工艺研究

蒋 钊 周 晖 桑瑞鹏 霍丽霞 胡明泰

(兰州空间技术物理研究所表面工程技术重点实验室,兰州 730000)

文 摘 采用等离子体浸没离子注入(PIII)技术对 9Cr18 轴承钢表面进行了双注入及共注入 Ti+N 工艺处理。测试了处理前后试样的显微硬度及真空摩擦因数,并表征分析了表面磨损形貌。结果表明:处理后试样的显微硬度都有大幅提高,最大增幅达 68.7%;表面真空摩擦因数由 0.15 下降到 0.08;磨斑尺寸及粗糙度分别减少了 54.4% 和 37.4%。双注入与共注入方式在相同参数下,双注入处理后的试样表面综合性能更加优异。

关键词 等离子体浸没离子注入,9Cr18,真空摩擦学,摩擦磨损

Surface Modification Processes of 9Cr18 for Space Mechanism by Plasma Immersion Ion Implantation

Jiang Zhao Zhou Hui Sang Ruipeng Huo Lixia Hu Mingtai

(Science and Technology on Surface Engineering Laboratory, Lanzhou Space Technology Institute of Physics, Lanzhou 730000)

Abstract Ti+N ion dual-implantation and co-implantation are used to improve the working surface of 9Cr18 bearing steel by plasma immersion ion implantation(PIII) processes. Untreated and PIII treated samples were evaluated by the microhardness and vacuum friction coefficient tests. Wear morphology of surfaces were also evaluated. It has been found that the microhardness of treated samples increases substantially, and the maximum microhardness increases 68.7%, the vacuum friction coefficient decreases from 0.15 to 0.08, the wear scar diameter and roughness are reduced 54.4% and 37.4% respectively. Comparison of the comprehensive properties of different PIII process, dual-implantation process is better than co-implantation process under the same condition.

Key words Plasma immersion ion implantation(PIII), 9Cr18, Vacuum tribology, Friction and wear

0 引言

9Cr18 不锈钢具有良好的耐蚀性,在空间服役时,需在超高真空、微重力、极低温度等条件下长期工作,对其耐磨、耐疲劳、防冷焊润滑性能等要求较高;但其强度和硬度较低,会直接影响其耐磨性和使用寿命。已有的研究表明,轴承失效主要发生在其工作表面和表面层^[1-2],因而采用现代表面改性技术来强化工作表面的真空摩擦磨损性能,以提高轴承在空间环境中的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,其克服了传统束线离子注入的视线限制和保持剂量问题,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^[3]。PIII 也保持了束线离子注入的优点,如离子注入层相对于基体材料没有边缘清晰的界面,力学性能在注入层至基材为连续过渡,不存在膜层结合力的问题,注入元素的浓度不受传统合金固溶度的限制,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^[4-6]。近些年国内外已开展了一些 9Cr18 轴承钢的 PIII 表面改性研究,但对于面向空间应用改善轴承钢真空摩擦学性能的研究还鲜有报道。

本文采用 PIII 技术对 9Cr18 轴承钢表面进行了

收稿日期:2013-01-10

基金项目:国防科技工业民用专项科研技术研究项目资助(C4220060328)

作者简介:蒋钊,1982 年出生,硕士研究生,工程师,主要从事金属材料表面改性研究。E-mail:qqq-128@163.com

Ti+N 离子注入处理, N 可以使硬度提高, 这主要是由于所选钢种含 C 量高, 易与 N 形成 CN 化合物, 在软性氧化物中起到耐磨质点的作用。Ti 的注入可以改善轴承钢的化学结构和摩擦特征, 这不仅是注入 Ti 元素的作用而且由于在注 Ti 过程中结合了 C 的结果^[7-9]。PIII 过程通过 RF 射频辉光放电和脉冲阴极弧金属等离子体源实现, 通过显微硬度和脂润滑真空摩擦磨损性能测试, 研究了不同注入方式双注入(先

后注入)与共注入(同时注入)对改善表面真空摩擦学性能的影响。

1 实验

1.1 材料

9Cr18 钢, 化学成分见表 1。试样尺寸为 $\Phi 32$ mm \times 10 mm 的圆环(便于摩擦磨损实验), 共 3 组, 所有试样表面经粗、细砂纸打磨、抛光后分别在丙酮、酒精中超声波清洗各 10 min。

