

# 工业纯铁等离子体注入与氮化工艺及其性能研究

Microstructure and Properties of Commercial Pure Iron Modified by High Frequency and Low Voltage Plasma Immersion and Ion Implantation (HLPIII)

陈畅子<sup>1</sup>, 冷永祥<sup>1,3</sup>, 孙 鸿<sup>1</sup>, 朱生发<sup>2</sup>, 白 彬<sup>2</sup>, 张鹏程<sup>2</sup>, 黄 楠<sup>1,3</sup>

(1 西南交通大学 材料先进技术教育部

重点实验室, 成都 610031; 2 表面物理与化学国家重点实验室,

四川 江油 621700; 3 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031)

CHEN Chang-zi<sup>1</sup>, LENG Yong-xiang<sup>1,3</sup>, SUN Hong<sup>1</sup>,

ZHU Sheng-fa<sup>2</sup>, BAI Bin<sup>2</sup>, ZHANG Peng-cheng<sup>2</sup>, HUANG Nan<sup>1,3</sup>

(1 Key Laboratory for Advanced Technologies of Materials, Ministry

of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2 State Key

Laboratory of Physical Chemistry of Surface, Jiangyou 621700, Sichuan, China; 3 School

of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**摘要:** 采用低电压高频率脉冲等离子体浸没离子注入与氮化技术在工业纯铁上进行氮离子注入及氮化强化处理, 研究了不同脉冲宽度下, 工业纯铁等离子体浸没离子注入与氮化处理的结构及性能。通过 X 射线衍射谱 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM)、显微硬度、销盘磨损实验, 研究了工业纯铁氮离子注入及氮化后的结构、断面组织、表面元素含量、显微硬度、摩擦磨损性能; 通过电化学极化方法在 0.9% NaCl 溶液研究了改性层的耐腐蚀性。研究结果表明: 氮等离子注入及氮化后能显著提高纯铁表面的显微硬度、耐磨性和耐腐蚀性能, 且表面形成结构为  $\text{Fe}_3\text{N}$  和  $\text{Fe}_4\text{N}$  的针状组织, 针状组织是提高纯铁性能的关键因素; 高脉冲宽度下进行等离子注入及氮化有利于提高纯铁表面的机械性能和耐腐蚀性能。

**关键词:** 工业纯铁; 等离子体浸没离子注入; 脉冲宽度; 摩擦磨损性能; 耐腐蚀性

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)03-0067-05

**Abstract:** Commercial pure iron was modified by high frequency and low voltage plasma immersion and ion implantation (HLPIII) at different pulse duration. The microstructure, the surface elemental contents, microhardness and wear resistance were characterized with X-ray diffraction (XRD), XPS, scanning electron microscope (SEM), HXD1000 microhardness meter, CSEM pin-on-disk wear test apparatus. The corrosion resistance was evaluated using anodic polarization tests in 0.9% NaCl solution. The results showed that plasma nitriding on commercial pure iron at different pulse duration can obviously enhance microhardness, wear resistance and corrosion resistance. The microstructure of the nitrided layers was  $\text{Fe}_3\text{N}$  and  $\text{Fe}_4\text{N}$ , and there was some needle-like structure in the layer. The high pulse duration was helpful for improving mechanical property and corrosion resistance of the commercial pure iron nitrided layers.

**Key words:** pure iron; plasma immersion and ion implantation; pulse duration; friction and wear behavior; corrosion resistance

表面渗氮是一种工业中广泛应用的表面处理方法, 该方法可以改变金属表面化学成分、结构, 形成新相, 改变金属表面的物理化学特性, 从而提高金属表面

的硬度、抗磨损以及抗腐蚀等特性。但是钢铁的表面渗氮处理往往需要在 500 °C 以上的温度下进行, 处理时间长达数十小时, 不仅耗能, 而且许多材料和部件在

如此高温下长时间加热会影响其基体性能或出现变形, 因此对于要求低热处理温度的材料, 渗氮将很难应用。为了解决氮化温度过高、时间过长的问題, 研究者采取各种表面强化技术, 如表面纳米化技术( SMAT) 与氮化技术<sup>[1]</sup>、表面交替电流非晶化处理技术( SAC-NT) 与氮化技术<sup>[2]</sup>、等离子源离子氮化<sup>[3]</sup>等, 实现了在较低温度下( 300~ 400 ℃) 的氮化。

