

热丝增强等离子体辅助渗氮中 氮在不锈钢中的扩散与析出机制

滕越, 周艳文, 郭媛媛, 张鑫, 张泽, 陶思友, 陈军, 梁英爽

(辽宁科技大学 表面工程研究所, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: **目的** 研究不同放电电流密度下, 渗氮层组织及摩擦学性能随时间的演变规律, 以及氮在不锈钢中的扩散与析出机制。**方法** 采用热丝增强等离子体辅助渗氮方法, 对奥氏体不锈钢表面进行改性。采用 XRD 及 XPS 研究渗氮层相组成及结构; 采用 SEM 观察渗氮层的横截面形貌, 并利用能谱分析氮含量及其随深度的分布情况; 分别使用纳米压痕仪、磨损仪及台阶仪研究渗氮层的摩擦学性能。**结果** 当电流密度为 0.81 mA/cm^2 时, 短时间 (1~2 h) 渗氮后, 不锈钢表面形成单一过饱和固溶体相; 渗氮时间增加到 4 h 后, 转变为更稳定的 Fe_4N 相, 渗氮层厚度达 $14.2 \mu\text{m}$, 表面硬度达 17.81 GPa 。当电流密度增加到 1.25 mA/cm^2 时, N 与金属原子间结合能增加, 渗氮 1 h 开始析出 CrN 和 Fe_4N 相, 4 h 后表面硬度和模量分别达 22.88 GPa 和 314.2 GPa , 磨损量仅为基体的 0.53%。**结论** 氮原子在奥氏体中的扩散系数随电流密度成正比增加。当渗氮时间 (或热丝电流) 增加, 渗氮层厚度与维氏硬度明显增加, 其增加趋势正比于时间的 $1/2$ 次幂, 结构由单一固溶体相 γ_{N} 转变为固溶体与少量氮化物析出相 CrN 和 Fe_4N , 渗氮层的摩擦学性能明显提高。

关键词: 热丝增强等离子体辅助渗氮; 奥氏体不锈钢 (316L); 氮扩散; 氮析出; 摩擦学性能

中图分类号: TG156.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0113-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.011

Diffusion and Precipitation Mechanism of Nitrogen in Austenitic Stainless Steel during Hot-wire Enhanced Plasma-assisted Nitriding

TENG Yue, ZHOU Yan-wen, GUO Yuan-yuan, ZHANG Xin, ZHANG Ze,
TAO Si-you, CHEN Jun, LIANG Ying-shuang

(Surface Engineering Institute, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

ABSTRACT: The work aims to study the evolution of nitriding layer structures and tribological properties with time under different discharge current densities and the diffusion and precipitation mechanism of nitrogen in stainless steel. The surface of austenitic stainless steel was modified by hot wire enhanced plasma assisted nitriding. The phase composition and structure of

收稿日期: 2019-03-09; 修订日期: 2019-07-02

Received: 2019-03-09; Revised: 2019-07-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51502126, 51672109, 11805089); 辽宁省自然科学基金 (20180550802); 辽宁科技大学大学省级重点实验室中心开放课题 (USTLKFSY201705); 辽宁科技大学青年基金 (2018QN12); 辽宁科技大学大学生创新创业项目 (201810146145, 101462019139)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51502126, 51672109, 11805089), Natural Science Foundation of Liaoning Province (20180550802), Provincial Key Laboratory Open Project of USTL (USTLKFSY201705), Youth Program of USTL (2018QN12), Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship of USTL (201810146145, 101462019139)

作者简介: 滕越 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为磁控溅射。

Biography: TENG Yue (1995—), Male, Master, Research focus: magnetron sputtering.

通讯作者: 郭媛媛 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面改性。邮箱: guoyuanyuan@ustl.edu.cn

Corresponding author: GUO Yuan-yuan (1983—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: materials surface modification. E-mail: guoyuanyuan@ustl.edu.cn

nitriding layer were studied by XRD and XPS, the cross-section morphology of nitriding layer was observed by SEM, and the nitrogen content and distribution with depth were analyzed by energy spectrum. The tribological properties of nitriding layer were studied by nano-indentation, wear tester and step tester, respectively. When the current density was 0.81 mA/cm^2 , a single supersaturated solid solution phase was formed on the surface of stainless steel after nitriding for a short time (1~2 h). As nitriding time increased to 4 h, the phase was converted to more stable Fe_4N phases, the thickness of nitriding layer reached $14.2 \text{ }\mu\text{m}$, and the surface hardness reached 17.81 GPa . When the current density increased to 1.25 mA/cm^2 , the binding energy between N and metal atoms increased, and the CrN and Fe_4N phases began to precipitate after nitriding for 1 h. After 4 h, the surface hardness and modulus increased to 22.88 GPa and 314.2 GPa , respectively, and the wear rate was only 0.6% of that of the substrate. The diffusion coefficient of N atom in austenite increases in direct proportion to current density. With the increase of nitriding time (or hot-wire current), the thickness of nitriding layer and Vickers hardness increase obviously. The increasing trend is proportional to one-half power of time. The single solid solution phase γ_{N} of nitriding layer is transformed into solid solution phase CrN and Fe_4N with a small amount of nitride precipitates. The tribological properties of nitriding layer are improved obviously.

