

氮离子注入 9Cr18Mo 不锈钢的表面结构与力学性能

刘峰斌¹, 李景林², 金杰³, 周刚⁴, 邱维维³, 卿涛⁴

(1. 北方工业大学, 北京 100144)

(2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

(3. 北京机械工业自动化研究所, 北京 100120)

(4. 北京控制工程研究所, 北京 100080)

摘要: 针对 9Cr18Mo 马氏体不锈钢, 检测了氮离子注入前后表面纳米硬度和摩擦磨损性能, 分析了注入后 9Cr18Mo 钢的表面组织结构和化学组成。结果显示, 氮离子注入有效提高了材料的表面硬度, 降低了摩擦系数和磨损的同时, 没有改变材料表面形貌和粗糙度。表面氮注入层分为两层: 表面 20 nm 深度内除金属氮化物及氮过饱和固溶体强化相外, 还富集大量碳原子, 其主要存在方式为 Cr_xC_y 相; 次表面层主要为金属氮化物。氮离子注入后 9Cr18Mo 不锈钢表面形成的新的组织结构是其具有良好力学性能的根本原因。

关键词: 9Cr18Mo; 离子注入; 强化相

中图分类号: TG142.1; TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2013)09-1838-06

9Cr18Mo 马氏体不锈钢作为一种具有较好力学性能和耐腐蚀性能的材料, 被广泛应用于航空航天轴承的制造中^[1]。轴承在长时间工作中, 会发生诸如点蚀、磨损等表面破坏, 严重威胁着设备安全。离子注入作为一种现代表面改性手段, 具有很多独特的优点, 被广泛地应用到零件表面强化中, 起到了延长零件使用寿命的作用^[2-4]。

到目前为止, 国内外已经有大量关于氮离子注入奥氏体不锈钢的研究报道^[4-7]。基本上所有的研究结果都证明氮离子注入能够有效地改善不锈钢的力学性能。但是, 针对马氏体不锈钢的氮离子注入研究相对较少^[8,9]。另外, 在氮离子注入的改性机理上, 仍存在广泛争议。部分文献认为氮离子注入不锈钢后表面生成金属氮化物, 这些硬质陶瓷相起到了主要的强化作用^[4,7]; 另一部分研究者则发现氮离子注入后, 氮原子主要以过饱和的间隙固溶体方式存在, 以固溶强化为主^[6,10]。由于氮化铁和氮过饱和固溶体具有相似的晶格结构, 因此在 X 射线衍射检测中很难区分开^[6]。最近的研究表明, 氮离子注入后不仅存在以上两种相, 大量碳在表面会以类金刚石 (DLC) 存在, 从而起到重要的减摩耐磨作用^[5]。

鉴于此, 本研究通过对 9Cr18Mo 马氏体不锈钢进行氮离子注入, 分析注入前后材料表面的力学性能、

表面结构和组成, 阐明其强化机理, 旨在对氮离子注入工艺优化提供指导。

1 实验

注入试样为直径 20 mm, 厚 3 mm 的 9Cr18Mo 不锈钢薄片。注入前, 对试样进行抛光处理, 使其表面达到镜面级。为了保持表面的清洁, 利用丙酮和去离子水分别对试样进行 10 min 超声清洗。离子注入在北京机械工业自动化研究所自行研制的离子注入机上进行。采用 99.999% 纯度的氮气作为注入离子源, 离子注入机束流强度为 10 mA, 靶束斑直径为 160 mm。离子注入工艺中, 注入能量和注入剂量是两个非常重要的参数。注入能量主要影响注入深度, 注入能量越大, 注入深度越大, 但是过大的注入能量会导致表面粗糙度迅速增大^[11,12], 从而影响到实际注入轴承的精度。因此, 注入能量的选择原则为保证一定注入深度的前提下, 避免表面粗糙度增加, 取为 60 keV; 注入剂量对材料表面强化效果影响较大, 随着注入剂量的增大, 表面力学性能会改善, 但是, 高剂量的氮离子注入会引起表面起泡现象, 形成多孔形貌^[5]。因此, 注入剂量选为 $2 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$, 以满足强化效果和表面形貌的要求。考虑到实际应用中, 9Cr18Mo 的回火温度较低 (约 150 °C), 注入温度过高会由于回火导致

