

泵阀用 2Cr13 马氏体不锈钢等离子体 基低能氮离子注入研究 *

雷明凯 王克胜 欧伊翔 张磊

(大连理工大学材料科学与工程学院表面工程研究室, 大连 116024)

摘要 采用等离子体基低能氮离子注入技术, 在 450 °C, 4 h 改性处理核电站泵阀零部件用 2Cr13 马氏体不锈钢, 获得了深度为 10—12 μm 的改性层, 超高氮过饱和浓度为 35%—40% (原子分数), 由 hcp 结构的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相组成. 改性层的硬度最大值为 15.7 GPa, 球—盘式摩擦学实验测定的改性层摩擦系数由原始不锈钢的 1.0 减至 0.85, 耐磨性显著提高. 在 3.5%NaCl 溶液中, 改性层的阳极极化曲线由原始不锈钢的活化溶解转化为自钝化—孔蚀击穿特征, 自腐蚀电位增加至 $-185\text{ mV}(vs\text{ SCE})$, 维钝电流密度为 $10^{-1}\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 孔蚀击穿电位为 $-134\text{ mV}(vs\text{ SCE})$, 抗孔蚀性能明显改善. 表面改性 2Cr13 马氏体不锈钢满足泵阀零部件耐磨抗腐蚀的需求.

关键词 等离子体基低能氮离子注入, 2Cr13 马氏体不锈钢, 耐磨性, 抗蚀性

中图法分类号 TG142

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2011)12-1490-05

PLASMA-BASED LOW-ENERGY NITROGEN ION IMPLANTATION OF 2Cr13 MARTENSITIC STAINLESS STEEL USED IN PUMPS AND VALVES

LEI Mingkai, WANG Kesheng, OU Yixiang, ZHANG Lei

Surface Engineering Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116024

Correspondent: LEI Mingkai, professor, Tel: (0411)84707255, E-mail: mklei@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50725519)

Manuscript received 2011-04-11, in revised form 2011-10-28

ABSTRACT The 2Cr13 martensitic stainless steel used in pumps and valves was modified by plasma-based low-energy nitrogen ion implantation at a processing temperature of 450 °C for a treatment time of 4 h. The modified layer on the 2Cr13 stainless steel had a thickness range of 10—12 μm . The modified layer consisted of monophase and has a high supersaturated nitrogen concentration up to 35%—40% (atomic fraction). The microhardness of the $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ phase layer was measured to be 15.7 GPa, and the increased wear resistance of the modified layer was obtained on a ball on disc tribometer with a decreased friction coefficient from 1.0 of the original stainless steel to 0.85. A typical course from self-passivation to pitting corrosion of the modified layer in 3.5%NaCl solution was observed with a corrosion potential of $-185\text{ mV}(vs\text{ SCE})$, a passive current density of $10^{-1}\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, and a pitting potential of $-134\text{ mV}(vs\text{ SCE})$. The pitting corrosion resistance of the modified layer was improved in comparison with that of the original stainless steel with non anodic passivation. It was found that the plasma-based low-energy nitrogen ion implantation of 2Cr13 martensitic stainless steel could meet the wear and corrosion resistance requirement for use in pumps and valves.

KEY WORDS plasma-based low-energy nitrogen ion implantation, 2Cr13 martensitic stainless steel, wear resistance, corrosion resistance

* 国家自然科学基金资助项目 50725519

收到初稿日期: 2011-04-11, 收到修改稿日期: 2011-10-28

作者简介: 雷明凯, 男, 1963 年生, 教授

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00227

Cr13 系列马氏体不锈钢在核电站蒸汽动力转换系统、设备冷却水和厂用水等辅助系统中大量应用. 这类马氏体不锈钢在满足抗弱腐蚀介质作用的条件下, 具有较高的强度、韧性和抗冲击性能以及良好的可焊性, 可满足

各类泵阀零部件的制造要求。但是,在核电站并网工作期间, Cr13 系列马氏体不锈钢零部件的磨损、腐蚀失效破坏事故仍时有发生,如蒸汽动力转换系统主给水泵自动循环阀 2Cr13 钢杠杆和 3Cr13 钢柱塞发生的变形开裂,设备冷却水用海水泵 3Cr13 钢泵轴腐蚀磨损破坏等。因此,在核电站反应堆环境中, Cr13 系列马氏体不锈钢的耐磨损抗腐蚀改性十分必要。