KEY WORDS: hot-wire enhanced plasma-assisted nitriding; austenitic stainless steel (316L); nitrogen diffusion; nitrogen precipitation; tribological properties

奥氏体不锈钢具有良好的焊接性能、冷加工性能及生物相容性,且由于致密钝化膜(Cr_2O_3)的存在,表现出良好的耐蚀性能。因此,奥氏体不锈钢在石油、化工、建筑、医疗以及食品工业中有广泛的应用^[1-2]。然而,奥氏体不锈钢硬度低、耐磨性差,过低的C含量($<0.03\%$)在提高耐晶间腐蚀性能的同时,也导致无法通过相变对奥氏体不锈钢的表面硬度及耐磨性进行强化^[3-4]。

加工硬化作为传统的强化技术,通过牺牲奥氏体不锈钢的塑韧性,来获得强度、硬度。如传统1Cr18Ni9Ti试样经过冷轧变形后,硬度由185HV提高至365HV^[3],但伴随着韧性的降低以及马氏体相变的发生,导致奥氏体不锈钢的耐腐蚀性遭到破坏。作为一种新型的表面热化学处理,低温等离子体辅助渗氮技术能在不破坏奥氏体不锈钢耐腐蚀性的条件下,显著提高奥氏体不锈钢的表面硬度、耐磨性。且不锈钢中的Cr元素可提高表面硬度和渗氮深度,而Mo元素能够提高回火抗力,防止渗氮层脆性,保持高温下的强度及硬度。这些优良性能使渗氮后的不锈钢能够广泛应用于工业、制造业以及核工业等领域^[4-5]。

此外,与气体渗氮、盐浴渗氮等传统渗氮技术相比,等离子体辅助渗氮技术具有无污染、节能等优势,能够在不锈钢表面快速生成较薄的扩展奥氏体单相层($0\sim 8 \text{ }\mu\text{m}$),并且渗氮组织易于控制,工件变形量小、脆性小。最重要的是,不锈钢表面的钝化膜

会阻碍N原子进入基体中,而等离子体辅助渗氮前的离子清洗能有效去除表面钝化膜,直接对无氧化的基体进行渗氮。同时,离子溅射还可以加热并活化工件表面,有助于N原子向基体内部扩散。

采用等离子体辅助低温渗氮能有效避免氮化物的析出,保证奥氏体不锈钢耐腐蚀性能^[6-7]。然而低温渗氮的效率较低,传统直流渗氮的速率仅为 $1\sim 2 \text{ }\mu\text{m/h}$ ^[8],采用离子源辅助渗氮,其速率可提高到 $3\sim 5 \text{ }\mu\text{m/h}$ ^[9-10]。本实验采用热丝增强等离子体辅助渗氮技术,研究了不同离子流密度下,氮在奥氏体不锈钢中的扩散规律和析出机制,以及渗氮层的相结构对其摩擦学性能(硬度和耐磨性)的影响。在真空室中增加发射热电子的钨丝作为等离子体源和加热源,不仅提高了氮气离子化率,实现了纯氮气气氛下低气压、高密度等离子体渗氮,而且与射频、ERC以及空心阴极源渗氮相比^[11-13],具有低成本、高效率(渗氮速率可达 $15 \text{ }\mu\text{m/h}$)等优点。此外,采用脉冲偏压能够有效避免打弧而引起的试样损伤,实现在更低的温度($350 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下)下进行渗氮。

1 试验

1.1 试样及渗氮参数

选用316L奥氏体不锈钢为渗氮基体,试样前期处理以及实验设备与过程见文献[14]。实验参数如表1所示。

表1 渗氮处理的实验参数
Tab.1 Experimental parameters of nitriding

Parameters	Value	Parameters	Value
Base pressure/Pa	3.0×10^{-3}	Hot-wire bias/V	-120
Nitrogen pressure/Pa	0.4	Hot-wire current/A	(6, 8, 10) $\times 4$
Temperature/ $^\circ\text{C}$	380	Gas flow (N_2)/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	200
Substrate bias/V	-300	Nitriding time/h	1, 2, 4

1.2 试验原理

根据 Taylor 等^[15]的 N_2^+ 在样品表面的中性化模型, 以及 Rusnak 等^[16]的光谱测量数据可知, 渗氮过程中, 电子与氮气分子发生碰撞, 电离出大量的 N_2^+ , N_2^+ 在电场作用下向基体运动, 进一步解离成 N^+ 和活性氮原子 N^* 。 N^+ 与基片上的电子结合, 形成氮原子, 与 N^* 一起向基体中扩散, 形成渗氮层。随热丝电流增加, 热丝释放出大量热电子, 能显著提高氮气的离子化率, 增加渗氮速率。

1.3 渗氮过程基体偏流

实验中测得的基体电流密度随偏压以及热丝电流的变化关系如图 1 所示。由图 1a 可知, 在相同的热丝电流下, 随着基体偏压的升高, 电流密度逐渐增大至饱和值。由于气体离子化率主要由热丝电流决定, 热丝放电电流相同时, 释放出的热电子数和电离出的氮离子相同, 随偏压增加, 参与导电的离子增加, 故偏流增大; 当基体偏压增加到一定值后, 参与导电的离子数达到饱和, 偏流密度相应达到饱和值; 继续增加热丝电流, 则偏流会随之增大。如图 1b 所示, 在基体偏压为 -300 V 时, 偏流的饱和值随热丝电流呈线性增加。这是由于热丝电流的增加, 能够显著增加

气体离子化率, 故相同偏压下到达基片表面的离子总数呈现线性增高。

1.4 渗氮层的表征与测试

使用 X 射线衍射仪 (X' Pert Powder) 对不同渗氮层进行物相分析, 并根据 Bragg Brentano 方法, 计算出扩展奥氏体的晶格常数。使用 Thermo ESCALAB 250 型 XPS 分析渗氮层中 N 的化学态。使用 SIGMA HD 型场发射高分辨扫描电子显微镜观察渗氮层截面形貌, 并测量渗氮层厚度及 N 含量随深度分布。在 MS-T3001 型摩擦磨损仪上进行无润滑干摩擦试验, 载荷 200 g, 转速 200 r/min, 时间为 40 min。使用 VHX-500F 型超景深 3D 显微镜对渗氮层表面形貌及磨痕进行观察, 并用 Alpha-step D-100 型台阶仪对磨痕进行定量分析。使用 JB-8E 型针触式表面粗糙度测量仪测量渗氮层表面粗糙度。使用 G200 型纳米压痕仪测量渗氮表面的纳米硬度及杨氏模量 (载荷 50 μ N, 测量点数 20 个)。使用 HVS-1000A 型显微硬度计测量渗氮层显微硬度, 载荷 1.96 N, 保载时间 15 s。