收稿日期: 2012-09-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51075004, 50975004); 北京市属市管高等学校人才强教计划 (PHR201107109); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目

作者简介: 刘峰斌, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 北方工业大学机电工程学院, 北京 100144, 电话: 010-88803005, E-mail: fbliu@ncut.edu.cn

硬度下降,从而降低轴承的接触疲劳强度和耐磨性,影响轴承的使用寿命。因此,在对 9Cr18Mo 钢进行氮离子注入时,通过水冷却循环方法使得注入温度不超过 80 。注入前后试样的表面形貌和粗糙度利用三维白光干涉表面形貌仪检测。

注入前后材料的力学性能由纳米压痕仪和摩擦磨损试验台进行检测。其中,纳米压痕仪(CSEM)压头选用直径为 50 nm 的 Berkovich 型金刚石压头,最大载荷为 2 mN,加载和卸载速度为 2 mN/min。用连续刚度测量(CSM)模式对离子注入改性的试样表面进行检测。摩擦性能试验在 MS-T3000 球-盘摩擦磨损试验台上进行。摩擦试验检测中所用的载荷为 1.96 N,对磨材料为直径 6 mm 的 G5 级精度氮化硅陶瓷球,转速 300 r/min,通过考察磨痕深度评估表面耐磨损性能。

组织结构的检测采用 X 射线衍射仪(RINT 2000)进行。试验条件是:X 射线管压为 40 kV,使用标准样品架,以速度 0.15°/min 连续扫描,步进 0.02 rad,扫描角度 2θ 范围 20°~139°,X 射线为 CuK α 特征射线。化学成分和注入深度的检测采用 X 射线光电子能谱仪(PHI-5300 ESCA)进行,额定真空度为 1.33×10^{-8} Pa,能量分辨率为 0.8 eV,实际检测时 XPS 全谱扫描的真空度为 1.33×10^{-5} Pa,能量分辨率为 0.5 eV。光源射线采用 Al-K α X 特征射线。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1a 和 1b 分别为氮离子注入前后 9Cr18Mo 试样的三维白光干涉表面形貌。注入前后试样表面的粗糙度分别为 7.63 和 7.68 nm。可以看到,离子注入对试样表面形貌和粗糙度基本没有影响。

图 2 为氮离子注入前后两个试样在 2 mN 负载下的加载-卸载曲线。从图中可以看到,当在原始样品和注 N 样品表面施加至 2 mN 负载时,注 N 的 9Cr18Mo 试样的最大压痕深度为 86.28 nm,远小于未注入试样的压痕深度(102.77 nm)。结果表明注 N 的试样具有很高的抗压入能力。实际测量的纳米硬度结果显示,注 N 试样的纳米硬度均值达到 12.96 GPa,比未注 N 试样的纳米硬度值(9.45 GPa)高 37%。

图 3 为注 N 前后 9Cr18Mo 两试样分别与氮化硅陶瓷球对磨时的摩擦系数曲线。可以看到,干摩擦下的注入试样摩擦磨损性能有较大幅度的改善,N 离子注入试样的摩擦系数约为 0.2,在 1500 次循环后摩擦系数有所升高,到 3000 次循环后,摩擦系数达到 0.3。整个摩擦过程较为稳定。相比之下,未注入试样启动摩擦系数为 0.2,然后迅速增大,摩擦过程不稳定。通