表 1 9Cr18 的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 9Cr18

wt%

C	Si	Mn	S	P	Cr	Fe
0.90 ~ 1.00	≤0.80	≤0.80	≤0.030	≤0.035	17.00 ~ 19.00	balance

1.2 试样制备

PIII 处理在 PSII-MF-800 型多功能复合离子注入设备上, N 离子由射频激励产生, Ti 离子则由 4 套脉冲金属阴极弧源产生, 设备原理图见图 1。真空室本底真空度优于 3.0 mPa, 离子注入工作真空度

为 50 mPa, 注入温度为室温, 注入时试样温度低于其退火温度, PIII 工艺参数见表 2。处理前用 Ar 离子溅射清洗 30 min, 以除去试样表面可能吸附的油污和氧化物杂质。

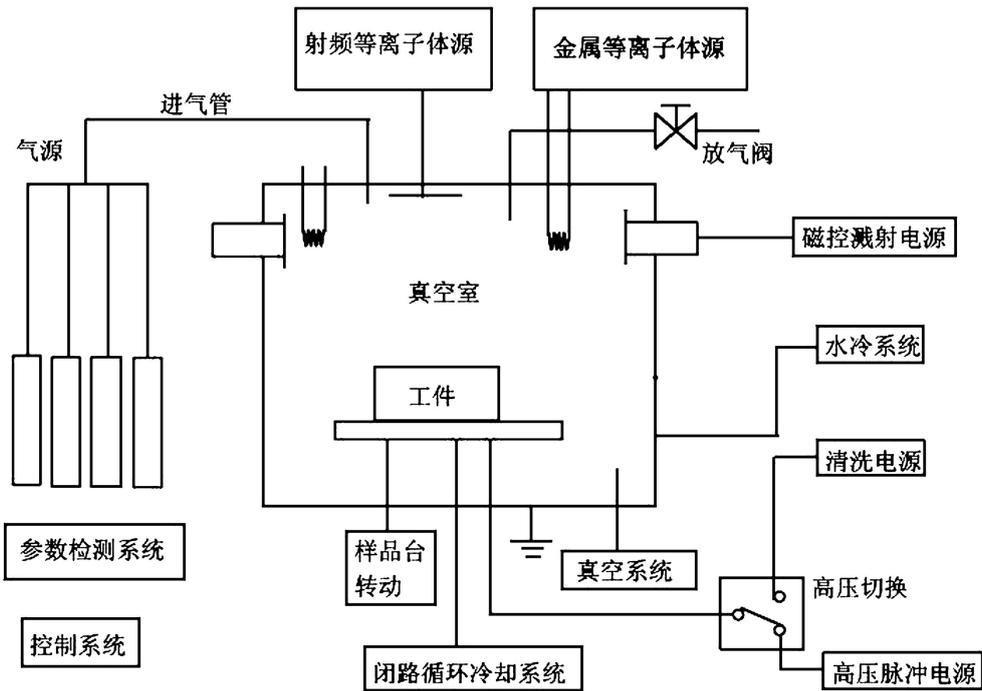


图 1 PIII 设备原理图

Fig. 1 Sketch of the PIII experimental facility

表 2 PIII 工艺参数

Tab.2 Technological parameters of PIII

试样	注入电压/kV	注入脉宽/ μ s	脉冲频率/Hz	主弧脉宽/ μ s	主弧电压/V	弧触发频率/Hz	RF 功率/W	注入时间/min
1 [#] (Ti 注入, N 注入)	35, 35	300, 300	40, 40	300, -	71.5, -	4, -	- , 600	120, 120
2 [#] (Ti+N 共注入)	35	300	40	300	72.1	4	600	120

1.3 表面显微硬度测试

显微硬度测试在瑞士 CSM 薄膜综合性能测试仪上进行,采用线性加载方式,施加载荷为 10 mN。由于仪器允许的最小载荷为 10 mN,努式压头压入的深度超出了可准确测量离子注入层硬度的范围外,但其压痕的弹性变形区却能延伸到离子注入层,因此测得的硬度值实际上是复合硬度,且比注入层实际硬度要小,所以在测量过程中,注入层仍然在起作用,故可以定性表示出注入层硬度的变化^[10]。

