doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.03.005

AISI 316L 奥氏体不锈钢空心阴极放电 离子源渗氮技术 *

李 杨¹,徐惠忠¹,邱剑勋¹,徐久军²,王 亮²

(1. 烟台大学环境与材料工程学院,山东烟台 264005;2. 大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院,辽 宁大连 116026)

摘 要:采用双层圆筒不锈钢板组成空心阴极电极结构,作为奥氏体不锈钢渗氮的等离子体源。对 AISI 316L奥氏体不锈钢分别进行常规直流离子渗氮和空心阴极等离子体源渗氮处理试验。氮化温度均为 450 ℃,氮化时间为4h。采用X射线衍射仪、金相显微镜、粗糙度仪、显微硬度仪、电化学工作站和摩擦磨损 试验机等分析表征氮化试样。结果表明:空心阴极等离子体源渗氮能够有效处理 AISI 316L 奥氏体不锈钢, 可在表面制备5 μm 厚的 γN 相氮化层。与传统离子渗氮相比,氮化表面硬度均一,粗糙度较低,特别是边缘 效应明显降低。γN 相氮化层的耐蚀性能优异,且减摩效果较好。

关键词:边缘效应;粗糙度;腐蚀;摩擦

中图分类号: TG174.44 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)03-0025-06

Plasma Nitriding of AISI 316L Austenitic Stainless Steel by Hollow Cathode Discharge Source

LI Yang¹, XU Hui-zhong¹, QIU Jian-xun¹, XU Jiu-jun², WANG Liang²

 Envirnmental and Materials Engineering College, Yantai University, Yantai 264005, Shandong; 2. Transportation Equipment and Marine Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning)

Abstract: A double active screen of austenitic stainless steel was designed in this study. Hollow cathode discharge effect exiting between inner and outer layers is used as the plasma source. AISI 316L austenitic stainless steels were nitried at glow discharge and hollow cathode plasma source. Nitriding was carried out at 450 °C for 4 h. Nitrided samples were investigated using X-ray diffraction, optical microscopy, roughometer, microhardness tester, electrochemical working station and tribometer. The results show that AISI 316L austenitic stainless steel is effectively nitrided by hollow cathode plasma source, and the γ_N phase nitrided layer of 5 μ m can be formed on the surface. Compared with the traditional plasma nitriding, surface hardness was relatively uniformity, roughness is low, and the edge effect was reduced. The γ_N nitride layers have excellent corrosion resistance, and the friction effect is good.

Key words: edge effect; roughness; corrosion; friction

0 引 言

奥氏体不锈钢由于铬含量较高,其表面形成 一层致密的氧化膜,因而耐蚀性能好,广泛应用 于食品、医疗和核工业等领域^[1-2]。但其表面硬度 较低,耐磨性能较差,也限制了其应用^[3-4]。在室 温状态使用时,是以奥氏体组织状态存在,无法 用传统的淬火、调质等技术进行硬化处理。渗氮 技术能够显着提高奥氏体不锈钢的表面硬度和

收稿日期:2014-02-11; 修回日期:2014-03-24; 基金项目: * 国家自然科学基金(51301149,51179017) 作者简介: 李杨(1983-), 男(汉), 山东济南人, 讲师, 博士; 研究方向: 金属材料表面改性

网络出版日期: 2014-04-21 17:08; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140421.1711.004.html 引文格式: 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.

耐磨性能,得到广泛应用。

为了获得一定厚度和硬度的渗层,传统的气 体渗氮通常是高温下进行,不可避免的造成渗层 中有 CrN 析出,导致基体中自由铬的减少,造成 耐蚀性明显降低。Zhang 和 Bell 用低温直流离 子渗氮技术处理 AISI 316 奥氏体不锈钢,在低温 400 ℃下,氮化铬析出被抑制,从而获得单一 γ_N 相氮化层(又称 S 相),保持耐点蚀性的同时,提 高了奥氏体不锈钢的表面硬度和耐磨性[5]。但 受气体放电特性和工件阴极的影响,传统直流离 子渗氮技术存在一些难以解决的问题,如工件温 度均匀性差、表面打弧等问题[6]。为解决以上问 题,近年来出现了一些新的离子渗氮技术,如活 性屏离子渗氮、等离子体源离子渗氮和离子注入 渗氮等[7-10]。这些新的渗氮技术在处理过程中, 等离子体产生都不依赖于工件。其中活性屏离 子渗氮技术有着成本低和操作简单的优势得到 广泛应用。工件处于悬浮状态,离子轰击活性屏 而不再是工件本身,从而解决了传统直流离子渗 氮存在的问题。赵程教授[10] 对奥氏体不锈钢进 行活性屏离子渗氮处理时,制备出了具有单一 γ_№ 的氮化层。但由于其单层活性屏辐射加热,仍属 于传统辉光放电范畴,从而加热效率低。