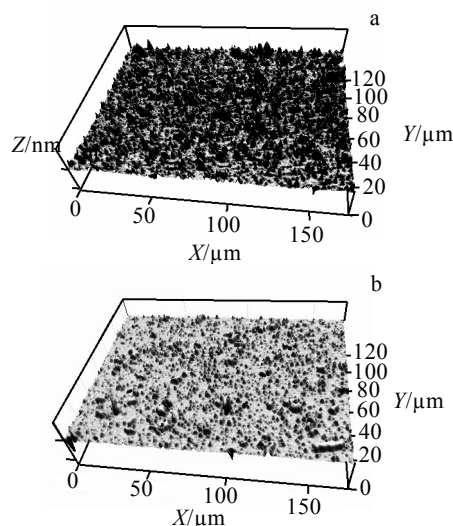


图 1 注氮前后 9Cr18Mo 钢的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of 9Cr18Mo steel before (a) and after (b) N ion implantation

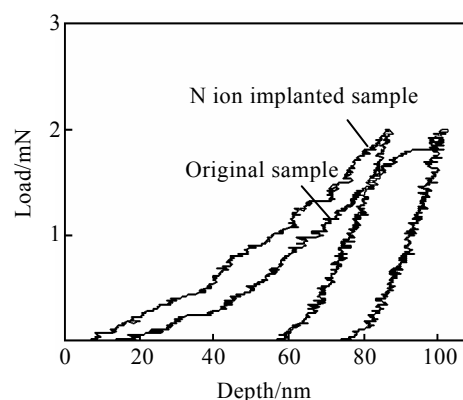


图 2 注氮前后 9Cr18Mo 不锈钢的压入深度-载荷曲线

Fig.2 Depth-load curves for 9Cr18Mo steel before and after N ion implantation

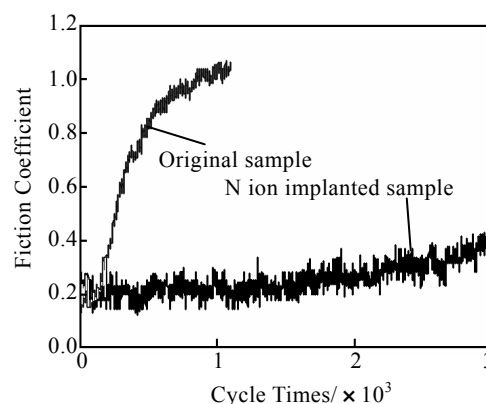


图 3 注氮前后 9Cr18Mo 不锈钢摩擦系数曲线

Fig.3 Friction coefficient curves for 9Cr18Mo steel before and after N ion implantation

过测量相同试验条件下磨痕深度, 评估不同试样的耐磨性能, 9Cr18Mo 注氮前后试样与氮化硅陶瓷球对磨的磨痕深度分别为 0.42 和 0.07 μm , 这和注氮试样表现出的低摩擦系数和稳定的摩擦过程结果相符合。文中纳米硬度和摩擦磨损性能的检测结果与文献报道一致^[4,8,11,13]。

2.2 组织结构和成分分析

图 4 为 XPS 检测获得的注氮 9Cr18Mo 不锈钢试样各元素沿深度的分布情况。可以看到, 注入后注入层明显分为两层, 其中表面层约 20 nm 厚, 层内富集大量氧原子和碳原子, 这一现象与文献报道一致^[4,14]。其中, 氧原子主要来源于注入前试样表面的吸附物, 而碳原子则由于注入过程中不锈钢体相碳原子向表面扩散所致。表面层铁原子和铬原子的原子浓度都低于体相浓度, 这与表面富氧富碳有关。而 20 nm 以下为次表面层, 该层中氧和碳原子含量恒定, 为体相含量, 铁原子和铬原子浓度也迅速增大。次表面层注入的 N 元素原子浓度较高, 最高原子浓度位置约为 70 nm, 注入深度约为 250 nm, 这与利用 SRIM 2008 软件理论计算得到的结果(最高原子浓度位置为 72.7 nm)一致。超过注入层后, 氮原子浓度变为零, 其他元素浓度转变为体相浓度。整个注入层中氮的原子浓度分布符合高斯分布。各层中元素具体的存在方式会在后续内容中做重点阐述。