2 结果与讨论

2.1 组成与结构

为研究不同渗氮条件下, N 原子在不锈钢中的扩散规律, 对不同渗氮试样及基体进行 XRD 衍射图谱分析, 如图 2 所示。渗氮后奥氏体的 (111) 和 (200) 衍射峰均发生不同程度的左移。这是由于 N 原子扩散进入了奥氏体 (fcc) 晶格间隙中, 引起晶格膨胀, 形成扩展奥氏体相 γ_N ^[17]。由图 2a 可知, 在渗氮 1 h 后, 只有扩展奥氏体的衍射峰出现, 热丝电流由 6 A 增加到 8 A, 各衍射峰左移量增加, 表明更多的氮原子固溶于奥氏体晶格中。当热丝电流增加到 10 A 后, γ_N (111) 左移量减小, 而 γ_N (200) 峰左移量继续增加。这是由于位于四面体间隙处的氮原子过饱和后, 以氮化物的形式析出, 而由于析出量较小, 因此没有观察到明显的氮化物衍射峰, 这在后文的 XPS 结果中能进一步证实。当热丝电流为 6 A 时, 随渗氮时间增加, γ_N (111) 峰位基本不变, 而 γ_N (200) 峰明显左移, 如图 2b 所示。说明渗氮初期, N 原子优先占据与 Cr 近邻的奥氏体晶格的四面体间隙, 导致 (111) 晶面间距显著增大; 当四面体间隙接近饱和后, N 大量进入八面体间隙中, 使 γ_N (200) 晶面间距进一步增大^[18]。因此, 随扩散进入奥氏体中的 N 原子数增加, N 原子更易占据四面体间隙, 饱和后进一步占据八面体间隙。渗氮时间增加 4 h 时, 由于氮含量过高, 亚稳态的过饱和固溶体转变为稳定的 Fe_4N 相^[19-20]。

灯丝电流增加后, 不仅使表面活化度增加, 促进 N 与金属原子结合, 而且显著提高了晶格间隙的 N

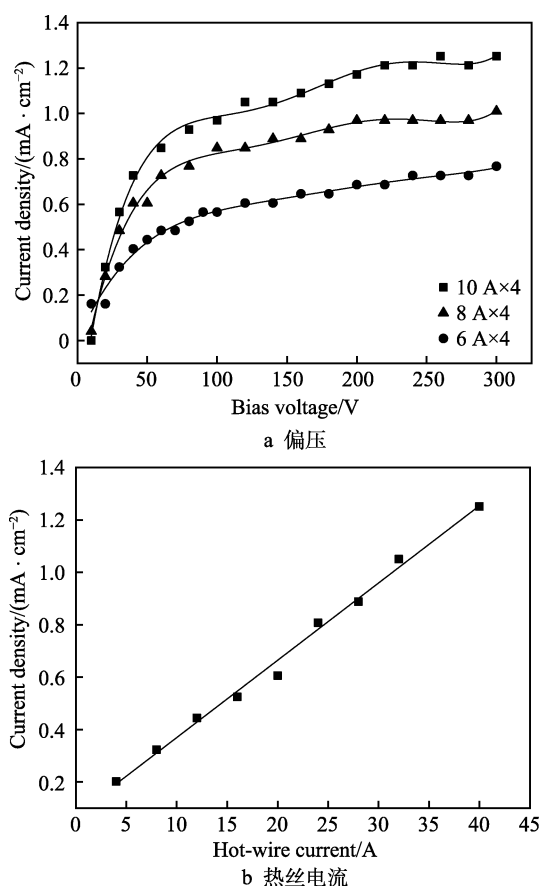


图 1 基体偏流密度随基体偏压和热丝电流的变化
Fig.1 Change of substrate current density with bias (a) and hot-wire current (b)

原子数, 导致 CrN 、 Fe_4N 相析出, 如图 2c。热丝电流增大, $\gamma_{\text{N}}(111)$ 峰逐渐右移, 这表明四面体间隙中固溶的 N 原子与 Cr、Fe 结合成化合物析出; 而 $\gamma_{\text{N}}(200)$ 仍左移, 表明八面体间隙的原子没有析出。这也间接证明了 CrN 相和 Fe_4N 相是 N 元素过饱和后析出^[21], 而并不是直接反应生成。其中, CrN 的析出会导致奥氏体不锈钢晶界 Cr 浓度降低, 破坏其耐腐蚀性^[22]。

对渗氮试样进行 X 射线光电子能谱测试 (选取 Cr、Fe 两种元素的精细谱进行分析), 以确定氮元素的存在形式。为避免表面污染引起测试误差, 选取

刻蚀深度为 9 nm 处的结果进行分析。图 3 为热丝电流为 6、10 A 时, 渗氮 1 h 后 Cr、Fe 的精细谱及其高斯分峰的结果。由图可知, $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰均被分成两个峰, 分别对应金属 Cr—Cr/Fe—Fe 键以及 Cr—N/Fe—N 键, 其中 Cr—Cr 键和 Fe—Fe 键分别位于 574.3 eV 和 706.7 eV 处。当热丝电流由 6 A 增加到 10 A 时, Cr—N 键和 Fe—N 键对应的峰位均向更高结合能方向移动: Cr—N 键从 576.3 eV 增加到 576.5 eV, Fe—N 键从 709.2 eV 增加到 709.6 eV。这是由于亚稳态的氮过饱和和固溶体相向更稳定的氮化物相

