

# 电弧离子渗钛对 316L 不锈钢摩擦学性能的影响

石佳佳<sup>1</sup>, 付志强<sup>1,2</sup>, 岳文<sup>1,2</sup>, 王成彪<sup>1,2</sup>, 彭志坚<sup>1,2</sup>, 于翔<sup>1,2</sup>, 康嘉杰<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

(2. 中国地质大学(北京)国土资源部深部地质钻探技术重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 研究了阴极电弧离子渗钛对 316L 不锈钢摩擦学性能的影响。结果表明: 利用阴极电弧离子渗金属技术在 316L 不锈钢表面制备的渗钛层峰值钛含量为 66% (质量分数), 渗钛层主要由 Fe<sub>2</sub>Ti 和 NiTi 相组成, 渗层与基体结合牢固; 表面硬度由基体的 2000 MPa 提高到了 4000 MPa, 硬化层深度约为 150 μm; 在干摩擦条件下, 渗钛的不锈钢样品摩擦系数明显低于未渗钛样品, 磨损率降低到未渗钛样品的 1/7。未渗钛样品的磨损机制为磨料磨损、氧化磨损和粘着磨损, 渗钛样品的磨损主要是渗层局部剥落引起的。

**关键词:** 阴极电弧; 离子渗钛; 316L 不锈钢; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG156.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1821-05

奥氏体不锈钢具有良好的力学性能和抗腐蚀能力, 被广泛用于石油、化工、食品加工以及机械制造等领域。然而, 较低的硬度和耐磨性限制了其在耐磨零件上的应用<sup>[1]</sup>。因此, 在不降低奥氏体不锈钢耐蚀性能的前提下, 提高其耐磨性成为了人们研究的重点。

改善奥氏体不锈钢耐磨性的方法包括渗氮<sup>[2,3]</sup>、渗碳<sup>[4-6]</sup>、离子渗金属<sup>[7-17]</sup>、物理气相沉积<sup>[18]</sup>、化学气相沉积<sup>[19]</sup>、离子注入<sup>[20,21]</sup>等。与其他方法相比, 离子渗金属具有渗速快、渗层组织容易控制、节能环保、成本低等优点<sup>[9-12]</sup>, 在改善奥氏体不锈钢表面摩擦磨损性能方面具有很好的应用前景。

离子渗金属的常见渗入元素有 Al<sup>[7]</sup>、Cr<sup>[8]</sup>、W<sup>[9,10]</sup>、Mo<sup>[10]</sup>和 Ti<sup>[11,12]</sup>等。在不锈钢中引入 Ti 元素抑制晶界周边基体贫 Cr 现象, 从而减缓晶间腐蚀的发生<sup>[17]</sup>; 与此同时, 渗 Ti 后形成了大量的 FeTi、CrTi 等硬质相, 有利于提高不锈钢的硬度和耐磨性。

离子渗金属技术包括双层辉光离子渗金属<sup>[13-15]</sup>、加弧辉光离子渗金属<sup>[16]</sup>、阴极电弧离子渗金属<sup>[17]</sup>等。其中阴极电弧离子渗金属技术具有离子能量高、金属等离子体密度高、渗速快、设备简单和便于实现批量生产等优势而引起研究人员的关注<sup>[16,17]</sup>。

阴极电弧离子渗钛在改善不锈钢摩擦磨损性能和耐蚀性方面具有明显的优势, 但目前未见相关报道。因此, 本研究选用 316L 不锈钢这种典型的奥氏体不锈钢为基材进行阴极电弧离子渗钛处理, 研究了渗钛

对 316L 不锈钢摩擦磨损性能的影响。

## 1 实验

基体采用 50 mm×30 mm×5 mm 的 316L 不锈钢抛光片。基体在丙酮中进行 2 次超声波清洗后烘干, 然后放入真空室中渗钛。

采用 MIP-8 阴极电弧离子镀设备对 316L 不锈钢进行渗钛处理, 渗钛工艺为: 本底真空度  $2 \times 10^{-2}$  Pa, 渗钛时氩气压强 0.4 Pa, 加热温度 200 °C, 弧流 87 A, 偏压幅值 850 V, 占空比 70%, 靶-基距 150 mm, 时间 2 h。试验用气体为高纯氩气(99.99%), 靶材为纯钛(99.5%)。渗钛开始时, 由于高能高密度钛离子流的轰击, 试样温度急剧升高, 约 2 min 达到平衡, 在随后的渗钛过程中试样温度基本保持不变, 约 900 °C。