图 5 为氮离子注入前后 9Cr18Mo 不锈钢的 XRD 图谱。可以看到, 注入前 9Cr18Mo 不锈钢图谱在 44.7° , 63.0° 和 82.3° 存在 3 个特征峰, 分别表征 $\alpha'(110)$, $\alpha'(200)$ 和 $\alpha'(211)$, 说明原始试样主要由马氏体组织 (α') 构成。注入氮离子后, $\alpha'(110)$ 峰的半峰宽变宽, 并且分裂成两个峰。这可能是由于氮离子过饱和固溶于马氏体相或者形成金属氮化物引起的。由于两者都以简单

立方晶格方式存在, 因此在 XRD 谱上难以区分^[6]。另外, 在 37.8° 和 56.3° 存在着两个特征峰, 分别对应 CrN 和 Cr_2N 相。文献^[15]报道只有当温度超过 450 $^\circ\text{C}$, CrN 相才能形成。但是, 部分研究者在低于 450 $^\circ\text{C}$ 甚至室温下都发现了 CrN 的生成^[8,10,14]。这与本文的结果是一致的, 其原因可能在于氮化铬的形成能低于氮化铁, 从而在氮离子注入过程中优先形成氮化铬^[8]。

为了更细致地分析氮离子注入后试样表面的组织结构, 研究了 N 1s, Fe 2p 以及 Cr 2p 的芯能级谱。图 6a 是表面到 80 nm 的不同注入深度的 N 1s 芯能级谱。可以看到, 不同深度谱图形状明显不同, 表面 (<20 nm 深度) 的 N 1s 谱图含有 2 个明显的谱峰, 而次表面层 (>20 nm 深度) N 1s 谱图只存在 1 个明显谱峰。该结果与原子沿深度分布的规律一致。图 6b 为表面层 20 nm 深度 N 1s 谱图及其分峰结果。经过分峰可以发现, 在 393.58 和 394.66 eV 结合能位置分别存在 Cr_xN 和 Fe_xN 相。而在 400.60 eV 结合能处, 存在 1 个更强的谱峰, 该峰是由于间隙固溶存在的氮原子引起的。该结果与文献报道一致^[10]。另外, 在 403.48 eV 处存在一个小的特征峰, 该峰表明表面存在一些氮氧化物。图 6c 为次表面 60 nm 深度 N 1s 谱图及其分峰结果。可以看到, 次表面层没有发现氮氧化物和间隙固溶的氮原子, 只存在 Cr_xN 和 Fe_xN 相。这说明次表面层的氮主要以金属氮化物形式存在。

相比于文献报道结果, 本文 N 1s 芯能级谱获得的金属氮化物的结合能向低能级移动。为了更准确地分析表面组成信息, 对 Cr 2p 和 Fe 2p 芯能级谱进行了分析。图 7a 是表面到 80 nm 的不同氮离子注入深度试样的 Cr 2p 芯能级谱。可以看到, 表面和 20 nm 深度的 Cr 2p 芯能级谱相似, 而与 >40 nm 以下深度 Cr 2p 芯能级谱相比, 谱峰明显向低能级方向红移, Cr 2p 芯能

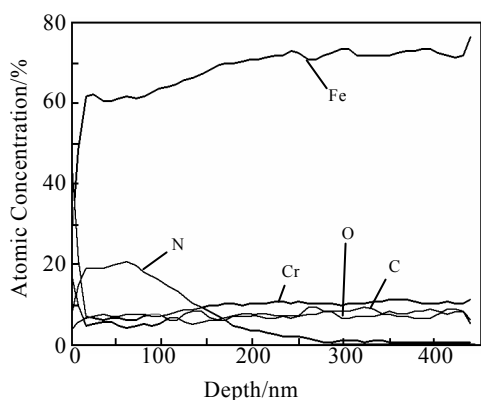


图 4 注氮 9Cr18Mo 不锈钢试样各元素原子浓度沿深度的分布
Fig.4 Element atomic concentration distributions along the implanted depth for N ion implanted 9Cr18Mo steel