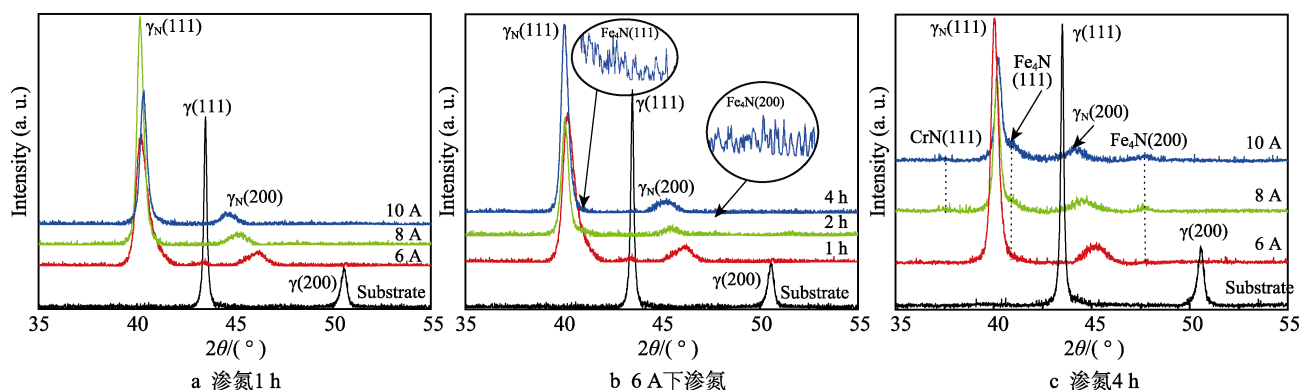


图 2 基体 316L 和渗氮样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of substrate and nitrided samples: a) nitriding for 1 h; b) nitriding at 6 A; c) nitriding for 4 h

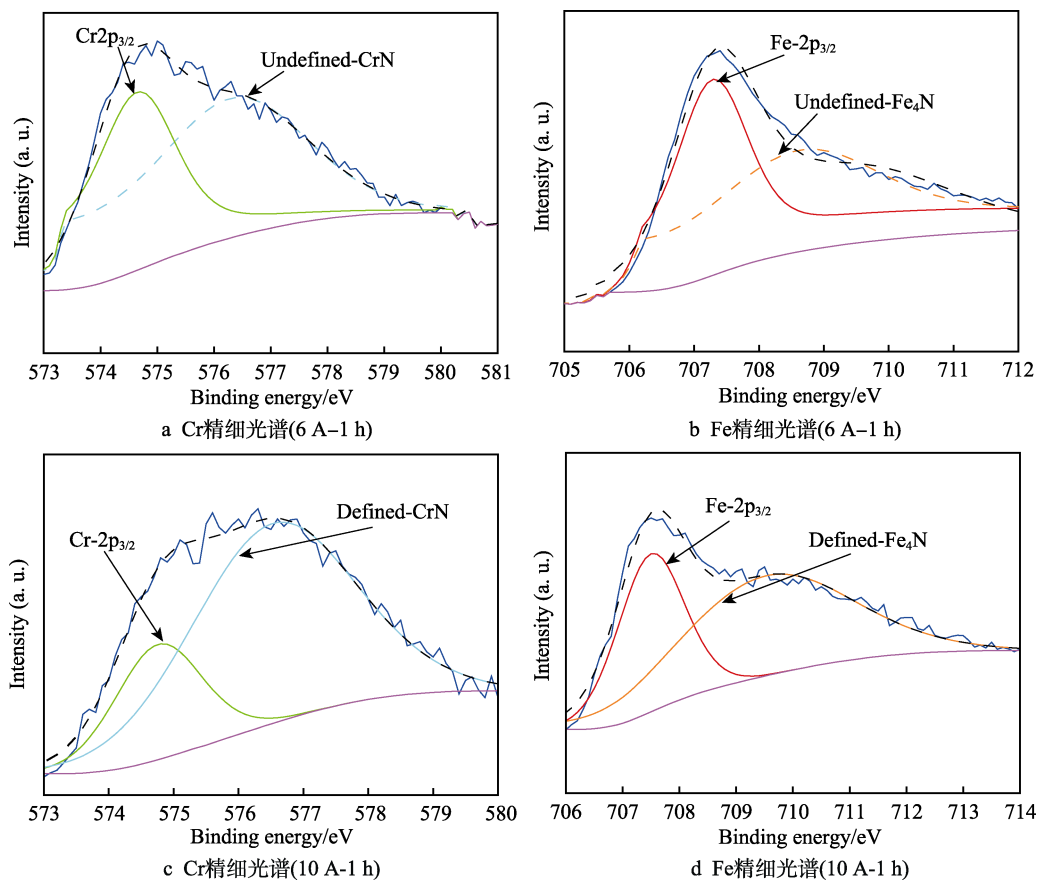


图 3 渗氮试样 XPS 精细谱分析

Fig.3 XPS fine spectrum analysis of nitrided samples: a) Cr fine spectrum (6 A-1 h); b) Fe fine spectrum (6 A-1 h); c) Cr fine spectrum (10 A-1 h); d) Fe fine spectrum (10 A-1 h)

转变而造成的^[23]。该结果也进一步证实,当热丝电流增加到 10 A, 渗氮 1 h 后有少量氮化物相析出, 与 XRD 衍射谱中观察到的(111)峰右移相对应。

采用场发射扫描电子显微镜测量渗氮层厚度, 如图 4 所示。用 EDS 对渗氮层截面进行线扫描, 测定渗氮层中氮含量随深度的分布, 如图 5 所示。由图 4 可知, 渗氮后形成的扩展奥氏体层与基体有着明显的差异, 渗氮后涂层表面形成一层均匀、连续、致密的

扩展奥氏体, 并且在低热丝电流、短时间下 (6 A、1~2 h), 没有明显的渗氮物相 (CrN 与 Fe_4N)。热丝电流为 6 A 时, 随氮化时间由 1 h 增加到 4 h, 渗氮层厚度由 3.7 μm 增加到 14.2 μm , 且试样 (6 A-4 h) 晶界处有少量氮化物析出, 对应 XRD 分析中的 Fe_4N 相 (图 4c)。渗氮层中 N 元素分布是典型的低温渗氮奥氏体中氮的分布形式^[23-24], 形成了 N 浓度的平台, 符合束缚-脱缚原理结合应力诱发扩散模型^[25]。