近 30 年来, 随着表面改性技术的不断发展, 离子注入由于其低的注入温度, 无明显的膜界面被广泛用于金属材料表面的强化处理, 以提高材料表面的抗磨损以及抗腐蚀性, 但传统离子注入的视线特性及保持剂量等问题客观上限制了它的发展及应用。J. R. Conrad<sup>[4]</sup>等人于 1987 年提出了等离子体浸没离子注入(PIII) 新技术, 它克服了传统束线离子注入固有的视线限制和保持剂量等问题, 使注入过程变得简单尤其是对大或重的工件及批量处理显示出极强的生命力。最近研究表明<sup>[5-8]</sup>, 通过高频低压等离子体浸没离子注入( HLP III) 可以有效提高材料的表面性能, 获得较深的改性层。

HLP III 兼顾了高温等离子体浸没离子注入(PII) 和常规离子氮化的技术特点, 与高能 PIII 相比, 它可以降低注入能量, 通常在几百到几千伏, 与常规氮化相比, 其具有的高注入能量离子可以有效的穿过材料表面进入近表区, 处理时间较短。同时 HLP III 可以有效地控制处理温度以及注入剂量, 使注入均匀。本工作采用 HLP III 技术对工业纯铁进行表面处理, 研究低压高频脉冲电压的脉冲宽度对纯铁性能的影响。

1 试样制备及实验方法

1.1 试样制备

将纯度为 99.8% 的工业纯铁加工成  $\phi 10\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  的试样, 分别用 240<sup>#</sup> 到 1200<sup>#</sup> 的 SiC 砂纸湿磨, 再用 1 $\mu\text{m}$  的金刚石抛光液对表面进行机械抛光。

1.2 实验方法

利用多功能等离子体浸没离子注入设备<sup>[9]</sup>进行高频低压等离子体浸没离子注入及氮化, 真空室本底真空度为  $2.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ , 通入氮气,  $\text{N}_2$  分压为 0.5Pa, 利用射频电感耦合方式激发形成氮等离子体, 在工件上施加-2.5kV 的偏压, 频率为 15.15kHz, 离子注入及氮化时间 3h, 通过改变施加负脉冲电压的脉冲宽度制备 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup> 试样, 0<sup>#</sup> 试样为未处理样品, 参数如表 1。

利用 X 射线衍射仪(XRD) 分析不同脉冲宽度下各样品的结构, 采用 Cu 靶常规衍射; 利用扫描电子显微镜( SEM) 和电子能量色散 X 射线谱仪( EDX) 观察

表 1 等离子体浸没离子注入及氮化工艺参数

Table 1 Instrumental parameters for plasma immersion ion implantation

Sample	Pulse duration/ $\mu\text{s}$	Pulse frequency /kHz
1 <sup>#</sup>	10	
2 <sup>#</sup>	16	15 15
3 <sup>#</sup>	22	
0 <sup>#</sup>	—	—

不同脉冲宽度下高频低压等离子体浸没离子注入及氮化后样品的断面组织形貌和成分, 观察前利用 3% (质量分数, 下同) 的硝酸酒精腐蚀断面; 利用 XPS 测试了表面元素含量, 计算每个时间点 Ar 离子溅射后 XPS 图谱的元素含量, 得出表面元素含量随溅射时间的变化; 利用 HXD-1000 显微硬度计测试不同脉冲宽度下注入后样品的显微硬度, 载荷 50g, 保载停留 15s, 测试 6 个点取平均值; 利用瑞士 CSEM 公司销盘式摩擦实验机评价不同脉冲宽度下注入后样品的耐磨性, 载荷 100g, 对磨件为  $\phi 6\text{mm}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  球; 利用 PS168 电化学工作站测试不同脉冲宽度下注入后样品的耐腐蚀性, 电解质溶液为 0.9% 的 NaCl 溶液。

2 实验结果与讨论

图 1 为不同脉冲宽度下高频低压等离子体浸没离子注入及氮化后样品 X 射线衍射图谱, 从图中可以看出不同脉冲宽度处理下, 样品表面形成了  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  和  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  两种混合相, 当脉冲宽度为 22 $\mu\text{s}$  和 16 $\mu\text{s}$  时, 在 38° 和 42° 附近出现

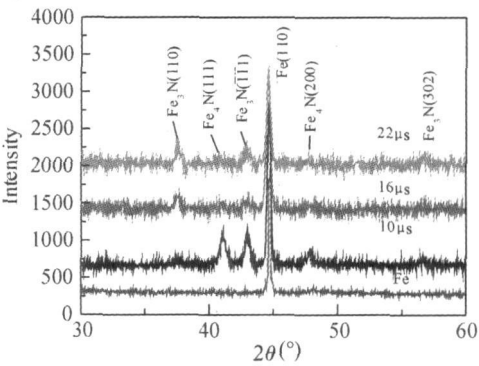


图 1 不同脉冲宽度下离子注入及氮化后样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 The microstructure of the samples by plasma immersion ion implantation and nitride at different pulse duration