1.4 真空摩擦磨损试验

摩擦磨损试验在自行研制的真空球盘摩擦试验机上进行,采用 $\Phi 8$ mm 的 9Cr18 钢球分别与 3 组注入和未注入试样在脂润滑、真空条件下进行滑动摩擦。工作室真空度为 5 ~ 0.1 mPa,钢球所加载荷均为 5 N,钢球以 1 000 r/min 的转速在试样表面作圆周运动,旋转半径为 12 mm,5 h 定时。用瑞士 CSM 光学显微镜表征试样的磨痕及钢球的磨斑形貌。

2 结果及讨论

2.1 表面显微硬度

图 2 给出了不同 PIII 处理条件下试样的显微硬度值及弹性模量。可以看出,经 PIII 处理后的试样显微硬度及弹性模量明显提高。在总注入剂量相同的情况下,采用双注入的试样显微硬度最高,最大值为 1 397 HV_{0.001},增幅达到 68.7%,采用共注入的试样显微硬度增大为 1 125 HV_{0.001},增幅达到 35.9%。

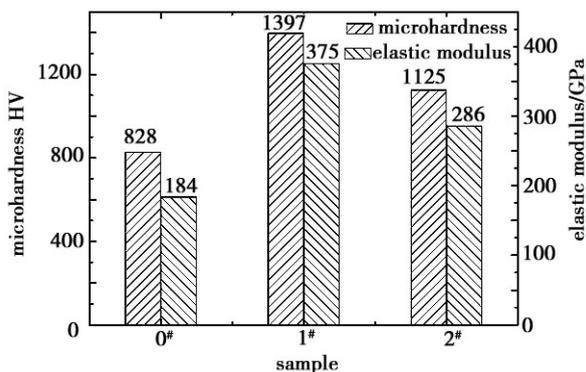


图 2 不同 PIII 处理条件下试样的显微硬度

Fig. 2 HV hardness of samples after different PIII treatment

注入后表面硬度的提高主要归因于缺陷强化和固溶强化,这两种效应随着注入离子在试样中的保持剂量增加而增强,N 含量增加也将引起更大的间隙固溶强化。注入不同元素时,注入离子位于基体晶格中的位置不同,可能位于四面体间隙八面体间隙,也可能出现注入原子的固溶置换。N 原子半径比 Fe 的小 56%,N 与 Fe 的电负性差为 1.2,Ti 原子半径比 Fe 的大 16%,Ti 与 Fe 的电负性仅相差 0.3,因此根据修正的侯蒙洛萨瑞定律^[11],N 注入后将位于间隙位置,

Ti 则容易在 Fe 中发生置换。间隙溶质原子引起的晶格应力大于置换溶质引起的应力,因此 N 注入将在表面引起更大的强化效果使表面硬度更高。

两种不同注入方式的试样在总注入剂量相同的条件下,表面显微硬度有所差异,这与注入 N 离子在试样中的保留剂量和浓度有关。共注入虽然形成了一个 Ti+N 的混合区域,但由于注入过程中的溅射效应增强,会减少 N 在注入层的保持剂量和浓度,低于单独注入 N 时的浓度,强化效应比较弱;而且共注入可能引起更大的表面温升造成表面软化,因此表面硬度反而降低,所以表面硬度较双注入的低。