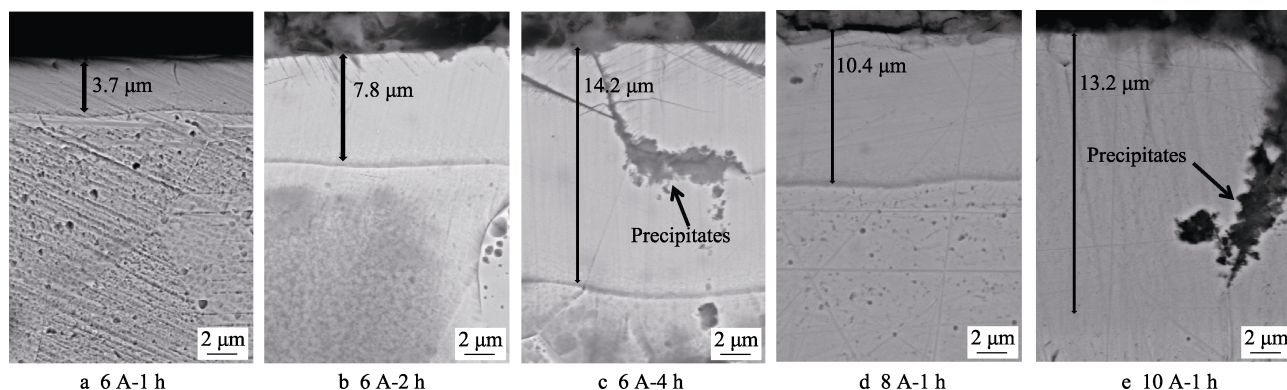


图 4 渗氮试样的 SEM 结果
Fig.4 SEM results of nitrided sample

由图 5 可知, 渗氮层中氮元素呈现两种梯度分布, 外层氮浓度梯度较平缓, 且随渗氮时间和热丝电流增加而进一步变缓; 内层氮浓度梯度较大, 且不随

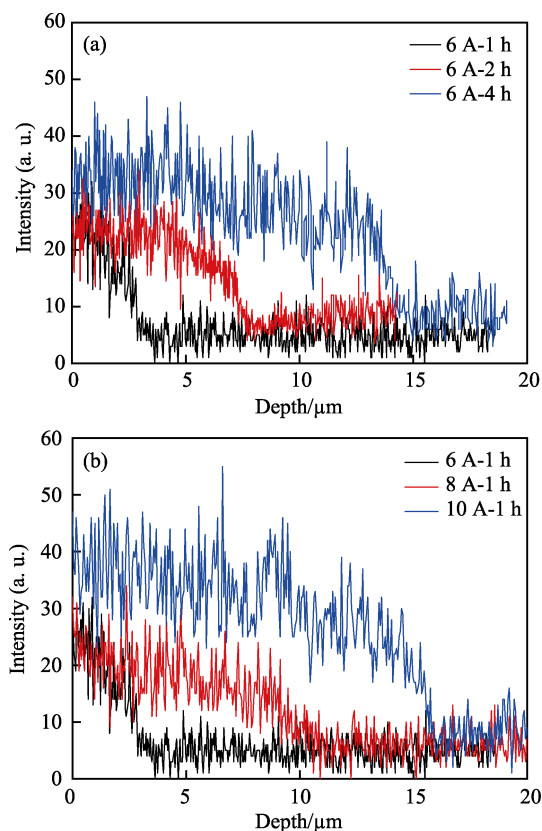


图 5 渗氮试样的 EDS 结果
Fig.5 EDS results of nitrided sample

渗氮时间和热丝电流增加而改变。这也更进一步证实, 氮原子优先占据四面体间隙, 并很快达到饱和 (17%~20%), 此时 N 占据的是邻 Cr 最近的四面体间隙^[18], 由于四面体间隙数量有限, 只有少部分氮原子能固溶于此, 因此呈现出较大的浓度梯度。随着氮化时间的增加, 外层中后扩散进入晶格间隙的氮原子推动前面已固溶的氮原子进一步向基体内部扩散, 并保持该浓度梯度不变。表层中更多的氮原子扩散进入 Cr 的八面体间隙, 氮在 $\langle 100 \rangle$ 晶向上的扩散速率大于 $\langle 111 \rangle$ 上的值, 从而降低了氮浓度梯度^[26], 并且随着时间增加, 氮原子浓度增加, 使得其浓度梯度进一步降低。

根据菲克第二定律, 绘制渗氮层厚度与渗氮时间 (1/2 次幂) 的关系图, 如图 6 所示。试样的渗氮层厚

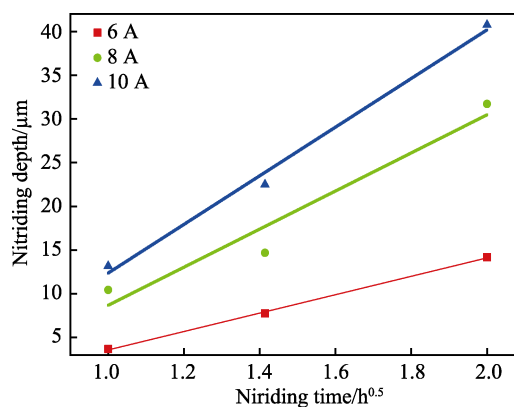


图 6 渗氮试样渗层厚度与渗氮时间的关系
Fig.6 Relationship between thickness of nitriding layer and nitriding time