Alphonsa 等^[1]、Pinedo 和 Monteiro^[2]分别采用直流脉冲等离子体渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢,在 480—580 °C 获得了含有 ϵ -Fe₃N, γ' -Fe₄N 和 CrN 相的表面硬化层。Kim 等^[3]采用射频等离子体在 350—500 °C 渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢,发现工艺温度低于 400 °C 可获得含有 ϵ -Fe₃N 和含 N 扩展马氏体相 (α_N) 的硬化层,而工艺温度高于 450 °C 的硬化层中含有 ϵ -Fe₃N 和 CrN 相。Manova 等^[4,5]采用等离子体浸没氮离子注入技术,在工艺温度 320—420 °C 分别处理了 2Cr13, AISI431, 17-4PH 等 5 种马氏体和铁素体不锈钢,获得了相结构相似的 α_N 和少量的 CrN 相组成的硬化层。Xi 等^[6,7]对 2Cr13 马氏体不锈钢同样采用直流脉冲等离子体,在 350—550 °C, 15 h 分别获得了 ϵ -Fe₃N 和 α_N 相,以及 ϵ -Fe₃N, γ' -Fe₄N 和 CrN 相等多相结构的表面硬化层。尽管国内外就 Cr13 系列马氏体不锈钢表面改性开展了研究,但是由于改性工艺的差别,改性表面的成分分布、相变规律及耐磨损抗腐蚀性能等缺乏系统研究,导致改性表面的性能差异很大,甚至得到相反的改性效果^[7,8]。

为探索核电站泵阀零部件用 Cr13 系列马氏体不锈钢耐磨损抗腐蚀改性的可能性,本文报道了等离子体基低能氮离子注入 2Cr13 马氏体不锈钢的改性结果,研究了低温条件下超高氮过饱和和表面的磨损、腐蚀性能与 N 浓度和相结构的关系。

1 实验方法

将热轧态的 2Cr13 马氏体不锈钢加工成直径为 20 mm, 长 6 mm 试样,经打磨抛光后进行等离子体基低能氮离子注入处理。电子回旋共振 (ECR) 微波等离子体基低能氮离子注入装置及工作原理见文献 [9,10]。工艺参数是:微波功率为 300 W, 等离子体密度为 0.5×10^{12} — 1.5×10^{12} cm⁻³, 电子温度 5—8 eV。本底真空度为 1.5×10^{-3} Pa, 纯 N₂ 的渗氮气压为 5×10^{-2} Pa。脉冲负偏压为 -2 kV, 频率为 10^2 — 10^3 Hz, 长度为 5×10^1 — 5×10^2 μ s, 氮离子注入剂量速率为 0.44 mA/cm²。工艺温度为 450 °C, 处理时间为 4 h。

2Cr13 马氏体不锈钢改性层横截面的金相组织采用 Marble 试剂蚀显。改性层的成分分布采用 SHIMADZU EPMA-1600 型电子探针显微分析仪 (EPMA) 分析和测量。采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射衍射仪 (XRD, CuK α) 分析改性层的相结构。

采用 HX-1000TM 型显微 Vicker 硬度计测定改性层的显微硬度,载荷为 0.25 N。摩擦学实验在 WTM-2E 型球-盘式摩擦试验机上进行, Si₃N₄ 陶瓷球直径为 4 mm, 施加的负荷为 2 N, 试样盘的相对转动线速度为 0.25 m/s, 实验时间为 1 h。试样表面磨痕形貌采用 SURFCORDER ET4000M 型轮廓仪测量, 探针半径为 5 μ m。

电化学腐蚀实验在 EG&G PAR2273 型恒电位/恒电流仪上进行, 测定阳极极化曲线所用溶液是 3.5%NaCl(质量分数), 采用三电极系统, 饱和甘汞电极 (SCE) 与 Pt 电极分别作参比电极与辅助电极, 扫描速率为 0.5 mV/s。