$\text{Fe}_3\text{N}$  强峰, 而 42° 附近  $\text{Fe}_4\text{N}$  峰较弱, 当脉冲宽度为 10 $\mu\text{s}$  时在 41° 附近  $\text{Fe}_4\text{N}$  峰较强, 这表明脉冲宽度在一定程度上影响了氮化铁相的形成, 脉冲宽度小时(10 $\mu\text{s}$ ), 氮化层主要由  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  相组成, 脉冲宽度提

高为 16, 22 $\mu$ s 时, 氮化层主要由  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 相组成, 并且脉冲宽度为 22 $\mu$ s 时, Fe<sub>3</sub>N 峰的相对强度比 16 $\mu$ s 时的大, 这说明高脉冲宽度更有益于  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 相的形成。

图 2 为 16 $\mu$ s 注入后样品各元素含量随溅射深度变化关系图谱, 利用 XPS 测试了表面元素含量, 计算每个时间点 Ar 离子溅射后 XPS 图谱的元素含量, 得出表面元素含量随溅射时间的变化。可以看出随着时间增加, 溅射深度增大, C, O 元素含量逐渐降低, Fe, N

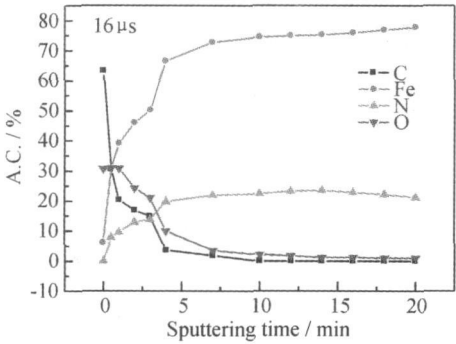


图 2 脉宽为 16 $\mu$ s 离子注入及氮化后样品各元素含量随溅射深度变化关系图谱

Fig 2 The changes of the surface elemental contents with the sputtering depth of the sample treated at 16 $\mu$ s

元素含量逐渐增大, 在溅射至 10min 后, 含氮量达到 20%。且 N 和 Fe 的含量在 10min 后基本稳定, 形成稳定的原子比。对 10min 后的 XPS 高分辨谱经 XPS-peak 软件解析, 计算得出脉宽为 16 $\mu$ s 离子注入及氮化后的样品 Fe, N 原子比约为 3~ 4: 1, 从图 1XRD 结果也可以看出 16 $\mu$ s 时主要是  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 相结构, 同时存在少量的  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N。

图 3 为不同脉冲宽度下等离子体注入与氮化处理的样品剖面的形貌, 断面经过 3% 的硝酸酒精溶液腐蚀处理。图 3a 为脉冲宽度为 10 $\mu$ s 的断面形貌, 图 3b 为脉冲宽度为 16 $\mu$ s 的断面形貌, 图 3c 为脉冲宽度为 22 $\mu$ s 的断面形貌。从图 3 中通过 EDX 线扫描可以看出不同脉冲宽度下针状区域均含有一定的 N, 结合 XRD 的结果(如图 1), 这些针状组织可能为  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 和  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 的混合相。这些针状组织可能是由于在同一脉冲条件下, 在第一个周期内鞘层比较薄, 离子流最大, 随后第二个周期下鞘层变厚, 离子流低<sup>[10]</sup>, 在最开始情况下离子流大、能量大, 到达样品表面的离子能量均能达到样品表面激活能进入次表面, 随着有效注入时间增加只有少数离子能够在次表面发生级联碰撞, 到达更深层次的氮会更少, 形成针状。