度随着时间的增加而增大。对图 6 数据进行拟合, 求出不同热丝电流状态下, N 在不锈钢中的扩散系数, 结果如图 7 所示。在离子渗氮模型中, 渗氮过程分为注入阶段与扩散阶段, 其中注入阶段主要的影响因素为轰击能量, 在该实验条件下, 可以认为轰击能量仅由基体偏压 (非变量) 决定; 而扩散阶段的影响因素则为氮浓度差与温度 (非变量)。所以当热丝电流增加时, 气体离化率增加, 扩散系数随之呈线性增加。

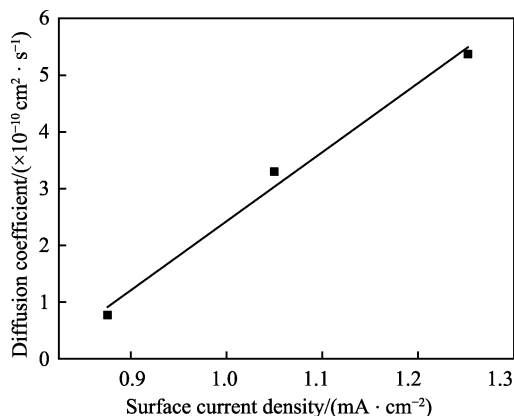


图 7 N 扩散系数与表面电流密度的关系

Fig.7 Relationship between N diffusion coefficient and surface current density

2.2 硬度与耐磨性

为研究渗氮层的摩擦学性能, 采用维氏硬度、纳米硬度和杨氏模量表征渗氮层的力学性能, 并通过磨痕形貌及磨损率, 评价渗氮层耐磨性。表 2 分别给出渗氮 1 h 和灯丝电流为 6 A 时渗氮层的摩擦学性能。渗氮后, 由于氮原子的固溶强化作用, 不锈钢表面硬度明显提高。随灯丝电流 (或渗氮时间) 增加, 氮化层的厚度和氮含量增加, 固溶强化作用增强, 硬度和模量均有所提高。由于维氏硬度压痕较深, 受基体效应影响, 其值主要由渗氮层厚度决定。当渗氮时间由 1 h 增加到 4 h, 维氏硬度由 267HV 提高到 1099.5HV, 是基体的 6 倍。纳米压痕测试则采用小载荷, 有效消除了基体效应, 因此不受渗氮层厚度影响, 只与氮含量及氮化物析出有关。由于渗氮层表面粗糙度较大 (R_a 为 0.3 μm), 取距表面 100~200 nm 范围内的平均值作为渗氮层的纳米硬度和杨氏模量值, 如表 2 所示。随灯丝电流 (或渗氮时间) 的增加, 纳米硬度和模量均增加。过饱和固溶体的硬度和模量分别在 16~18 GPa 和 240~260 GPa。在高灯丝电流和长渗氮时间下, 氮过饱和后, 分解形成 CrN 和 Fe₄N, 这两相的本征硬度均大于过饱和固溶体 γ_{N} 相, 因此维氏硬度值可增至 1207.2HV。同样, 硬度和模量也进一步增加, 在 10 A、4 h 时达到最大值, 分别为 22.88 GPa 和 314.2 GPa。

表 2 渗氮试样摩擦学性能

Tab.2 Mechanical properties of nitrided specimens

Sample	Microhardness (HV _{0.2})	H/GPa	E/GPa	H/E	Wear rate/%
Substrate	180	5.88	208.3	0.028 23	100
6 A-1 h	267	16.23	241.6	0.671 80	8.01
6 A-2 h	895	17.06	251.6	0.067 81	1.26
6 A-4 h	1099.5	17.81	251.9	0.070 70	0.61
8 A-1 h	680	17	250.9	0.067 76	1.54
10 A-1 h	872.5	17.85	252.9	0.070 59	0.63

图 8、图 9 分别为磨痕形貌及其轮廓图, 经渗氮处理的试样表面磨痕宽度与深度均明显小于基体。渗氮层耐磨性的提高主要来自硬度及渗层厚度的提高。从图 8a 中可看出, 基体不锈钢的磨损形式为粘着磨损, 伴有塑性变形。由于不锈钢的硬度较低, 在一定负载下引起塑性变形, 使表面氧化膜被挤破, 两接触面的原子由于键合作用而产生粘着。在随后滑动中, 粘着点被剪断、脱落, 形成磨屑。这些磨屑堆积在磨痕的两侧, 表明滑动过程中, 产生了较大的塑性变形, 图 9 轮廓中可清晰地看到基体磨痕两侧向上突起部分。随表面渗氮后硬度增加, 剪切破坏主要发生在亚

表层, 转移到硬表面后, 对基体产生犁削作用, 如图 8b 所示。随灯丝电流 (或渗氮时间) 增加, 氮化层厚度增加, 提高了承载能力, 使其与磨球的接触面积变小, 磨痕变浅、变光滑。由图 8f 可以看到划痕内出现细小犁沟, 这是由于氮化物硬质磨粒脱落对表面造成破坏, 而对于由单一固溶体相组成的渗氮层则没有细小犁沟出现, 如图 8c、d 所示。根据 Musil 与 Kim 的研究^[27-28], H/E 代表材料抵抗弹性变形的能力, 因此材料的 H/E 值越大, 耐磨性越好。随渗氮时间增加, 试样 H/E 值增大, 耐磨性显著提高, 磨损量从基体的 8% 降低到 0.6%。