2.2 真空摩擦磨损特性

在脂润滑摩擦条件下对不同注入工艺的真空摩擦因数进行了测定。图 3 是未注入试样、双注入和共注入 Ti+N 试样的摩擦因数与滑动距离之间的关系。

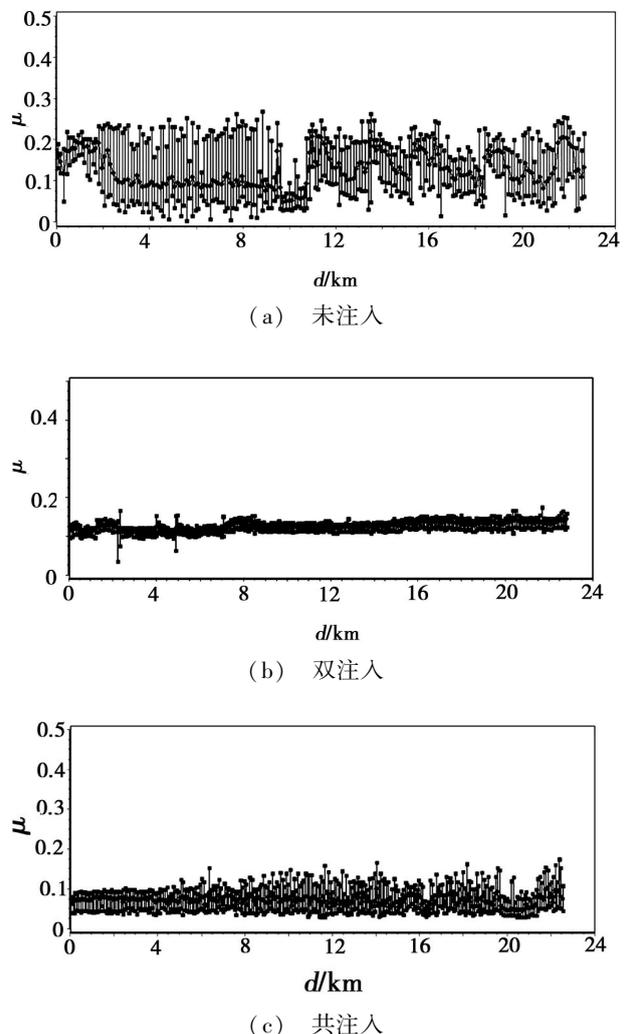


图 3 脂润滑摩擦条件下不同注入工艺的真空摩擦因数

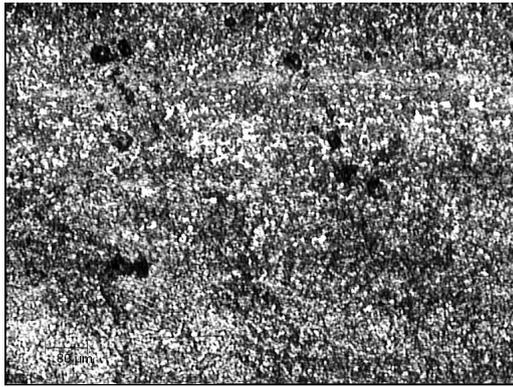
Fig. 3 Vacuum friction coefficient of samples after different PIII treatment with grease lubrication

由图 3 (a) 可见未注入试样的摩擦因数波动很大,在 0.03 ~ 0.25 呈离散跳跃性变化,平均摩擦因数

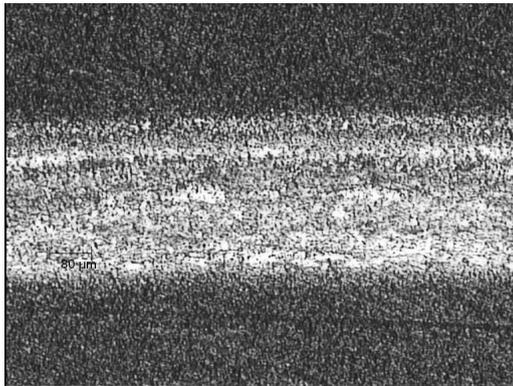
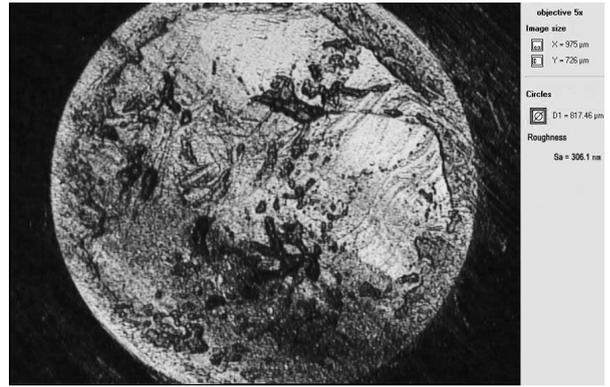
约为0.15,摩擦初始阶段约为0.17。图3(b)、(c)表明先后注入和同时注入 Ti+N 后试样表面的摩擦因数都有大幅度降低,尤其是初始阶段。从图3(b)可见双注入 Ti+N 后,初始阶段的摩擦因数约0.11,随后略有上升,并随着滑动距离增加而逐渐平稳,摩擦因数连续稳定,无离散变化,始终保持在0.13左右。图3(c)则表明 Ti+N 同时注入层的平均摩擦因数为0.08,摩擦因数从初始阶段就有小幅波动,随着滑动

距离增加波动略有增大,但总体曲线无离散变化,摩擦因数较为稳定。图3表明 Ti+N 复合注入比未注入能有效地降低摩擦因数,尤其是摩擦初始阶段,共注入方式比双注入方式更有效地降低了摩擦因数,但双注入方式的摩擦因数更平稳,有利于延长注入层寿命。

