

Al⁺ 注入 316 奥氏体不锈钢表面改性的研究*

王天民 靳彩霞 高美珍 史 迹

(兰州大学材料科学系 兰州 730000)

张 绪 寿

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室 兰州 730000)

摘 要 利用 60 keV 的 Al⁺ 以 4×10^{17} ions/cm² 的剂量对 316 奥氏体不锈钢进行了离子注入, 并对注入前后之试样的显微硬度、摩擦磨损性能和电化学腐蚀性能进行了试验研究, 还对 Al⁺ 注入表面改性的机理作了探讨。结果发现, Al⁺ 注入对 316 奥氏体不锈钢表面改性的效果很好, 可以使其显微硬度提高 43.7%, 摩擦系数降低约 50%, 耐磨性能也有明显提高, 同时还能使这种材料的腐蚀电流密度和腐蚀速率分别降低 3 个数量级和 9 个数量级。微观分析表明, 注入的 Al⁺ 主要以替代方式存在于奥氏体结构中, 改性层内大量替代式缺陷和空位型缺陷的存在造成了较大的晶格畸变, 从而增强了固溶强化的效果。另外, 由于铝和氧的亲合力很强, 不仅容易在不锈钢表面形成氧化膜, 而且还有助于磨损过程中氧化膜的形成与修复。因此, Al⁺ 的注入能使 316 奥氏体不锈钢由粘着磨损转变为以氧化磨损为主的磨损机制。

关键词 离子注入, 316 奥氏体不锈钢, 表面改性, 电化学腐蚀, 粘着磨损, 氧化磨损

1 前言

本世纪七十年代以来, 离子注入作为一种表面改性技术广泛应用于提高金属材料的表面硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能等^[1]; 金属离子注入能够引起金属表面的相变和较大的晶格畸变而使金属表面得以强化^[2]。

本文采用 Al⁺ 注入 316 奥氏体不锈钢(简称 316SS), 考察了注入前后之 316SS 的显微硬度、摩擦磨损性能和电化学腐蚀性能的变化, 讨论了 Al⁺ 注入表面改性的机理。

2 试样制备与试验过程

将 316SS(其化学组成见表 1 所列)加工成 $\varphi 18.0\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ (用于摩擦学性能测试)和 $\varphi 15.00\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ (用于阳极极化曲线测试)的圆片, 机械研磨抛光至镜面, 用 60 keV 的 Al⁺ 以 4×10^{17} ions/cm² 的剂量注入, 注入过程中样品的温度不高于 100℃。

用 PHI-550 型多功能电子能谱仪和 18kW 转靶 X 射线衍射仪测定 Al⁺ 注入后试样的成分分布和相组成。用 HX-1000 型显微硬度计测量 Al⁺ 注入前后试样的显微硬度。摩擦系数的测定在日本协和株式会社 DFPM 型动静摩擦系数试验机上进行, 偶件为 $\varphi 3\text{mm}$ 的 GCr15 钢球。磨损试验在自制的球-盘式磨损试验机上进行, 偶件为 $\varphi 7\text{mm}$ 的 GCr15 钢球。用

* 国家青年自然科学基金资助项目

1993-11-03 收到初稿, 1994-07-27 收到修改稿

本文通讯联系人王天民

BCJ-2 型表面粗糙度仪测量磨损体积. 用 M351-1 电化学综合测试仪并以恒电位法测试 Al⁺ 注入前后之试样的阳极极化曲线. 测试过程中以饱和甘汞电极为参比电极, 石墨为辅助电极, 316SS 试样为工作电极. 腐蚀介质是浓度为 0.1N 的 H₂SO₄ 水溶液, 温度为 25℃. 用扫描电子显微镜(SEM)观察分析磨损及腐蚀后的表面形貌.

表 1 316SS 的化学组成(wt%)

Table 1 The chemical composition of 316SS(wt%)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
0.070	1.460	0.720	0.025	0.050	17.350	12.410	2.260	Remainder

3 试验结果与讨论

在 Al⁺ 注入前后 316SS 的显微硬度 *HV* 分别是 22.43MPa 和 32.24MPa. 测试时的载荷为 0.1N, 加载时间为 15 秒. 可以看出, Al⁺ 注入可使 316SS 的显微硬度提高 43.7%.