用配备 INCA 型能量分散谱仪(EDS)的 JMS-6460 LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察渗钛前后样品的表面和横截面形貌及测量表面和横截面成分。用 D/max 2500 型 X 射线衍射(XRD)仪检测渗钛前后样品相结构, 采用 Cu K $\alpha$  射线。用 MH-6 型显微硬度计测量渗钛前后样品的表面和横截面显微硬度, 载荷为 0.196 N, 加载时间为 5 s, 取 5 次测量的平均值。用 UMT-2 型磨损试验机测试渗钛前后样品的摩擦磨损性能, 测试条件为: 采用直径为 5 mm 的 GCr15 钢球(硬度 HV 为 7700 MPa), 载荷为 0.98 N, 频率为 100 Hz, 往复行程为 5 mm, 实验时间为 30 min, 干摩擦。

收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(51275494); 中央高校基本业务费专项(2652012113); 科技部国际科技合作重大项目(2010DFR50070)

作者简介: 石佳佳, 女, 1986 年生, 硕士生, 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083, E-mail: sophiefave@163.com

用 Nano-Map-D 3D 型形貌仪观察磨痕形貌、测量磨损体积并计算磨损率。用配备 Genesis XM2 型能量分散谱仪的 JMS-6510 型扫描电子显微镜观察磨损表面的微观形貌并测量其成分。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面分析

图 1 为 316L 不锈钢在渗钛前后的表面形貌。从图 1 可以看出，未渗钛的 316L 不锈钢表面较光滑；渗钛的 316L 不锈钢表面显示出凹凸不平的粗糙结构。这是由于离子渗钛时高能钛离子轰击工件表面溅射出大量基体原子，被气体散射和 Ti 离子一起沉积到试样表面形成了大量堆积在一起的晶核所致。这导致表面粗糙程度由渗钛前的  $Ra=9.8\text{ nm}$  升高到渗钛后的  $Ra=1.1\text{ }\mu\text{m}$ 。

利用 EDS 测得的未渗钛 316L 不锈钢表面化学组成为（质量分数）：Cr 16.3%、Ni 10.0%、Mo 2.5%、Mn 1.1%、Fe 68.5%；渗钛后的表面化学组成为：Cr 8.2%、Ni 5.2%、Mo 2.7%、Mn 0.6%、Fe 43.0%、Ti 35.2%。说明渗钛后 316L 不锈钢表面形成了 1 个明显的富钛层。

### 2.2 横截面分析

图 2 为渗钛层的横截面形貌。由图 2 可见，渗钛层与基体结合紧密，呈冶金结合。316L 不锈钢渗钛层由厚度为  $4\text{ }\mu\text{m}$  的白亮层、 $10\text{ }\mu\text{m}$  的富钛扩散层、 $8\text{ }\mu\text{m}$  的 Ti 在  $\alpha\text{-Fe}$  中的固溶体和  $6\text{ }\mu\text{m}$  的 Ti 在  $\gamma\text{-Fe}$  中的固溶层构成。在合金化过程初期，钛离子不断对基材表

面进行强烈轰击，试样表面沿某些方向排列的原子结合能较低，在粒子轰击能量较大时，这些原子首先被溅射掉。一方面，基材表面原子被溅射掉形成缺陷，提高了表面对合金元素的吸附能力，并增强了扩散。到达试样表面的 Ti 离子被吸附导致样品表面钛的含量逐渐升高，在 Ti 浓度梯度的驱使下，扩散层形成并长大。Ti 是缩小  $\gamma$  区的元素，渗钛开始时，基体组织为奥氏体，首先形成 Ti 在  $\gamma\text{-Fe}$  中的固溶体。随着时间的延长，表面 Ti 含量升高，Ti 在基体表面形成  $\alpha\text{-Fe}$  的晶核，晶核不断长大，在表面形成一定厚度的 Ti 在  $\alpha\text{-Fe}$  中的固溶体，在其前沿为厚度较薄的 Ti 在  $\gamma\text{-Fe}$  中的固溶体。当钛含量为 13.2% 时，形成  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  的共晶体；钛含量约为近 30%，会形成 Laves 相（即  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  相），这有助于提高材料的硬度；钛含量超过 50%，会形成  $\text{FeTi}$  和  $\alpha\text{-Ti}$ 。当钛的供给量超出基体的吸收能力后，开始形成钛的沉积层，在随后的过程中，表面沉积的钛与次表层的合金层互扩散，最终形成了高浓度的表层合金。另一方面，被溅射出的原子被气体散射会沉积到基体表面。