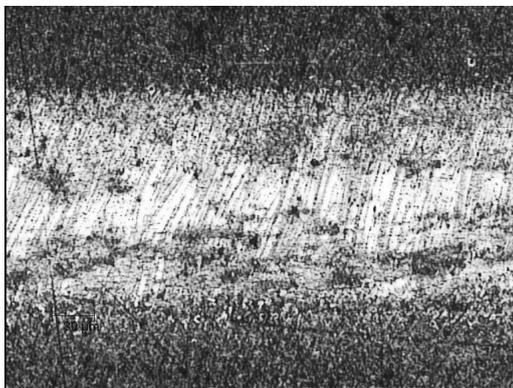
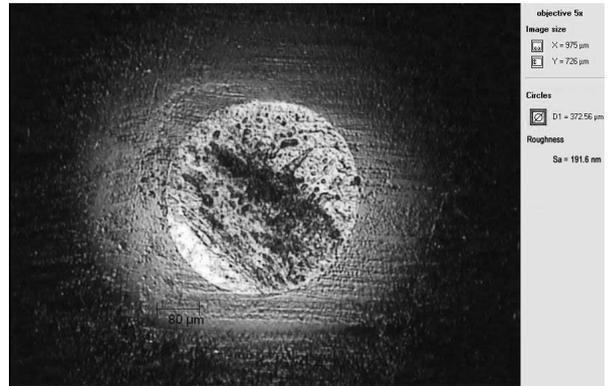
为了详细观察磨痕磨斑形貌,采用高分辨率光学显微镜对其进行观察,观察结果见图4。



(a) 未注入



(b) 双注入



(c) 共注入

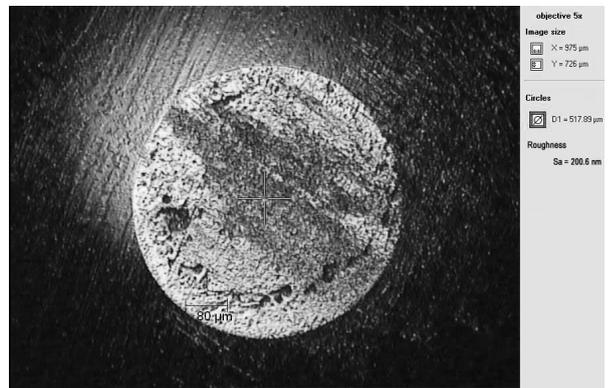


图4 双注入和共注入后试样与钢球对磨的磨损形貌

Fig. 4 Wear morphology of friction couples after different PIII treatment

由图4(a)可见,未注入试样磨痕最宽,对磨钢球磨斑最大,磨斑尺寸达到817.46 μm,表面损伤严重,有大面积灼伤及剥落,粗糙度达到306.1 nm,这是在摩擦磨损的过程中,由于摩擦副表面的化学性质相

近,增大了接触点的黏着,在高温易造成接触点的塑性变形和软化,长程范德华力将显示作用,在频繁的摩擦接触中出现灼伤破坏,所以有大量的黏着磨损发生,同时磨斑表面的划痕表明有磨粒磨损的微观切

削。

由图4(b)可见,双注入 Ti+N 后,磨损程度大幅度减轻,磨痕宽度、磨斑直径都显著减小,磨痕浅而光滑,只表现出轻微的磨粒磨损,磨斑减小至 372.56 μm ,比未注入减小 54.4%,磨斑表面粗糙度减小为 191.6 nm,比未注入减小 37.4%,磨损程度虽然减弱,但磨斑还是发生了严重的磨粒磨损,表面有大部分剥落形成的凹坑,这是由于试样表面硬度提高,生成的硬质相颗粒造成与摩擦对偶的接触应力过大,使摩擦对偶局部发生弹性变形,从而形成小的接触区,这些小的接触区形成的摩擦副在高接触应力的反复作用下,表层温度升高软化,产生裂纹,随着裂纹的扩展和连接,最终剥落。