2 实验结果

2.1 改性层的组织、成分和相结构

图 1 给出了等离子体基低能氮离子注入 2Cr13 马氏体不锈钢改性层的横截面金相照片。可见, 2Cr13 不锈钢针状马氏体基体组织均匀, 表面改性层在 10—12 μ m 深度内组织发生明显细化, 但是没有观察到清晰的改性层与基体界面。金相照片同时给出了沿改性层深度方向的显微 Vicker 硬度压痕。

图 2 给出了改性层的成分-深度分布曲线。EPMA 测定的成分表明, 在改性层内 N 浓度由表及里呈梯度降低的状态, 表面最高 N 浓度达到 35%—40%(原子分数), 深度超过 10 μ m。改性层中 C 的分布没有明显的变化, 同时也未观察到 Fe 和 Cr 的偏聚现象。

图 3 为改性前后的 XRD 谱。可见, 与未处理 2Cr13 不锈钢 α 马氏体相组成相比, 改性 2Cr13 不锈钢表面分别在 37.78°, 43.08°, 56.71°, 68.11° 和 83.24° 观察到系列的衍射峰, 可按 hcp 结构 Fe₂₋₃N 相的 110, 111, 112, 300 和 302 指标化, 晶格常数 $a=0.2746$ nm, $c=0.4436$ nm, $c/a=1.62$ 。所形成的 ϵ -Fe₂₋₃N 相, 与常规

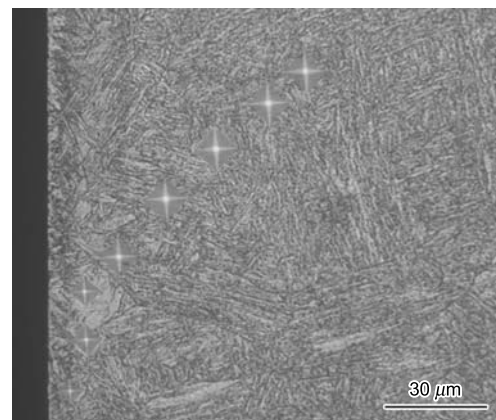


图 1 等离子体基低能氮离子注入 2Cr13 马氏体不锈钢改性层的横截面金相照片

Fig.1 Cross sectional metallograph of the 2Cr13 martensitic stainless steel sample after surface modification by plasma-based low-energy nitrogen ion implantation

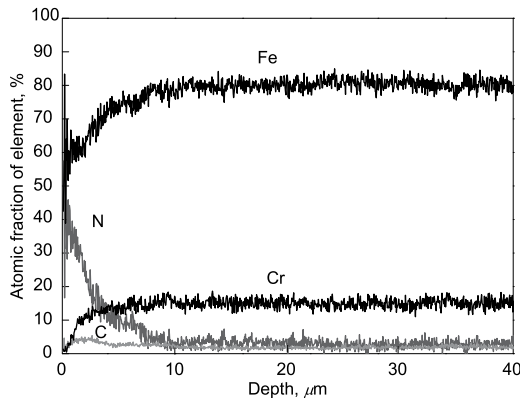


图 2 2Cr13 马氏体不锈钢试样改性层的成分 - 深度分布曲线
 Fig.2 Concentration-depth profiles of the elements in the modified layer measured by EPMA

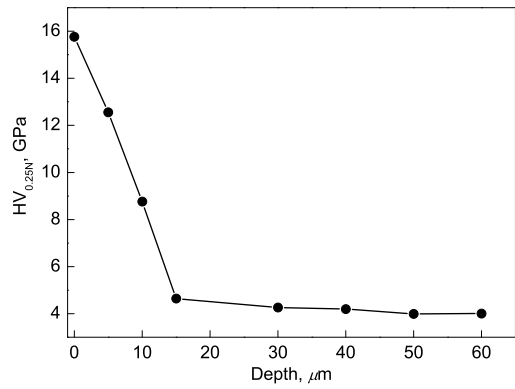


图 4 2Cr13 马氏体不锈钢改性层的显微硬度 - 深度分布曲线
 Fig.4 Microhardness distribution from modified layer to matrix of 2Cr13 martensitic stainless steel