图 3 为渗钛的 316L 不锈钢横截面的 Ti 浓度分布

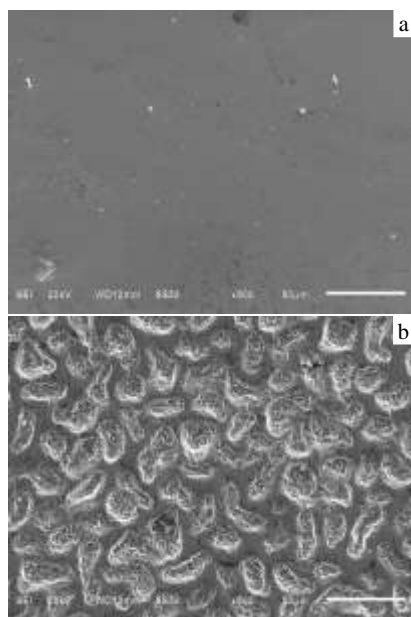


图 1 316L 不锈钢表面形貌的 SEM 照片

Fig.1 SEM surface morphologies of original (a) and titanized (b) 316L stainless steel samples

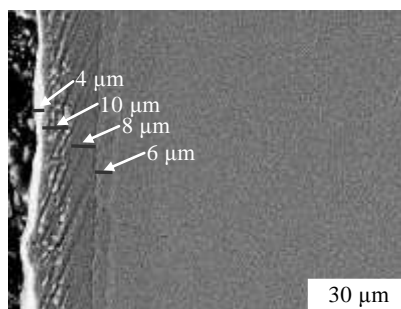


图 2 渗钛处理后的 316L 不锈钢横截面形貌的 SEM 照片

Fig.2 SEM cross-section morphologies of titanized 316L stainless steel samples

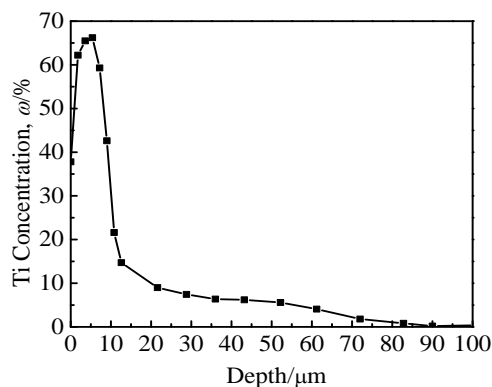


图 3 渗钛处理后的 316L 不锈钢横截面的 Ti 浓度分布

Fig.3 Ti concentration depth distribution of titanized samples

图。从图 3 可以看出，316L 不锈钢渗钛后表面形成了成分呈梯度分布的合金层，在距表面 5 μm 处，渗层表面 Ti 含量最高达 66%；随着距表面深度的增加，在距表面 5~22 μm 时 Ti 含量快速降低；在距表面 22~50 μm 时，Ti 含量变化较为平缓，出现 1 个平台；在距表面 50~90 μm 时，Ti 含量逐渐减小，直至距表面 90 μm 与基体平衡。

### 2.3 相结构分析

图 4 为未渗钛和渗钛样品的 XRD 图谱。从图 4 中可以看出，未渗钛 316L 不锈钢试样主要由  $\gamma$ -CFe<sub>15.1</sub> 和  $\gamma$ -FeCr<sub>0.29</sub>Ni<sub>0.16</sub>C<sub>0.06</sub> 组成；渗钛处理后的不锈钢表面出现了金属间化合物 Fe<sub>2</sub>Ti 和 NiTi。大量 Fe、Ni 离子和高能 Ti 离子在非平衡状态下发生反应，生成 Fe<sub>2</sub>Ti 和 NiTi。

### 2.4 显微硬度分析

图 5 是 316L 不锈钢样品渗钛前后横截面硬度分布图。从图 5 可以看到，渗钛样品的最高硬度 HV<sub>0.02</sub> 约为 4600 MPa，约为基体硬度(1900 MPa)的 2.4 倍；

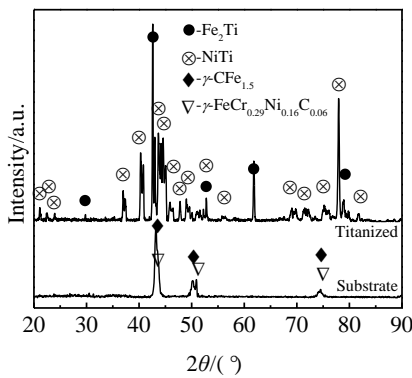


图 4 316L 不锈钢样品渗钛前后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of original and titanized 316L stainless steel samples