图 1 所示为 Al⁺ 注入前后 316SS 的摩擦系数随摩擦次数的变化曲线. 试验条件: 载荷

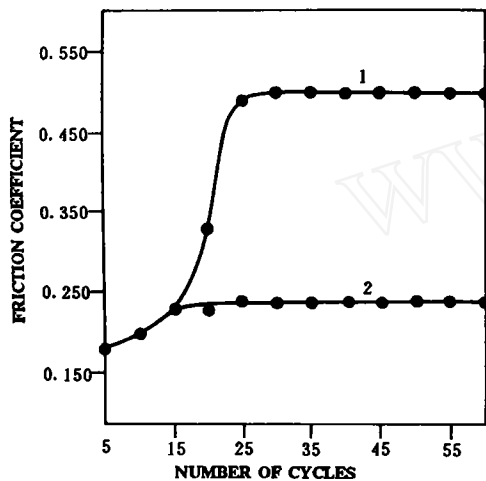


Fig. 1 Friction coefficient of 316SS versus number of friction

1. Unimplantation, 2. Al⁺ implantation.

图 1 316SS 的摩擦系数随摩擦次数的变化曲线
1. 未注入, 2. Al⁺ 注入.

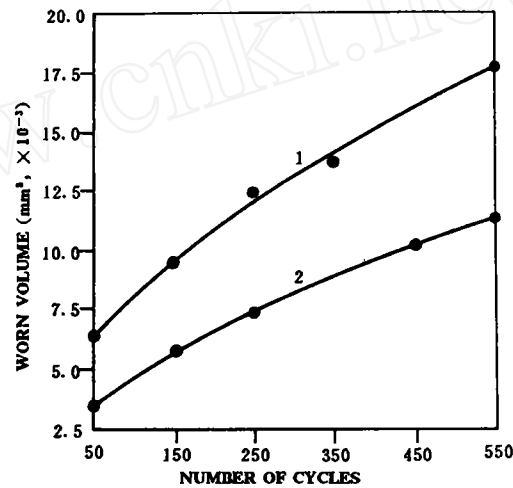


Fig. 2 Wear behaviour of 316SS before and after Al⁺ implantation

1. Unimplantation, 2. Al⁺ implantation.

图 2 Al⁺ 注入前后 316SS 的磨损量-磨损次数曲线
1. 未注入, 2. Al⁺ 注入.

为 2N, 滑动速度 35mm/s. 由图 1 可以看出, Al⁺ 注入前后 316SS 样品表面都在空气中经过初始阶段的渐变之后, 摩擦系数分别稳定在 0.50 和 0.25 左右, 表明 Al⁺ 注入可使稳定后的摩擦系数降低约 50%.

Al⁺ 注入前后 316SS 的磨损量随磨损次数的变化曲线如图 2 所示. 磨损试验条件: 载荷为 3N, 线速度为 35mm/s. 由图 2 可知, Al⁺ 注入试样的磨损量明显地比未注入试样的

低,这说明 Al^{3+} 注入有利于改善 316SS 的耐磨性能.

图 3 所示为 Al^{3+} 注入前后 316SS 试样的磨损表面形貌的 SEM 照片. 可以看出,未注入试样出现了严重的粘着磨损倾向,磨损表面有明显的塑性流变,而 Al^{3+} 注入试样的磨损痕光滑且浅,尽管也发生了一定程度的粘着磨损现象,但主要表现为氧化磨损.