从由图4(c)可见,共注入 Ti+N 后,磨损程度明显减轻,磨痕宽度、磨斑直径也都减小,磨痕以磨粒磨损为主,有少量的黏着,磨斑减小至 517.89 μm ,比未注入减小 36.6%,磨斑表面粗糙度减小为 200.6 nm,比未注入减小 34.5%,磨斑表面也发生了磨粒和黏着磨损,只不过由于试样基体硬度低于双注入试样,导致磨斑的磨损程度相对减轻。另外,从图4(b)、(c)中发现,虽然基体为黏着倾向很强的马氏体,但是复合注入层表面的黏着很弱,可见 Ti+N 双注入层比共注入层表现出更好的耐磨性,黏着和磨粒磨损都明显减弱,抗疲劳性能也得到提高。

Ti+N 复合注入层的真空摩擦磨损行为表明,复合注入层可有效降低真空摩擦因数,减少磨损,延长注入层寿命,而且双注入层的效果更好。这是由于复合注入方式能够在试样表层引入一个 Ti 和 N 共存的区域,一方面 Ti 与 N 的共存使得固溶强化和间隙强化效应在注入层中共同作用进一步提高了表层硬度。另一方面 Ti 和 N 共存区域的出现使注入离子的分布展宽,增加了注入层深度和强化范围,有助于提高基体的承载能力和抗疲劳性能。而双注入方式比共注入方式能够获得更宽的 Ti 和 N 共存区域,注入离子的分布进一步展宽,注入层深度和强化范围增加,有助于降低注入层与基体之间的硬度梯度,增强其韧性,也有利于注入层吸收更多的变形功,降低磨损时的脆性失效,增加承载能力。这样,在摩擦磨损过程中双注入层以较低的摩擦因数、高的硬度和较大的强化范围进一步增强了注入层的塑性变形抗力,提高了抗磨损能力和抗疲劳性能,降低了接触面之间的黏着,使磨损体积损失量降低,注入层寿命延长。

3 结论

(1)PIII 复合注入 Ti+N 能有效地提高硬度,最大增幅达 68.7%;降低真空摩擦因数,由 0.15 下降

到 0.08;减少磨损,大幅度减少磨痕、磨斑尺寸和粗糙度,磨斑尺寸及粗糙度分别减少了 54.4% 和 37.4%。注入层寿命延长,表现出良好的耐磨性和真空摩擦学性能。

(2)双注入比共注入的耐磨性更好,双注入保持了连续稳定的低摩擦因数,磨痕、磨斑尺寸和粗糙度减小幅度最大,磨损程度更低,注入层寿命更长,这与其 Ti 与 N 共存区域宽度更大,表面硬度更高,强化范围展宽有关。

参考文献

- [1] Wang T M, Shi J, Zhang X S. Nitrogen ion implantation for the surface modification of 9Cr18 Steel[J]. Nul. Instr. Meth. In Phys. Res., 1992, B 72(1):55-58
- [2] Blawert C, Mordike B L. Industrial application of plasma immersion ion implantation[J]. Surf. Coat. Technol., 1997, 93:274-279
- [3] Wang L P, Wang Y H, Yu Y H. Batch treatment of industrial components using plasma immersion ion implantation and deposition[J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201:6585-6588
- [4] Munson C P, Faehl R J, Henins I, et al. Recent advances in plasma source ion implantation at Los Alamos National Laboratory[J]. Surf. Coat. Technol., 1996, 84:528-536
- [5] Collins G A, Hutchings R, Short K T, et al. Development of a plasma immersion ion implantation for the surface treatment of metal components[J]. Surf. Coat. Technol., 1996, 84:537-543
- [6] Ensinger W. Modification of mechanical and chemical surface properties of metals by plasma immersion ion implantation [J]. Surf. Coat. Technol., 1998, 100-101:341-352
- [7] Zeng Z M, Zhang T, Tang B Y, et al. Improvement of tribological properties of 9Cr18 bearing steel using metal and nitrogen plasma immersion ion implantation[J]. Surf. Coat. Technol., 1999, 115:234-238
- [8] Zeng Z M, Zhang T, Tian X B. Surface modification of 9Cr18 bearing steels by a metal and carbon co-plasma immersion ion implantation[J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 128-129:236-239
- [9] Yi Z, Xiao Z, Ma F, et al. Wear resistance properties of stainless steel modified with co-implantation of V+C[J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 128-129:186-191
- [10] 王锦辉,梁华,明建川,等. 双元素离子注入机及其在航空发动机主轴轴承上的应用[J]. 核技术,2008,31(2):95-99
- [11] 张通和,吴瑜光. 离子束表面工程与应用[M]. 北京:机械工业出版社,2005

(编辑 任涛)