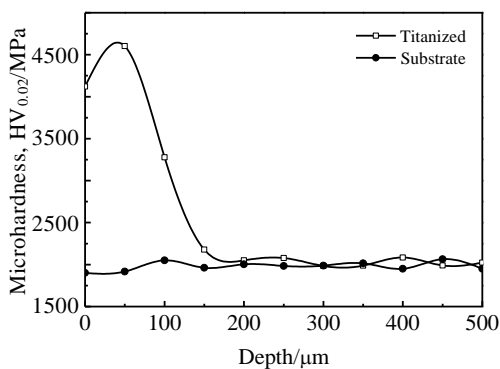


图 5 316L 不锈钢样品渗钛前后的横截面硬度分布

Fig.5 Cross-section hardness distribution of original and titanized 316L stainless steel samples

渗钛层硬度随着渗钛层深度的增加呈先增大后减小的趋势，距表面 50 μm 左右，渗钛层硬度达到最高值。距表面 50~100 μm 以内，渗钛层硬度有所降低，但与基体硬度相比仍较高。距表面 150 μm 以上，渗钛样品的硬度与未渗钛样品基本上相同。这与合金元素的浓度梯度分布基本相符。试样在渗钛后表面硬度急剧升高的原因是在高温下试样表面钛的渗入生成了大量的 Fe<sub>2</sub>Ti 和 NiTi 硬质相。这些硬质相可通过钉扎位错，阻碍晶界移动达到细晶强化和弥散强化的效果，极大地提高了表面硬度。

### 2.5 摩擦磨损性能

316L 不锈钢样品渗钛前后摩擦系数的变化如图 6 所示。从图 6 可以看出，在稳定阶段，316L 不锈钢基体的摩擦系数约为 0.69，渗钛样品的摩擦系数为 0.55，明显低于未渗钛样品。

图 7 为渗钛前后 316L 不锈钢样品磨痕的 3D 形貌图。从图 7 可以看出，在未渗钛样品表面，产生了 1 个宽度约 406 μm 和深度约 7.519 μm 的磨痕，磨损率为 2.84 mm<sup>3</sup> (N m)<sup>-1</sup>；而渗钛试样的磨痕宽度(190 μm)和深度(1.129 μm)显著减小，磨损率为 0.40 mm<sup>3</sup> (N m)<sup>-1</sup>。渗钛样品的磨损率降低到了未渗钛样品磨损率的 1/7，表现出优异的抗磨特性，这是由于渗钛样品表面生成新的硬质相 Fe<sub>2</sub>Ti 和 NiTi，表面硬度显著提高，从而明显提高了 316L 不锈钢基体的耐磨性。

图 8 为扫描电子显微镜观测的未渗钛样品和渗钛样品的磨痕形貌。未渗钛样品的磨损表面出现了 3 个不同的区域 a1、a2、a3，如图 8a 所示。渗钛样品的磨损表面依旧为 2 个区域 b1(凹陷)和 b2(凸起)，如图 8b 所示。对未渗钛样品和渗钛样品磨损表面的不同区域进行了成分分析，其结果如表 1 所示。

从图 8 和表 1 中可以看到，明亮的 a1 区域存在明显的塑性变形，磨损是由内部剪切造成的，并且其成

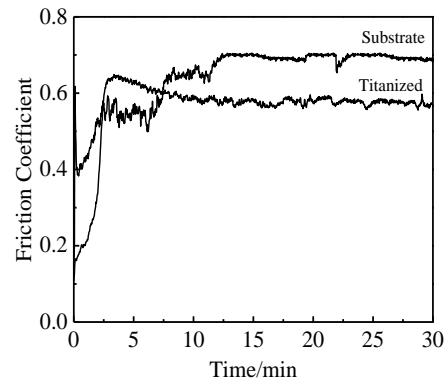


图 6 316L 不锈钢样品渗钛前后的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of original and titanized 316L stainless steel samples