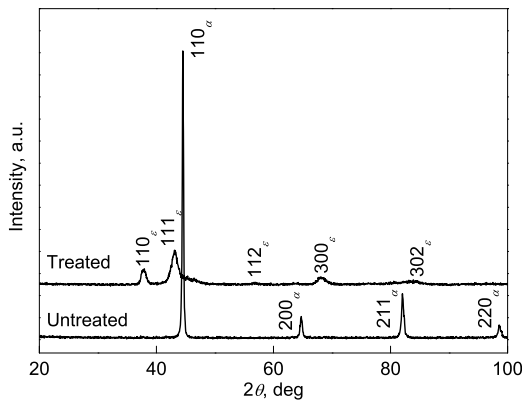


图 3 2Cr13 马氏体不锈钢试样改性前后的 XRD 谱
 Fig.3 XRD patterns of 2Cr13 martensitic stainless steel sample before and after surface modification.

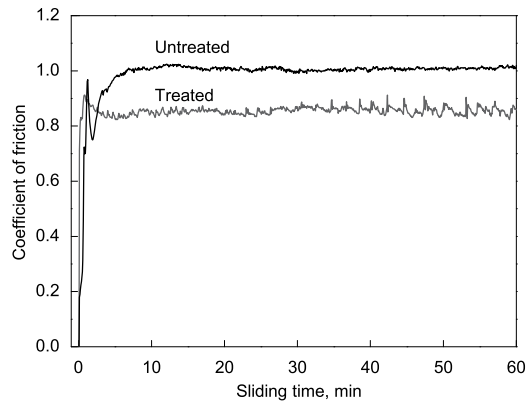


图 5 2Cr13 马氏体不锈钢改性前后表层的摩擦系数变化曲线
 Fig.5 Friction coefficient curves of surface layers of the 2Cr13 martensitic stainless steel before and after surface modification

的 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ (JCPDS732102, JCPDS500957), $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ (JCPDS860232) 和 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (JCPDS30925) 相的衍射峰存在着确定的差异. XRD 谱中, 未发现其它相的衍射峰出现, 在 XRD 检测灵敏度范围内表明, 改性表面层由单一的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相构成.

2.2 改性层的摩擦学性能

图 4 给出了 2Cr13 马氏体不锈钢改性层的显微 Vicker 硬度 - 深度分布曲线. 可见, 在 0.25 N 载荷作用下, 基体 α 马氏体的硬度约为 4 GPa, 改性层的表面硬度高达 15.7 GPa, 逐渐降低的硬度梯度显示出表面硬化范围在 10—15 μm . 改性层的显微硬度 - 深度分布与成分 - 深度分布的规律一致.

图 5 给出了 2Cr13 马氏体不锈钢改性前后表层的摩擦系数变化曲线. 由图可见, 原始不锈钢与 Si_3N_4 陶瓷构成的摩擦副, 摩擦系数约为 1.0, 改性不锈钢的摩擦系数则降低至 0.85. 图 6 给出了 2Cr13 马氏体不锈钢改性前后表层的磨痕轮廓曲线. 与 Si_3N_4 陶瓷构成的摩擦副, 原始不锈钢表面形成了深度为 4—5 μm , 宽度为 80—90 μm 的犁沟, 而改性不锈钢表面磨痕浅、宽度小, 深度小

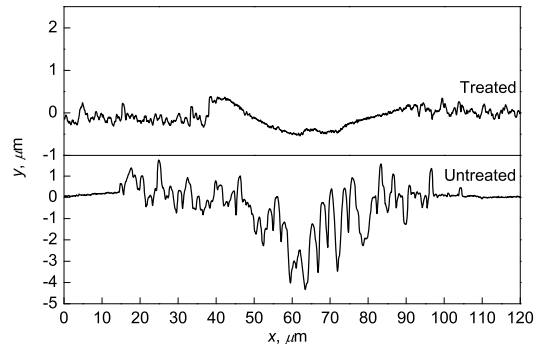


图 6 2Cr13 马氏体不锈钢改性前后表层的磨痕轮廓曲线
 Fig.6 Cross sectional profilometer patterns of wear tracks on the unmodified and modified layers of the 2Cr13 martensitic stainless steel

于 1 μm , 宽度为 50—60 μm . 可见, 等离子体基低能氮离子注入有效降低了 2Cr13 马氏体不锈钢的摩擦系数、显著提高了耐磨性能.