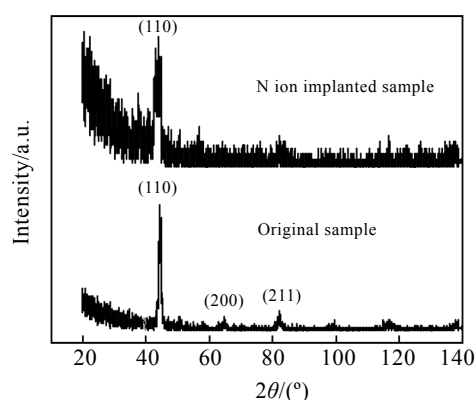


图 5 注氮前后 9Cr18Mo 不锈钢试样的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns for 9Cr18Mo steel before and after N ion implantation

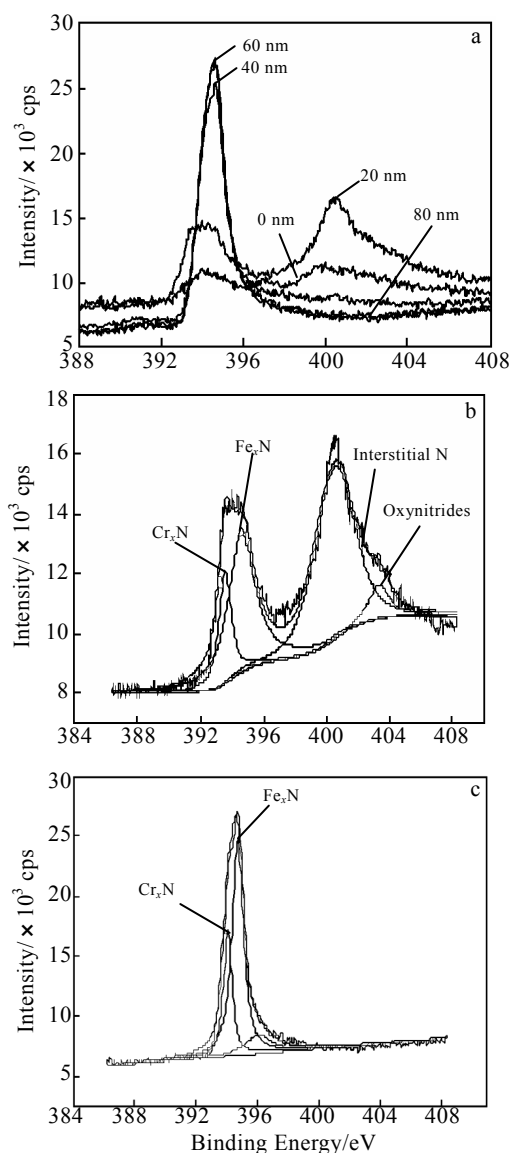


图6 注氮9Cr18Mo不锈钢试样N 1s 芯能级谱

Fig.6 N 1s core spectra for N ion implanted 9Cr18Mo steel at: various depths (a), 20 nm depth (b), and 60 nm depth (c)

级谱结果显示氮注入层明显分为两层。这和前文结果一致。图7b为表面层20 nm深度Cr 2p谱图及其分峰结果。经过分峰可以看到,在583.5 eV结合能处存在1个较强的特征峰,该峰对应的组织为 Cr_xC_y ,另外在573.5 eV处明显存在 Cr_xN 相。而在次表面层(图7c),可以发现,除大部分铬以游离态存在外,其余铬以氮化铬相存在。

图8a是表面到80 nm的不同氮离子注入深度试样的Fe 2p芯能级谱。与N 1s谱和Cr 2p谱一致,Fe 2p芯能级谱也显示氮注入层分为两层。图8b为表面层20 nm深度Fe 2p谱图及其分峰结果。可以看到,表面