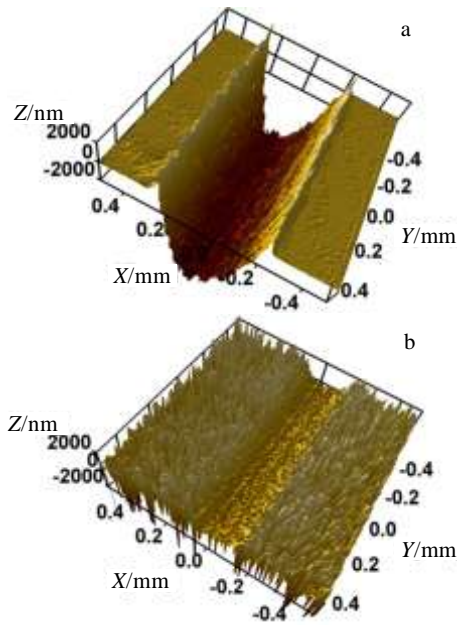


图 7 316L 不锈钢样品磨痕形貌

Fig.7 Surface topographies of the wear track on original (a) and titanized (b) 316L stainless steel samples

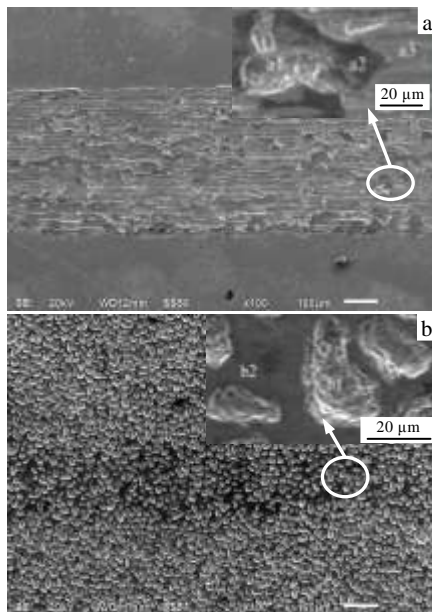


图 8 316L 不锈钢磨痕形貌的 SEM 照片

Fig.8 SEM surface morphologies of original (a) and titanized (b) 316L stainless steel samples

分与基体基本相同，这说明 a1 区域主要是粘着磨损。黑色的 a2 区域主要成分与基体相似，但 O 含量较高，为 18.82%（质量分数），这说明 a2 区域主要是氧化磨损；这是由于在摩擦磨损的过程中产生大量的热，接触面在高温下发生氧化，氧化物的产生使接触面剪切强度低于不锈钢基体，从而造成磨损。从灰色的 a3

表 1 图 8 中磨损区域的成分分布

Table 1 EDS analysis of the worn area of original and titanized 316L stainless steel samples in Fig.8 (ω/%)

Area	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Ti	O
a1	64.96	16.25	9.07	0.98	2.44	0.64	-	5.66
a2	56.06	13.59	7.85	1.14	2.10	0.44	-	18.82
a3	65.61	16.60	9.97	1.30	2.73	0.67	-	3.12
b1	44.04	9.07	5.41	0.58	2.52	0.8	30.91	6.67
b2	43.57	8.85	5.32	0.54	2.89	0.99	32.43	5.40

区域可以看到犁沟现象，成分与基体基本相同，说明 a3 区域主要是磨料磨损。b1 区域和 b2 区域所有元素成分无明显差别且与渗钛层基本相近，磨损主要是由渗钛层的硬质颗粒发生剥落引起的。

### 3 结 论

1) 316L 不锈钢表面进行阴极电弧渗钛处理可以形成致密且成分呈梯度分布的表面改性层，渗层表面有大量堆积在一起的颗粒组成，其主要相组成为 Fe<sub>2</sub>Ti 和 NiTi，与基体呈冶金结合。

2) 阴极弧离子渗钛后，316L 不锈钢的显微硬度 HV<sub>0.02</sub> 最高可达 4600 MPa，约为基体硬度（1900 MPa）的 2.4 倍，硬化层深度约为 150 μm。

3) 在无润滑的滑动摩擦条件下，阴极离子渗钛样品的摩擦系数明显低于未渗钛样品，渗钛样品的磨损率降低到未渗钛样品的 1/7，磨损机制由未渗钛样品的磨料磨损、氧化磨损和粘着磨损转化为渗钛样品的渗层颗粒剥落造成的磨损。

### 参考文献 References

[1] Sun Yue(孙 跃), Lin Xiu(林 秀), Jiang Shaoqun(江少群) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2005, 18(5): 5

[2] Yetim A F, Yildiz F, Alsaran A *et al.* *Kovove Materialy-Metallic Materials*[J], 2008, 46(2): 105