针对传统直流离子渗氮存在边缘效应、表面 打弧等问题,借鉴活性屏渗氮技术的基础上提出 空心阴极等离子体源渗氮技术。K. Nikolov^[11] 用多组平行的钢板组成了空心阴极离子源,置于 装置两侧,进行奥氏体不锈钢表面氮化处理。文 中提出双层圆筒不锈钢板组成空心阴极结构环 绕工作空间,形成负辉区的叠加,放电电流密度 增加,气体离化率升高,但阴极电位降变低,离子 轰击现象不再明显,从而降低边缘效应等传统渗 氮的弊端。文献^[12]指出在空心阴极等离子体源 下 AISI 316L 奥氏体不锈钢氮化的可行性。空 心阴极等离子体源渗氮相比于传统直流渗氮具 有更高的离化率,同时辐射加热工件。

对 AISI 316L 奥氏体不锈钢进行直流离子 渗氮(DCPN)和空心阴极等离子体源渗氮(HCD-PN)处理。在两种不同工艺下,研究工件作为放 电阴极时,氮化处理产生边缘效应的问题。探讨 在空心阴极放电产生的等离子体源空间中奥氏 体不锈钢的渗氮行为,分析表征不同工艺下获得 的氮化层组织与结构特征。

1 试验方法

1.1 材料

试验材料为 AISI 316L 不锈钢,化学成分(质量分数/%)为 0.03 C,0.80 Si,1.50 Mn,11.50 Ni,17.50 Cr,2.4 Mo。试样尺寸为 15 mm×15 mm×4 mm。用 240、500、800 和 1000 号砂纸 从粗到细将表面磨平,用金刚石颗粒抛光剂抛光 30 s 成镜面。酒精清洗后,放置试样台上。

1.2 试样制备

在自行设计制造的离子渗氮炉中进行常规 直流离子渗氮(DCPN)和空心阴极离子源渗氮 (HCDCPN)处理,两种工艺参数见表 1。其中, 空心阴极离子源渗氮装置示意见图 1,炉内安装 一套由直径不同的双层圆筒组成的空心阴极电 极结构。双层圆筒材质选用奥氏体不锈钢,双层 圆筒与直流脉冲电源阴极相连接,炉壁做为阳极。 小圆筒与大圆筒间距控制在 8 mm 左右,小圆筒上 分布直径 10 mm 的小孔,通过调整氨气气压,使两 圆筒间产生空心阴极放电,电离率升高,通过内筒 上的小孔向工作空间提供高活性的氮离子等物质 粒子,由此形成空心阴极等离子体源。

表1 不同方案的氮化试验参数

Table 1 Experimental parameters of different scheme

Scheme	Voltage/ V	Time/ h	Temperature/ °C	Pressure/ Pa
DCPN	780-820	4	450	400
HCDPN	550	4	450	400



图 1 离子渗氮试验装置示意图^[13] Fig. 1 Schematic of plasma nitriding apparatus^[13]

1.3 分析测试方法

用 Olympus 金相显微镜观察试样渗氮层的 组织形貌;用 Hommel tester T4000 粗糙仪对样 品进行表面粗糙度测试;用 X 射线衍射分析仪测 定渗层的结构,CuKa(波长为 0.154 06 nm),电 压为 40 kV,电 30 mA,扫描范围为 20°~100°,扫 描步长为 0.02°;用 MH-6 型显微硬度计测量表 面硬度和截面硬度,条件为载荷为 0.5 N,加载时 间 5 s。使用 ZAHNER IM6e 型电化学工作站对 改性前后试样进行阳极极化曲线测定,评价试样 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀性能。摩擦 试验采用 HT-1000 型球盘式摩擦磨损试验机, 摩擦副选用 ϕ 5 mm GCr15 球,载荷选用 10 N, 滑动速度为 0.094 m/s,进行滑动干摩擦试验。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与粗糙度

传统离子渗氮处理后试样的表面宏观照片 见图 2(a)。氮化试样表面存在明显的黑色环,表 明传统渗氮技术的边缘效应非常强烈。表面被 其分割为 3 个区域:边缘区域(1)、过渡区域(2) 和中心区域(3)。而空心阴极离子源渗氮处理后 试样的表面照片(图 2(b)),相比于传统离子渗氮 试样,虽然也有黑环产生,但宽度变窄,颜色变 浅,说明边缘效应问题大大降低。

粗糙度测试结果见表 2。传统离子氮化样品



图 2 两种工艺渗氮试样的表面宏观形貌 Fig. 2 Visual aspect of the different samples

表 2 不同工艺渗氮试样的表面粗糙度(Ra/μm)