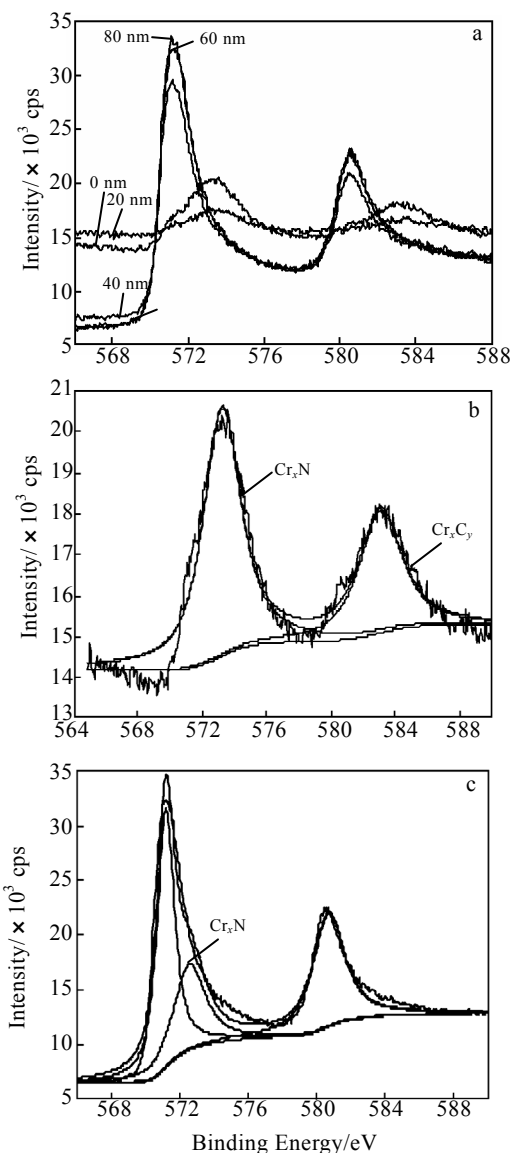


图7 注氮9Cr18Mo不锈钢试样Cr 2p 芯能级谱

Fig.7 Cr 2p core spectra for N ion implanted 9Cr18Mo steel at: various depths (a), 20 nm depth (b), and 60 nm depth (c)

存在大量 Fe_xO_y (对应711.4、721.7和726.8 eV结合能)和 Fe_xN (对应706.7 eV结合能)。而在次表面层(图8c),可以发现,除大部分铁原子以游离态存在外,其余铁以氮化铁相存在。通过Cr 2p和Fe 2p芯能级谱分析结果进一步证实了氮离子注入后表面氮化物相的生成。另外,相比于铬元素,铁更容易与外来氧原子反应生成氧化物。值得注意的是,除了氮化物和氧化铁外,表面铬原子还与表面积聚的碳原子生成了 Cr_xC_y 相。