Al^{3+} 注入前后 316SS 试样的阳极极化曲线如图 4 所示,其电化学参数如表 2 所列. 由

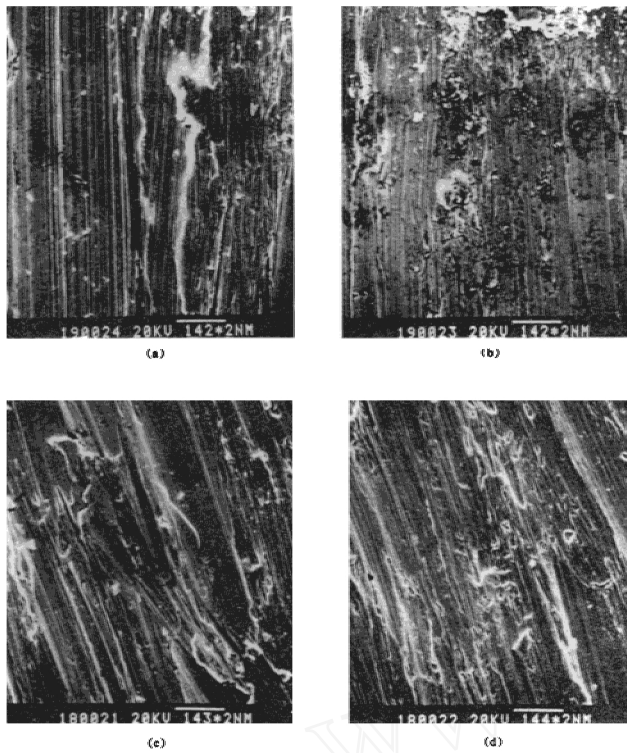


Fig. 3 SEM analysis of wear tracks for 316SS before and after Al^{3+} implantation

(a) Unimplantation, after wearing 50 cycles; (b) Unimplantation, after wearing 550 cycles; (c) Al^{3+} implantation, after wearing 50 cycles; (d) Al^{3+} implantation, after wearing 550 cycles.

图 3 Al^{3+} 注入前后 316SS 试样之磨损形貌的 SEM 照片

(a) 未注入, 磨损 50 次;

(b) 未注入, 磨损 550 次; (c) Al^{3+} 注入, 磨损 50 次; (d) Al^{3+} 注入, 磨损 550 次.

图4和表2可以看出, Al⁺注入使316SS的腐蚀电位有较大幅度的降低, 但这远使其使腐蚀电流密度和腐蚀速率降低的幅度小. 据文献[4]报道, 金属铝、铬、铁和镍的标准电极电位分别为-1.66V、-0.86V、-0.44V和-0.25V.

图5所示为 Al⁺注入后316SS试样的AES成分深度分布曲线. 由于注入能量比较小, 注入层很薄. 由图5可见, Al⁺注入致使以铁、铬、镍为主要成分的316SS表层的含铝量