Table 2 Surface roughness of the different samples ($Ra/\mu m$)

Scheme	Area 1	Area 2	Area 3	Original
DCPN	0.24	0.20	0.16	0.02
HCDPN	0.13	0.11	0.11	0.02

的各区域表面粗糙度均高于抛光样品的粗糙度 (0.02 μm)。其中心区域(3)的粗糙度最低为 0.16 μm,区域(2)的粗糙度数值变化较大,达到 0.20 μm,边缘区域(1)达到最大值 0.24 μm。边 缘区域的粗糙度明显高于中心区域,这是因为直 流离子渗氮处理过程中,表面受到离子轰击和溅 射的程度不一致造成的。C. Alves. Jr 等^[14]的研 究也表明黑色环是由于氮化过程中表面溅射与 沉积速率不同造成的。

相比于离子渗氮样品,空心阴极离子源渗氮 样品的表面粗糙度明显降低。不同区域的粗糙度 数值在 0.11~0.13 μm,数值差异较小,接近一致。

2.2 表面硬度

从图 3 中可以看出,经直流离子氮化处理后, 在不同区域的显微硬度数值相差很大,边缘区域 (1)的硬度最高,约为1 400 HV_{0.05},过渡区(2)的硬 度迅速降低,区域(3)为硬度最低(700 HV_{0.05}),只 有边缘区域(1)的一半。这主要是由于直流离子渗 氮表面受到离子轰击程度不同,从而造成受热不均 匀,氮原子的扩散程度不同,最终造成氮化层厚度 不同。而经空心阴极离子源渗氮处理的样品,整个 表面硬度是一致的,在 700 HV_{0.05}左右。





2.3 氮化层组织

图 4 为传统直流离子渗氮试样断面金相组 织。从图 4 中可看出,传统直流离子渗氮试样边



(a) Marginal area

缘区域的渗氮层厚度达到 12 μ m(图 4(a)),且有 黑色腐蚀产物生成,而中心区域的氮化层厚度只 有 5 μ m(图 4(b)),明显小于边缘区域,表明此中 心区域的氮化扩散程度较低,可以认为是中心区 域受到离子轰击的强度是低于边缘区域,从而造 成的高密度位错较边缘区域少。而边缘区域受 到的轰击较强,氮原子的扩散强烈,同时表面区 域温度较高,氮化层中的 Cr 元素与 N 结合形成 CrN,温度高于 450 °C,造成有大量的 CrN 黑色 相析出。

图 5 为空心阴极放电离子源渗氮处理后断 面的金相组织形貌。如图 5 所示,边缘区域和中 心区域的渗氮层差异较小,没有黑色相析出,且 厚度均匀(4.5~5 μm 之间)。从以上数据,可以 看出空心阴极离子源渗氮技术可以有效降低边 缘效应。



(b) Central zone

图 4 传统直流离子渗氮试样断面金相组织 Fig. 4 Optical cross section structure of the DCPN sample



(a) Marginal area

(b) Central zone

图 5 空心阴极放电离子源渗氮试样断面金相组织 Fig. 5 Optical cross section structure of the HCDPN sample

与常规离子氮化相比,空心阴极放电离子源 氮化制备的样品硬度较低(所有区域硬度均与常 规离子氮化最低值相当),氮化层较薄(和常规离 子氮化氮化层最薄处相当)。这是由于传统离子 氮化的热源主要靠含氮正离子对表面的轰击,表 面硬化层区域轰击能量不一。而空心阴极放电 离子源氮化则依靠的是空心阴极电极结构的热 源辐射,硬化层整个区域受热均匀,但受热效率 低于常规离子氮化的边缘区域,而与常规离子氮 化的边缘区域氮化层厚度一致。

2.4 氮化层相结构

图 6 是原始 AISI 316L 奥氏体不锈钢样品和 不同工艺渗氮后样品的 XRD 图谱。没有经过渗 氮处理的原始 316L 奥氏体不锈钢样品 XRD 呈 现出 γ 相(奥氏体)和 α 相(马氏体)衍射峰。其 中,马氏体相是在磨样过程中形成的,且在氮化 加热过程中就消失了。两种氮化工艺样品在基 体的 $\gamma(111)$ 和 $\gamma(200)$ 衍射峰更低的角度,衍射 结果中均出现了较宽的 $\gamma_N(111)$ 和 $\gamma_N(200)$ 衍射 峰,这表明氮化层主要由 γ_N 相组成。 γ_N 相是氮 在奥氏体中的过饱和固溶体,具有面心立方结 构^[5]。可见,空心阴极等离子源渗氮可以与传统 离子渗氮一样获得 γ_N 相组织。