对于氮离子注入后不锈钢表面富碳,大量研究都发现了这一现象^[4,14]。但是,碳的存在方式还不清楚。

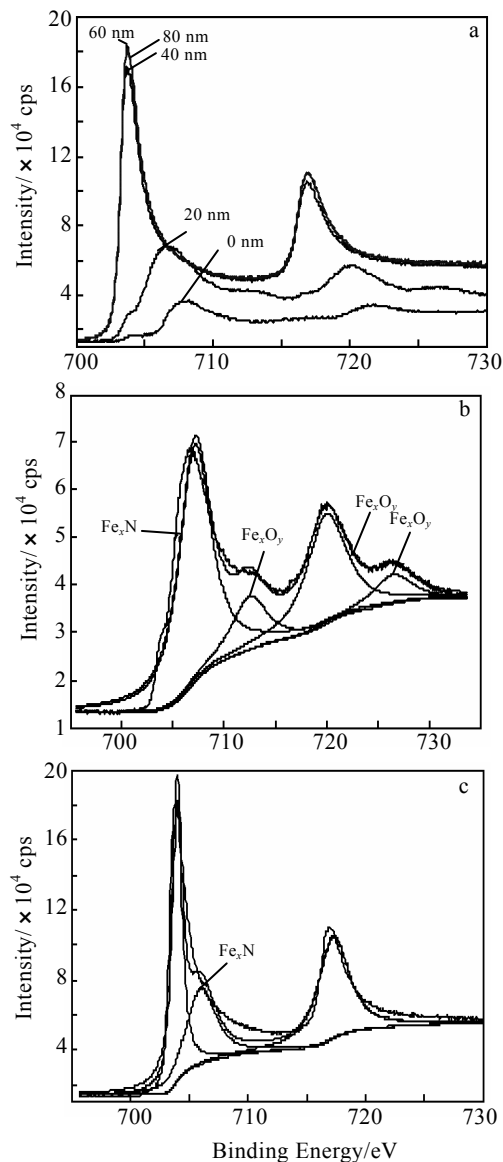


图 8 注氮 9Cr18Mo 不锈钢试样 Fe 2p 芯能级谱

Fig.8 Fe 2p core spectra for N ion implanted 9Cr18Mo steel at: various depths (a), 20 nm (b), depth and 60 nm depth (c)

本文通过对 Cr 2p 芯能级谱的分析,发现表面存在大量碳化铬。这与 Kumar 发现的经过氮离子注入后,表面碳元素以 a-C 形式存在有所不同^[5]。为了更清楚地分析表面碳的存在方式,对氮离子注入后不锈钢表面 C1s 芯能级谱进行了分析。图 9a 为氮离子注入后不同深度 C1s 芯能级谱,在 0~20 nm 碳原子浓度较高,在 >20 nm 以下深度,碳原子浓度回复到体相浓度,这和图 4 碳原子沿深度分布的规律一致。另外,次表层 C1s 谱峰相对于表层 C1s 谱峰明显向高能级出现红移。图 9b 为表面 C1s 芯能级谱。可以看到,表面碳原子除少量以 Fe₃C 相(对应 283.2 eV 结合能)存在外,大部分碳元素以 Cr_xC_y 相存在,这与 Cr 2p 谱的

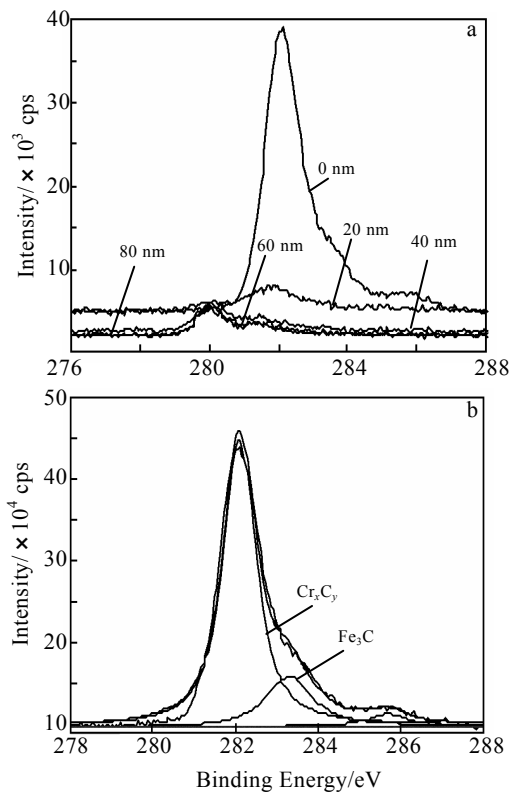


图 9 注氮 9Cr18Mo 不锈钢试样 C 1s 芯能级谱

Fig.9 C 1s core spectra for N ion implanted 9Cr18Mo steel at various depths (a) and the surface (b)

分析结果一致。因此,不同于体相中碳在马氏体中过饱和间隙存在,经过氮离子注入后碳原子扩散至表面偏聚,以弥散分布的碳化铬硬质相存在,在一定程度上提高了表面硬度和耐磨性。