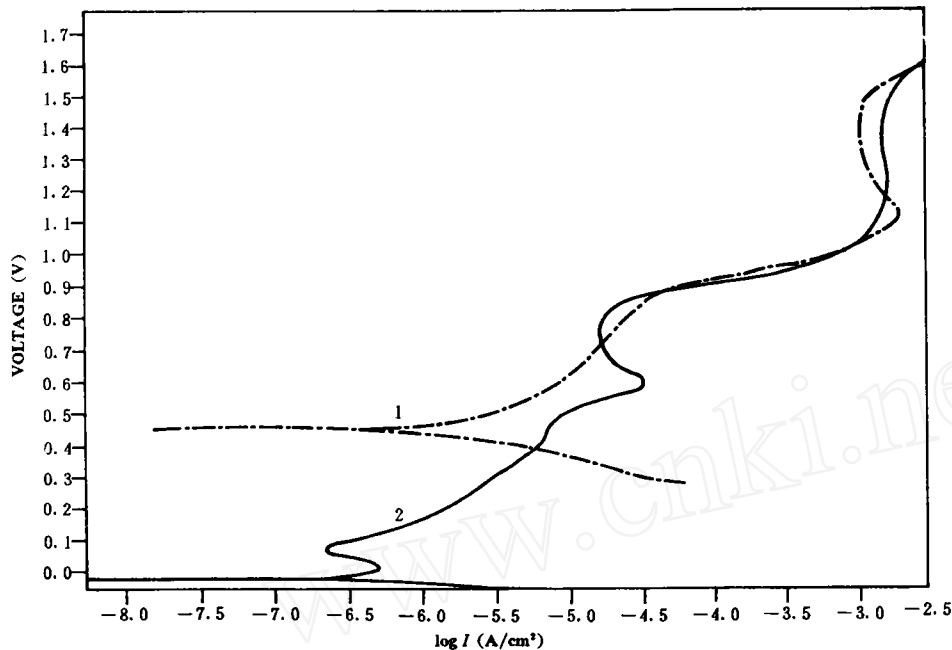


Fig. 4 The polarization curves of 316SS before and after Al⁺ implantation

1. Unimplantation, 2. Al⁺ implantation.

图4 Al⁺注入前后316SS试样的阳极极化曲线

1. 未注入, 2. Al⁺注入.

表2 Al⁺注入前后316SS试样在浓度为0.1N的H₂SO₄溶液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of 316SS in H₂SO₄ solution

316SS sample	E _{corrosion} (mV)	I _{corrosion} (A/cm ²)	Corrosion rate (MPY)
Unimplantation	537	4.00 × 10 ⁻⁶	2.0
Al ⁺ implantation	199	1.86 × 10 ⁻⁹	8.2 × 10 ⁻⁹

明显增大, 铝在高斯峰处的含量约为30%(at). 因此, Al⁺注入后316SS的表层腐蚀电位比未注入试样的低, 然而由于铝有利于致密钝化膜的迅速形成与修复, 故此能使这种材料的耐腐蚀性能明显提高^[4].

由表2所列数据可以看出, 注入Al⁺的316SS的腐蚀电流密度和腐蚀速率分别比未注入试样的低3个数量级和9个数量级. 除此以外, 在图6所示的腐蚀表面形貌之SEM照片

上也可以看出,未注入试样的表面有较多且较深的点蚀坑和严重的晶界腐蚀,然而 Al^+ 注入试样的表面却没有观察到晶界腐蚀,点蚀坑也明显地少而浅.这说明 Al^+ 注入有利于改善 316SS 的耐腐蚀性能.

图 7 是 Al^+ 注入 316SS 的掠角 X 射线衍射谱(GXRD),标定结果与未注入试样的基本相似,即为单相合金奥氏体结构,未发现有金属间化合物存在.

由于 Al^+ 注入层很薄(约 $400 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$),即使在掠射角为 3° 的衍射条件下,基体 316SS 的结构信息也会对注入层的衍射结果带来很大干扰.对注入层单面减薄后进行的 TEM 观察发现其仍为单相组织.

电子衍射分析结果(见图 8 和图 9 所示)表明, Al^+ 注入层为面心立方的奥氏体结构,但其晶格常数由未注入时的 3.59 \AA 增加为 3.73 \AA 左右.尽管电子衍射分析的误差比 X 射线衍射的大,然而可以肯定 Al^+ 注入能够使合金奥氏体的晶格常数增大.由于铝的原子半