2.3 改性层的腐蚀性能

图 7 给出了 2Cr13 马氏体不锈钢改性前后表层在 3.5%NaCl 溶液中的阳极极化曲线. 可见, 在 3.5%NaCl

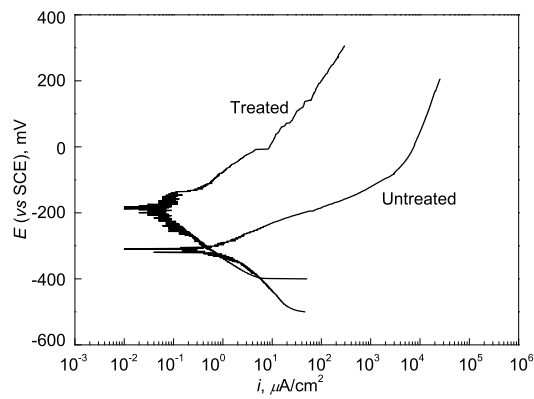


图 7 2Cr13 马氏体不锈钢改性前后表层在 3.5%NaCl 溶液中的阳极极化曲线
Fig.7 Anodic polarization curves of surface layers of the 2Cr13 martensitic stainless steel before and after surface modification in 3.5%NaCl solution

溶液中, 未处理的 2Cr13 马氏体不锈钢试样始终处于活化溶解状态, 自腐蚀电位约为 -308 mV (*vs* SCE). 改性的 2Cr13 不锈钢则具有典型的自钝化 - 孔蚀击穿特征, 自腐蚀电位提高至 -185 mV (*vs* SCE), 维钝电流密度为 10^{-1} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 孔蚀击穿电位约为 -134 mV (*vs* SCE). 值得注意的是, 改性层孔蚀击穿后, 腐蚀电流密度并未出现急剧增大的现象, 而是随着电位的增加, 在低于 10^3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的范围内缓慢增大. 显然, 等离子体基低能氮离子注入 2Cr13 马氏体不锈钢的抗孔蚀性能显著改善. 改性层的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相中的超饱和 N, 在腐蚀溶解过程中与 H^+ 形成 NH_3^+ , 导致蚀孔周围 pH 值增大, 腐蚀速率降低.

3 分析讨论

等离子体基低能氮离子注入技术作为一种低温、低压表面改性技术, 具有低能离子注入同步热扩散的主要传质机制, 以及等离子体热扩散吸收和抑制已注入原子反向逸出的补充传质作用. 在低脉冲负偏压作用下的离子首先完成不依赖于工艺温度的低能离子注入, 然后已注入的原子在较低工艺温度下发生足够的热扩散^[11]. 通过独立控制注入氮离子能量、离子束流密度和试样温度等参数, 获得了 35%—40% 超饱和氮的 2Cr13 马氏体不锈钢改性表面, 改性层由单一的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相构成, 表面硬度高达 15.7 GPa, 摩擦系数降低, 耐磨性大幅度提高, 抗孔蚀性能显著改善. Kim 等^[3] 采用射频等离子体渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢, 在工艺温度低于 400 $^{\circ}\text{C}$, 16 h 形成了 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 和 α_{N} 双相组织的表面硬化层, 而工艺温度高于 450 $^{\circ}\text{C}$ 则具有 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 和 CrN 的双相组织, 硬化作用略有降低. Xi 等^[6,7] 同样采用直流脉冲等离子体渗氮工艺, 在 350 $^{\circ}\text{C}$, 15 h 形成了 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 和 α_{N} 双相组织, 550 $^{\circ}\text{C}$, 15 h 则为 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 和 CrN 相的多相组织. 等离子体基低能氮离子注入 2Cr13 马氏体不锈钢, 获

得了单相的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 组织. 根据改性工艺温度以及改性层超饱和浓度和梯度扩散结构, 2Cr13 马氏体不锈钢表面形成了一种新的超饱和的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相. 事实上, Kim 等^[3] 在 400 $^{\circ}\text{C}$, 4 h 已经观察到类似的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 的存在, 仅仅在继续增加的处理时间内, 可能发生了亚稳的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 向稳定的 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 和 α_{N} 的分解过程. 这一相变过程尚有待于进一步系统研究.