[3] Li Yang, Wang Liang, Xu Jiujun *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(8): 2430

[4] Frank Ernst, Li Dingqiang, Harold Kahn *et al.* *Acta Materialia* [J], 2011, 59(6): 2268

[5] Liu Wei(刘 伟), Zhao Cheng(赵 程), Dou Baixiang(窦百香). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2009, 42(7): 22

[6] Li Wei, Li Xiaoying, Dong Hanshan. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(14): 5765

[7] Chen Fei(陈 飞), Zhou Hai(周 海), Pan Junde(潘俊德). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1844

[8] Yu Shouming(于首明), Liu Daoxin(刘道新), Tang Jingang(汤金钢) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2013,

- 38(6): 93
- [9] Wang Qingxiang(王庆相), Yang Yi(杨 怡), Fan Zhikang(范志康). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(17): 1193
- [10] Zhang Yanmei(张艳梅), Li Zhonghou(李忠厚), Xu Zhong(徐 重). *Journal of Taiyuan University of Technology*(太原理工大学学报)[J], 2009, 40(3): 283
- [11] Bu Gentao(卜根涛), Gao Yuan(高 原), Wang Chenglei(王成磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 357
- [12] Liu Weiyan(刘伟燕), Wang Hefeng(王鹤峰), Li Xiuyan(李秀燕). *Sci-tech Innovation and Productivity*(科学创新与生产力)[J], 2010(6): 99
- [13] Li Chengming(李成明), Xu Zhong(徐 重), Xie Xishan(谢锡善). *Journal of Taiyuan University of Technology*(太原理工大学学报)[J], 1997, 28(1): 1
- [14] Hong Xiaolu(洪晓露), Wang Xin(王 馨), Yang Jiaoyuan(杨俊源) et al. *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2013, 26(5): 49
- [15] Xu Zhong(徐 重). *Surface Engineering*(表面工程)[J], 1997, 34: 4
- [16] Cui Caie(崔彩娥), Miao Qiang(苗 强), Pan Junde(潘俊德) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1035
- [17] Wang Fuzhen(王福贞), Tang Xiyuan(唐希源), Zhou Yousu(周友苏) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 1992(4): 3
- [18] Ji Ailing(纪爱玲), Wang Wei(汪 伟), Song Guihong(宋贵宏) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(9): 979
- [19] Zhao Cheng(赵 程), Peng Hongrui(彭红瑞), Xie Guangwen(谢广文) et al. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2000, 20(5): 366
- [20] Muthukumar V, Selladurai V, Nandhakumar S et al. *Materials and Design*[J], 2010, 31(6): 2813
- [21] Cai Xun, Feng Kai. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*[J], 2010, 4(7): 918

## Influence of Cathodic Arc Plasma Titanizing on Tribological Properties of 316L Stainless Steel

Shi Jiajia<sup>1</sup>, Fu Zhiqiang<sup>1,2</sup>, Yue Wen<sup>1,2</sup>, Wang Chengbiao<sup>1,2</sup>, Peng Zhijian<sup>1,2</sup>, Yu Xiang<sup>1,2</sup>, Kang Jiajie<sup>1,2</sup>

(1. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

(2. Key Laboratory on Deep GeoDrilling Technology of Ministry of Land and Resources,  
China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The influence of cathodic arc plasma titanizing on the structure and tribological performance of 316L stainless steel was studied by scanning electron microscope, X-ray diffractometer, micro-hardness tester, 3D profile-meter, and reciprocating tribometer. Results show found that the closely adherent titanized layer with a peak titanium content of 66 wt% can be obtained by cathodic arc plasma titanizing. The titanized layer is composed of Fe<sub>2</sub>Ti and NiTi; the surface hardness of the titanized layer with a depth of 150 μm is increased to 4000 MPa from 2000 MPa of original substrate. Under dry friction, the friction coefficient of the titanized layer is obviously lower than that of the original substrate, and the cathodic arc plasma titanizing improves the wear resistance of 316L stainless steels by 6 times. The wear mechanism of the original substrate is abrasive wear, oxidation wear and adhesive wear, while the wear mechanism of the titanized samples is mass loss caused by flaking of the particles in the titanized layer.

**Key words:** cathodic arc; plasma titanizing; 316L stainless steel; tribological properties

Corresponding author: Fu Zhiqiang, Ph. D., Associate Professor, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82320255, E-mail: fuzq@cugb.edu.cn