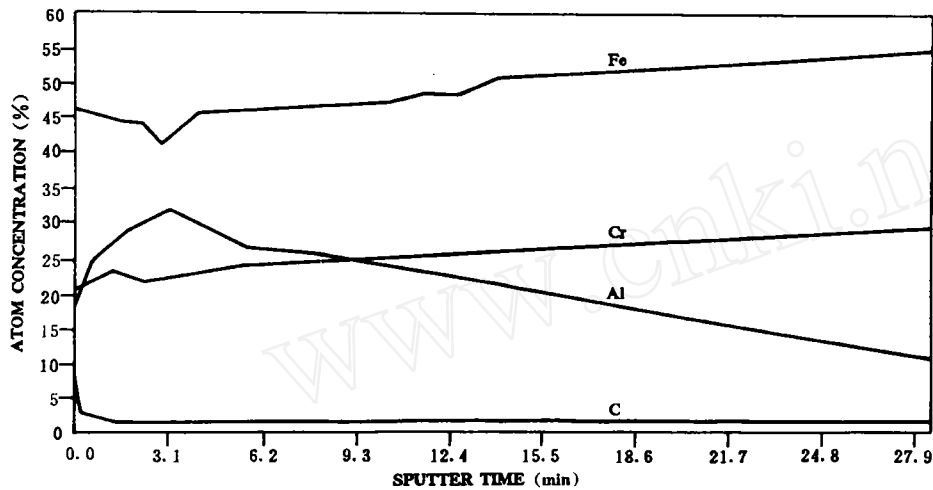


Fig. 5 AES profile of 316SS after Al implantation

图 5 Al^+ 注入后 316SS 试样的 AES 成分深度分布曲线

径比铁、铬、镍的都大,当注入 Al^+ 替代晶格格点上的铁、铬、镍原子以后,其结果是不可避免地会引起晶格膨胀.

另外,离子轰击造成的晶格缺陷也必然会导致晶格常数的变化,然而当温度在室温以上的情况下一般不存在间隙原子,辐照留下的主要为空位型缺陷. Al^+ 注入表面改性层内大量替代式缺陷和空位型缺陷的存在造成了比较大的晶格畸变,增强了固溶强化作用而使注入表面得以强化^[5,6].

基于以上所述,可将 Al^+ 注入改善 316SS 的摩擦学性能的机理作如下概括:

a. Al^+ 注入能使 316SS 的晶格常数发生变化,产生较大的晶格畸变,并导入了大量空位型缺陷,从而使 316SS 表面硬度和耐磨性能都得以提高.

b. 铝与氧之间具有很强的亲和力,因而 Al^+ 注入能够使 316SS 表面容易形成氧化膜,这有助于磨损过程中氧化膜的生成与修复,减少了基底与偶件的直接接触,从而使材料的磨损率得以降低^[7].

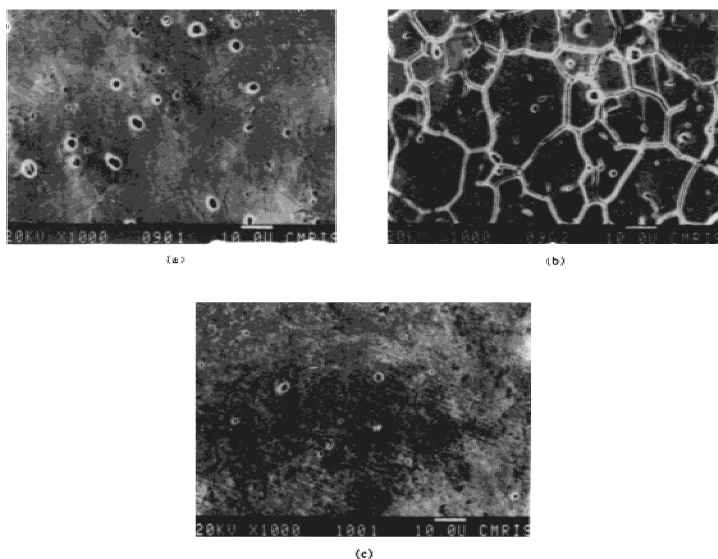


Fig. 6 SEM analysis for 316SS after the polarization
 (a) Unimplantation, pitting corrosion;
 (b) Unimplantation, grain-boundary corrosion;
 (c) Al⁺ implantation, pitting corrosion.

图 6 316SS 经阳极极化之后的 SEM 分析
 (a) 未注入 316SS 试样的点蚀,
 (b) 未注入 316SS 试样的晶界腐蚀, (c) Al⁺ 注入 316SS 试样的点蚀.

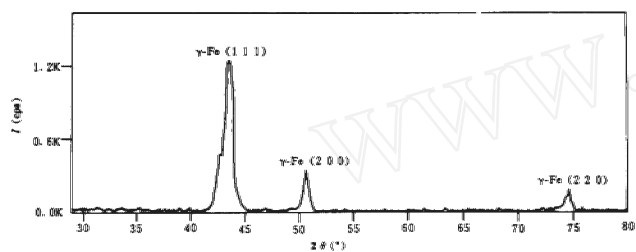


Fig. 7 XRD patterns of 316SS after Al⁺ implantation
 图 7 Al⁺ 注入后 316SS 的 XRD 图谱



Fig. 8 Electron diffraction pattern of 316SS after Al implantation

图8 Al注入后316SS的电子衍射照片

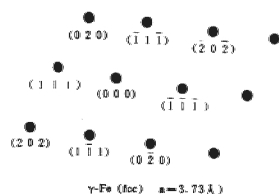


Fig. 9 The indexing result of electron diffraction for 316SS after Al implantation