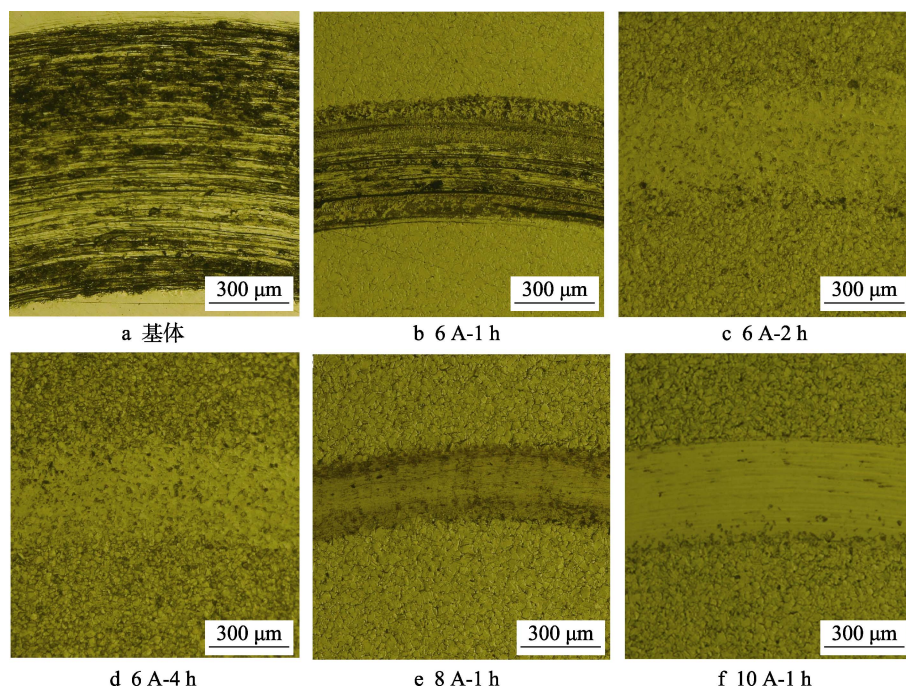


图 8 基体与不同渗氮时间和热丝电流下渗氮试样的磨痕形貌

Fig.8 Wear scar morphology of substrate (a) and nitride samples (b—f) at different nitriding time and hot-wire currents

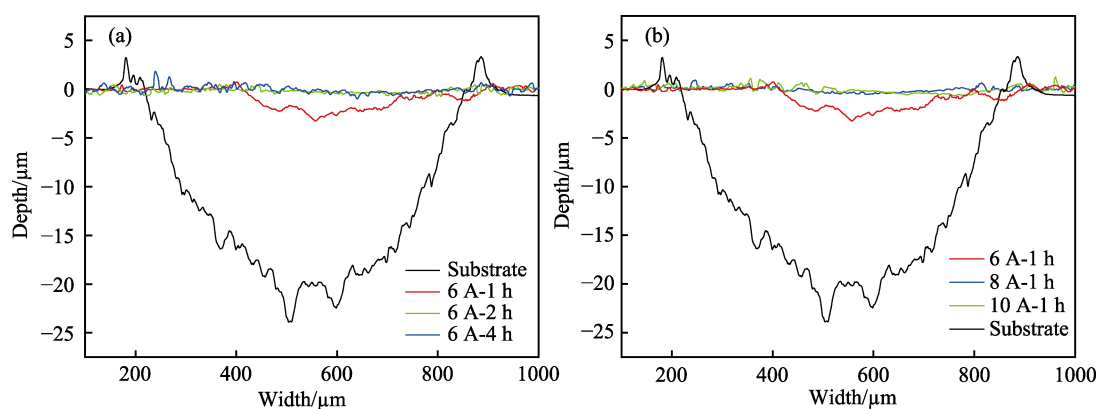


图 9 基体与不同渗氮时间和热丝电流下渗氮试样磨痕轮廓

Fig.9 Wear profile of substrate and nitride samples at (a) different nitriding time and (b) hot-wire currents

3 结论

采用低温等离子体辅助渗氮方法,对奥氏体不锈钢 316L 表面进行热化学处理,可形成过饱和固溶体相 γ_N 及氮化物析出相。主要研究了氮原子在不锈钢中的扩散和析出机制,以及不同热丝电流及渗氮时间对扩展奥氏体相(γ_N)晶格结构、氮含量及表面性能的影响,主要结论如下:

1) 在渗氮过程中, N 的扩散系数与电流面密度成正比,电流面密度越大, N 扩散和析出速率随之增大。

2) 随渗氮时间(或热丝电流)增加,渗氮层氮含量增加,结构由单一固溶体相 γ_N 转变为固溶体与少量氮化物析出相 CrN 和 Fe_4N 。

3) 随渗氮时间(或热丝电流)增加,渗氮层厚度与维氏硬度明显增加,其增加趋势正比于时间的

1/2 次幂。

4) 随渗氮时间(或热丝电流)增加,不锈钢表面渗氮层的摩擦学性能明显提高。

参考文献:

- [1] 赵程. AISI316 奥氏体不锈钢低温 PC、PN 和 PC+PN 表面硬化处理[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2004, 25(4): 328-331.
ZHAO Cheng. Study on the low temperature PC, PN, PC and PN combined treatments of AISI 316 austenitic stainless steel[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (natural science edition), 2004, 25(4): 328-331.
- [2] 赵程, 王礼银, 韩莉, 等. AISI 316L 奥氏体不锈钢在阳极电位的活性屏离子渗氮[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2007, 28(5): 431-434.
ZHAO Cheng, WANG Li-yin, HAN Li, et al. Active screen

- plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel in anodic potential[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (natural science edition), 2007, 28(5): 431-434.
- [3] 邢海生, 林峰, 潘邻. 奥氏体不锈钢表面强化技术研究及进展[J]. 热处理技术与装备, 2011, 32(2): 1-6.
XING Hai-sheng, LIN Feng, PAN Lin. Research and development of austenitic stainless steel surface strengthening technology[J]. Heat treatment technology and equipment, 2011, 32(2): 1-6.
- [4] 徐林, 明悦, 王庆, 等. 低温等离子体氮化压力对 304 不锈钢摩擦性能的影响[J]. 真空, 2014, 51(2): 21-26.
XU Lin, MING Yue, WANG Qing, et al. Effect of low temperature plasma nitriding pressure on tribological properties of 304 stainless steel[J]. Vacuum, 2014, 51(2): 21-26.
- [5] 王永. 核级材料的表面污染及表面改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
WANG Yong. Study on surface pollution and surface modification of nuclear grade materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [6] ROLIÅSKI E. Effect of plasma nitriding temperature on surface properties of austenitic stainless steel[J]. Surface engineering, 2014, 3(1): 35-40.
- [7] BASSO R L O, PIMENTEL V L, WEBER S, et al. Magnetic and structural properties of ion nitrided stainless steel[J]. Journal of applied physics, 2009, 105(12): 3965.
- [8] BORGIOI F, FOSSATI A, GALVANETTO E, et al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment temperature[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(7): 2474-2480.
- [9] RAHMAN M, HAIDER J, HASHMI M S J. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel by a saddle field fast atom beam source[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(5): 1645-1651.
- [10] SINGH V, MARCHEV K, COOPER C V, et al. Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel[J]. Surface & coatings technology, 2002, 160(2-3): 249-258.
- [11] PRIEST J M, BALDWIN M J, FEWELL M P, et al. Low pressure R. F. nitriding of austenitic stainless steel in an industrial-style heat-treatment furnace[J]. Thin solid films, 1999, 345(1): 113-118.
- [12] 张仲麟, 雷明凯. ECR 微波等离子体源离子渗氮[J]. 金属热处理, 1996(10): 14-17.
ZHANG Zhong-lin, LEI Ming-kai. ECR microwave plasma source ion nitriding[J]. Metal heat treatment, 1996(10): 14-17.
- [13] 李杨, 徐惠忠, 邱剑勋, 等. AISI 316L 奥氏体不锈钢空心阴极放电离子源渗氮技术[J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 25-30.
LI Yang, XU Hui-zhong, QIU Jian-xun, et al. AISI 316L austenitic stainless steel hollow cathode discharge ion source nitriding technology[J]. China surface engineering, 2014, 27(3): 25-30.
- [14] 郭媛媛, 滕越, 高建波, 等. 脉冲偏压对低温氮化不锈钢表面结构及摩擦学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2017(9): 902-908.
GUO Yuan-yuan, TENG Yue, GAO Jian-bo, et al. Effects of pulse bias voltage on surface structure and tribological properties of low temperature nitrided stainless steel[J]. Journal of vacuum science and technology, 2017(9): 902-908.
- [15] TAYLOR J A, LANCASTER G M, IGNATIEV A, et al. Interactions of ion beams with surfaces. Reactions of nitrogen with silicon and its oxides[J]. Journal of chemical physics, 1978, 68(4): 1776-1784.
- [16] RUSNAK K, VICEK J. Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N_2-H_2 abnormal glow discharges for steel surface nitriding[J]. Journal of physics D applied physics, 1999, 26(4): 585-589.
- [17] 田修波, 汤宝寅, 王小峰, 等. 奥氏体不锈钢高频高压低温等离子体渗氮[J]. 金属热处理, 1999(8): 13-15.
TIAN Xiu-bo, TANG Bao-yin, WANG Xiao-feng, et al. High frequency and high pressure low temperature plasma nitriding of austenitic stainless steel[J]. Metal heat treatment, 1999(8): 13-15.
- [18] BASSO R L O, PIMENTEL V L, WEBER S, et al. Magnetic and structural properties of ion nitrided stainless steel[J]. Journal of applied physics, 2009, 105(12): 3965.
- [19] 陈兴岩. 不锈钢气体渗氮改性研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2016.
CHEN Xing-yan. The modification research of gas nitriding on stainless steel[D]. Hunan: Hunan University, 2016.
- [20] 刘兴龙, 赵彦辉, 蔺增, 等. 弧光离子源耦合轴向磁场等离子体渗氮处理奥氏体不锈钢[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 11-18.
LIU Xing-long, ZHAO Yan-hui, LIN Zeng, et al. Plasma nitriding treatment of austenite stainless steel by arc ion source coupled with axial magnetic field[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 11-18.
- [21] 向文华, 王守忠. 表面纳米化预处理对 316L 不锈钢渗氮层摩擦学性能的影响[J]. 材料保护, 2017(7): 30-35.
XIANG Wen-hua, WANG Shou-zhong. Effect of surface nanocrystallization pretreatment on tribological properties of nitrogen layers of 316L stainless steel[J]. Materials protection, 2017(7): 30-35.
- [22] 熊玲, 胡永俊, 蒙继龙, 等. 多元离子淹没轰击处理的奥氏体不锈钢的耐蚀性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 52-54.
XIONG Ling, HU Yong-jun, MENG Ji-long, et al. Corrosion resistance of austenitic stainless steel treated by multiple ion submergence bombardment[J]. Corrosion science and protection technology, 2009, 21(1): 52-54.
- [23] TERWAGNE G, COLAUX J, COLLINS G A, et al. Structural and quantitative analysis of nitrided stainless steel coatings deposited by DC-magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 1976, 7973: 441-446.
- [24] KAPPAGANTHU S R, SUN Y. Influence of sputter deposition conditions on phase evolution in nitrogen-doped stainless steel films[J]. Surface and coatings technology, 2005, 198(1): 59-63.
- [25] 张志鹏. 氮表面改性奥氏体不锈钢的扩散动力学研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
ZHANG Zhi-peng. Diffusion kinetics of nitrogen surface modified austenitic stainless steel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [26] CZERWIEC T, HE H, SAKER A, et al. Reactive magnetron sputtering as a way to improve the knowledge of metastable f.c.c. nitrogen solid solutions formed during plasma assisted nitriding of inconel 690[J]. Surface & coatings technology, 2003, 174(3): 131-138.
- [27] MUSIL J. Hard and superhard nanocomposite coating[J]. Surface and coatings technology, 2000, 125(1): 322-330.
- [28] KIM H K, LA J H, KIM K S, et al. The effects of the H/E ratio of various Cr-N interlayers on the adhesion strength of CrZrN coatings on tungsten carbide substrates[J]. Surface and coatings technology, 2015, 284: 0257897215004466.