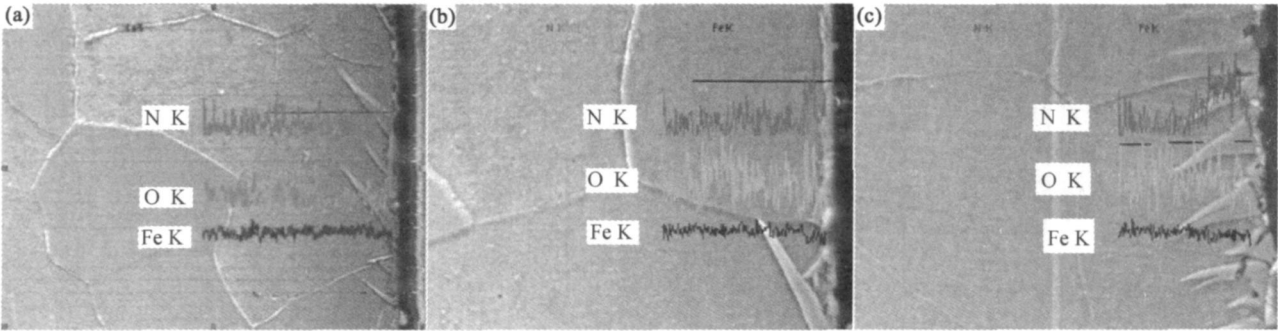


图 3 不同脉冲宽度下等离子体注入与氮化处理后样品横截面的形貌及 EDX 图谱  
(a) 1# 脉冲宽度为 10 $\mu$ s; (b) 2# 脉冲宽度为 16 $\mu$ s; (c) 3# 脉冲宽度为 22 $\mu$ s

Fig. 3 The cross section of the iron treated by plasma immersion ion implantation at different pulse duration and the EDX energy spectrum (a) 1# 10 $\mu$ s, (b) 2# 16 $\mu$ s; (c) 3# 22 $\mu$ s

在一定的脉冲宽度条件下, 样品断面出现不同数量的针状组织, 脉冲宽度为 22 $\mu$ s 时这种针状组织数量较多, 脉冲宽度为 10, 16 $\mu$ s 时枝状数量较少。由于在低脉宽和高脉宽时, 等离子体鞘层离样品的扩展速率不同<sup>[11]</sup>。高脉宽时, 等离子体区与样品表面形成较厚, 且鞘层离样品的扩展速率较快, 虽然这个时候碰撞的机率增加了, 但是由于高脉宽时提高了氮离子的有效注入时间, 这相当于增加了氮离子到达样品表面的数量。此外, 扩散对氮离子到达样品次表面起了主要作用, 而温度是影响扩散的主要因素, 一定脉冲频率电

压作用下, 脉冲宽度增加, 工件平均温度也增加<sup>[12]</sup>, 氮离子进入深度提高。

图 4 为脉冲宽度为 22 $\mu$ s 下注入及氮化处理后与未处理样品的显微硬度, 图中可以看出, 注入及氮化处理后样品显微硬度明显高于纯铁。

图 5 为脉冲宽度为 22 $\mu$ s 下注入及氮化处理与未处理样品经 3000 转磨损后的磨痕宽度, 载荷 100g, 对磨副为  $\phi$  6mm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 小球, 可以看出经过 3000 周次的磨损后, 注入及氮化处理样品磨痕宽度明显比纯铁小。图 6a, b 分别为脉宽为 22 $\mu$ s 注入及氮化处理样品和未

注入样品的磨痕形貌。从图 6a 可以看出注入及氮化处理样品磨损后表面发生挤压, 有一定的裂纹并且犁沟少, 出现了大面积黑色磨屑, 通过能谱仪 EDX 分析, 如图 6c, 黑色磨屑中含有大量的 Si 和 O 元素, 这说明黑色物质是由于注入及氮化处理样品与对磨副  $\text{Si}_3\text{N}_4$  发生严重的黏着磨损和磨屑在磨损过程中由于摩擦热而在大气中氧化所造成的。图 6b 为未注入及氮化处理纯铁样品的磨损形貌, 其表面出现了典型的划痕和犁沟, 并伴随着磨屑层的剥落, 说明纯铁耐磨性很差。结果表明, 纯铁经注入及氮化处理后耐磨性明显提高。

图 7 表明脉冲宽度为  $22\mu\text{s}$  下注入及氮化处理样品与未处理纯铁样品的极化曲线, 图中可以看出注入及氮化后, 样品自腐蚀电位明显高于纯铁。对于活化体系, 抗点蚀能力可通过极化电流密度达到  $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$  时对应的电极电位值来表示, 电位值越大, 试样抗点蚀能力就越强<sup>[13]</sup>, 从图 7 中可以看出, 纯铁经注入及氮化处理后在  $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$  电位明显增高, 说明纯铁经注入及氮化处理后抗点蚀能力提高, 这是因为 N 离子注入后使试样表面形成了一定深度的  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  和  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  相, 从而提高了表面的耐腐蚀性能。