图9 Al注入316SS试样之电子衍射分析的标定结果

4 结论

- a. Al注入可以使316SS的显微硬度提高43.7%，稳定后的摩擦系数降低约50%。
- b. 在干磨损条件下，Al注入能够有效地抑制粘着倾向，使磨损机制由粘着磨损转变为以氧化磨损为主，从而使316SS的磨损率明显降低。
- c. Al注入使316SS的腐蚀电流密度和腐蚀速率都大幅度下降，减小了点蚀和晶界腐蚀倾向，从而使材料的耐腐蚀性能明显提高。
- d. 注入的Al主要以替代式存在于316SS的奥氏体结构中。改性层内大量的替代式缺陷和空位型缺陷的存在造成了较大的晶格畸变，从而增强了固溶强化作用。另外，由于铝与氧之间的亲和力很强，Al注入可以使316SS表面容易形成氧化膜，这有利于磨损过程中氧化膜的生成与修复，从而使316SS的表面性能得到改善。

参 考 文 献

- 1] Singer I L, Boster R N, Carobella C A. Abrasive wear resistance of titanium- and nitrogen-implanted 52100 steel surface. *Thin Solid Films*, 1980, 75: 283-289.
- 2] Fallstaedt D M, Yost F G, Pope L E *et al.* The amorphous phase and surface mechanical properties of 304 stainless steel implanted with Ti and C. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, 43(4): 358-360.

- [3] 张文奇, 石声泰, 肖纪美, 等主编. 金属腐蚀手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 47—47.
- [4] Ashworth V, Baxter D, Grant W A. The effect of ion implantation on the corrosion behaviour of pure ion- II chromium ion implantation. *Corro. Sci.*, 1976, 16: 775—786.
- [5] Smidi F A. Recent advances in the application of ion implantation to corrosion and wear protection. *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.*, 1985, B10/11: 532—538.
- [6] Prabhawalar P D. XPS study at various depths of low energy N₂⁺ ions implantation on 304 stainless steel. *Vacuum*, 1986, 36(11—12): 817—820.
- [7] Hutching R, Oliver W C. A study of the improved wear performance of nitrogen-implanted Ti-6Al-4V. *Wear*, 1983, 92: 143—153.

Study on the Surface Modification of 316 Stainless steel by Al⁺ Ion Implantation

Wang Tianmin Jin Caixia Gao Meizhen Shi Ji

(Department of Materials Science Lanzhou University Lanzhou 730000 China)

Zhang Xushou

(Laboratory of Solid Lubrication

Lanzhou Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000 China)

Abstract The ions of Al⁺ with 60keV were implanted into 316 stainless steel (316SS) by the dose of 4×10^{17} ions/cm². Microhardness, friction, wear and electrochemical properties have been studied before and after Al⁺ implantation. The mechanism of surface modification was discussed. It was found that, after Al⁺ implantation, the microhardness of 316SS was increased by 43.7%; the friction coefficient was decreased by 50%; the wear resistance was increased apparently; the corrosion density and the corrosion rate of 316SS were decreased by three orders of magnitude and nine orders of magnitude, respectively. The result of microanalysis showed that Al existed mainly in austenitic structure as substitutions. Many substitutional defects and vacancies existing in modified layer made great lattice deformation, and this improved the solid solution hardening. Furthermore, the affinity of aluminium for oxygen is strong, the oxide film was easily formed on the surface of 316SS. In addition, Al⁺ implantation had the advantages of forming and recovering the oxide films during the wear processes. The wear mechanism of 316SS was changed from adhesive wear to oxidative wear after Al⁺ implantation.

Key words ion implantation, 316 stainless steel, surface modification, electrochemical corrosion, adhesive wear, oxidative wear