3 结 论

1) 氮离子注入能够在不改变 9Cr18Mo 不锈钢表面形貌的前提下,有效提高 9Cr18Mo 不锈钢表面硬度和摩擦磨损性能。

2) 氮离子注入层分为两层:表面层为由金属氮化物、氮原子过饱和固溶体以及碳化铬等硬质相组成,深度约为 20 nm;次表面层主要由金属氮化物组成。

3) 氮离子注入生成的表面强化相是 9Cr18Mo 不锈钢力学性能提高的根本原因。

参考文献 References

- [1] Zeng Z M, Zhang T, Tian X B *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2000, 128-129: 236
- [2] Ueda M, Silva M M, Otani C *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2003, 169-170: 408
- [3] Li Zhongwen(李忠文), Tang Guangze(唐光泽), Ma Xinxin(马

- 欣新). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(S1): 77
- [4] Mello C B, Ueda M, Lepienski C M *et al. Appl Surf Sci*[J], 2009, 256: 1461
- [5] Kumar N, Kataria S, Dash S *et al. Wear*[J], 2012, 274-275: 60
- [6] Saravanan P, Raja V S, Mukherjee S. *Surf Coat Technol*[J], 2007, 201: 8131
- [7] Noli F, Misaelides P, Pavlidou E *et al. Nucl Instrum Methods Phys Res B*[J], 2012, 270: 1
- [8] Padhy N, Ningshen S, Panigrahi B K *et al. Corrosion Sci*[J], 2010, 52: 104
- [9] Mändl S, Fritzsche B, Manova D *et al. Surf Coat Technol*[J], 2005, 195: 258
- [10] Fu R KY, Tang D L, Wan G J *et al. Surf Coat Technol*[J], 2007, 201: 4879
- [11] Manova D, Gerlach J W, Scholze F *et al. Surf Coat Technol* [J], 2010, 204: 2919
- [12] Feng K, Cai X, Li Z G *et al. Mater Lett*[J], 2012, 68: 450
- [13] Manova D, Scholze F, Mändl S *et al. Surf Coat Technol*[J], 2011, 205: 5286
- [14] Tian X B, Chu P K. *Scripta Mater*[J], 2000, 43: 417
- [15] Foerster C E, Serbena F C, da Silva S L R *et al. Nucl Instr Methods Phys Res B*[J], 2007, 257: 732

Surface Structures and Mechanical Properties of 9Cr18Mo Stainless Steels Implanted with Nitrogen Ions

Liu Fengbin¹, Li Jinglin², Jin Jie³, Zhou Gang⁴, Qiu Weiwei³, Qing Tao⁴

(1. North China University of Technology, Beijing 100144, China)

(2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(3. Beijing Research Institute of Automation for Machinery Industry, Beijing 100120, China)

(4. Beijing Institute of Control Engineering, Beijing 100080, China)

Abstract: The polished 9Cr18Mo martensitic stainless steel was implanted with nitrogen ions at a fluence of 2×10^{17} ion/cm². To investigate the surface mechanical properties of the 9Cr18Mo steel samples after nitrogen ion implantation, the surface nanohardness and tribology properties of the original and nitrogen ion implanted steel samples were investigated. At the same time, their surface morphologies were also examined. The results show that nitrogen ion implantation would improve the surface hardness and lower the friction coefficient and wear rates of 9Cr18Mo steel samples significantly, while it does not change their surface morphology and surface roughness. To elucidate the strengthening mechanism of nitrogen ion implantation, the surface structures and components were studied by X-ray diffractometer and X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate that nitrogen ion implantation region can be divided into two layers. One is a surface layer of around 20 nm thickness, which is composed of metal nitrides and solid solution phases besides plenty of carbon atoms and the carbon atoms accumulate at the surface in a form of Cr_xC_y phases. The other is the subsurface layer below 20 nm depth, which is mainly composed of metal nitrides. The surface components and structures have significant contributions to the improved mechanical properties.

Key words: 9Cr18Mo; ion implantation; strengthening phases

Corresponding author: Liu Fengbin, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Electric Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, P. R. China, Tel: 0086-10-88803005, E-mail: fbliu@ncut.edu.cn