Cr13 系列马氏体不锈钢的耐磨损抗腐蚀表面改性旨在进一步满足核电站各类泵阀零部件的制造要求. 各类渗氮、氮离子注入等氮表面合金化处理工艺, 由于改性表面金属氮化物的形成, 硬度显著提高, 相应的可能导致马氏体不锈钢的基体贫 Cr, 抗腐蚀性性能下降甚至恶化. 尽管国内外就 Cr13 系列马氏体不锈钢的表面改性开展了研究, 但是耐磨损抗腐蚀复合改性研究较少, 改性表面依赖 CrN 析出产生的硬化作用而导致抗蚀性降低的问题, 可能是相关研究难以取得突破的主要原因^[1,2,12]. 因此, 表面涂层技术在 Cr13 系列马氏体不锈钢表面改性中不断尝试, 但是, 磨损腐蚀苛刻的使役条件和涂层的剥落失效同样限制了相关技术的应用^[13]. 等离子体基低能氮离子注入 2Cr13 马氏体不锈钢具有耐磨损抗腐蚀复合的改性作用, 完全适合于在核电站蒸汽动力转换系统、设备冷却水和厂用水等辅助系统环境下的应用.

4 结论

(1) 等离子体基低能氮离子注入 2Cr13 马氏体不锈钢, 在 450 $^{\circ}\text{C}$, 4 h 获得了厚度为 10—12 μm 的改性层. 由单一 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相构成的改性表面的 N 饱和浓度为 35%—40%, 具有耐磨损抗腐蚀复合改性作用.

(2) 2Cr13 马氏体不锈钢改性层的表面硬度高达 15.7 GPa, 摩擦系数由原始的 1.0 减小至 0.85, 耐磨性显著提高.

(3) 2Cr13 马氏体不锈钢改性层在 3.5%NaCl 溶液中具有典型的自钝化 - 孔蚀击穿特征, 自腐蚀电位提高至 -185 mV (*vs* SCE), 维钝电流密度为 10^{-1} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 孔蚀击穿电位约为 -134 mV (*vs* SCE), 抗孔蚀性能明显改善.

感谢朱雪梅、郭燕、张光志和曹雪梅等在腐蚀性能测试方面予以的帮助.

参考文献

- [1] Alphonsa I, Chainani A, Raole P M, Ganguli B, John P I. *Surf Coat Technol*, 2002; 150: 263
- [2] Pinedo C E, Monteiro W A. *Surf Coat Technol*, 2004; 179: 119
- [3] Kim S K, Yoo J S, Priest J M, Fewell M P. *Surf Coat Technol*, 2003; 163: 380
- [4] Manova D, Thorwarth G, Mändl S, Neumann H, Stritzker B, Rauschenbach B. *Nucl Instrum Method*, 2006;

- 242B: 285
- [5] Manova D, Mändl S, Neumann H, Rauschenbach B. *Surf Coat Technol*, 2006; 200: 6563
- [6] Xi Y T, Liu D X, Han D. *Appl Surf Sci*, 2008; 254: 5953
- [7] Xi Y T, Liu D X, Han D. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 2577
- [8] Sobiecki J R, Mankowski P, Patejuk A. *Vacuum*, 2004; 76: 57
- [9] Lei M K, Zhang Z L. *J Vac Sci Technol*, 1995; 13A: 2986
- [10] Lei M K, Zhang Z L, Ma T C. *Surf Coat Technol*, 2000; 131: 317
- [11] Lei M K, Zhu X M, Yuan L J, Zhang Z L. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 767
(雷明凯, 朱雪梅, 袁力江, 张仲麟. 金属学报, 1999; 35: 767)
- [12] Tuckart W, Forlerer E, Iurman L. *Surf Coat Technol*, 2007; 202: 199
- [13] Lu H T, Chen H M. *China Nucl Power*, 2010; 3: 361
(卢宏涛, 陈汉明. 中国核电, 2010; 3: 361)