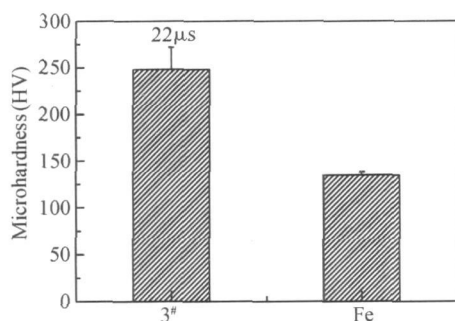


图 4 脉冲宽度为  $22\mu\text{s}$  下注入及氮化处理后与未处理样品的显微硬度

Fig. 4 The microhardness of the untreated iron and the iron treated at  $22\mu\text{s}$

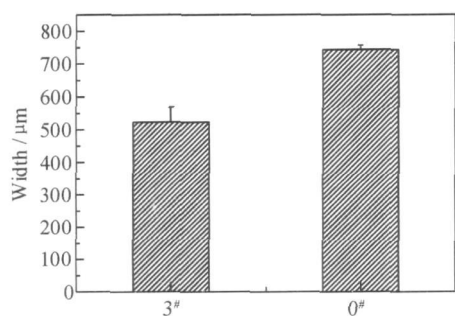


图 5 脉冲宽度为  $22\mu\text{s}$  时注入及氮化处理后与未处理样品经磨损后的磨痕宽度

Fig. 5 The wear width of the untreated iron and treated iron at  $22\mu\text{s}$

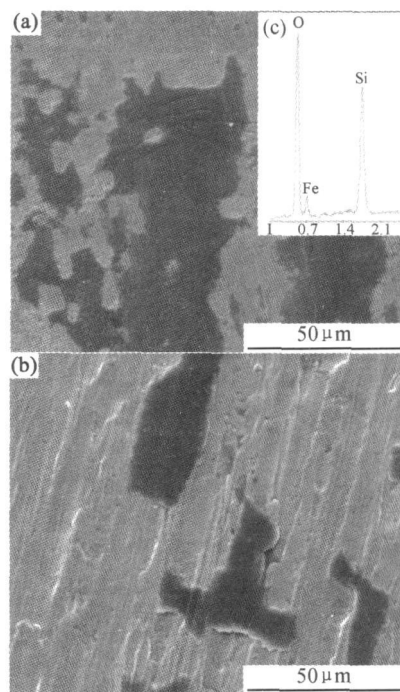


图 6 注入及氮化处理样品与纯铁的磨痕形貌  
(a) 注入及氮化处理样品; (b) 纯铁; (c) 黑色磨屑 EDX 能谱  
Fig. 6 SEM morphology of the wear tracks  
(a) the sample treated at  $22\mu\text{s}$ ; (b) the iron;  
(c) EDX energy spectrum of the black abrasion dust

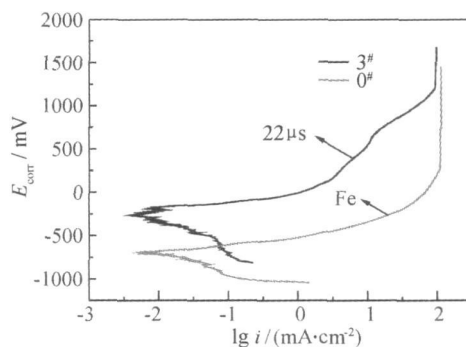


图 7 脉冲宽度为  $22\mu\text{s}$  下注入及氮化处理样品与未处理样品电化学极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of untreated and treated iron at  $22\mu\text{s}$  in 0.9 % NaCl solution

图 8a, b 分别为脉冲宽度为  $22\mu\text{s}$  下注入及氮化处理样品与未处理的纯铁样品经过 0.9% NaCl 溶液电化学极化后的表面腐蚀形貌, 图中可以看出注入及氮化处理样品经过 0.9% NaCl 溶液电化学极化后的腐蚀表面很平滑, 而纯铁  $0^\#$  发生了严重的晶界腐蚀, 因此耐腐蚀性很差。