2.5 腐蚀性能

将未处理和两种氮化试样放置在 3.5% NaCl溶液中,进行电化学腐蚀试验,图 7 是所得的极化曲线。从图中看出,未处理试样有较窄的 钝化区。当电压超过 0.41 V 后,电流密度随着 电压升高迅速上升,表明不锈钢发生明显的点蚀 现象。对于传统氮化样品,可以看出边缘区域由 于 CrN 的析出,造成耐蚀性下降。而空心阴极离 子源渗氮试样的自腐蚀电位高与原始试样,表明 氮化表面耐腐蚀稳定性升高。其钝化区电流密 度也低于未处理样品,主要是氮化后在表面获得 了均匀致密的 γ_N 改性层,提高材料耐蚀性。





2.6 摩擦学性能

图 8 是未处理试样与不同工艺氮化试样的 摩擦因数-滑动距离曲线。未处理试样的,摩擦 因数开始在 0.55~0.75 范围内剧烈震荡。对于 传统直流离子氮化试样,在滑动初期摩擦因数就 急剧上升,在 0.55~0.65 范围内震荡,这是由于 表面硬度和粗糙度较大。而空心阴极离子源渗 氮试样的摩擦因数比较小,在 0.35 左右波动。 与未处理试样和传统氮化试样相比,该工艺具有 减摩效果。



图 8 不同氮化试样的摩擦因数-距离曲线

Fig. 8 Variation of friction coefficient versus distance of different samples

在传统直流离子渗氮处理过程中,奥氏体不 锈钢样品是要处于较高的阴极电势下,这就必然 造成较高的阴极电压降,含氮正离子在阴极电位 降的作用下,强烈轰击奥氏体不锈钢表面,从而 使表面受热,作为氮原子扩散的驱动力,因此,高 的电压降下,边缘效应是不可避免的。而空心阴 极离子源渗氮过程中,空心阴极电极结构可作为 高效热源辐射加热奥氏体不锈钢,从而不需强烈 的离子轰击,也可完成渗氮过程。

3 结 论

(1)空心阴极等离子体源渗氮技术可以有效 处理奥氏体不锈钢,可在表面形成 γ_N 相氮化层。

(2)空心阴极等离子体源渗氮样品受到离子 轰击程度较低,获得的氮化层厚度均匀。相对于 传统氮化技术,边缘效应问题大大降低,表面粗 糙度较小。

(3)空心阴极等离子体源渗氮能够在奥氏体
不锈钢表面获得了均匀致密的 γ_N 改性层,显着
提高材料耐蚀性,并降低了摩擦因数。

参考文献

- Lo K H, Shek C H, Lai J K L. Recent developments in stainless steels [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009, 65(4/5/6): 39-104.
- [2] 董汉山,李小英.人造关节材料表面工程的现状及前瞻 [J].中国表面工程,2008,21(5):1-12.
- [3] 赵程. 奥氏体不锈钢的低温离子氮碳共渗研究 [J]. 中国 表面工程, 2003, 16(5): 23-26.
- [4] 李朋,潘邻,张良界,等.奥氏体不锈钢低温气体渗碳的 组织性[J].中国表面工程,2013,26(2):97-101.

- [5] Dong H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys [J]. International Materials Reviews, 2010, 55(2): 65-98.
- [6] Olzon-Dionysio M, Campos M, Kapp M, et al. Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204 (21): 3623-8.
- [7] 龙发进,周祎,康光宇,等.离子渗氮新技术的研究现状 [J].热加工工艺,2007,36(6):61-64.
- [8] 谭俊, 杜军. 离子束表面工程技术的进展 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 6-14.
- [9] 李广宇, 王中一, 陈琳, 等. 活性屏等离子体源渗氮技术 原理及应用[J]. 金属热处理, 2013, 38(2): 9-14.
- [10] 赵程, 王礼银, 韩莉. 工件电位对奥氏体不锈钢活性屏离 子渗氮的影响 [J]. 金属热处理, 2007, 32(11): 42-45.
- [11] Nikolov K, Köster K, Kaestner P, et al. Strip hollow cathode method for plasma thermochemical treatment for surface modification of thin metal strips: Plasma nitriding of austenitic stainless steel sheets for bipolar plates [J]. Vacuum, 2014, 102: 31-37.
- [12] Li Y, Wang Z, Wang L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time [J]. Applied Surface Science, 2014, 298, 243-250.
- [13] Li Y, Wang L, Shen L, et al. Plasma nitriding of 42CrMo low alloy steels at anodic or cathodic potentials [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(15): 2337-42.
- [14] Alves Jr C, da Silva E F, Martinelli A E, Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 139(1): 1-5.

作者地址:山东省烟台市莱山区清泉路 32 号 264005 烟台大学环境与材料工程学院 Tel:(0535)6706 050 E-mail: liyangytu@163.com

(责任编辑:陈茜)