### 3 结论

(1) 利用低电压高频率脉冲等离子体浸没离子注

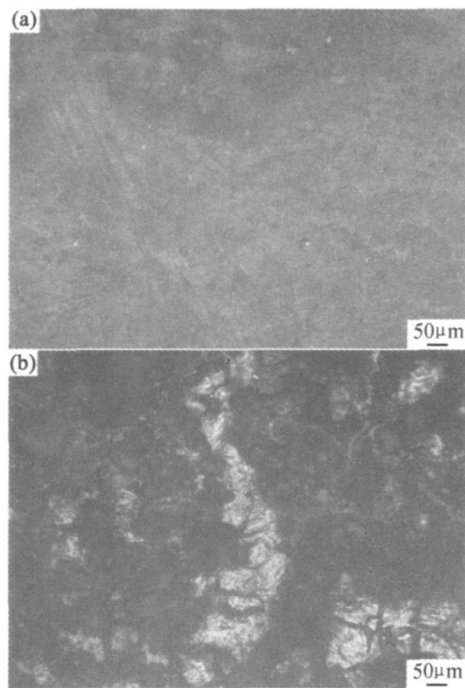


图8 注入及氮化处理样品与未处理的纯铁样品经过

0.9% NaCl 溶液电化学极化后的表面腐蚀形貌

(a) 脉冲宽度为 22 $\mu$ s 下注入及氮化处理样品; (b) 未注入的样品

Fig. 8 Surface state after the corrosion tests in 0.9% NaCl solution (a) the iron treated at 22 $\mu$ s; (b) the untreated sample

入与氮化技术(HLPⅢ)对纯铁进行氮离子注入及氮化处理,可以在较低温度(200~300℃)实现在纯铁表面的氮化。

(2) 试样表层形成了针状铁氮化合物 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 等强化相,含氮量达到20%。这些针状氮化物相是提高纯铁表面显微硬度,耐磨性和耐腐蚀性能的关键因素。

(3) 脉冲宽度对针状氮化物形成有很大影响,不同脉冲宽度等离子氮化处理,针状氮化物的数量不同,高脉冲宽度下注入及氮化后针状氮化物数量较多,脉冲宽度小时,氮化层主要由 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相组成,脉冲宽度提高,更有益于 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 的形成。

#### 参考文献

[1] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Nitriding iron at lower temperatures [J]. Science, 2003, (299): 686–688.

[2] WANG J S, ZHANG G S, SUN J Q, et al. Low temperature nitriding of iron by alternating current pretreatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 6666–6670.

[3] LEI M K, ZHANG Z L. Plasma source ion nitriding of pure iron: formation of an iron nitride layer and hardened diffusion layer at low temperature [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 91: 25–31.

[4] CONRAD J R, RADTKE J L, DODD R A. Plasma source ion technique for surface modification of materials [J]. J Appl Physics, 1987, 62: 4591–4596.

[5] 曾照明, 王小峰, 汤宝寅, 等. 高频低压等离子体浸没离子注入技术研究 [J]. 新技术新工艺, 2000, (1): 40–42.

[6] 田修波, 汤宝寅, CHU P K. AISI304 钢表面低电压等离子体基离子注入层摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2000, 20(2): 81–85.

[7] 汤宝寅, 王松雁, 刘爱国, 等. 等离子体浸没离子注入及表面强化工艺的进展 [J]. 材料科学与工艺, 1999, (7): 183–187.

[8] HUTCHINGS R, COLLIES G A, TENDYS J. Plasma immersion ion implantation: duplex layers from a single process [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 51: 489–494.

[9] LENG Y X, HUANG N, YANG P, et al. Structure and properties of biomedical TiO films synthesized by dual plasma deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 156: 295–300.

[10] ANDERS A. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition [M]. John Wiley & Sons, 2000. 260–261.

[11] 于永滩, 甘孔银, 王浪平, 等. 轴承滚珠等离子体浸没离子注入过程的数值模拟 [J]. 强激光与离子束, 2004, 16(12): 1598–1602.

[12] LIU C S, WANG Y H, WANG D Z. Two dimensional distribution inside a hemispherical bowl shaped target for plasma source ion implantation [J]. Chinese Physics, 2005, 14(1): 163–168.

[13] 罗文华, 倪然夫, 武胜, 等. 注铝法改善纯铁的抗腐蚀性研究 [J]. 工艺技术, 2001, 34(9): 12–13.

基金项目: 国家自然科学基金(30400109#); 教育部新世纪人才计划(NCET-06 0800); 四川省杰出青年学科带头人培养资助计划(06ZQ026-015); 表面物理与化学国家重点实验室基金(90000460200605#)资助。

收稿日期: 2007-07-23; 修订日期: 2007-10-12

作者简介: 陈畅子(1983–), 男, 硕士, 主要从事材料表面改性、超硬薄膜的制备及性能检测, 联系地址: 西南交通大学材料科学与工程学院。

E-mail: ccz198311@163.com